

ANÁLISE VIBRACIONAL DE ALGUNS SAIS DE
LÍTIO MONOHIDRATADOS
UTILIZANDO-SE EFEITOS ISOTÓPICOS

Tese de Livre-Docência

Yoshiyuki Hase

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Análise Vibracional de Alguns Sais de
Lítio Monohidratados
utilizando-se Efeitos Isotópicos

Yoshiyuki Hase *m. Hase*

Tese de Livre-Docência

CAMPINAS

1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

- aos Profs. Drs. Paschoal Senise e Oswaldo Sala, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realizar estudos e pesquisas no Brasil;
- aos Profs. Drs. Kiyoyasu Kawai e Isao Kanesaka, da Faculdade de Ciências da Universidade de Toyama, pelo estímulo e valiosas sugestões;
- ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, colega do Grupo de Espectroquímica Vibracional, pelas valiosas sugestões e colaborações;
- aos colegas do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que contribuíram com sugestões, apoio e incentivo;
- ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da Bolsa de Pesquisa.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
1.1. Preliminares	1
1.2. Efeito Isotópico Vibracional $^6\text{Li}/^7\text{Li}$	4
1.3. Objetivos	15
II. ANÁLISE VIBRACIONAL	16
2.1. Análise de Grupo de Fator	16
2.2. Regras Isotópicas Vibracionais	17
III. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Compostos de Partida	21
3.2. Preparação dos Compostos Monohidratados	22
3.3. Espectros Infravermelho	24
3.4. Espectros Raman	25
IV. HIDRÓXIDO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiOH}\cdot\text{X}_2\text{O}$)	26
4.1. Trabalhos Anteriores	26
4.2. Estrutura Cristalina	27
4.3. Análise dos Modos Vibracionais	32
4.4. Resultados e Discussão	41
4.4.a. Resultados experimentais	41
4.4.b. Vibrações internas	42
4.4.c. Vibrações externas	43
V. FORMIATO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot\text{X}''_2\text{O}$)	50
5.1. Trabalhos Anteriores	50
5.2. Estrutura Cristalina	51
5.3. Análise dos Modos Vibracionais	56
5.4. Resultados e Discussão	57

5.4.a. Resultados experimentais	57
5.4.b. Vibrações internas	76
5.4.c. Vibrações externas	78
VI. OXALATO ÁCIDO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$) .	86
6.1. Trabalhos Anteriores	86
6.2. Estrutura Cristalina	87
6.3. Análise dos Modos Vibracionais	91
6.4. Resultados e Discussão	92
6.4.a. Resultados experimentais	92
6.4.b. Vibrações internas	102
6.4.c. Vibrações externas	104
VII. CONCLUSÕES	108
BIBLIOGRAFIA	112

SUMÁRIO

O método de espectroscopia Raman e infravermelho foi aplicado para os compostos sólidos de lítio: hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOX} \cdot \text{X}_2\text{O}$), formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{X}''_2\text{O}$) e oxalato ácido de lítio monohidratado ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$), com a finalidade de investigar a eficiência e as características da técnica de substituição isotópica na análise vibracional dos modos externos.

Os espectros foram medidos para os compostos isotopicamente substituídos, nas regiões de número de onda entre 4000 e 25 cm^{-1} para espectros Raman, e 4000 e 200 cm^{-1} para espectros infravermelho. Os dados espectrais observados foram discutidos baseando-se nas razões isotópicas dos números de onda, devidas às substituições $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e/ou H/D pela comparação com os resultados da análise de grupo de fator.

Os resultados indicaram que a técnica de substituição isotópica é consideravelmente útil para analisar os problemas vibracionais, através do modelo do oscilador harmônico, mesmo no caso das vibrações externas, translacionais e rotacionais. O efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ foi muito importante nas discussões dos acoplamentos mecânicos entre modos fundamentais, particularmente quando combinado com o efeito isotópico H/D. Apesar da importância da anarmonicidade nas vibrações externas, a análise vibracional dos compostos sólidos pôde ser realizada, de maneira razoável e generalizada, através da aproximação do oscilador harmônico.

SUMMARY

The vibrational Raman and infrared spectroscopy has been applied for solid state lithium compounds: lithium hydroxide monohydrate ($\text{LiOH} \cdot \text{X}_2\text{O}$), lithium formate monohydrate ($\text{LiXCO}_2 \cdot \text{X}_2\text{O}$), and lithium hydrogen oxalate monohydrate ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$), to investigate the characteristics and effectiveness of the isotope substitution technique in the vibrational analysis of the external vibrations.

The spectra have been measured for isotopically substituted compounds in the wavenumber region from 4000 to 25 cm^{-1} for Raman and from 4000 to 200 cm^{-1} for infrared spectroscopy. The observed spectral data have been discussed based mainly on the isotope wavenumber ratios due to $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ and/or H/D substitutions by comparison with the results of the factor group analysis.

The results have shown that the isotope substitution technique is considerably useful to analyse the vibrational problems with a harmonic oscillator model, even for the external (translational and rotational) vibrations. The $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ isotope effects have become very important to discuss the mechanical mode couplings among the fundamental vibrations when it has been combined with the H/D substitution effects. Apart from the important anharmonicities of the external vibrational modes, the vibrational analysis of the solid state systems could be reasonably and generally done under the harmonic oscillator approximation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Preliminares

Nos estudos de aplicação química da espectroscopia vibracional, um dos problemas fundamentais incontornáveis para os químicos é o entendimento dos modos vibracionais da molécula e a atribuição dos dados espectrais experimentalmente observados. Uma das técnicas mais úteis e mais utilizadas, tanto no tratamento teórico como experimental, para enfrentar os problemas das atribuições dos espectros observados é o uso dos compostos isotopicamente substituídos.

Como consequência fundamental da aproximação de Born-Oppenheimer [1], a função potencial de uma molécula é considerada nos estudos espectrais vibracionais de moléculas livres como invariante para qualquer substituição isotópica. Levando em consideração que a energia cinética vibracional da molécula tem uma dependência simples com as massas atômicas relacionadas, os efeitos isotópicos esperados para as vibrações normais tornam-se totalmente previstos. Baseando-se nos conceitos do método da matriz GF de Wilson para resolver os problemas das coordenadas normais [2] as regras

isotópicas, do produto [2 , 3 , 4 , 5] e da soma [2 , 6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11], foram propostas levando-se em conta a aproximação do oscilador harmônico.

Atualmente, dadas as facilidades de obtenção das substâncias isotópicas, os efeitos isotópicos nas vibrações moleculares são freqüentemente e extensamente estudados dentro dos mais variados objetivos [12]: simples identificação de bandas fundamentais de modos vibracionais característicos; melhoramento na atribuição das bandas observadas; determinação de estruturas moleculares de espécies químicas pouco estáveis; obtenção de melhores conjuntos de constantes de força; estimativa das constantes de anarmonicidade ; correção das ressonâncias de Fermi, entre outros.

Assim, podemos dizer que para o caso das moléculas livres, os efeitos isotópicos vibracionais foram razoavelmente investigados.

Entretanto, com relação aos efeitos isotópicos em compostos sólidos cristalinos a situação é diferente, uma vez que poucos sistemas foram estudados. No caso dos compostos sólidos, além dos objetivos enumerados para os sistemas de moléculas livres, a técnica de substituição isotópica é bastante utilizada não só na identificação de bandas fundamentais de modos vibracionais externos, como também na discussão das propriedades físicas relacionadas com os movimentos vibracionais. Como decorrência, o efeito isotópico H/D foi consideravelmente analisado particularmente para os movimentos rotacionais e translacionais de sítios $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [13] e $\text{NH}_4^+/\text{ND}_4^+$ [14]. Para os outros elementos, exceto $^6\text{Li}/^7\text{Li}$,

este tipo de estudo é geralmente difícil de ser realizado devido aos pequenos efeitos isotópicos e aos elevados preços.

A utilização significativa de isótopos nos estudos de compostos sólidos cristalinos é também muito interessante para investigar outros aspectos, tais como: deslocamentos das bandas das vibrações internas no campo de força cristalino ("crystal force field shiftings"); desdobramentos das bandas das vibrações internas devidos à simetria de sítio ("site group splittings"); desdobramentos das bandas das vibrações internas causados pelo campo de correlação ("correlation field splittings"); acoplamentos vibracionais entre os modos internos e externos ("internal-external vibrational mode coupling") [15]. Dentre os aspectos citados acima, o último aspecto é o mais importante devendo ser discutido primeiramente, já que os outros não podem ser analisados de maneira correta sem as informações sobre os acoplamentos entre os modos vibracionais. Nos trabalhos de vibrações externas dos sítios $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ [13] e $\text{NH}_4^+/\text{ND}_4^+$ [14], os acoplamentos foram observados e indicados, mas não foram discutidos suficientemente. No caso das substituições isotópicas de elementos pesados e meio pesados, o problema dos acoplamentos dos modos vibracionais foi sugerido e discutido somente para os sistemas $^{40,44}\text{Ca}^{96}\text{MoO}_4$ e $^{58,62}\text{Ni}_2^{70,76}\text{GeO}_4$ [16].

Até aqui não foram feitas menções sobre o efeito isotópico vibracional do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ por se tratar do objetivo desta tese, sendo conscientemente eliminadas destas considerações preliminares. Os trabalhos de análise vibracional para os compostos cristalinos de lítio através da técnica de

substituição isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ serão explicados na seção que segue.

1.2. Efeito Isotópico Vibracional ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$

As análises espectrais vibracionais dos compostos sólidos, oportunamente combinadas com a técnica de substituição isotópica, parecem vantajosas para o caso de compostos de lítio pelos seguintes motivos: primeiro, é razoavelmente fácil obter os isótopos do lítio, ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$, devido à sua abundância natural favorável (${}^6\text{Li} = 7,4\%$ e ${}^7\text{Li} = 92,6\%$) e também à existência de técnicas adequadas de separação isotópica. Geralmente, nos estudos espectroscópicos vibracionais, as substâncias normais de abundância natural são consideradas como as do ${}^7\text{Li}$. O segundo motivo, que é o mais importante e dominante para espectroscopia vibracional, é o seu próprio peso atômico. Como o peso atômico do lítio é muito baixo, a diferença porcentual de pesos entre os dois isótopos, ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$, torna-se excepcionalmente grande. Portanto, as posições das bandas fundamentais relacionadas com os movimentos translacionais vibracionais do lítio podem ser esperadas nas regiões de número de onda relativamente alto, e um grande efeito de massa pode ser observado entre as bandas fundamentais correspondentes dos compostos sólidos isotopicamente substituídos.

As investigações em espectroscopia vibracional dos compostos sólidos de lítio, anteriormente publicadas na literatura, foram analisadas e/ou discutidas em termos dos deslocamentos significativos das bandas fundamentais devidos à substituição isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, podendo ser classificadas entre três tipos de interesse.

O primeiro tipo é relativo aos estudos feitos na década de sessenta, primeiramente por Tarte e colaboradores, com a finalidade de identificar as bandas fundamentais originadas pelos movimentos translacionais dos sítios iônicos do lítio, levando-se em consideração o efeito isotópico do ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ e, em seguida, correlacionar as posições das bandas fundamentais experimentalmente observadas, afetadas pela substituição isotópica ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, com as configurações locais dos íons lítio nas estruturas cristalinas.

Em seus estudos sistemáticos de química do estado sólido através da espectroscopia vibracional infravermelho e da cristalografia por difração de Raios-X, Tarte [17] afirmou que o método espectrofotométrico de absorção é uma técnica suplementar ao método cristalográfico de análise estrutural por difração de Raios-X e, fortemente eficaz nos estudos de química estrutural para os compostos sólidos. Geralmente, a determinação das posições atômicas dos íons lítio através da técnica de cristalografia por Raios-X é difícil por causa de sua baixa densidade eletrônica. Portanto, entre os vários sistemas anteriormente investigados por Tarte e colaboradores, os compostos inorgânicos de lítio foram um grande sucesso quando o efeito isotópico do ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$

foi adequadamente aplicado. De maneira geral a utilização da espectroscopia Raman não foi considerada para esta finalidade pelos seguintes motivos: dificuldades experimentais devido ao nível de desenvolvimento tecnológico dos espectrômetros Raman na década de sessenta; intensidades Raman notavelmente fracas das bandas fundamentais relacionadas com os movimentos translacionais dos sítios iônicos do lítio; falta de necessidade do uso da espectrometria Raman, uma vez que a espectrometria infravermelho era suficiente para resolver os problemas propostos.

Baseando-se nos dados espectrais infravermelho, experimentalmente obtidos para os sistemas sólidos LiCrGeO_4 [18,19], LiAl_5O_8 e LiFe_5O_8 [20], Li_2CO_3 [21,22], $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$, Li_2WO_4 , Li_2MoO_4 e LiNO_3 [22], Li_3PO_4 , Li_3AsO_4 e Li_3VO_4 [23], $\text{LiX}^{\text{III}}\text{O}_2$ ($\text{X}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Co, Cr, Rh, Sc}$) [24], $\text{LiX}^{\text{III}}\text{Y}_4^{\text{III}}\text{O}_8$ ($\text{X}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, In; Y}^{\text{III}} = \text{Cr, Rh}$) [25], $\text{LiA}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg, Ni, Co, Mn, Fe, Cd; X}^{\text{V}} = \text{P, As, V}$) [26], e entre outros citados nestes trabalhos, podemos assim resumir estes resultados:

1. Para os compostos contendo os íons lítio octaédricamente coordenados por seis átomos de oxigênio, ou seja, contendo as unidades LiO_6 octaédricas, os espectros vibracionais não mostram modificações significativas na região de número de onda compreendida entre 4000 e 300 cm^{-1} pela substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. As bandas fundamentais relativas aos movimentos translacionais dos íons lítio num

campo de força local octaédrico devem ser esperadas abaixo de 300 cm^{-1} .

2. Para os compostos contendo os íons lítio tetraédricamente coordenados por quatro átomos de oxigênio, ou seja, contendo as unidades LiO_4 tetraédricas, os espectros vibracionais mostram, geralmente, deslocamentos isotópicos devidos ao $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ em algumas bandas observadas na região de número de onda compreendida entre 800 e 300 cm^{-1} . Neste caso, os espectros observados podem ser classificados de acordo com dois tipos de observação:
 - 2a. Algumas bandas observadas na região de número de onda de 500 a 400 cm^{-1} mostram deslocamentos de aproximadamente 30 cm^{-1} devido à substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Este valor de deslocamento é diretamente explicável como devido aos movimentos translacionais livres dos íons lítio. As vibrações internas e/ou externas dos sítios vizinhos não interferem nas translações vibracionais dos sítios iônicos do lítio.
 - 2b. Em alguns casos o tratamento da substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ causa uma complexa modificação nos espectros vibracionais. Particularmente, um número razoável de bandas fundamentais na região de número de onda de 600 a 350 cm^{-1} são afetadas tanto nas suas posições como em suas intensidades relativas. Nestes casos, os movimentos translacionais dos sítios iônicos do lítio são, sem dúvida,

acoplados com as vibrações internas e/ou externas dos sítios vizinhos. Entretanto, as modificações importantes nos espectros vibracionais ocorrem sempre nas bandas observadas na região de número de onda de 550 a 400 cm^{-1} .

Atualmente, as considerações acima descritas são utilizadas como boas indicações para auxiliar as análises vibracionais dos espectros infravermelho e Raman dos compostos de lítio em relação com as estruturas locais dos íons lítio, tanto em fases sólidas cristalinas e amorfas quanto em fases líquidas, mesmo em casos onde não são utilizados compostos isotopicamente substituídos.

Capwell e colaboradores [27] reportou o efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ no estudo de espectroscopia infravermelho do metanosulfonato de lítio, LiCH_3SO_3 , no estado sólido, e o efeito parcialmente afetado foi também observado nas bandas internas fundamentais do ânion metanosulfonato.

O segundo tipo de pesquisa é relacionado com os trabalhos onde o interesse principal está na própria análise vibracional dos espectros observados, utilizando-se subsidiariamente e expressivamente os deslocamentos das bandas devido à substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. Este tipo de investigação entrou na linha principal dos estudos de espectroquímica vibracional desde fins da década de sessenta, juntamente com o grande desenvolvimento ocorrido nas técnicas espectroscópicas vibracionais, particularmente o desenvolvimento da espectrometria Raman-laser e, a facilidade total do uso do compu

tador eletrônico nos estudos de análise de coordenadas normais de sistemas moleculares e cristalinos.

A primeira observação experimental do efeito isotópico vibracional do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ nas bandas Raman fundamentais foi apresentada por Paques-Ledent e Tarte [26] para o composto policristalino LiCdVO_4 , utilizando-se um laser de He-Ne (632,8 nm) como fonte de excitação.

Cadene e Vergnoux [28] estudaram os efeitos de temperatura nos espectros vibracionais Raman e infravermelho do monocristal de acetato de lítio dihidratado, aplicando as técnicas de polarização Raman e reflexão infravermelho. Para facilitar a atribuição das bandas observadas, o método de substituição isotópica $\text{CH}_3\text{CO}_2^-/\text{CD}_3\text{CO}_2^-$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ foi amplamente utilizado. Aproveitando-se ainda da substituição do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ no composto $\text{LiCH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, as vibrações normais das ligações Li-O foram discutidas para o modelo de estrutura cadeia do complexo $\text{Li}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Villepin e Novak [29] também usaram os deslocamentos isotópicos do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ no estudo espectroscópico sobre o sistema de pontes de hidrogênio, no estado sólido, do oxalato ácido de lítio monohidratado, para identificar as bandas observadas relacionadas com os movimentos translacionais dos íons lítio. Neste caso, a técnica de substituição isotópica foi bastante útil porque esperamos, na mesma região de número de onda, muitas bandas fundamentais originadas das rotações vibracionais das moléculas de água de cristalização e das vibrações internas dos íons oxalato ácido.

Ignatév e colaboradores [30] investigaram as vibra

ções normais dos aluminatos sólidos cristalinos contendo em suas estruturas cristalinas sítios alumínio tetraédricamente coordenados por quatro átomos de oxigênio. No caso específico do monoaluminato de lítio anidro, $\gamma\text{-LiAlO}_2$, para compensar a falta de bons dados espectrais Raman, o efeito isotópico vibracional do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ nos espectros infravermelho permitiu distinguir e atribuir as bandas observadas relativas aos modos vibracionais fundamentais das espécies de simetria a_2 e e . Na análise dos dados experimentais foram levados em conta os resultados de cálculos numéricos provenientes do tratamento de coordenadas normais, realizados para o modelo monocristalino.

Funck e Jungermann [31] investigaram os espectros infravermelho dos compostos 1,3-dionatos de lítio na região de número de onda compreendida entre 800 e 40 cm^{-1} . As razões isotópicas percentuais $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ entre as bandas observadas foram comparadas com as teoricamente calculadas para as várias estruturas locais poliédricas LiO_4 típicas. A finalidade destas comparações era determinar as configurações locais dos sítios iônicos lítio nas estruturas cristalinas. Posteriormente, os espectros infravermelho do monocristal de 2,4-pentanodionato de lítio ou acetilacetato de lítio, foram estudados por Funck e colaboradores [32], de maneira mais detalhada, na região compreendida entre 600 e 200 cm^{-1} através da técnica de reflexão com radiação infravermelho polarizada. As bandas fundamentais relacionadas com os movimentos translacionais dos íons lítio, e identificadas pela técnica de substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, foram considera

das na discussão dos diferentes graus de distorção geométrica das quatro unidades tetraédricas LiO_4 , simetricamente não-equivalentes, encontradas na sua estrutura cristalina. Os resultados experimentais obtidos estavam de acordo com os numericamente calculados pela aplicação do método teórico de tratamento de coordenadas normais. Este método baseava-se numa correlação empírica, proposta por Jungermann [33], entre os valores calculados de constantes de força de estiramento das ligações Li-O e as distâncias interatômicas das ligações Li-O, determinadas por difração de Raios-X. Jungermann [34] ainda aplicou esta correlação para explicar os espectros vibracionais Raman e infravermelho, na região de número de onda situada entre 580 e 300 cm^{-1} , para monocristais isotopicamente substituídos de sulfato de lítio monohidratado e mostrou, para os compostos deuterados, que os movimentos translacionais dos íons lítio estão efetivamente acoplados com as vibrações rotacionais das moléculas de água de cristalização. O autor concluiu ainda que a técnica de substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ é notavelmente válida, mesmo que os dois sítios iônicos lítio não sejam cristalograficamente semelhantes.

Na mesma época, começo da década de setenta, Hase e colaboradores [35,36] também tentou utilizar o efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ nos seus estudos de análise vibracional completa de alguns compostos inorgânicos simples de lítio, entretanto estes estudos foram prejudicados pelas limitações nas condições experimentais de obtenção de espectros Raman disponíveis na Faculdade de Ciências da Universidade de

Toyama.

Depois da sua transferência, em 1972, para o Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Hase recomeçou, devido às facilidades em usar um espectrômetro Raman-laser, os estudos espectroscópicos vibracionais dos compostos sólidos de lítio aplicando as técnicas de substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e de análise de grupo de fator para os problemas vibracionais. Como primeiro passo da pesquisa, Hase [37,38,39] utilizou o efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ para simplesmente identificar as bandas fundamentais Raman, originadas dos movimentos translacionais vibracionais dos sítios iônicos do lítio, para compostos onde estas bandas nunca tinham sido anteriormente observadas. Os desdobramentos das bandas fundamentais internas, devidos aos efeitos de grupo de sítio e do campo de correlação, foram também discutidos para os compostos isotopicamente substituídos, para auxiliar uma análise vibracional mais completa possível dos dados espectrais experimentais. Posteriormente, em 1975, concomitantemente com sua transferência para o Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Hase reativou esta linha de pesquisa com a finalidade de entender, teoricamente e experimentalmente, as regras isotópicas vibracionais para as vibrações internas e externas dos compostos sólidos cristalinos de lítio, com a colaboração de Yoshida.

O terceiro tipo de pesquisa é justamente as investigações desenvolvidas por Hase e Yoshida, a partir do fim da década de setenta. Os estudos até agora completos foram feitos para os compostos sólidos anidros isotopicamente subs

tituídos de carbonato de lítio [40,41,42,43], nitrato de lítio [43,44], hidróxido de lítio [43,45,46,47] e oxalato de lítio [43,48]. Parte destes estudos foi apresentada como Tese de Doutorado de Yoshida [49].

Para os compostos sólidos anidros policristalinos, em forma de pó, de carbonato, nitrato, e oxalato, a utilização dos isótopos de lítio foi, em primeiro lugar, útil para classificar as bandas observadas entre as vibrações fundamentais internas dos sítios aniônicos, as vibrações fundamentais externas, translacionais e rotacionais, dos sítios aniônicos e as translações vibracionais dos sítios catiônicos do lítio.

Embora as bandas fundamentais destes compostos anidros, relacionadas com os movimentos translacionais dos sítios catiônicos do lítio, tenham sido anteriormente investigadas através da espectroscopia infravermelho, as fundamentais opticamente ativas nos espectros Raman foram primeiramente reportadas por Hase e colaboradores, confirmando-se os dados resultantes da técnica de substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$. A excessão é o composto contendo nitrato onde não esperamos, de acordo com a teoria de grupo, estes tipos de modos vibracionais fundamentais no espectro Raman.

Subtraindo dos dados experimentais as bandas fundamentais originadas dos movimentos translacionais dos sítios catiônicos do lítio e as bandas atribuídas aos modos fundamentais internos dos sítios aniônicos, as bandas observadas nos espectros infravermelho e Raman, atribuíveis como fundamentais externas dos sítios aniônicos, puderam ser diretamen

te assinaladas. Os números de bandas observadas, visando este procedimento, foram iguais aos teoricamente calculados através da aplicação da análise de grupo de fator.

Por outro lado, no caso do hidróxido de lítio anidro, a análise vibracional realizada em termos dos efeitos isotópicos dos H/D e $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ foi mais complexa devido aos acoplamentos mecânico-vibracionais não desprezíveis entre os modos vibracionais externos dos sítios catiônicos e aniônicos. Além da combinação, por tentativa, das razões isotópicas observadas, foi feita uma análise de coordenadas normais, utilizando-se o método GF de Wilson, para as quatro espécies isotopicamente substituídas, com a finalidade de discutir estes acoplamentos vibracionais. Os resultados teoricamente obtidos confirmaram as discussões preliminarmente feitas para os dados experimentais. Este fato mostra claramente que o problema vibracional do hidróxido de lítio sólido pode ser tratado, razoavelmente, através de um campo de força cristalino do tipo harmônico, embora os termos anarmônicos sejam geralmente muito importantes para descrever as vibrações externas.

A regra isotópica vibracional do produto do tipo Teller-Redlich estendida aos sistemas cristalinos [43,49] foi aplicada para os quatro compostos investigados. Conquanto a regra do produto tenha sido feita para a aproximação do oscilador harmônico, os resultados baseados nos dados experimentais estão em boa concordância com os calculados. A regra da soma, estendida aos sistemas cristalinos [43], foi também aplicada para o hidróxido de lítio anidro tendo sido obtido

bom resultado para as espécies isotopicamente substituídas.

1.3. Objetivos

De acordo com os estudos desenvolvidos por Hase e colaboradores para os compostos sólidos cristalinos de lítio anidros, e apesar de ser sabido que as vibrações externas, translacionais e rotacionais, dos sítios iônicos são essencialmente anarmônicas, o tratamento de análise vibracional desenvolvido para a aproximação do oscilador harmônico é também razoavelmente aplicável para os sistemas cristalinos. Portanto, é muito interessante investigar estes aspectos, do ponto de vista quantitativo, para diferentes sistemas.

Nesta tese, o primeiro objetivo é analisar os efeitos isotópicos dos H/D e $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ observados para cada banda fundamental dos compostos sólidos policristalinos de lítio monohidratados, levando-se em consideração os modos vibracionais normais e a natureza das ligações químicas. Foram selecionados os sistemas monohidratados de hidróxido, formiato, e oxalato ácido. Pretendemos desenvolver as técnicas práticas do uso das regras isotópicas vibracionais, para um melhor entendimento das vibrações normais e dos campos de força cristalinos.

CAPÍTULO II

ANÁLISE VIBRACIONAL

2.1. Análise de Grupo de Fator

Nos estudos espectroscópicos vibracionais dos compostos cristalinos iônicos, os dados experimentais observados através da espectroscopia Raman e infravermelho devem ser tratados, antes de tudo, pelas técnicas básicas de análise de grupo de fator. Estas técnicas auxiliam as atribuições espectrais dos modos vibracionais fundamentais, internos e externos, que podem nos dar informações sobre as propriedades físicas e químicas de compostos sólidos cristalinos de interesse para os químicos.

O tratamento de análise de grupo de fator foi desenvolvido primeiramente por Bhagavantam e Venkatarayudu [50,51] para o entendimento dos espectros vibracionais dos compostos cristalinos em termos da teoria de grupo aplicada para uma cela unitária de Bravais. Em seguida, Fateley e colaboradores [52] desenvolveram o método de correlação, com a mesma finalidade, tendo o método sido estendido para a análise de grupo de sítio. O tratamento prático destes métodos é detalhadamente explicado na literatura [15,50,51,52,53,54].

Nesta tese a investigação é efetuada para compostos policristalinos, na forma do pó, que podem ter seus espectros vibracionais analisados, utilizando-se as técnicas fundamentais desenvolvidas para os sistemas monocristalinos. Para realizar a análise vibracional, em primeiro lugar, precisamos entender bem as estruturas cristalinas dos compostos estudados. Em seguida, a análise de grupo de fator é aplicada para se obter informações sobre as regras de seleção vibracionais, os modos vibracionais normais internos e externos, e finalmente o número e tipos de vibrações, fundamentais ou normais, influenciadas pelas substituições isotópicas entre os modos vibracionais mecanicamente não acoplados, ou seja, os movimentos vibracionais puros.

2.2. Regras Isotópicas Vibracionais

Como segundo passo desta tese, pretendemos atribuir os dados espectrais experimentais, levando em consideração os resultados obtidos na análise de grupo de fator, e os deslocamentos isotópicos das bandas fundamentais correspondentes entre as espécies isotopicamente substituídas.

Os efeitos isotópicos vibracionais teoricamente esperados, para os modos vibracionais mecanicamente não acoplados, podem ser calculados de maneira aproximada, em função das massas atômicas e dos parâmetros geométricos (Nível 1). Nos

casos de modos vibracionais internos, as razões isotópicas podem ser calculadas através da aplicação da matriz G de Wilson [2], baseando-se no sistema de coordenadas internas ou de simetria. Por outro lado, os pesos dos sítios cristalográficos e os momentos de inércia dos sítios poliatômicos são diretamente relacionados aos elementos da matriz G dos modos vibracionais externos, translacionais e rotacionais, mecanicamente não acoplados:

$$\begin{array}{ll}
 \text{modo interno} & \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \left(\frac{G_{ii}'}{G_{ii}''} \right)^{1/2}, \\
 \text{translação} & \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \frac{\omega_A'}{\omega_A''} = \left(\frac{G_{ii}'}{G_{ii}''} \right)^{1/2} = \left(\frac{M_A''}{M_A'} \right)^{1/2}, \\
 \text{rotação} & \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \frac{\omega_\alpha'}{\omega_\alpha''} = \left(\frac{G_{ii}'}{G_{ii}''} \right)^{1/2} = \left(\frac{I_\alpha''}{I_\alpha'} \right)^{1/2},
 \end{array}$$

onde

ω_i = número de onda do modo normal i ,

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

ω_A = número de onda da translação do sítio A ,

M_A = peso do sítio cristalográfico A ,

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

I_α = momento de inércia do sítio ao redor do eixo α .

Quando os modos vibracionais puros começam a se acoplar mecanicamente entre si, as equações do Nível 1 não são mais adequadas. Neste caso, precisamos levar em consideração

o acoplamento mecânico-vibracional. De modo prático a razão isotópica neste caso pode ser tratada aproximadamente, para um baixo grau de mistura (Nível 2), como o produto de números de onda experimentais das bandas em questão, observadas, e pode diretamente se relacionar com o produto de elementos diagonais da matriz G dos modos vibracionais não acoplados, internos e/ou externos, correspondentes:

$$\text{razão isotópica} = \prod_i^g \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \prod_i^g \left(\frac{G_{ii}'}{G_{ii}''} \right)^{1/2},$$

onde g é o grau de mistura considerado.

Quando o grau de mistura aumenta, juntamente com a aparente complicação nos espectros observados em termos de deslocamentos isotópicos das bandas fundamentais (Nível 2'), o tratamento considerado no Nível 2 deixa de ser uma boa aproximação e temos a necessidade de utilizar uma forma mais precisa, ou seja, o determinante:

$$\text{razão isotópica} = \prod_i^g \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \left(\frac{|G'|}{|G''|} \right)^{1/2}.$$

No caso limite, onde todos os modos vibracionais normais que pertencem ao mesmo bloco de simetria, isto é, quando um ou mais número de espécie de simetria deve ser tomado em consideração (Nível 3), temos a regra isotópica vibracional do produto do tipo Teller-Redlich [2, 3, 4, 5], que pode ser estendida para sistemas cristalinos [43, 49].

Neste caso a equação que deve ser utilizada é a do Nível 2'. Quando todos os modos vibracionais normais de um sistema cristalino são tratados de uma só vez, o cálculo numérico da razão isotópica fica completamente simples:

$$\text{razão isotópica} = \prod_i \frac{\omega_i'}{\omega_i''} = \prod_i \left(\frac{m_i''}{m_i'} \right)^{3/2} \left(\frac{M_*'}{M_*''} \right)^{3/2},$$

onde

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

N = número de átomos na cela unitária de Bravais,

M_* = peso total da unidade fórmula.

O mesmo tipo de consideração pode ser feito para a regra isotópica vibracional da soma [2, 6, 7, 8, 9, 10, 11] que também pode ser estendida para os sistemas cristalinos [43].

A regra isotópica do produto do Nível 1 será fortemente aplicada nos Capítulos IV, V, e VI para atribuir os dados espectrais observados; e a regra do Nível 2, para discutir os acoplamentos mecânico-vibracionais.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Compostos de Partida

O hidróxido de lítio anidro e o carbonato de lítio anidro foram preparados visando facilitar a síntese dos outros compostos, bem como para obtenção dos sais monohidratados.

Hidróxido de lítio anidro (LiOX). Foram obtidos os hidróxidos anidros $^6\text{LiOH}$ e $^7\text{LiOH}$ pelas reações diretas de ^6Li metálico (Laboratório Nacional de Oak Ridge, E.U.A.; $^6\text{Li} = 95,6\%$ e $^7\text{Li} = 4,4\%$) e ^7Li metálico (Merck; abundância natural, $^6\text{Li} = 7,4\%$ e $^7\text{Li} = 92,6\%$), com água recém-distilada. Após a quase completa evaporação da solução aquosa, com um aquecimento gradual até a temperatura de 90°C , filtramos o precipitado incolor de hidróxido de lítio hidratado à quente, sob atmosfera de nitrogênio seco. Em seguida, recristalizamos o produto hidratado duas vezes em solução aquosa e obtemos o composto anidro pela secagem, sob pressão reduzida, usando-se conjunto de vidraria tipo Schlenk e sistema de linha de vácuo, à temperatura de aproximadamente 80°C . O composto $^7\text{LiOH}$ foi também preparado a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$,

obtido da Merck, usando-se o procedimento de recristalização e secagem acima descrito..

Carbonato de lítio anidro (Li_2CO_3). Foram obtidos os carbonatos de lítio anidros $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ e $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ fazendo-se as reações de quantidades aproximadamente estequiométricas de $^6\text{LiOH}$ e $^7\text{LiOH}$, com pequeno excesso da $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Merck), em solução aquosa. Após a completa remoção da amônia, filtramos o precipitado branco à quente e em seguida este foi recristalizado duas vezes usando-se métodos clássicos. O produto foi seco à temperatura de 110°C .

A pureza dos compostos foi examinada através de método espectroscópico, não sendo observadas bandas características da presença de moléculas de água nos espectros.

3.2. Preparação dos Compostos Monohidratados

Hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{X}_2\text{O}$). Os hidróxidos monohidratados, $^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, foram obtidos simplesmente pelas recristalizações dos compostos anidros, $^6\text{LiOH}$ e $^7\text{LiOH}$, em solução aquosa. Por outro lado, os compostos deuterados, $^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$ e $^7\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$, foram obtidos pelas recristalizações sucessivas dos $^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água deuterada D_2O (Merck; D = 99,8%). Desta maneira foram preparados um total de quatro compostos de hidróxido de lítio monohidratados isotopicamente substituídos.

Formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX}^{\text{'}}\text{CO}_2 \cdot \text{X}^{\text{'}}_2\text{O}$).

Foram obtidos os compostos $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pela neutralização do ácido fórmico HCO_2H (Merck), em solução aquosa, com as correspondentes espécies isotópicas de carbonato de lítio anidro. Após a quase completa evaporação da solução, com um aquecimento à temperatura de 70°C , filtramos o precipitado incolor, à quente, e recristalizamos três vezes em solução aquosa. Os compostos $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram obtidos aplicando-se o mesmo procedimento anterior com o uso do ácido fórmico deuterado DCO_2D (Merck; D = 99,0%). Obtivemos os compostos $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ e $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ pelas repetidas recristalizações dos compostos hidratados isotopicamente correspondentes, $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em água deuterada. Foram preparados um total de oito compostos de formiato de lítio monohidratados isotopicamente substituídos.

Oxalato ácido de lítio monohidratado ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$).

Foram obtidos os compostos oxalatos ácidos $^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pela dissolução em água quente do ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), previamente recristalizado, seguida da adição estequiométrica das espécies isotópicas correspondentes de carbonato de lítio anidro. Filtramos o precipitado incolor à quente e recristalizamos sucessivas vezes em água. Obtivemos os compostos deuterados $^6\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$ e $^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$, de maneira análoga, pelas recristalizações dos compostos $^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em água deuterada. Foram preparados um total de quatro compostos de oxalato ácido de lítio monohidratados isotopicamente substituídos.

Os produtos hidratados foram secos lentamente sob vácuo, com maior atenção, à temperatura ambiente. O ponto final de secagem, para obter os compostos monohidratados, foi controlado por repetidas pesagens do frasco tipo Schlenk contendo o produto, até peso constante. Foi também feito o controle da hidratação, através do método espectroscópico, observando-se as variações dos espectros medidos para cada etapa de secagem.

Os compostos deuterados foram secos utilizando-se o mesmo método descrito para os hidratados, e os graus de de^ute^uração foram examinados através dos espectros vibracionais Raman e infravermelho, pela análise das bandas característi^ucas dos modos fundamentais de estiramento das moléculas de água de cristalização.

Estocamos todos os compostos preparados em tubos capilares de Pyrex, selados sob vácuo, para evitar qualquer modifi^ucação dos produtos finais pela ação da umidade do ar.

3.3. Espectros Infravermelho

Os espectros infravermelho, na região de número de onda de 4000 a 200 cm^{-1} , dos compostos policristalinos, foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180. Para obter os espectros, aplicamos a técnica de "mull", usando-se como dispersantes Nujol, Fluorolube e Kel-F, entre duas ja^u

nelas de KBr, CsI, KRS-5 ou polietileno. As amostras foram manipuladas sob atmosfera de nitrogênio seco, usando-se "glove-bag". As posições das bandas foram calibradas com as bandas bem definidas do poliestireno e do indeno. A precisão das medidas para a maioria das bandas observadas é da ordem de 2 cm^{-1} na região de 4000 a 2000 cm^{-1} , e de 1 cm^{-1} na região de 2000 a 200 cm^{-1} .

Os espectros infravermelho abaixo de 200 cm^{-1} não foram obtidos devido à falta desta condição experimental.

3.4. Espectros Raman

Os espectros Raman, na região de número de onda de 4000 a 25 cm^{-1} , dos compostos monohidratados foram obtidos para amostras policristalinas em tubos de Raman capilares de Pyrex selados, usando-se os espectrômetros Cary modelo 82 e Jarrell-Ash modelo 25-300, equipados com o laser Spectra Physics modelo 165. Usaram-se como linhas de excitação as radiações de $488,0\text{ nm}$ (azul) e $514,5\text{ nm}$ (verde) do laser de íon argônio. As posições dos deslocamentos observados das bandas Raman foram calibradas com as bandas da acetonitrila e a posição da banda Rayleigh. A precisão das medidas para a maioria das bandas é da ordem de 1 cm^{-1} .

CAPÍTULO IV

HIDRÓXIDO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiOH} \cdot \text{X}_2\text{O}$)

4.1. Trabalhos Anteriores

Os primeiros estudos espectroscópicos vibracionais do hidróxido de lítio monohidratado foram realizados por Jones [55], Drouard [56,57], Krishnamurti [58] e Steckhanov e Popova [59], para o composto sólido contendo a espécie isotópica mais comum, em abundância natural, ou seja, $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os estudos acima citados foram limitados à região de bandas de vibrações fundamentais internas e não foram estendidos à região de baixo número de onda, com exceção do trabalho feito por Krishnamurti.

Em 1959, Krishnamurti [58] apresentou o espectro Raman do $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino, usando como fonte de excitação a radiação ultravioleta de 253,65 nm de uma lâmpada de mercúrio, e observou cinco bandas na região de vibrações externas, 280, 260, 243, 213 e 143 cm^{-1} , além de uma banda muito forte em 3563 cm^{-1} . O mesmo autor [60] tentou correlacionar os dados espectrais vibracionais dos variados compostos, hidróxidos sólidos, com as suas estruturas cristalinas, mas não discutiu praticamente nada sobre o hidróxido de

lítio monohidratado.

Recentemente, Gennick e Harmon [61] investigaram os espectros infravermelho do $^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e do $^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$ na região de número de onda situada entre 4000 e 200 cm^{-1} e os dados obtidos foram discutidos considerando-se os efeitos isotópicos H/D nas bandas fundamentais de vibração. As duas bandas em 1005 e 860 cm^{-1} no $^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e as suas correspondentes em 736 e 624 cm^{-1} no $^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$ foram atribuídas aos modos rotacionais das moléculas de água de cristalização, em comparação com as deformações fundamentais do grupo CH_2 da molécula CH_2Cl_2 no estado sólido. As vibrações rotacionais dos sítios hidroxila foram atribuídas às bandas em 680 e 635 cm^{-1} no $^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e em 490 cm^{-1} no $^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$. As três bandas observadas em 460 , 412 e 336 cm^{-1} no $^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ não mostraram efeitos isotópicos característicos, pela substituição isotópica H/D, nas suas posições, e foram atribuídas às vibrações translacionais dos íons lítio.

4.2. Estrutura Cristalina

De acordo com os estudos de análise estrutural dos compostos monocristalinos através das técnicas de difração de Raios-X [62,63,64,65] e de difração de nêutrons térmicos [66], o hidróxido de lítio monohidratado cristaliza-se num sistema monoclínico de grupo espacial Nº 12 ($\text{C}_{2h}^3 \equiv \text{C2/m}$),

contendo quatro unidades fórmulas de ${}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ por cela unitária cristalográfica. Por ser um cristal de base-centrada, contém duas unidades-fórmula para cada cela de Bravais. A cela de Bravais, por sua vez, é a unidade mínima do retículo espacial que satisfaz à condição de necessidade-suficiência para efetuar a análise de grupo de fator para os modos fundamentais de vibração.

A Figura 1 mostra a estrutura cristalina do ${}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ determinada através da espectroscopia de difração de nêutrons, por Agron e colaboradores [66]. Os dados cristalográficos obtidos são: $a = 0,74153$, $b = 0,83054$, $c = 0,31950$ nm e $\beta = 110,107^\circ$. Os elementos de simetria desta cela unitária cristalográfica são ilustrados na Figura 2. Apesar da pequena distorção estrutural no arranjo cristalino, devida à substituição isotópica, as estruturas cristalinas dos quatro compostos isotopicamente substituídos do hidróxido de lítio monohidratado podem ser consideradas, em aproximação de primeira ordem, as mesmas no estudo da análise vibracional baseada em teoria de grupo. Neste trabalho, os eixos $\underline{x}$ e $\underline{y}$ são escolhidos como paralelos aos eixos cristalográficos $\underline{a}$ e $\underline{b}$, e o eixo $\underline{z}$ como perpendicular ao plano-xy definido pelos eixos $\underline{x}$ e $\underline{y}$.

O hidróxido de lítio monohidratado compõe-se de três tipos de sítios cristalográficos, isto quer dizer: o cátion lítio (Li^+), o ânion hidroxila (OX^-), e a molécula de água de cristalização (X_2O).

Os dois íons Li^+ numa cela de Bravais são cristalográficamente equivalentes e se colocam nas posições de

simetria de sítio C_2 , de notação de Wyckoff "h" [67]. Cada íon Li^+ é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, dos quais, dois pertencem aos íons OX^- e os outros às moléculas X_2O . Os tetraedros, LiO_4 , estão emparelhados tendo uma extremidade em comum no plano de reflexão da estrutura cristalina e os pares formados ligam-se, nos cantos, com os pares vizinhos do tetraedro. A Figura 3 mostra as cadeias infinitas dos tetraedros emparelhados, orientadas ao longo da direção do eixo cristalográfico c .

Os íons OX^- situam-se nos planos de reflexão da estrutura cristalina, de simetria de sítio σ , de notação de Wyckoff "i" [67]. Cada átomo de oxigênio do íon OX^- desempenha o papel de receptor de duas ligações de hidrogênio formadas com as moléculas de X_2O e também como junção de duas unidades LiO_4 a serem emparelhadas. Por outro lado, o átomo de hidrogênio não está participando de nenhum sistema de ponte de hidrogênio.

As moléculas de água de cristalização localizam-se nas posições de simetria de sítio C_2 , de notação de Wyckoff "g" [67]. Cada átomo de oxigênio da molécula X_2O está ligado a dois íons Li^+ e a dois hidrogênios da própria molécula formando um arranjo estrutural aproximadamente tetraédrico regular. Os dois pares isolados de elétrons do oxigênio estão diretamente apontados para os dois íons Li^+ . Os dois hidrogênios formam, individualmente, duas ligações de ponte de hidrogênio com os oxigênios dos íons OX^- . As ligações de hidrogênio sistemáticas entre as moléculas X_2O e os íons OX^- têm o papel principal de ligar as cadeias infinitas cons

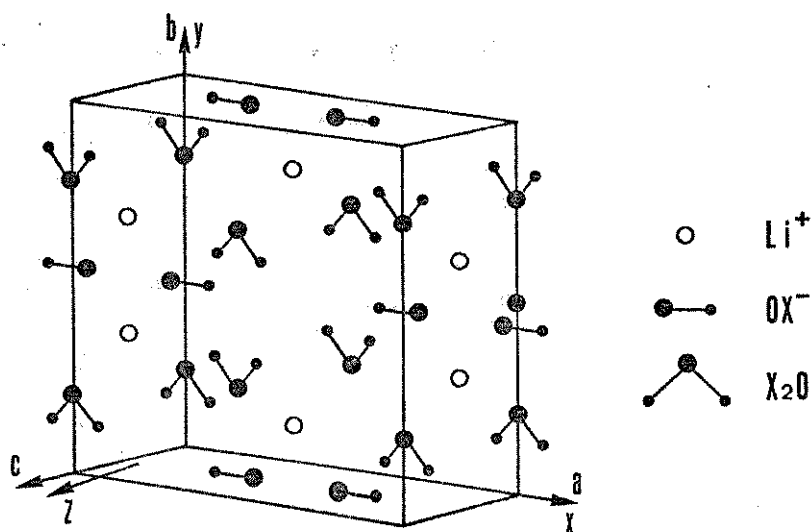


Figura 1

Estrutura cristalina do hidróxido de lítio monohidratado, $\text{LiOX} \cdot \text{X}_2\text{O}$, através do método de difração de nêutrons [66].

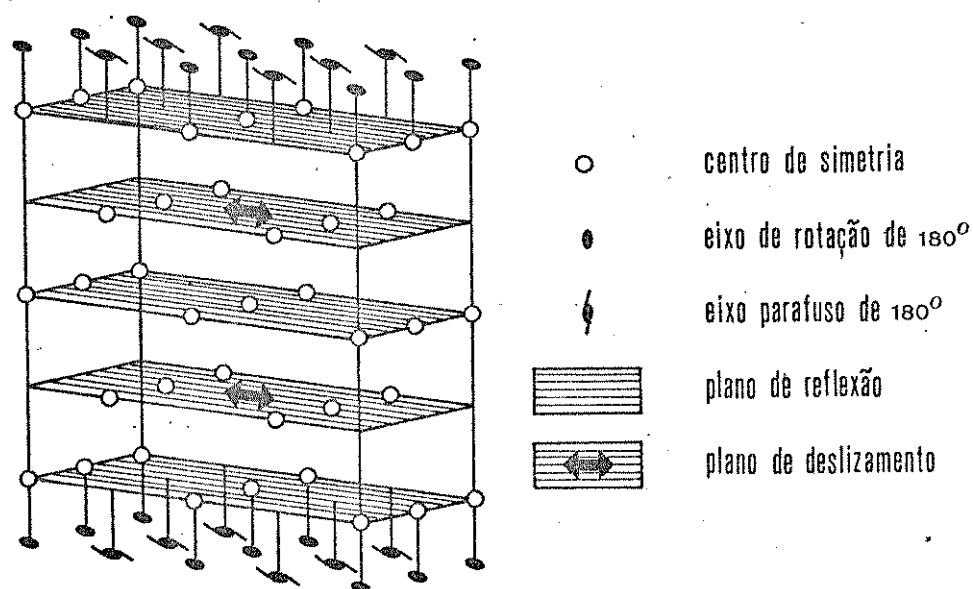


Figura 2

Elementos de simetria na cela unitária cristalográfica para o grupo espacial $C_{2h}^3 \equiv C2/m$.

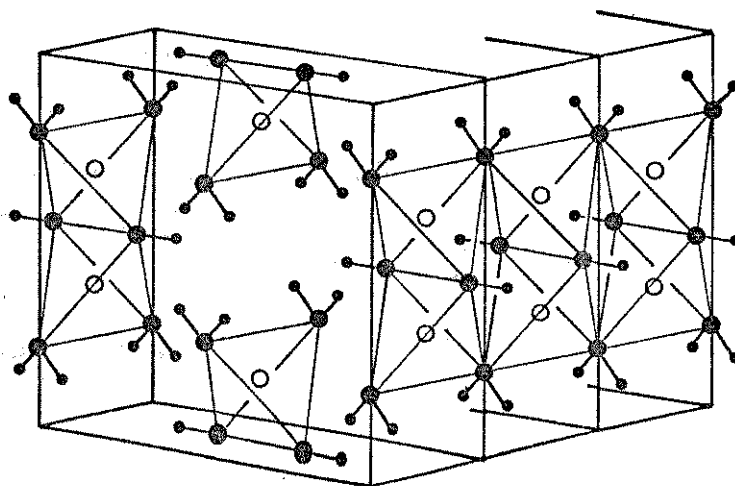


Figura 3

Aspecto da estrutura cristalina do $\text{LiOX} \cdot \text{X}_2\text{O}$
das cadeias infinitas orientadas das unidades tetraédricas.

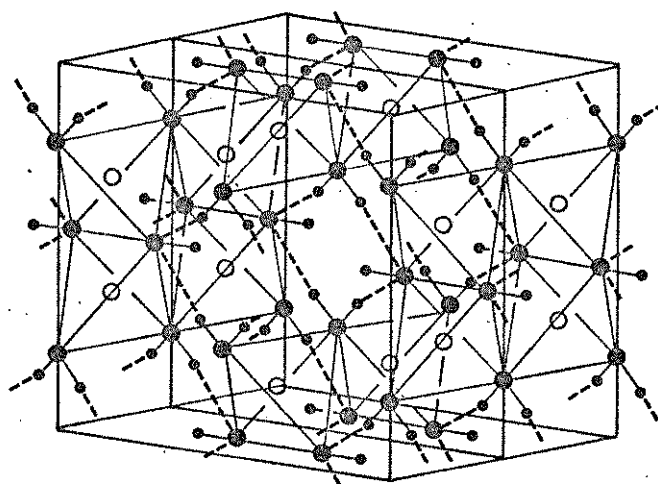


Figura 4

Aspecto da estrutura cristalina do $\text{LiOX} \cdot \text{X}_2\text{O}$
das ligações de hidrogênio entre as cadeias infinitas.

tituídas pelas unidades LiO_4 do tetraedro. O sistema das ligações de ponte de hidrogênio é ilustrado na Figura 4.

4.3. Análise dos Modos Vibracionais

O resultado final da análise de grupo de fator para o cristal de hidróxido de lítio monohidratado é dado na Tabela 1.

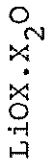
Entre os trinta e três (33) modos vibracionais, dezoito (18) modos são opticamente ativos no espectro Raman e quinze (15) modos no espectro infravermelho. Nenhum modo vibracional é inativo, tanto no espectro Raman quanto no espectro infravermelho. Por causa da existência de centro de simetria na estrutura cristalina, a regra de exclusão mútua Raman-infravermelho deve ser válida nos dados espectrais experimentais.

O efeito isotópico $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ é esperado somente nos movimentos vibracionais $T'(\text{Li}^+)$. Por outro lado, o efeito isotópico H/D é consideravelmente importante no resto dos movimentos vibracionais, isto é, $T'(\text{OX}^-)$, $T'(\text{X}_2\text{O})$, $R'(\text{OX}^-)$, $R'(\text{X}_2\text{O})$, $n(\text{OX}^-)$ e $n(\text{X}_2\text{O})$. Portanto, as bandas fundamentais, como também as bandas de combinação e as bandas anarmônicas, não devem ser invariantes em função da substituição isotópica entre os quatro compostos isotópicos.

Para definir os modos normais acústicos a partir

Tabela 1

Resultado final da análise de grupo de fator.

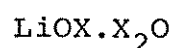


$\text{C}_{2h}^3 \equiv \text{C2/m}$	N	T	T'		R'				n		Atividade
			Li^+	OX^-	X_2O	OX^-	X_2O	OX^-	X_2O		
a_g	9	0	1	2	1	1	1	1	1	2	Raman
b_g	9	0	2	1	2	1	2	0	0	1	Raman
a_u	6	1	* 1	* 1	* 1	1	1	0	0	2	I.v.
b_u	9	2	** 2	** 2	** 2	1	2	1	1	1	I.v.

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 internos. (*) nestes está incluído um modo acústico. (**) nestes estão incluídos dois modos acústicos.

Tabela 2

Descrições aproximadas dos movimentos puros de vibração.



Movimento	Representação				Efeito isotópico
	a_g	b_g	a_u	b_u	
$\nu (\text{OX}^-)$	1			1	H/D = 1,374
$\nu_a (\text{X}_2\text{O})$		1		1	H/D = 1,365
$\nu_s (\text{X}_2\text{O})$	1		1		H/D = 1,383
$\delta (\text{X}_2\text{O})$	1		1		H/D = 1,365
$\text{R}' (\text{OX}^-)$	1	1	1	1	H/D = 1,375
$\text{R}'_\rho (\text{X}_2\text{O})$		1		1	H/D = 1,390
$\text{R}'_\omega (\text{X}_2\text{O})$		1		1	H/D = 1,341
$\text{R}'_\tau (\text{X}_2\text{O})$	1		1		H/D = 1,414
$\text{T}' (\text{Li}^+)^*$	1	2	1	2	$^6\text{Li}/^7\text{Li} = 1,080$
$\text{T}' (\text{OX}^-)^*$	2	1			H/D = 1,029
$\text{T}' (\text{X}_2\text{O})^*$	1	2	1	2	H/D = 1,055
$\text{T}' (\text{OX}^-, \text{X}_2\text{O})^*$	3	3	1	2	H/D = 1,042

ν , estiramento da ligação; δ , deformação do ângulo de valência; a, modo assimétrico; s, modo simétrico; R', vibração rotacional; T', vibração translacional; ρ , movimento de "rocking"; ω , movimento de "wagging"; τ , movimento de "twisting".
 (*) vide texto.

Tabela 3

Dados espectrais observados para o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$			$^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$			$^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$			$^7\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$		
	Raman	I.v.	Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.	
ν_1		3575 F		3575 F			2632 F			2632 F	
ν_2	3566 MF		3566 MF			2632 MF			2632 MF		
ν_3		3100 F, λ		3100 F, λ			2320 F, λ			2320 F, λ	
ν_4		2800 F, λ		2800 F, λ			2160 F, λ			2160 F, λ	
ν_5		2540 f		2540 f			1860 f			1860 f	
ν_6		2355 f		2355 f			1740 f			1740 f	
ν_7		1580 F		1580 F			1168 F			1168 F	
ν_8	1090 f		1090 f			1090 f			1090 f		
ν_9		994 F		994 F			730 F			730 F	
ν_{10}		854 F		854 F			632 F			632 F	
ν_{11}	842 m		841 m			624 m			624 m		

Tabela 3

(continuação)

${}^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$			${}^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$			${}^6\text{LiOD.D}_2\text{O}$			${}^7\text{LiOD.D}_2\text{O}$		
Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.	
ν_{12}	703 f, λ		696 f, λ			590 m			565 m		
ν_{13}	684 F			680 F			510 F, om			507 F, om	
ν_{14}	634 F			634 F			468 F, om			467 F, om	
ν_{15}	597 mf		593 mf			475 f, om					
ν_{16}	542 m		516 m			468 m			461 m		
ν_{17}		527 F, om		494 F, om			520 F, om			485 F, om	
ν_{18}		486 F		456 F			480 MF			450 MF	
ν_{19}		440 m		413 m			419 m			398 m	
ν_{20}	414 m		394 m						381 m		
ν_{21}	389 m		368 m			389 m			368 m		
ν_{22}		332 m		332 m			314 F			314 F	

Tabela 3

(continuação)

$^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$		$^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$		$^6\text{LiOD.D}_2\text{O}$		$^7\text{LiOD.D}_2\text{O}$	
Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.
ν_{23}	248 m	248 m		239 m		239 m	
ν_{24}	214 m	214 m		206 m		206 m	
ν_{25}	145 F	145 F		140 F		140 F	
ν_{26}	119 m	119 m		116 m		116 m	
ν_{27}	96 f	96 f		93 f,om		93 f,om	
ν_{28}	86 m	86 m		84 m		84 m	

MF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca; mf, muito fraca; l, larga; om, ombro.

Tabela 4

Razões isotópicas observadas para o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOX} \cdot \text{X}_2\text{O}$).

	$^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$		$^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	$^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
ν_1	1,000		1,000		1,358		1,358	$\nu(\text{OX}^-)$
ν_2	1,000		1,000		1,355		1,355	$\nu(\text{OX}^-)$
ν_3	1,000		1,000		1,336		1,336	$\nu_a(\text{X}_2\text{O})$
ν_4	1,000		1,000		1,296		1,296	$\nu_s(\text{X}_2\text{O})$
ν_5	1,000		1,000		1,366		1,366	Combinação*
ν_6	1,000		1,000		1,353		1,353	Combinação*
ν_7	1,000		1,000		1,353		1,353	$\delta(\text{X}_2\text{O})$
ν_8	1,000		1,000		1,000		1,000	Impureza*
ν_9	1,000		1,000		1,362		1,362	$\text{R}'(\text{OX}^-)$
ν_{10}	1,000		1,000		1,351		1,351	$\text{R}'_t(\text{X}_2\text{O})$
ν_{11}	1,001		1,000		1,349		1,349	$\text{R}'_t(\text{X}_2\text{O})$

Tabela 4

(continuação)

	${}^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiOD.D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$	
	${}^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiOD.D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiOD.D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiOD.D}_2\text{O}$	
ν_{12}	1,010	1,044	1,192	1,232	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}_2\text{O}) + \text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{13}	1,006	1,006	1,341	1,341	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}_2\text{O})$
ν_{14}	1,000	1,000	1,358	1,358	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}_2\text{O})$
ν_{15}	1,007	1,030	1,257	1,286	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}_2\text{O}) + \text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{16}	1,050	1,015	1,158	1,119	$\text{T}'(\text{Li}^+) + \text{R}'_{\omega}(\text{X}_2\text{O})$
ν_{17}	1,067	1,072	1,013	1,019	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{18}	1,066	1,067	1,013	1,013	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{19}	1,065	1,053	1,050	1,038	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{20}	1,051	1,021	1,064	1,034	$\text{T}'(\text{Li}^+) + \text{R}'_{\rho}(\text{X}_2\text{O})$
ν_{21}	1,057	1,057	1,000	1,000	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{22}	1,000	1,000	1,057	1,057	$\text{T}'(\text{OX}^-, \text{X}_2\text{O})$

Tabela 4
(continuação)

	⁶ LiOH.H ₂ O	⁶ LiOD.D ₂ O	⁶ LiOH.H ₂ O	⁷ LiOH.H ₂ O
	⁷ LiOH.H ₂ O	⁷ LiOD.D ₂ O	⁶ LiOD.D ₂ O	⁷ LiOD.D ₂ O
ν ₂₃	1,000	1,000	1,038	1,038
ν ₂₄	1,000	1,000	1,039	1,039
ν ₂₅	1,000	1,000	1,036	1,036
ν ₂₆	1,000	1,000	1,026	1,026
ν ₂₇	1,000	1,000	1,032	1,032
ν ₂₈	1,000	1,000	1,024	1,024
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)
				T' (OX ⁻ , X ₂ O)

(*) *vide* texto.

das translações dos sítios cristalográficos, temos que considerar que os movimentos translacionais dos sítios estão misturados entre si. Considerando-se relativamente os pesos dos três tipos de sítios cristalográficos, os modos vibracionais ópticos podem ser descritos, em primeira aproximação, como $T'(Li^+)$ e $T'(OX^-, X_2O)$. Os símbolos que descrevem os modos aproximados das vibrações ópticas do cristal de hidróxido de lítio monohidratado são listadas na Tabela 2, juntamente com as razões isotópicas esperadas para os movimentos vibracionais mecanicamente não acoplados.

4.4. Resultados e Discussão

4.4.a. Resultados experimentais

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho foram obtidos, respectivamente, nas regiões de número de onda compreendida entre 4000 e 25 cm^{-1} e 4000 e 200 cm^{-1} para os quatro compostos sólidos cristalinos isotopicamente substituídos de hidróxido de lítio monohidratado, $^6LiOH.H_2O$, $^7LiOH.H_2O$, $^6LiOD.D_2O$, e $^7LiOD.D_2O$. Os números de onda e intensidades relativas das bandas observadas são listados na Tabela 3, e as razões isotópicas entre as bandas correspondentes, na Tabela 4, juntamente com as respectivas atribuições das bandas, utilizando-se as descrições aproximadas dos movimen

tos vibracionais listadas na Tabela 2.

4.4.b. Vibrações internas

Na região de número de onda situada entre 4000 e 1100 cm^{-1} , podemos esperar somente as vibrações internas fundamentais que devem apresentar deslocamentos isotópicos característicos devido à substituição isotópica H/D.

Como as distâncias O-X...O mais curtas dos sítios X_2O e OX^- são, aproximadamente, 268 e 319 pm, respectivamente, na estrutura cristalina do $^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$ [66], o sistema de ponte de hidrogênio pode ser considerado como efetivo somente para o primeiro caso. De acordo com as relações empíricas entre as distâncias O.....O interatômicas e os números de onda fundamentais experimentais de estiramento O-H, das interações de ponte de hidrogênio O-H...O [68,69,70], as bandas fundamentais de estiramento dos sítios cristalográficos H_2O e OH^- são esperadas nas regiões ~ 2900 e $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$. Baseando-se nas posições das bandas observadas e nas suas larguras, as bandas infravermelho intensas em 3575, 3100, e 2800 cm^{-1} dos compostos $^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$ e $^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$ podem ser atribuídas como vibrações de estiramento $\nu(\text{OX}^-)$, $\nu_a(\text{X}_2\text{O})$, e $\nu_s(\text{X}_2\text{O})$. Estas bandas fundamentais se deslocam, respectivamente, para 2632, 2320, e 2160 cm^{-1} pela deuteração. Nos espectros Raman, uma única banda intensa foi observada em $3566/2632\text{ cm}^{-1}$, podendo ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{OX}^-)$. A vibração de deformação $\delta(\text{X}_2\text{O})$ foi observada somente nos espectros infravermelho em $1580/1168\text{ cm}^{-1}$.

Além das bandas fundamentais atribuídas aos modos internos, duas bandas fracas foram observadas nesta região de número de onda acima de 1100 cm^{-1} , no espectro infravermelho, para cada composto isotópico. Estas bandas estão situadas em 2540 e 2355 cm^{-1} para ${}^6,{}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e 1860 e 1740 cm^{-1} para ${}^6,{}^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$ e podem ser atribuídas como combinações entre o modo de deformação $\delta(\text{X}_2\text{O})$ e as rotações vibracionais dos sítios OX^- e/ou X_2O .

4.4.c. Vibrações externas

Na região de número de onda abaixo de 1100 cm^{-1} somente são esperadas as vibrações externas.

Os espectros Raman de 1100 a 50 cm^{-1} são mostrados na Figura 5, e os espectros infravermelho de 1100 a 200 cm^{-1} , na Figura 6.

A banda fraca que aparece em 1090 cm^{-1} nos espectros Raman não apresenta nenhuma dependência à qualquer substituição isotópica, podendo ser considerada como devida à impurezas provavelmente originadas do carbonato de lítio que é formado durante o processo de preparação.

Na região de 1100 a 350 cm^{-1} , podemos esperar as bandas vibracionais fundamentais de rotações do sítio OX^- , rotações do sítio X_2O , e translações do sítio Li^+ , cujas representações são $\Gamma[\text{R}'(\text{OX}^-)] = 1a_g + 1b_g + 1a_u + 1b_u$, $\Gamma[\text{R}'(\text{X}_2\text{O})] = 1a_g + 2b_g + 1a_u + 2b_u$, e $\Gamma[\text{T}'(\text{Li}^+)] = 1a_g + 2b_g + 1a_u + 2b_u$, respectivamente.

De acordo com o trabalho de Ferraro e Walker [71],

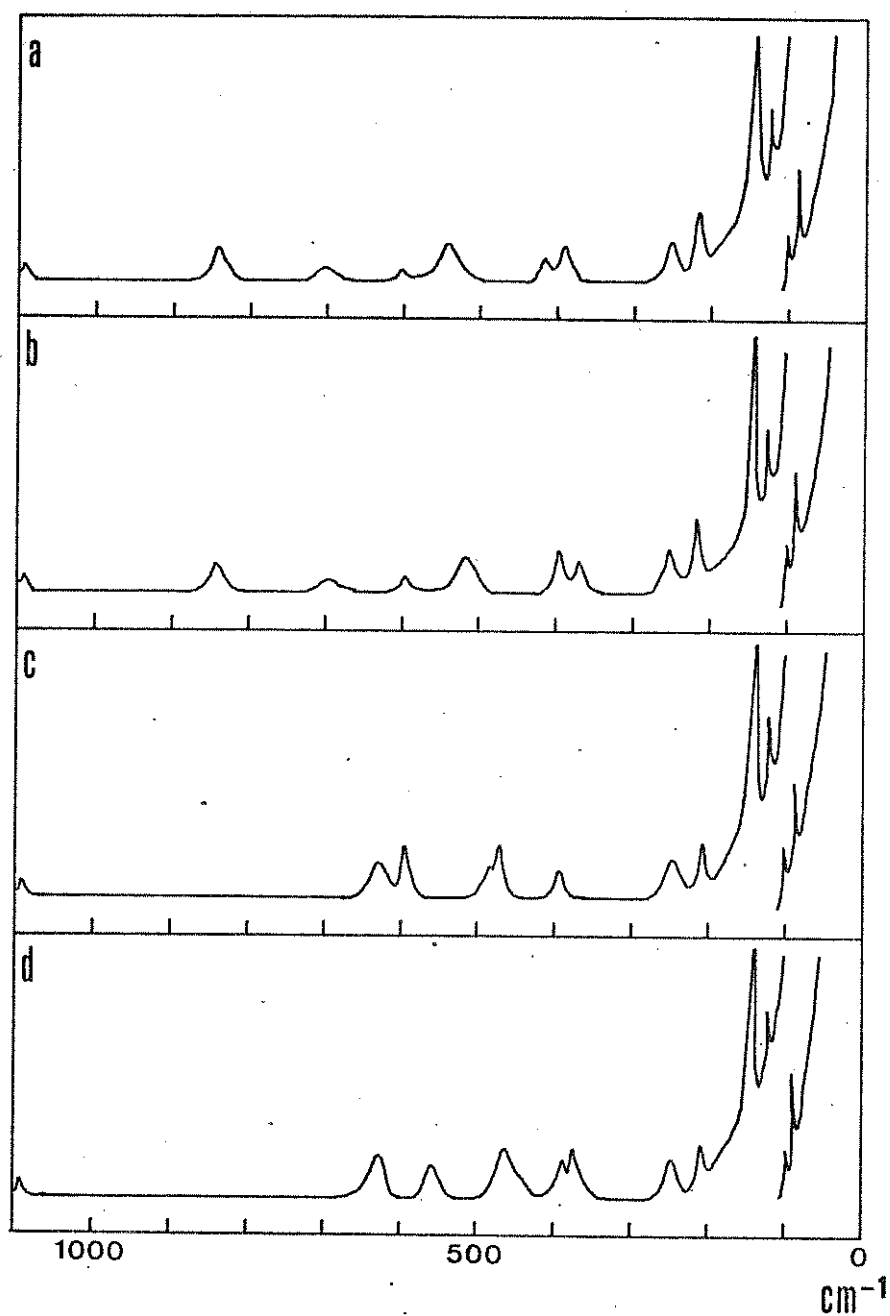


Figura 5

Espectros Raman do hidróxido de lítio monohidratado.
(1100 - 50 cm^{-1})

(a) $^6\text{LiOH.H}_2\text{O}$, (b) $^7\text{LiOH.H}_2\text{O}$, (c) $^6\text{LiOD.D}_2\text{O}$, (d) $^7\text{LiOD.D}_2\text{O}$.

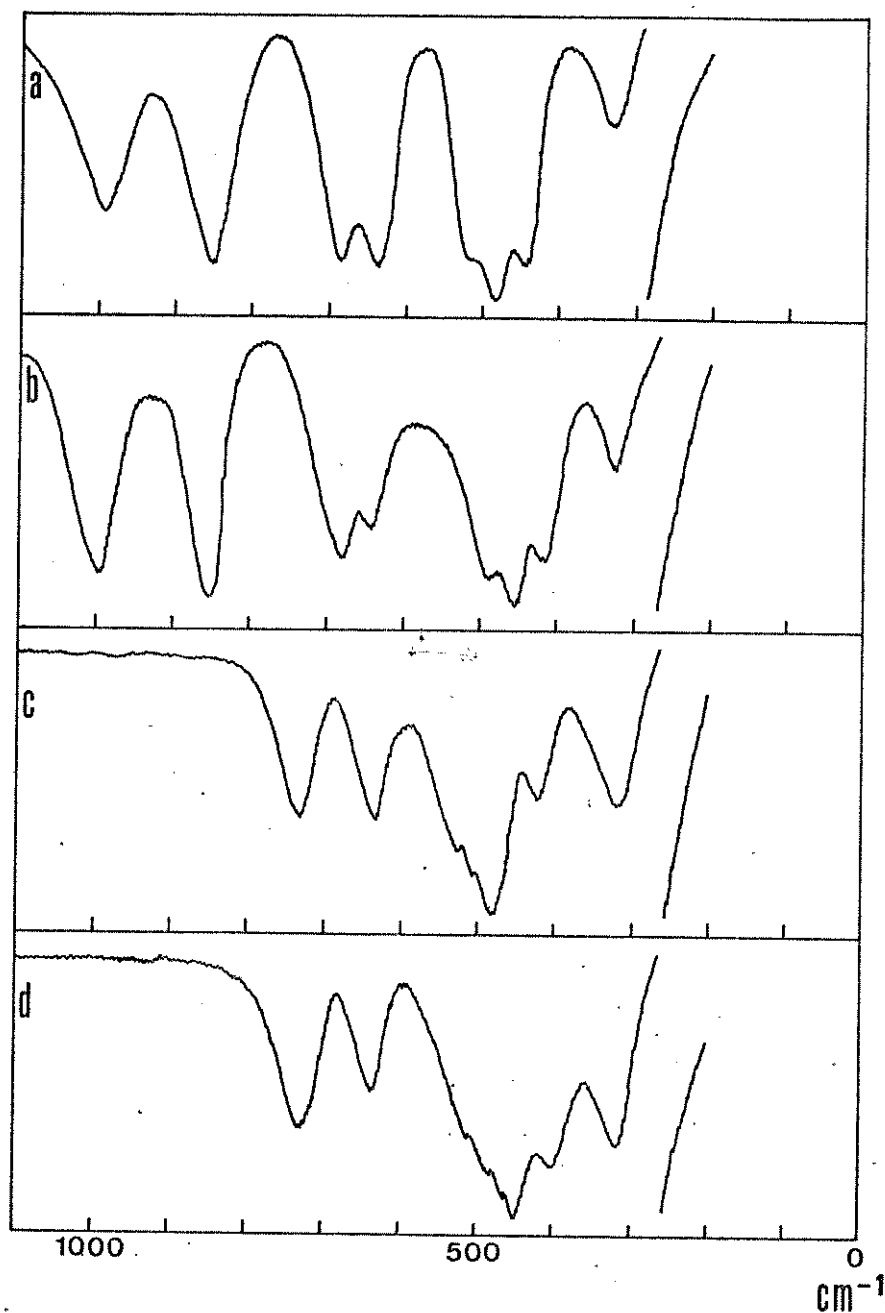


Figura 6

Espectros infravermelho do hidróxido de lítio monohidratado.
(1100 - 200 cm^{-1})

(a) ${}^6\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) ${}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) ${}^6\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$, (d) ${}^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$.

as vibrações rotacionais do íon hidroxila, na forma de ponte entre dois átomos metálicos são geralmente observadas na região de 955 cm^{-1} , e se deslocam para a região de 710 cm^{-1} pela deuteração. Ainda mais, levando-se em consideração a não formação de ponte de hidrogênio efetiva e a localização do centro de massa do sítio OX^- praticamente no átomo de oxigênio, uma degenerescência accidental pode ser levada em conta entre dois graus de liberdade deste tipo de vibração rotacional. Portanto, estes modos são diretamente atribuídos às bandas em 994 cm^{-1} para ${}^6,{}^7\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, e em 730 cm^{-1} para ${}^6,{}^7\text{LiOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$. O resultado é notavelmente diferente do sugerido por Gennick e Harmon [61] que atribuíram, por tentativa, estas bandas em $680/635$ e 490 cm^{-1} .

Além desta banda, observamos nesta região seis bandas Raman e seis infravermelho para cada composto. Dentre estas doze bandas, três bandas Raman ($\nu_{11}, \nu_{12}, \nu_{15}$) e três infravermelho ($\nu_{10}, \nu_{13}, \nu_{14}$) foram significativamente afetadas pela deuteração e, portanto, são atribuídas em primeira aproximação como vibrações rotacionais do sítio X_2O . Por outro lado, as seis outras bandas dos espectros Raman ($\nu_{16}, \nu_{20}, \nu_{21}$) e infravermelho ($\nu_{17}, \nu_{18}, \nu_{19}$) mostraram deslocamentos característicos do ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ e, foram consideradas como vibrações translacionais do sítio Li^+ . Como pode ser facilmente observado na Tabela 4, as bandas $\nu_{12}, \nu_{15}, \nu_{16}$ e ν_{20} mostram, em termos de efeitos isotópicos, a existência de acoplamento mecânico-vibracional entre $\text{R}'(\text{X}_2\text{O})$ e $\text{T}'(\text{Li}^+)$. Este fato pode ser explicado considerando-se os deslocamentos atômicos nos movimentos vibracionais ilustrados na Figura 7. Confor

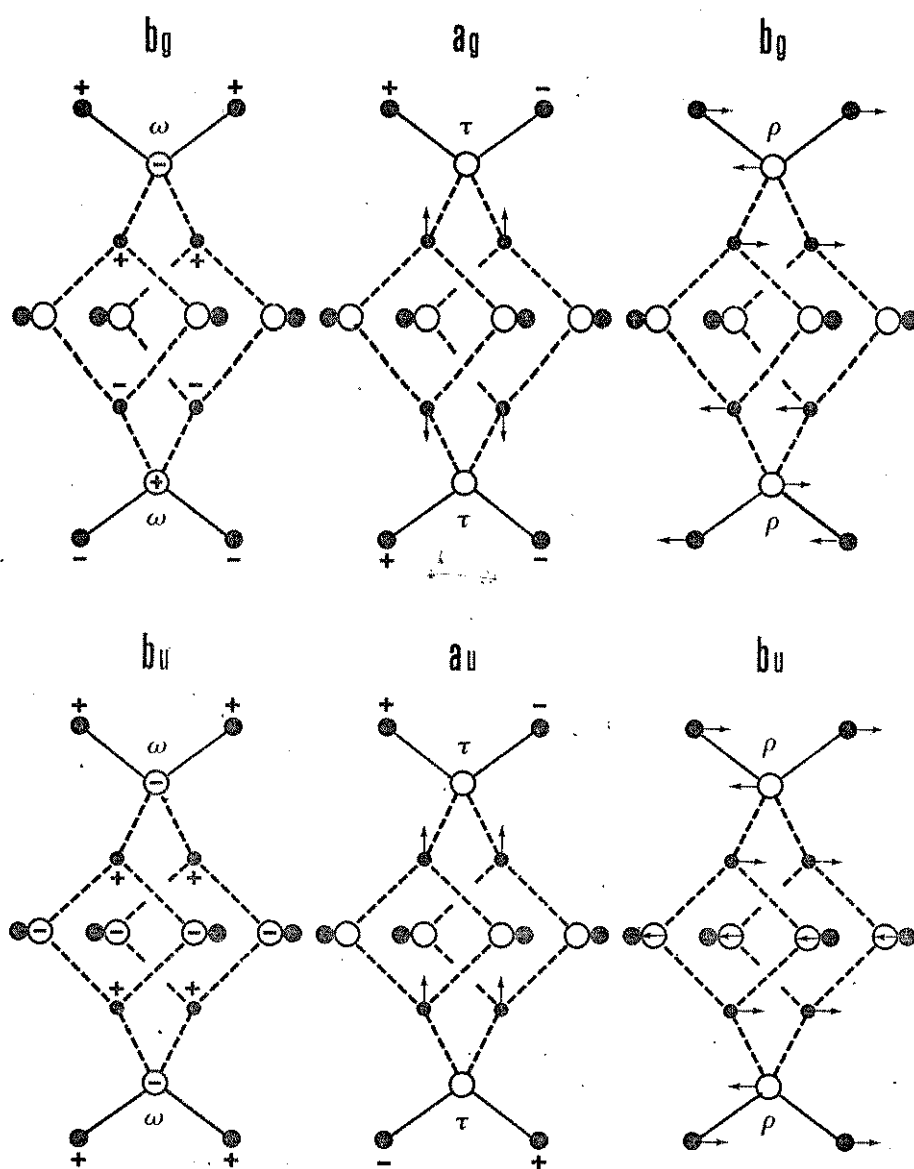


Figura 7

Deslocamentos atômicos dos movimentos vibracionais
do complexo $[\text{Li}_2(\text{X}_2\text{O})(\text{OX})_2]_2$.

me estes movimentos relativos, o acoplamento mecânico entre os modos externos de rotação do sítio X_2O e de translação do sítio Li^+ acontece favoravelmente com as vibrações que pertencem à espécie de simetria b_g . Como consequência, os movimentos podem ser misturados entre $R'_\omega(X_2O)$ e $T'_x(Li^+)$, e entre $R'_\rho(X_2O)$ e $T'_z(Li^+)$. Este acoplamento é menos provável com as vibrações pertencentes à espécie de simetria a_g e a_u por causa da ortogonalidade entre $R'_t(X_2O)$ e $T'_y(Li^+)$. Para os movimentos pertencentes à espécie de simetria b_g , este tipo de acoplamento mecânico é também menos provável por causa da necessidade de participação dos movimentos translacionais $T'(OX^-)$. De acordo com o estudo apresentado por Eriksson e Lindgren [72], os cálculos numéricos de coordenadas normais da molécula de água de cristalização, para um ambiente tetraédrico, mostram que o modo rotacional "rocking" $R'_\rho(X_2O)$ tem o menor número de onda vibracional entre os três modos rotacionais. Combinando as informações acima apresentadas com nossos resultados, tentamos atribuir as bandas nesta região com um pouco mais de detalhes como é mostrado na Tabela 4. As razões isotópicas calculadas, levando-se em consideração os acoplamentos mecânico-vibracionais, do produto de Nível 2, confirmam as discussões feitas de modo tentativo.

	$\frac{{}^6LiOH.H_2O}{{}^7LiOH.H_2O}$	$\frac{{}^6LiOD.D_2O}{{}^7LiOD.D_2O}$	$\frac{{}^6LiOH.H_2O}{{}^6LiOD.D_2O}$	$\frac{{}^7LiOH.H_2O}{{}^7LiOD.D_2O}$
$\nu_{12} \times \nu_{16}$	1,061	1,060	1,380	1,379
$\nu_{15} \times \nu_{20}$	1,058	1,052	1,337	1,330

Na região de número de onda abaixo de 350 cm^{-1} somente são esperadas as vibrações translacionais dos sítios OX^- e X_2O . A representação dos modos normais é dada por $\Gamma[\text{T}'(\text{OX}^-, \text{X}_2\text{O})] = 3a_g + 3b_g + 1a_u + 2b_u$. Portanto, temos seis modos vibracionais ativos no espectro Raman e três modos no espectro infravermelho. De fato, obtivemos seis bandas no espectro Raman que podem ser atribuídas aos modos translacionais. As razões isotópicas observadas indicam que os modos $\text{T}'(\text{OX}^-)$ e $\text{T}'(\text{X}_2\text{O})$ parecem estar bem acoplados para formar os modos normais $\text{T}'(\text{OX}^-, \text{X}_2\text{O})$. Por outro lado, obtivemos uma única banda no espectro infravermelho, provavelmente devido à limitação do espectrofotômetro infravermelho utilizado, que foi atribuída como um modo translacional com caráter de $\text{T}'(\text{X}_2\text{O})$.

CAPÍTULO V

FORMIATO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiX} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.1. Trabalhos Anteriores

O formiato de lítio monohidratado foi estudado através da espectroscopia vibracional no estado sólido, primeiramente por Harvey e colaboradores [73], Donaldson e colaboradores [74], Ramanujam [75], e Cadene [76]. Nos dois primeiros estudos foi utilizada a técnica de espectroscopia infravermelho, enquanto que nos dois últimos a espectroscopia Raman. Estes trabalhos mostraram que algumas bandas fundamentais internas sofreram um pequeno desdobramento, causado pelo campo de correlação, ou seja, a interação direta e/ou indireta entre os sítios iônicos formiato na estrutura cristalina. Estes estudos se limitaram somente às vibrações fundamentais internas e não são concordantes, entre si, no que se refere aos dados experimentais.

Krishnan e Ramanujam [77] estudaram os espectros Raman e infravermelho do monocrystal do formiato de lítio monohidratado aplicando várias técnicas experimentais. Estes autores fizeram uso de radiação polarizada em monocrystal orientado, do efeito isotópico causado pela deuteração par

cial, e de medidas à baixa temperatura de nitrogênio líquido. Embora os dados espectrais observados tenham sido analisados visando às polarizações das bandas fundamentais em relação às regras de seleção vibracionais, os resultados da análise de grupo de fator, dos deslocamentos isotópicos devido à deuteração, e dos efeitos de temperatura nas vibrações rotacionais das moléculas de água de cristalização, ficaram, em princípio, bastante prejudicados pela falta de rigor na obtenção e de controle da qualidade das amostras.

Recentemente, em 1977, Galzerani e colaboradores [78] investigaram os espectros Raman polarizados da amostra monocristalina com a variação de temperatura de 320 a 4,2 K. Porém, mais uma vez, a análise vibracional foi feita apenas para as bandas vibracionais internas, com excessão da discussão indireta das vibrações de estiramento simétrico das pontes de hidrogênio O-H...O.

5.2. Estrutura Cristalina

Os resultados das análises estruturais cristalográficas por difração de Raios-X [79,80] e por difração de nêutrons [81] mostraram que o formiato de lítio monohidratado cristaliza-se, à temperatura ambiente, no sistema ortorrômico de grupo espacial Nº 33 ($C_{2v}^9 \equiv Pbn2_1$), contendo quatro unidades-fórmula de ${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cela unitária primitiva

cristalográfica, neste caso, a própria cela de Bravais.

A Figura 8 apresenta a estrutura cristalina do ${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ determinada experimentalmente através da técnica de difração de nêutrons térmicos, por Tellgren e colaboradores [81]. Os elementos de simetria da cela unitária cristalográfica são ilustrados na Figura 9. Os parâmetros estruturais obtidos do retículo espacial do ${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são: $a = 0,649058$, $b = 0,998436$ e $c = 0,485227$ nm. Berglund e colaboradores [82] determinaram os parâmetros do ${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ como $a = 0,64919$, $b = 0,99871$ e $c = 0,48511$ nm através da técnica cristalográfica de difração de Raios-X. Apesar da pequena distorção estrutural devido à substituição isotópica $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}$, e/ou $\text{HCO}_2^- / \text{DCO}_2^-$, estas estruturas cristalinas podem ser consideradas isomorfas, no estudo espectroscópico vibracional dos oito compostos isotópicos do formiato de lítio monohidratado.

O formiato de lítio monohidratado compõe-se de três tipos diferentes de sítios cristalográficos, isto é: o cátion lítio (Li^+), o ânion formiato ($\text{X}'\text{CO}_2^-$), e a molécula de água de cristalização ($\text{X}''_2\text{O}$). Todos estes sítios estão localizados em posições gerais de simetria de sítio C_1 , de notação de Wyckoff "a" [67]. As quatro posições cristalográficamente equivalentes de um tipo de sítio de simetria local C_1 são: (x, y, z) ; $(-x, -y, 1/2+z)$; $(1/2-x, 1/2+y, 1/2+z)$; $(1/2+x, 1/2-y, z)$.

Cada um dos quatro íons Li^+ está rodeado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, dos quais, três pertencem aos ânions $\text{X}'\text{CO}_2^-$ e o outro à molécula $\text{X}''_2\text{O}$. As unida

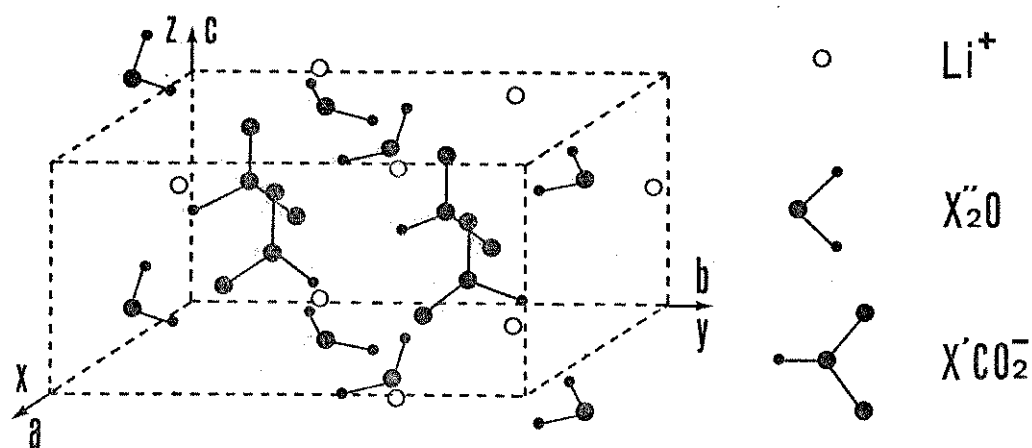


Figura 8

Estrutura cristalina do formiato de lítio monohidratado, $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{X}''_2\text{O}$, através do método de difração de nêutrons [81].

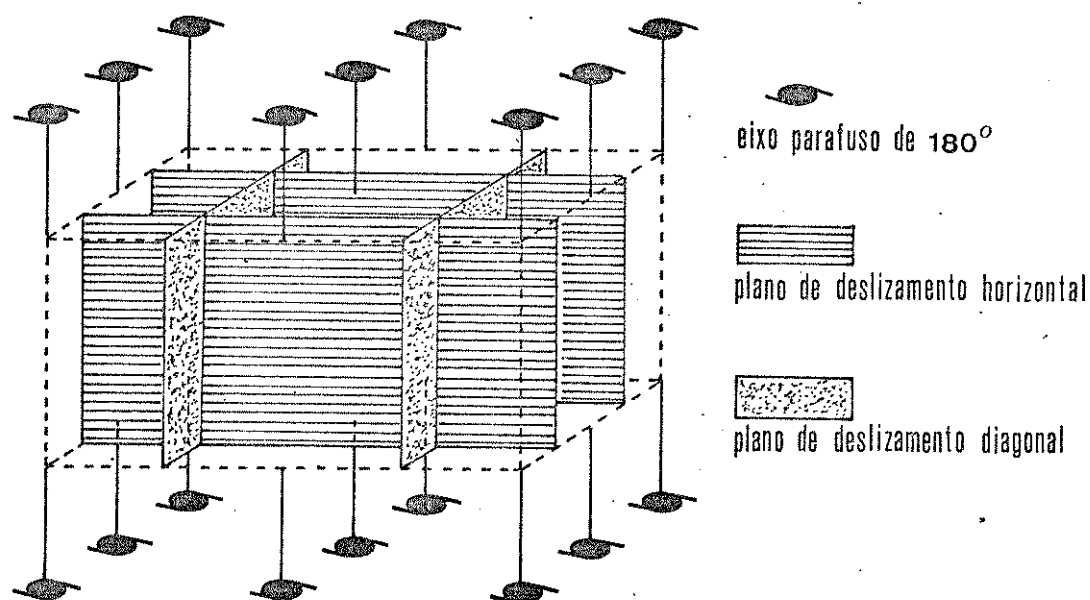


Figura 9

Elementos de simetria na cela unitária cristalográfica para o grupo espacial $C_{2v}^9 \equiv Pbn2_1$.

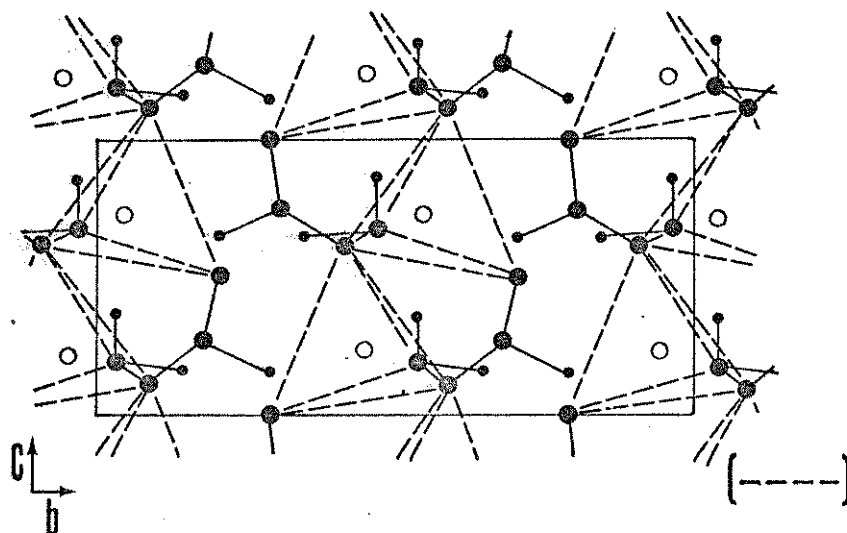


Figura 10

Aspecto da estrutura cristalina do $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{X}''_2\text{O}$
das cadeias infinitas orientadas das unidades tetraédricas.

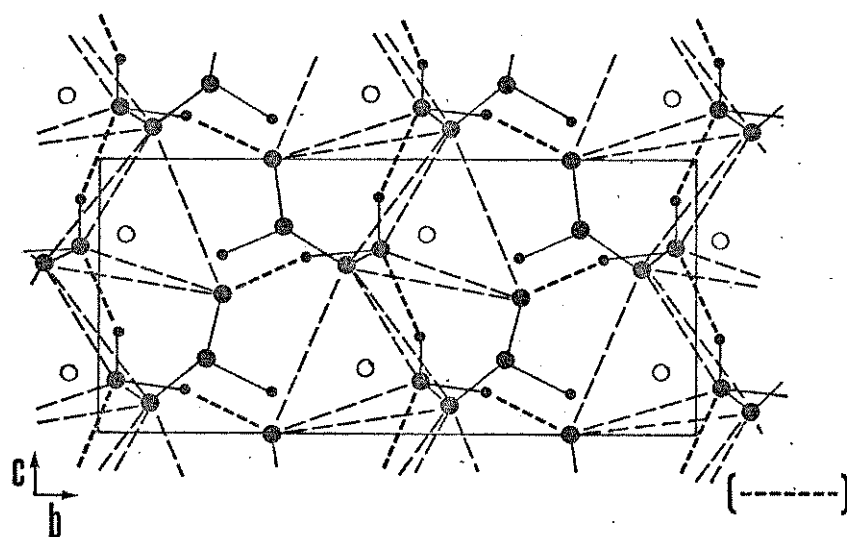


Figura 11

Aspecto da estrutura cristalina do $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{X}''_2\text{O}$
das ligações de hidrogênio entre as cadeias infinitas.

des tetraédricas, LiO_4 , ligam-se nos cantos com os tetraedros vizinhos formando cadeias infinitas de tetraedros orientadas ao longo da direção do eixo cristalográfico $\underline{c}$. Este aspecto é mostrado na Figura 10.

Os átomos constituintes do ânion formiato $\text{X}'\text{CO}_2^-$ estão localizados aproximadamente no mesmo e único plano, com um desvio de 0,1 pm deste plano para os átomos de oxigênio e carbono, e de 0,9 pm para o átomo de hidrogênio. Dois átomos de oxigênio do íon $\text{X}'\text{CO}_2^-$ estão em diferentes ambientes no campo de força cristalino. O primeiro oxigênio participa da formação de ponte de hidrogênio com a molécula $\text{X}''_2\text{O}$ e também forma uma ligação de coordenação com o íon Li^+ , enquanto o segundo forma duas ligações de coordenação com dois íons Li^+ e não contribui para o sistema de ponte de hidrogênio.

Um dos dois pares isolados de elétrons do átomo de oxigênio, da molécula de água de cristalização, coordena-se ao íon Li^+ como o quarto membro da unidade tetraédrica LiO_4 . O outro par isolado liga-se com o hidrogênio da outra molécula da água vizinha formando o sistema de ponte de hidrogênio, na forma de uma cadeia infinita, ao longo da direção do eixo cristalográfico $\underline{c}$. Um dos dois átomos de hidrogênio da molécula $\text{X}''_2\text{O}$ participa deste sistema de ponte de hidrogênio e sua posição na estrutura cristalina é disordenada [77,79,81,82,83]. O segundo átomo de hidrogênio liga-se com o oxigênio do íon formiato $\text{X}'\text{CO}_2^-$ formando o outro tipo de ligação de hidrogênio que funciona como junção, na direção perpendicular, entre as cadeias infinitas dos tetraedros LiO_4 . Os

sistemas de ponte de hidrogênio na estrutura cristalina são ilustrados na Figura 11.

5.3. Análise dos Modos Vibracionais

O resultado final da análise de grupo de fator para o formiato de lítio monohidratado, $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{X}''_2\text{O}$, é apresentado na Tabela 5.

Todos os modos vibracionais são opticamente ativos na espectroscopia Raman e/ou infravermelho. Entre as noventa e três (93) vibrações normais, trinta e seis (36) modos são devidos às vibrações internas dos sítios $\text{X}'\text{CO}_2^-$ e $\text{X}''_2\text{O}$ e, cinquenta e sete (57) modos são devidos às vibrações externas. Supondo-se que as interações entre os sítios cristalográficos não sejam tão efetivas, ou seja, que os desdobramentos das bandas fundamentais internas devidos ao campo de correlação são relativamente pequenos, as vibrações internas podem ser agrupadas entre seis (6) modos do íon $\text{X}'\text{CO}_2^-$ e três (3) modos da molécula $\text{X}''_2\text{O}$ cujas atribuições são razoavelmente conhecidas. Por outro lado, os efeitos isotópicos do $^6\text{Li}^+ / ^7\text{Li}^+$, $\text{HCO}_2^- / \text{DCO}_2^-$, e $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ são aparentemente muito úteis para identificar as bandas fundamentais originadas dos movimentos rotacionais e translacionais, não acoplados, dos sítios, quando se leva em conta as suas razões isotópicas. Naturalmente, na construção dos três modos acústicos, os

pesos relativos dos sítios $X'\text{CO}_2^-$ e $X''_2\text{O}$ são, sem dúvida, maiores na descrição das coordenadas normais destes modos não ópticos em relação ao do íon Li^+ . Portanto, os modos vibracionais ópticos podem ser descritos, em primeira aproximação, como $T'(\text{Li}^+)$ e $T'(X'\text{CO}_2^-, X''_2\text{O})$.

Os símbolos utilizados para descrição aproximada dos modos vibracionais do cristal de formiato de lítio monohidratado estão relacionados na Tabela 6, juntamente com as razões isotópicas vibracionais esperadas para os movimentos não acoplados.

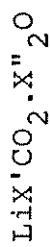
5.4. Resultados e Discussão

5.4.a. Resultados experimentais

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho dos oito compostos sólidos cristalinos, isotopicamente substituídos, de formiato de lítio monohidratado: $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, e $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, foram medidos nas regiões de número de onda compreendidas entre 4000 e 25 cm^{-1} e 4000 e 200 cm^{-1} , respectivamente. Os dados espectrais observados para os compostos $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são listados na Tabela 7, e para os compostos $\text{LiX}'\text{CO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, na Tabela 8. As razões isotópicas $^6\text{Li}^+/^7\text{Li}^+$, $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$, e $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ experimen

Tabela 5

Resultado final da análise de grupo de fator.

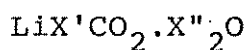


$\text{C}_{2v}^9 \equiv \text{Pnb}2_1$	N	T	T'			R'			n	Atividade
			Li^+	X'CO_2^-	$\text{X''}_2\text{O}$	X'CO_2^-	$\text{X''}_2\text{O}$	X'CO_2^-		
a_1	23	1	3*	3*	3*	3	3	6	3	Raman, I.v.
a_2	24	0	3	3	3	3	3	6	3	Raman
b_1	23	1	3**	3**	3**	3	3	6	3	Raman, I.v.
b_2	23	1	3***	3***	3***	3	3	6	3	Raman, I.v.

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 internos. (*) nestes está incluído um modo acústico. (**) nestes está incluído um modo acústico. (***) nestes está incluído um modo acústico.

Tabela 6

Descrições aproximadas dos movimentos puros de vibração..



Movimento	Representação				Efeito isotópico
	a ₁	a ₂	b ₁	b ₂	
ν (X'C)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,362$
ν_a (CO ₂)	1	1	1	1	
ν_s (CO ₂)	1	1	1	1	
ρ (X'C)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,313$
ω (X'C)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,170$
δ (CO ₂)	1	1	1	1	
ν_a (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,365$
ν_s (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,383$
δ (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,365$
R'_ρ (X'CO ₂ ⁻)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,024$
R'_ω (X'CO ₂ ⁻)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,191$
R'_τ (X'CO ₂ ⁻)	1	1	1	1	$\text{H}'/\text{D}' = 1,000$
R'_ρ (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,390$
R'_ω (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,341$
R'_τ (X'' ₂ O)	1	1	1	1	$\text{H}''/\text{D}'' = 1,414$
$\text{T}'(\text{Li}^+)^*$	3	3	3	3	${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} = 1,080$
$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)^*$	5	3	5	5	$\text{H}'/\text{D}' = 1,011$
$\text{T}'(\text{X}''_2\text{O})^*$		3			$\text{H}''/\text{D}'' = 1,055$

Tabela 6
(continuação)

Movimento	Representação				Efeito isotópico
	a ₁	a ₂	b ₁	b ₂	
T' (X'CO ₂ ⁻ , X'' ₂ O) *	5	6	5	5	$H'H''/D'H'' = 1,008$ $H'D''/D'D'' = 1,008$ $H'H''/H'D'' = 1,016$ $D'H''/D'D'' = 1,016$

v, estiramento da ligação; δ , deformação do ângulo de valência; a, modo assimétrico; s, modo simétrico; R', vibração rotacional; T', vibração translacional; ρ , movimento de "rocking"; ω , movimento de "wagging"; τ , movimento de "twisting".
(*) *vide* texto.

Tabela 7

Dados espectrais observados para o formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

$^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	Raman	I.v.	Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.	
ν_1	3452 mf, ℓ -3460 MF, ℓ		3451 mf, ℓ -3460 MF, ℓ			3450 mf, ℓ -3460 MF, ℓ			3448 mf, ℓ -3460 MF, ℓ		
ν_2	3395 mf, ℓ -3400 MF, ℓ		3394 mf, ℓ -3400 MF, ℓ			3390 mf, ℓ -3400 MF, ℓ			3392 mf, ℓ -3400 MF, ℓ		
ν_3	3114 f, ℓ -3120 MF, ℓ		3115 f, ℓ -3120 MF, ℓ			3109 f, ℓ -3120 MF, ℓ			3111 f, ℓ -3120 MF, ℓ		
ν_4	3003 mf, ℓ -2998 f, om		3005 mf, ℓ -2997 f, om			2295 mf	2294 f		2300 mf	2298 f	
ν_5	2859 MF	2858 m	2860 MF	2858 m		2153 MF	2152 F		2154 MF	2152 F	
ν_6	2751 m	2758 f	2750 m	2758 f		2045 m	2050 f		2045 f	2051 f	
ν_7	2128 mf	2126 mf	2128 mf	2125 mf		1820 mf	1819 mf		1820 mf	1821 mf	
ν_8	1647 mf, ℓ		1648 mf, ℓ			~1635 mf, ℓ			~1635 mf, ℓ		
ν_9	1588 mf	~1610 MF, ℓ	1588 mf	~1610 MF, ℓ		1575 mf	~1600 MF, ℓ		1575 mf	~1600 MF, ℓ	
ν_{10}	1390 F, om	1391 F	1390 F, om	1391 F		1029 F	1030 F		1029 F	1030 F	
ν_{11}	1371 MF	1380 F	1373 MF	1381 F		1341 MF	1349 F		1343 MF	1349 F	

Tabela 7

(continuação)

${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$			${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$			${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$			${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		
Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.
ν_{12}	1069 m			1069 m		913 f		913 f			
ν_{13}		840 f,om		840 f,om			835 f,om		835 f,om		
ν_{14}	793 m	794 F		793 m		788 m		788 m		787 F	
ν_{15}	785 f,om	787 f,om		785 f,om		780 f,om		778 f,om		780 f,om	
ν_{16}		660 F, ℓ		660 F, ℓ			660 F, ℓ		660 F, ℓ		
ν_{17}	-625 mf, ℓ	635 F,om		-625 mf, ℓ		-625 mf, ℓ		-625 mf, ℓ		635 F,om	
ν_{18}		495 F,om		462 F,om			493 F,om			461 F,om	
ν_{19}	-455 mf, ℓ	442 MF, ℓ		-423 mf, ℓ		-453 mf, ℓ		-424 mf, ℓ		420 MF, ℓ	
ν_{20}	275 f, ℓ	274 F		275 f, ℓ		274 f, ℓ		274 f, ℓ		274 F	
ν_{21}	227 F			227 F		213 F		213 F			
ν_{22}	218 f	222 m		218 f		215 f,om		215 f,om		215 m	

Tabela 7.

(continuação)

${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.
ν_{23}	168 MF, λ	168 MF, λ		151 MF, λ		151 MF, λ	
ν_{24}	164 MF, om	164 MF, om		145 MF		145 MF	
ν_{25}	131 F	131 F		131 F		131 F	
ν_{26}	128 f, om	128 f, om		128 f, om		128 f, om	
ν_{27}	113 F	113 F		107 m, om		107 m, om	
ν_{28}	105 F	105 F		104 F		104 F	
ν_{29}	78 F	78 F		76 F		76 F	
ν_{30}	50 m	50 m		49 m		49 m	

MF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca; mf, muito fraca; λ , larga; om, ombro.

Tabela 8

Dados espectrais observados para o formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$).

${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$			${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$			${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$			${}^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$		
Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.	
ν_1	2562 mf, λ -2560 F, λ		2562 mf, λ -2560 F, λ			2560 mf, λ -2560 F, λ			2561 mf, λ -2560 F, λ		
ν_2	2522 mf, λ -2525 F, λ		2521 mf, λ -2525 F, λ			2519 mf, λ -2525 F, λ			2520 mf, λ -2525 F, λ		
ν_3	2330 f, λ -2330 F, λ		2329 f, λ -2330 F, λ			2328 f, λ -2330 F, λ			2329 f, λ -2330 F, λ		
ν_4	2998 mf, λ 2991 f		3000 mf, λ 2990 f			2296 mf	2292 f		2297 mf	2294 f	
ν_5	2859 MF	2858 m	2860 MF	2858 m		2153 MF	2151 F		2154 MF	2152 F	
ν_6	2750 m	2757 f	2750 m	2758 f		2045 m	2048 f		2045 m	2047 f	
ν_7	2128 mf	2125 mf	2128 mf	2126 mf		1820 mf	1820 mf		1820 mf	1821 mf	
ν_8	-1240 F, λ		-1240 F, λ			-1235 F, λ			-1235 F, λ		
ν_9	1588 mf	1587 MF	1588 mf	1588 MF		1575 mf	1578 MF		1575 mf	1578 MF	
ν_{10}	1390 F, om	1391 F	1390 F, om	1393 F		1029 F	1030 F		1029 F	1030 F	
ν_{11}	1371 MF	1378 F	1372 MF	1378 F		1342 MF	1345 F		1343 MF	1347 F	

Tabela 8.

(continuação)

$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$			$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$			$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$			$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$		
Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.		Raman	I.v.	
ν_{12}	1069 m		1069 m			913 f			913 f		
ν_{13}		820 f,om		820 f,om			817 f,om			817 f,om	
ν_{14}	793 m	790 F	793 m	790 F		788 m	786 F		788 m	787 F	
ν_{15}	785 f,om	785 f,om	785 f,om	787 f,om		780 f,om	781 f,om		779 f,om	778 f,om	
ν_{16}		580 F,om		580 F,om			580 F,om			580 F,om	
ν_{17}	~510 mf,ℓ	510 F,om	~500 mf,ℓ	500 F,om		~510 mf,ℓ	509 F,om		~500 mf,ℓ	500 F,om	
ν_{18}		484 MF		460 MF			482 MF			459 MF	
ν_{19}	~430 mf,ℓ	430 MF	~410 mf,ℓ	412 MF		~430 mf,ℓ	429 MF		~410 mf,ℓ	410 MF	
ν_{20}	269 f,ℓ	265 F	269 f,ℓ	267 F		268 f,ℓ	267 F		268 f,ℓ	267 F	
ν_{21}	227 F		227 F			213 F			213 F		
ν_{22}	215 f	216 m	215 f	217 m		212 f,om	212 m		212 f,om	212 m	

Tabela 8

(continuação)

$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$		$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$		$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$		$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.
ν_{23}	168 MF, λ	168 MF, λ		151 MF, λ		151 MF, λ	
ν_{24}	164 MF, om	164 MF, om		145 MF		145 MF	
ν_{25}	129 F	129 F		129 F		129 F	
ν_{26}							
ν_{27}	113 F	113 F		107 m, om		107 m, om	
ν_{28}	103 F	103 F		102 F		102 F	
ν_{29}	78 F	78 F		76 F		76 F	
ν_{30}	50 m	50 m		49 m		49 m	

MF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca; mf, muito fraca; λ , larga; om, ombro.

Tabela 9.

Razões isotópicas ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$ observadas para o formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{x} \cdot {}^7\text{H}_2\text{O}$).

	${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$		${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	
	${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$
ν_1	1,000/1,000 ^S		1,001/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000	$\nu_a (\text{x}'' \text{O})$
ν_2	1,000/1,000		0,999/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000	$\nu_a (\text{x}'' \text{O})$
ν_3	1,000/1,000		0,999/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000	$\nu_s (\text{x}'' \text{O})$
ν_4	0,999/1,000		0,998/0,998		0,999/1,000		1,000/0,999	Combinação*
ν_5	1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000	$\nu (\text{x}' \text{C})$
ν_6	1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/1,000	Combinação*
ν_7	1,000/1,000		1,000/0,999		1,000/1,000		1,000/0,999	Combinação*
ν_8	0,999/1,000		1,000/1,000		/1,000		/1,000	$\delta (\text{x}'' \text{O})$
ν_9	1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/0,999		1,000/1,000	$\nu_a (\text{CO}_2)$
ν_{10}	1,000/1,000		1,000/1,000		1,000/0,999		1,000/1,000	$\nu_p (\text{x}' \text{C})$
ν_{11}	0,999/0,999		0,999/1,000		0,999/1,000		0,999/0,999	$\nu_s (\text{CO}_2)$

Tabela 9

(continuação)

	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{12}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	ω (X'C)
ν_{13}	/1,000	/1,000	/1,000	/1,000	Combinação*
ν_{14}	1,000/1,004	1,000/1,001	1,000/1,000	1,000/0,999	δ (CO_2)
ν_{15}	1,000/1,001	1,003/1,001	1,000/0,997	1,001/1,004	δ (CO_2)
ν_{16}	/1,000	/1,000	/1,000	/1,000	$\text{R}'(\text{X}''\text{O})$
ν_{17}	1,000/1,000	1,000/1,000	1,020/1,020	1,020/1,018	$\text{R}'(\text{X}''\text{O})$
ν_{18}	/1,071	/1,069	/1,052	/1,050	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{19}	1,076/1,052	1,068/1,048	1,049/1,044	1,049/1,046	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{20}	1,000/0,996	1,000/1,000	1,000/0,993	1,000/1,000	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''\text{O})$
ν_{21}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{22}	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/0,995	1,000/1,000	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''\text{O})$

Tabela 9.

(continuação)

	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{23}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{24}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{25}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\text{t}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{26}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\text{t}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{27}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{28}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''\text{O})$
ν_{29}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{30}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$

§ (Raman)/(I.v.). (*) *vide* texto.

Tabela 10

Razões isotópicas $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$ observadas para o formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX}^{\text{'CO}}_2 \cdot \text{X}^{\text{'}}_2\text{O}$).

	$^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	
	$^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	
ν_1	1,001/1,000 ^S	1,001/1,000	1,001/1,000	1,000/1,000	$\nu_a (\text{X}^{\text{'}}_2\text{O})$
ν_2	1,001/1,000	1,001/1,000	1,001/1,000	1,000/1,000	$\nu_a (\text{X}^{\text{'}}_2\text{O})$
ν_3	1,002/1,000	1,001/1,000	1,001/1,000	1,000/1,000	$\nu_s (\text{X}^{\text{'}}_2\text{O})$
ν_4	1,308/1,307	1,307/1,304	1,306/1,305	1,306/1,303	Combinação*
ν_5	1,328/1,328	1,328/1,328	1,328/1,329	1,328/1,328	$\nu (\text{X}^{\text{'}}\text{C})$
ν_6	1,345/1,345	1,345/1,345	1,345/1,346	1,345/1,347	Combinação*
ν_7	1,169/1,169	1,169/1,167	1,169/1,168	1,169/1,167	Combinação*
ν_8	1,007/1,006	1,008/1,006	/1,004	/1,004	$\delta \cdot (\text{X}^{\text{'}}_2\text{O})$
ν_9	1,008/1,006	1,008/1,006	1,008/1,006	1,008/1,006	$\nu_a (\text{CO}_2)$
ν_{10}	1,351/1,350	1,351/1,350	1,351/1,350	1,351/1,352	$\rho (\text{X}^{\text{'}}\text{C})$
ν_{11}	1,022/1,023	1,022/1,024	1,022/1,025	1,022/1,023	$\nu_s (\text{CO}_2)$

Tabela 10

(continuação)

	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{12}	1,171/	1,171/	1,171/	1,171/	ω (X'C)
ν_{13}	/1,006	/1,006	/1,004	/1,004	Combinação*
ν_{14}	1,006/1,008	1,006/1,005	1,006/1,005	1,006/1,004	δ (CO_2)
ν_{15}	1,006/1,008	1,009/1,008	1,006/1,005	1,008/1,012	δ (CO_2)
ν_{16}	/1,000	/1,000	/1,000	/1,000	$\text{R}'(\text{X}''_2\text{O})$
ν_{17}	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/1,002	1,000/1,000	$\text{R}'(\text{X}''_2\text{O})$
ν_{18}	/1,004	/1,002	/1,004	/1,002	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{19}	1,004/1,005	0,998/1,000	1,000/1,002	1,000/1,005	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{20}	1,004/1,000	1,004/1,004	1,004/0,993	1,004/1,000	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$
ν_{21}	1,066/	1,066/	1,066/	1,066/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{22}	1,014/1,033	1,014/1,033	1,014/1,019	1,014/1,024	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$

Tabela 10

(continuação)

	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{23}	1,113/	1,113/	1,113/	1,113/	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{24}	1,131/	1,131/	1,131/	1,131/	$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{25}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\text{T}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{26}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{R}'_{\text{T}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{27}	1,056/	1,056/	1,056/	1,056/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{28}	1,010/	1,010/	1,010/	1,010/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$
ν_{29}	1,026/	1,026/	1,026/	1,026/	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{30}	1,020/	1,020/	1,020/	1,020/	$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$

§ (Raman)/(I.v.). (*) *vide* texto.

Tabela 11

Razões isotópicas $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ observadas para o formiato de lítio monohidratado ($\text{LiX}^{\text{'CO}_2}\cdot\text{X}^{\text{'O}}$).

	$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	
	$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$				
ν_1	1,347/1,352 [§]	1,347/1,352	1,348/1,352	1,346/1,352				$\nu_a(\text{X}^{\text{'O}})$
ν_2	1,346/1,347	1,346/1,347	1,346/1,347	1,346/1,347				$\nu_a(\text{X}^{\text{'O}})$
ν_3	1,336/1,339	1,337/1,339	1,335/1,339	1,336/1,339				$\nu_s(\text{X}^{\text{'O}})$
ν_4	1,002/1,002	1,002/1,002	1,000/1,001	1,001/1,002				Combinação*
ν_5	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/1,000				$\nu(\text{X}^{\text{'C}})$
ν_6	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/1,001	1,000/1,002				Combinação*
ν_7	1,000/1,000	1,000/1,000	1,000/0,999	1,000/1,000				Combinação*
ν_8	/1,298	/1,298	/1,296	/1,296				$\delta(\text{X}^{\text{'O}})$
ν_9	1,000/1,014	1,000/1,014	1,000/1,014	1,000/1,014				$\nu_a(\text{CO}_2)$
ν_{10}	1,000/1,000	1,000/0,999	1,000/1,000	1,000/1,000				$\rho(\text{X}^{\text{'C}})$
ν_{11}	1,000/1,001	1,001/1,002	0,999/1,003	1,000/1,001				$\nu_s(\text{CO}_2)$

Tabela 11

(continuação)

	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	
	${}^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{12}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	ω (X'C)
ν_{13}	/1,024	/1,024	/1,022	/1,022	Combinação*
ν_{14}	1,000/1,005	1,000/1,001	1,000/1,003	1,000/1,000	δ (CO_2)
ν_{15}	1,000/1,003	1,000/0,999	1,000/1,000	0,999/1,003	δ (CO_2)
ν_{16}	/1,138	/1,138	/1,138	/1,138	$\text{R}'(\text{X}''_2\text{O})$
ν_{17}	1,225/1,245	1,250/1,270	1,225/1,248	1,250/1,270	$\text{R}'(\text{X}''_2\text{O})$
ν_{18}	/1,023	/1,004	/1,023	/1,004	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{19}	1,058/1,028	1,032/1,019	1,053/1,026	1,034/1,024	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{20}	1,022/1,034	1,022/1,030	1,022/1,026	1,022/1,026	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$
ν_{21}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{22}	1,014/1,028	1,014/1,023	1,014/1,014	1,014/1,014	$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$

Tabela 11
(continuação)

	$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$		$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	
	$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiDCO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$		
ν_{23}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/		$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{24}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/		$\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{25}	1,016/	1,016/	1,016/	1,016/	1,016/	1,016/		$\text{R}'_{\text{T}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{26}	0,992/	0,992/	0,992/	0,992/	0,992/	0,992/		$\text{R}'_{\text{T}}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{27}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/		$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{28}	1,019/	1,019/	1,019/	1,020/	1,020/	1,020/		$\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$
ν_{29}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/		$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$
ν_{30}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/		$\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$

§ (Raman)/(I.v.). (*) *vide* texto.

talmente obtidas para as bandas correspondentes observadas são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 9, 10, e 11, juntamente com as atribuições vibracionais realizadas nesta tese.

5.4.b. Vibrações internas

De acordo com trabalhos anteriores [73,74,75,76,77, 78], o campo de correlação, que causa os desdobramentos das bandas fundamentais internas, é efetivo para alguns modos internos do formiato de lítio monohidratado, mas não é tão forte a ponto de causar uma complicação na análise vibracional. Por esta razão, as vibrações internas dos sítios X''_2O e $X'CO_2^-$ podem ser tratadas, em primeira aproximação, como vibrações intramoleculares, e em seguida considerando os desdobramentos das bandas fundamentais causados pelo campo de correlação.

As três vibrações intramoleculares da molécula de água são observáveis na região de número de onda acima de 1500 cm^{-1} , mesmo no caso da molécula de cristalização. Além da largura de banda devida à formação de ponte de hidrogênio, podem ser considerados os desdobramentos isotópicos característicos entre as bandas correspondentes dos compostos $^{6,7}\text{LiX}'CO_2.H_2O$ e $^{6,7}\text{LiX}'CO_2.D_2O$. Baseando-se nas distâncias interatômicas O.....O das pontes de hidrogênio, 271,5 e 289,9 pm, as bandas fundamentais de estiramento O-H são esperadas na região de 3200 cm^{-1} [68,69,70]. Os modos fundamentais $\nu_a(H_2O)$ e $\nu_s(H_2O)$ são atribuíveis à banda muito larga

com dois picos em ~ 3450 e $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ e à outra banda larga em $\sim 3120 \text{ cm}^{-1}$. As bandas correspondentes dos compostos deuterados estão situadas em $\sim 2560/\sim 2520$ e $\sim 2330 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A vibração de deformação $\delta(\text{X}''_2\text{O})$ é atribuída à banda intensa no espectro infravermelho em, $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ para ${}^6,{}^7\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ e em $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$, para ${}^6,{}^7\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot\text{D}_2\text{O}$.

Para os modos vibracionais intramoleculares do íon formiato, temos seis vibrações fundamentais, isto é: $\nu(\text{X}'\text{C})$, $\nu_a(\text{CO}_2)$, $\nu_s(\text{CO}_2)$, $\rho(\text{X}'\text{C})$, $\omega(\text{CO}_2)$, e $\delta(\text{CO}_2)$, que são facilmente atribuídas comparando-se com os dados espectrais experimentais de compostos semelhantes [84,85,86,87,88]. Todas as bandas fundamentais internas podem ser esperadas na região de número de onda compreendida entre 1600 e 700 cm^{-1} , com exceção do caso $\nu(\text{X}'\text{C})$ em que são esperadas na região de alto número de onda; de 2870 cm^{-1} para HCO_2^- , e 2150 cm^{-1} para DCO_2^- . Nenhuma banda nesta região mostrou efeitos isotópicos característicos devidos às substituições isotópicas ${}^6\text{Li}^+/\text{}^7\text{Li}^+$ e/ou $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Portanto, as bandas observadas entre 1600 e 700 cm^{-1} podem ser atribuídas somente como fundamentais do íon formiato e/ou bandas de combinação ou harmônicas.

De fato, como é mostrado nas Tabelas 7 e 8, e também nas Tabelas 9, 10, e 11, as bandas observadas atribuídas aos modos internos do íon formiato não são, mais uma vez, significativamente afetadas nas suas posições pelas substituições isotópicas ${}^6\text{Li}^+/\text{}^7\text{Li}^+$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Este fato evidencia que os modos internos do íon formiato não estão efetivamente acoplados com nenhum dos modos internos e externos das moléculas $\text{X}''_2\text{O}$, e com também nenhum dos modos translacionais dos

sítios iônicos Li^+ . Por outro lado, todas as bandas internas do íon formiato mostraram influências pela substituição isotópica $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$.

As quatro bandas restantes ($\nu_4, \nu_6, \nu_7, \nu_{13}$), observadas na região de 1600 a 700 cm^{-1} , podem ser atribuídas às bandas de combinação ou harmônicas. Destas quatro bandas, as três primeiras mostraram uma grande dependência da substituição isotópica $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$, e a última, uma fraca dependência da substituição $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Levando-se em consideração as posições das bandas e suas intensidades relativas, elas podem razoavelmente ser atribuídas como $\nu_4 + \nu_{24}$, $2\nu_{10}$, $2\nu_{12}$, e $\nu_5 + \nu_{30}$, respectivamente.

O efeito do campo de correlação foi observado, de forma evidente, somente nos modos vibracionais $\nu_a(\text{X}''_2\text{O})$ e $\delta(\text{CO}_2)$. Em geral, o alargamento das bandas observadas encobriram todas as estruturas finas esperadas nos espectros Raman e infravermelho, e não foi possível detectá-los em experiência realizada à temperatura ambiente.

5.4.c. Vibrações externas

Como já foi mencionado na seção de vibrações internas, todos os modos fundamentais internos foram atribuídos na região de número de onda situada entre 4000 e 700 cm^{-1} , e naquela região também não foi observada nenhuma banda que pudesse ser atribuída aos modos externos. Portanto, os dados espectrais observados na região abaixo de 700 cm^{-1} podem ser considerados como devidos totalmente aos movimentos

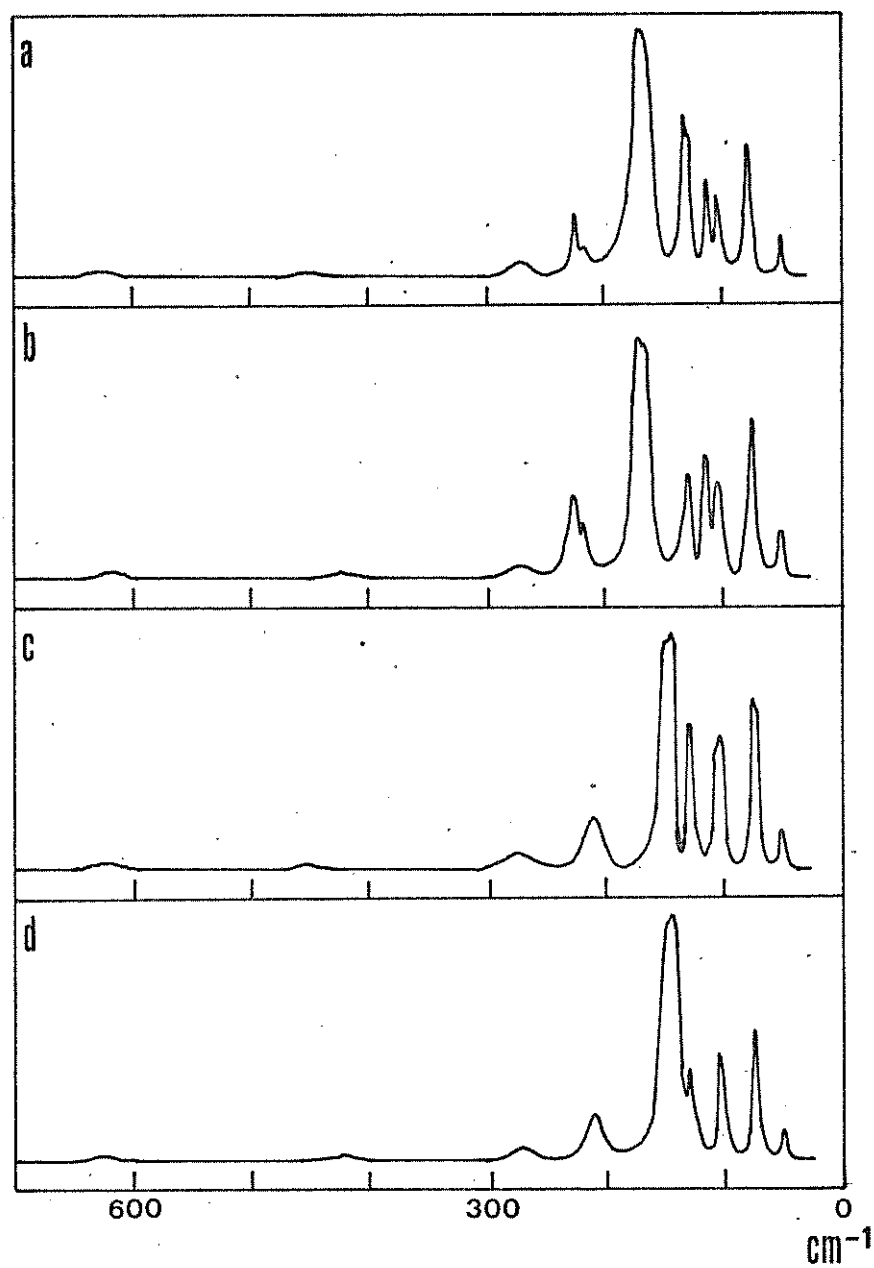


Figura 12

Espectros Raman do formiato de lítio monohidratado.
(700 - 25 cm^{-1})

(a) $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (d) $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

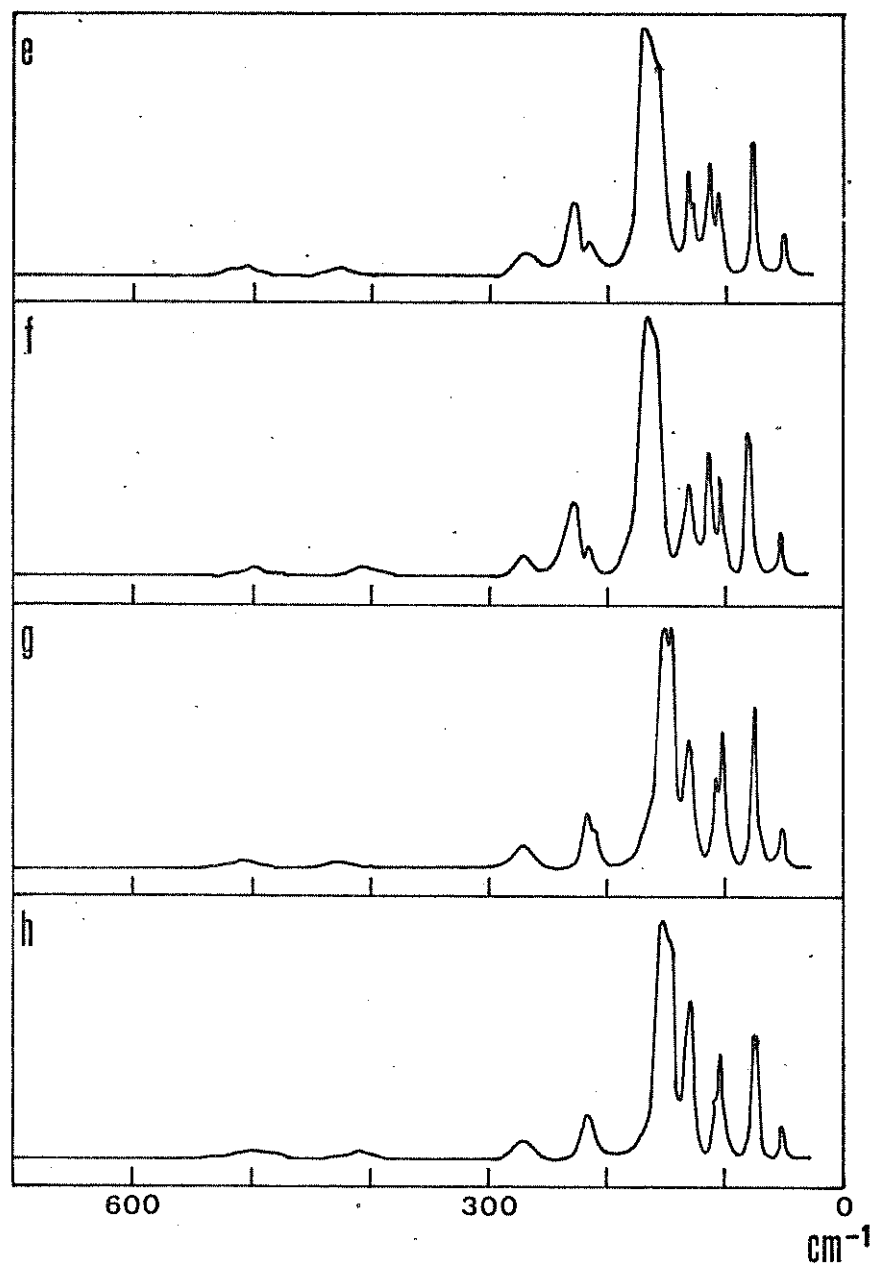


Figura 12

(continuação)

(e) $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (f) $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (g) $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (h) $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$.

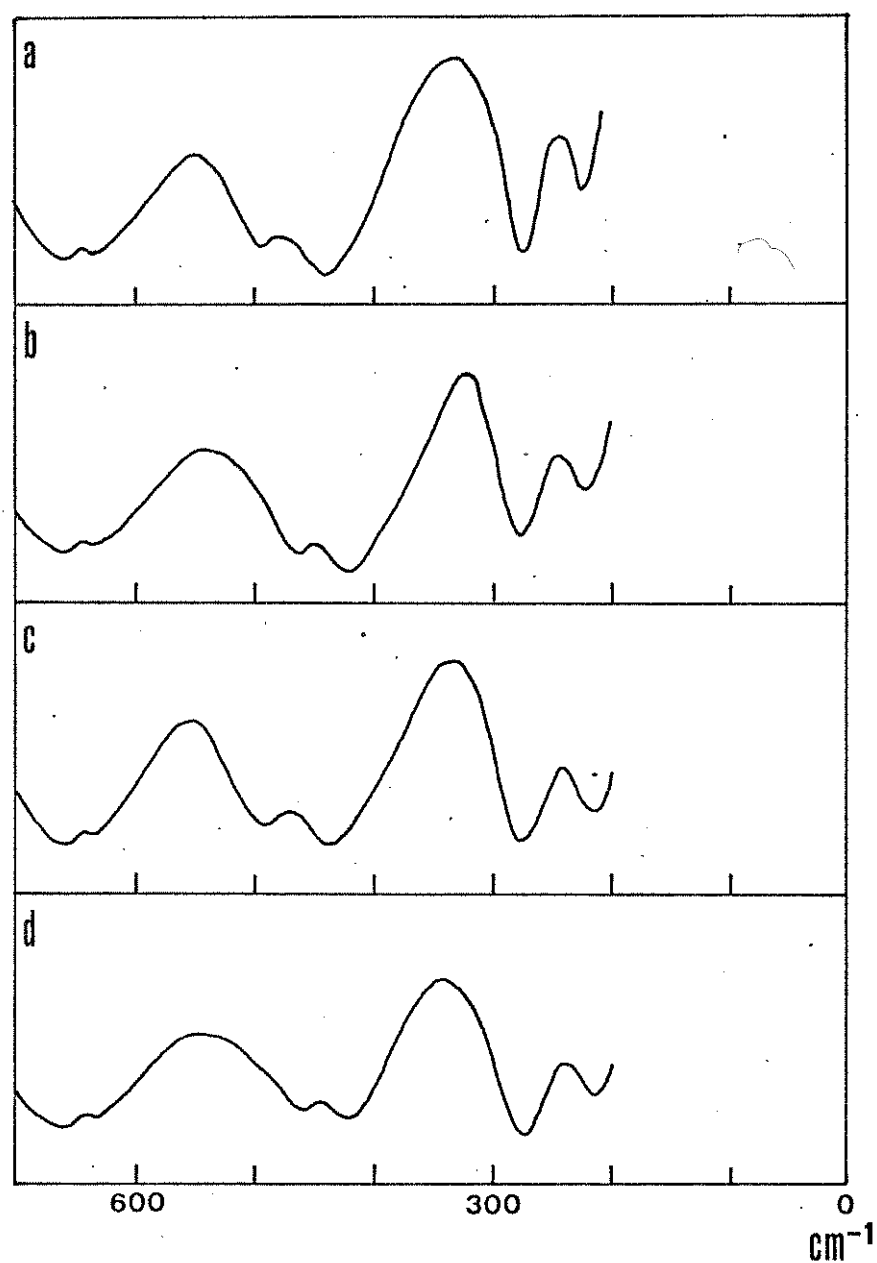


Figura 13

Espectros infravermelho do formiato de lítio monohidratado.
(700 - 200 cm^{-1})

(a) $^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (d) $^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

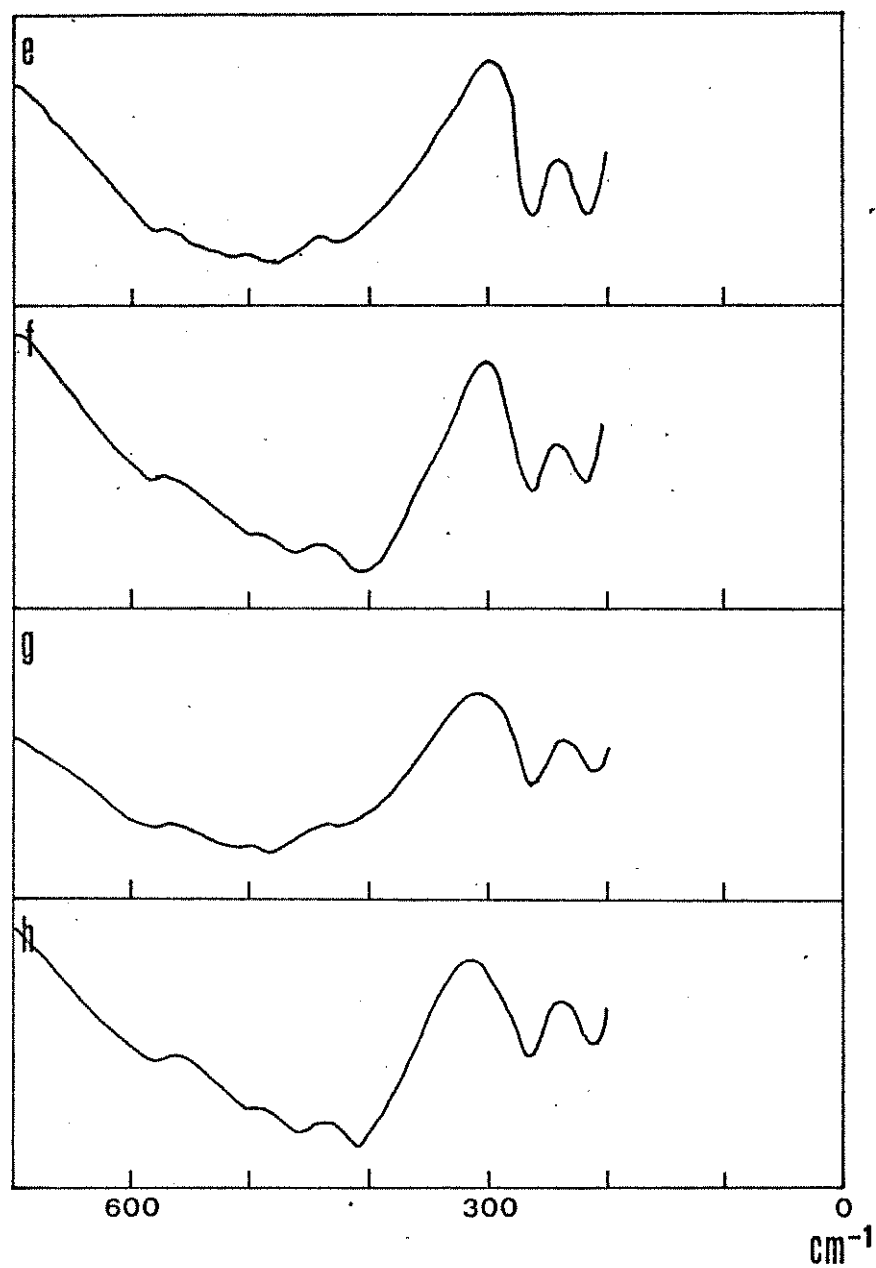


Figura 13
(continuação)

(e) ${}^6\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (f) ${}^7\text{LiHCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (g) ${}^6\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$, (h) ${}^7\text{LiDCO}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$.

translacionais e rotacionais dos sítios cristalográficos.

Os espectros Raman, na região de número de onda compreendida entre 700 e 25 cm^{-1} , são mostrados na Figura 12 e os espectros infravermelho, na região compreendida entre 700 e 200 cm^{-1} , na Figura 13.

Entre as quinze bandas esperadas nesta região dos espectros Raman e/ou infravermelho para cada composto isotópico, as duas em ~ 660 e $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ para $^{6,7}\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ se deslocaram para ~ 580 e $\sim 510\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, pela deuteração das moléculas de água de cristalização. As razões isotópicas $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ de $\sim 1,14 - \sim 1,25$ mostram que estas bandas podem ser atribuídas como vibrações rotacionais das moléculas de água, fortemente acopladas com os outros modos vibracionais externos. Baseando-se nas razões isotópicas $^6\text{Li}^+/^7\text{Li}^+$ e $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$, a banda ν_{16} , está provavelmente acoplada com os movimentos translacionais $T'(X'\text{CO}_2^-)$ e/ou $T'(X''_2\text{O})$, e/ou os rotacionais $R'(X'\text{CO}_2^-)$, ao passo que a banda ν_{17} , com os movimentos translacionais $T'(\text{Li}^+)$.

As duas bandas ν_{18} e ν_{19} se deslocaram de ~ 490 e $\sim 435\text{ cm}^{-1}$, para $^6\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot X''_2\text{O}$, para ~ 460 e $\sim 415\text{ cm}^{-1}$, para $^7\text{LiX}'\text{CO}_2\cdot X''_2\text{O}$, e podem ser consideradas diretamente como associadas aos modos translacionais dos sítios iônicos Li^+ . A última destas bandas, onde a razão isotópica $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, é $\sim 1,04$, pode ser atribuída como a acoplada com $R'(X''_2\text{O})$, provavelmente ν_{17} .

As bandas observadas abaixo de 300 cm^{-1} são atribuíveis à $R'(X'\text{CO}_2^-)$, $T'(X''_2\text{O})$, $T'(X'\text{CO}_2^-)$, e/ou aos seus acoplamentos. Nenhuma destas bandas mostrou dependência da

sua posição devida à substituição isotópica ${}^6\text{Li}^+ / {}^7\text{Li}^+$.

As bandas ν_{20} , ν_{22} , e ν_{28} se deslocaram pela substituição $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, mas as razões isotópicas observadas de ~1,02 são apreciavelmente pequenas comparando-se com as teoricamente calculadas de ~1,05. Portanto, para explicar os dados experimentais, estas bandas observadas devem ser atribuídas às $\text{T}'(\text{X}'\text{CO}_2^-, \text{X}''_2\text{O})$. Na verdade, as bandas ν_{20} , ν_{22} , e ν_{28} também mostraram deslocamentos de banda devidos à substituição isotópica $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$.

Por outro lado, as bandas ν_{21} , ν_{23} , ν_{24} , ν_{27} , ν_{29} , e ν_{30} foram sensíveis somente à substituição $\text{HCO}_2^-/\text{DCO}_2^-$, portanto podem, sem dúvida, ser consideradas como modos externos relacionados com os movimentos translacionais e rotacionais dos sítios iônicos $\text{X}'\text{CO}_2^-$. Baseando-se nas razões isotópicas experimentalmente obtidas e as teoricamente calculadas apresentadas na Tabela 6, as duas bandas ν_{23} e ν_{24} , muito intensas nos espectros Raman, podem ser facilmente atribuídas como $\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$, e as duas bandas ν_{29} e ν_{30} , como $\text{R}'_{\rho}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$. As pequenas diferenças entre os valores teóricos e experimentais para $\text{R}'_{\omega}(\text{X}'\text{CO}_2^-)$ podem ter origem na mistura dos modos vibracionais. Somente a partir das razões isotópicas, é muito difícil atribuir as bandas ν_{21} e ν_{27} . Quando as razões obtidas de 1,066 e 1,056 são, respectivamente, multiplicadas pelas razões obtidas para ν_{23} e ν_{24} , os resultados, 1,186 e 1,194, reproduzem razoavelmente o produto das duas razões esperadas para os movimentos puros de translação do $\text{X}'\text{CO}_2^-$ e de rotação "wagging" do $\text{X}''_2\text{O}$ ($1,204 = 1,011 \times 1,191$). Consequentemente, as bandas ν_{21} e ν_{27} são atribuídas, por tentativa,

aos movimentos $T'(X'CO_2^-)$.

Temos mais duas bandas (ν_{25}, ν_{26}) ainda não atribuídas. Estas bandas sofreram leve dependência da substituição isotópica H_2O/D_2O , e nenhuma da HCO_2^-/DCO_2^- . Além disso, o produto das duas razões isotópicas do H_2O/D_2O , é aproximadamente igual a unidade ($1,008 = 1,016 \times 0,992$). Portanto, estas bandas são consideradas como $R'_t(X'CO_2^-)$ e, provavelmente, estão acopladas entre si para os compostos $^{6,7}LiX'CO_2 \cdot H_2O$, causando um pseudo-efeito isotópico do H_2O/D_2O .

A ordem entre os três tipos de rotação do sítio $X'CO_2^-$ é dada por $R'_\omega > R'_t > R'_\rho$ e coincide com a ordem estudada para os compostos $NaHCO_2$ e $NaDCO_2$ [87,89].

CAPÍTULO VI

OXALATO ÁCIDO DE LÍTIO MONOHIDRATADO ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$)

6.1. Trabalhos Anteriores

Do ponto de vista da espectroscopia vibracional, os sais oxalatos ácidos de metais alcalinos são muito interessantes, pela presença de pontes de hidrogênio excepcionalmente fortes. Entretanto, para o caso do oxalato ácido de lítio monohidratado, somente um único trabalho foi publicado na literatura.

Em 1976, Villepin e Novak [29] apresentaram os espectros Raman e infravermelho do oxalato ácido de lítio monohidratado policristalino, na região de número de onda compreendida entre 4000 e 50 cm^{-1} , sendo que os dados espectrais observados foram discutidos levando-se em consideração os efeitos isotópicos vibracionais nas bandas fundamentais entre $^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e $^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Por outro lado, os dados espectrais Raman e infravermelho medidos, na mesma época daquela publicação, em nosso laboratório [90] foram um tanto diferentes dos Villepin e Novak, tanto nas posições das bandas, como também nas intensidades relativas. Estas diferenças ocorreram particularmente na região de

vibrações externas compreendida abaixo de 550 cm^{-1} . Estas pequenas diferenças podem provocar, às vezes, alterações significativas nas atribuições e discussões das vibrações fundamentais externas. Portanto, pretendemos reexaminar os dados espectrais Raman e infravermelho do oxalato ácido de lítio monohidratado, especialmente na região de baixos números de onda.

6.2. Estrutura Cristalina

Em 1970, Follner [91] apresentou o primeiro estudo estrutural cristalográfico do oxalato ácido de lítio monohidratado, através da difração de Raios-X, e mostrou que este composto monohidratado cristaliza-se, em solução aquosa, no sistema triclinico de grupo espacial $N^\circ 01$ ($C_1^1 \equiv P1$) contendo somente uma unidade fórmula de ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por cela unitária cristalográfica, neste caso, a própria cela de Bravais.

Posteriormente, em 1972, Thomas [92] considerou que o trabalho de Follner, apesar de correto, mostrava uma baixa precisão, principalmente nos parâmetros das posições atômicas. Desta maneira apresentou seus dados cristalográficos tomados por difração de Raios-X para os cristais de ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$. De acordo com o estudo de Thomas, os parâmetros cristalográficos do retículo espacial

são: $a = 0,5056$, $b = 0,6140$, $c = 0,3411$ nm, $\alpha = 95,06$, $\beta = 98,93$, $\gamma = 78,57^\circ$ para $^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e $a = 0,5055$, $b = 0,6138$, $c = 0,3410$ nm, $\alpha = 95,05$, $\beta = 98,62$, $\gamma = 78,57^\circ$ para $^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$. Os resultados indicaram claramente que o efeito isotópico é consideravelmente pequeno em parâmetros estruturais geométricos. Portanto, como sempre ocorre, as estruturas cristalinas podem ser razoavelmente tratadas no estudo espectroscópico vibracional como as mesmas para os compostos isotopicamente substituídos do oxalato ácido de lítio monohidratado.

A Figura 14 apresenta a estrutura cristalina do $\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$. Como o retículo espacial cristalográfico deste composto não possui nenhum elemento de simetria na sua estrutura, com exceção da identidade, os três sítios cristalográficos, isto é: o cátion lítio (Li^+), o ânion oxalato ácido (XC_2O_4^-) e a molécula de água de cristalização (X_2O), estão localizados em posições gerais de simetria de sítio C_1 , de notação de Wyckoff "a" [67].

A Figura 15 mostra a estrutura local do íon XC_2O_4^- juntamente com os parâmetros geométricos do $^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Os átomos constituintes do íon oxalato ácido estão situados, aproximadamente, num único plano. A soma dos três ângulos de valência em torno do átomo de carbono é exatamente igual a 360° para cada átomo, e o ângulo diédrico entre estes dois planos é $2,1^\circ$.

Os ânions XC_2O_4^- estão fortemente ligados entre si através de um sistema de pontes de hidrogênio assimétricas formando uma estrutura de cadeia laminar e infinita, orien

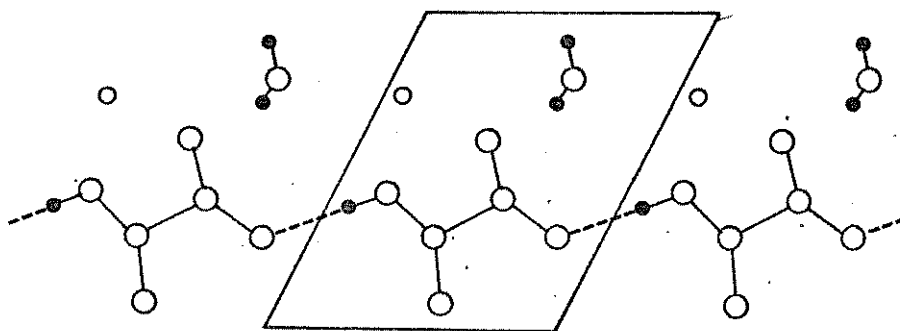


Figura 14

Estrutura cristalina do oxalato ácido de lítio monohidratado, $\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$, através do método de difração de Raios-X [92].

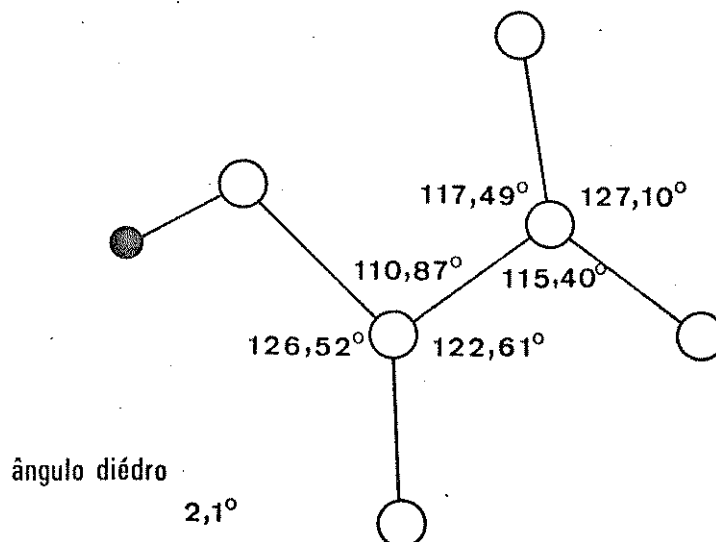


Figura 15

Ângulos de valência do ânion oxalato ácido na estrutura cristalina do ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

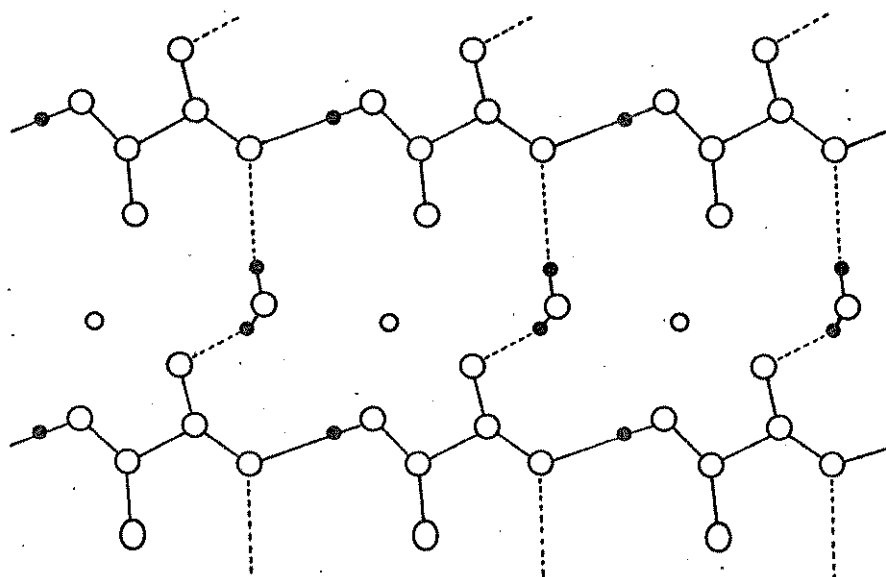


Figura 16

Aspecto das ligações de hidrogênio entre as cadeias infinitas na estrutura cristalina de $\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$.

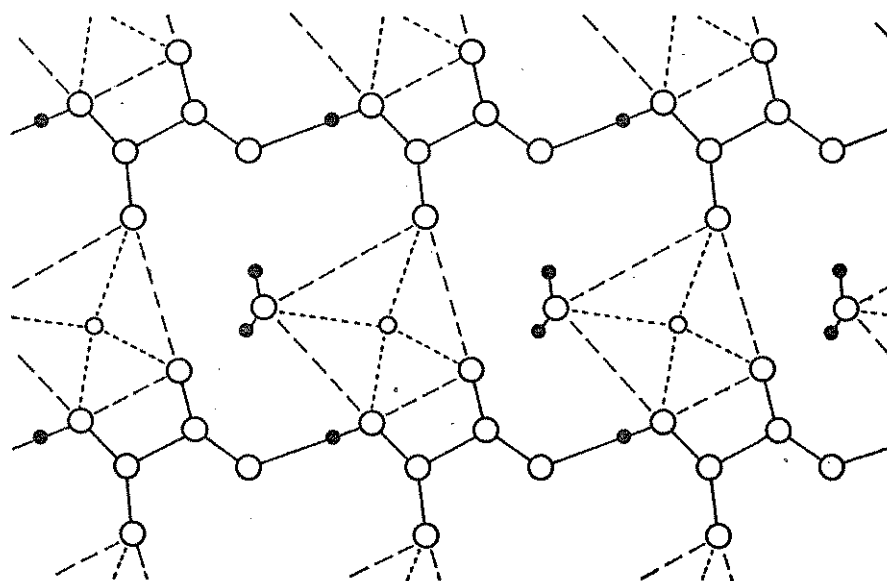


Figura 17

Aspecto das unidades tetragonais entre as cadeias infinitas na estrutura cristalina do $\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$.

tada na direção [101]. Estas cadeias infinitas, por sua vez, estão ligadas entre si transversalmente, através de um segundo sistema de pontes de hidrogênio, pela participação da molécula de água de cristalização e também através da força eletrostática com os cátions lítio. Os sistemas de pontes de hidrogênio longitudinal e transversal são, respectivamente, mostrados nas Figuras 14 e 16.

O íon Li^+ , que funciona como ponte da interação eletrostática, está coordenado na forma de uma pirâmide tetragonal pelos cinco átomos de oxigênio como seus primeiros vizinhos. Destes cinco átomos, três situados no plano básico pertencem aos ânions XC_2O_4^- , um à molécula de água, e o quinto, no pico da pirâmide, à outra molécula de água da outra cela unitária. A Figura 17 mostra as interações eletrostáticas através dos planos tetragonais das pirâmides.

A molécula de água de cristalização, que funciona como ponte no sistema de ponte de hidrogênio entre cadeias infinitas, está coordenada, através dos dois pares isolados de elétrons, aos íons Li^+ . A primeira coordenação é aquela da parte do plano básico da estrutura local piramidal tetragonal, e a segunda é a quinta interação $\text{Li}^+ \dots \text{O}$, no pico da pirâmide da outra unidade piramidal tetragonal.

6.3. Análise dos Modos Vibracionais

O resultado final da análise de grupo de fator do oxalato ácido de lítio monohidratado, $\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$, é listado na Tabela 12.

Como o retículo espacial pertence ao grupo de fator $C_1^1 \equiv P1$, todos os modos vibracionais são opticamente ativos, tanto na espectroscopia Raman como na infravermelho. Entre trinta (30) vibrações normais, três (3) são vibrações internas da molécula X_2O , quinze (15) vibrações internas do ânion XC_2O_4^- , e doze (12) vibrações externas translacionais e rotacionais. Os efeitos isotópicos para todos os movimentos vibracionais puros, ou seja, não acoplados, estão listados na Tabela 13, juntamente com os símbolos utilizados.

Na definição dos modos normais acústicos, os modos translacionais $T'(\text{Li}^+)$, $T'(\text{XC}_2\text{O}_4^-)$, e $T'(\text{X}_2\text{O})$ se misturam intrinsecamente. Portanto, levando-se em consideração os pesos dos três tipos de sítios, em primeira aproximação, os seis modos vibracionais translacionais ópticos podem ser descritos como três $T'(\text{Li}^+)$ e três $T'(\text{XC}_2\text{O}_4^-, \text{X}_2\text{O})$.

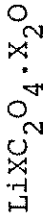
6.4. Resultados e Discussão

6.4.a. Resultados experimentais

Os espectros vibracionais Raman e infravermelho dos quatro compostos cristalinos isotopicamente substituídos

Tabela 12

Resultado final da análise de grupo de fator.

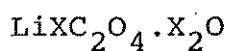


$C_1^1 \equiv P1$	N	T	T'		R'		n	Atividade
			Li^+	XC_2O_4^-	X_2O	XC_2O_4^-	X_2O	
a	30	3	3*	3*	3*	3	3	15
								3
								Raman, I.V.

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 internos. (*) nestes estão incluídos três modos acústicos.

Tabela 13

Descrições aproximadas dos movimentos puros de vibração..



Movimento	Representação	Efeito isotópico
	a	
ν (OX)	1	H/D = 1,37
δ (OX)	1	H/D = 1,32
γ (OX)	1	H/D = 1,30
ν (C=O)	1	
ν_a (CO ₂)	1	
ν_s (CO ₂)	1	
ν (C-O)	1	
ν (C-C)	1	
δ (COOX)	1	
δ (COO ⁻)	1	
ρ (COOX)	1	
ρ (COO ⁻)	1	
ω (COOX)	1	
ω (COO ⁻)	1	
τ (C-C)	1	
ν_a (X ₂ O)	1	H/D = 1,365
ν_s (X ₂ O)	1	H/D = 1,383
δ (X ₂ O)	1	H/D = 1,365

Tabela 13
(continuação)

Movimento	Representação	Efeito isotópico
	a	
$R' (XC_2O_4^-) \perp$	2	H/D = 1,006
$R' (XC_2O_4^-) \parallel$	1	H/D = 1,000
$R'_\rho (X_2O)$	1	H/D = 1,390
$R'_\omega (X_2O)$	1	H/D = 1,341
$R'_\tau (X_2O)$	1	H/D = 1,414
$T' (Li^+)^*$	3	${}^6Li/{}^7Li = 1,080$
$T' (XC_2O_4^-)^*$	3	H/D = 1,006
$T' (X_2O)^*$		H/D = 1,055
$T' (XC_2O_4^-, X_2O)$	3	H/D = 1,014

ν , estiramento da ligação; δ , deformação do ângulo de valência; a, modo assimétrico; s, modo simétrico; R', vibração rotacional; T', vibração translacional; ρ , movimento de "rocking"; ω , movimento de "wagging"; τ , movimento de "twisting"; γ , movimento fora do plano; $\perp$, movimento perpendicular; $\parallel$, movimento paralelo. (*) *vide* texto.

Tabela 14

Dados espectrais observados para o oxalato ácido de lítio monohidratado ($\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$).

	$6 \text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$7 \text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$6 \text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$		$7 \text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	
	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.	Raman	I.v.
ν_1	3308 F, λ	3310 MF, λ	3308 F, λ	3310 MF, λ	2449 F, λ	2450 MF, λ	2450 F, λ	2450 MF, λ
ν_2	1724 m, λ	~1724 m, λ	1725 m, λ	~1724 m, λ	1750 m, λ	~1748 m, λ	1751 m, λ	~1749 m, λ
ν_3		~1665 m, λ		~1665 m, λ		~1665 m, λ		~1665 m, λ
ν_4	1487 mf	~1480 f, om	1485 mf	~1480 f, om	1080 f	1071 f, om	1083 f	1070 f, om
ν_5	1435 F	1434 f, om	1436 F	1434 f, om	1449 F	1450 f, om	1441 F	1451 f, om
ν_6		~1245 F, λ		~1245 F, λ		~1265 F, λ		~1267 F, λ
ν_7		~1090 F, λ		~1088 F, λ		783 F		784 F
ν_8	900 F		901 F		894 F		894 F	
ν_9	850 m		850 m		850 m		850 m	
ν_{10}		784 F		784 F		590 F, λ		590 F, λ
ν_{11}	723 f	721 F	722 f	721 F	685 f	685 F	686 f	684 F

Tabela 14

(continuação)

${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$				${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$			
	Raman	I.v.		Raman	I.v.			Raman	I.v.			Raman	I.v.		
ν_{12}	591 m	606 F, λ		591 m	608 F, λ			574 m	590 F, λ			574 m	590 F, λ		
ν_{13}									476 m				474 m		
ν_{14}	513 f, om			514 f, om				513 f, om				513 f, om			
ν_{15}	508 F	509 F, λ		509 F	509 F, λ			502 F	505 F, λ			503 F	504 F, λ		
ν_{16}	445 mf	444 m		423 mf	420 m			443 mf	440 m, om			418 mf	416 m		
ν_{17}	362 mf	357 F		357 mf	355 F			360 mf	358 F			357 mf	354 F		
ν_{18}		293 F			283 F				292 F				284 F		
ν_{19}	275 mf			273 mf				261 mf				259 mf			
ν_{20}		272 F			273 F				273 F				274 F		
ν_{21}	216 f			213 f				213 f				210 f			
ν_{22}	174 f			172 f				170 f				168 f			

Tabela 14

(continuação)

$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				$^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$				$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$				$^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$			
	Raman	I.v.		Raman	I.v.			Raman	I.v.			Raman	I.v.		
ν_{23}	154 F			154 F				153 F				153 F			
ν_{24}	130 m			130 m				129 m				129 m			
ν_{25}	115 MF			115 MF				115 MF				115 MF			

MF, muito forte; F, forte; m, média; f, fraca; mf, muito fraca; l, larga; om, ombro.

Tabela 15

Razões isotópicas observadas para o oxalato ácido de lítio monohidratado ($\text{LiXC}_2\text{O}_4 \cdot \text{X}_2\text{O}$).

	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	
ν_1	1,000/1,000 ^S	1,000/1,000	1,351/1,351	1,350/1,351	$\nu_a(\text{X}_2\text{O}), \nu_s(\text{X}_2\text{O})$
ν_2	0,999/1,000	0,999/0,999	0,985/0,986	0,985/0,986	$\nu(\text{C=O})$
ν_3	/1,000	/1,000	/1,000	/1,000	$\nu_a(\text{CO}_2)$
ν_4	1,001/1,000	0,997/1,001	1,377/1,382	1,371/1,383	$\delta(\text{OX})$
ν_5	0,999/1,000	1,006/0,999	0,990/0,989	0,997/0,988	$\nu_s(\text{CO}_2)$
ν_6	/1,000	/0,998	/0,984	/0,983	$\nu(\text{C-O})$
ν_7	/1,002	/0,999	/1,392	/1,388	$\gamma(\text{OX})$
ν_8	0,999/	1,000/	1,007/	1,008/	$\nu(\text{CC})$
ν_9	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	Combinação*
ν_{10}	/1,000	/1,000	/1,329	/1,329	$\text{R}'(\text{X}_2\text{O})$
ν_{11}	1,001/1,000	0,999/1,001	1,055/1,053	1,052/1,054	$\delta(\text{COOX})$

Tabela 15

(continuação)

	${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	
	${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	
ν_{12}	1,000/0,997	1,000/1,000	1,030/1,027	1,030/1,031	ρ (COOX)
ν_{13}	/0,997	/1,004	/1,273	/1,283	$\text{R}'(\text{X}_2\text{O})$
ν_{14}	0,998/	1,000/	1,000/	1,002/	ρ (COO ⁻)
ν_{15}	0,998/1,000	0,998/1,002	1,012/1,008	1,012/1,010	δ (COO ⁻)
ν_{16}	1,052/1,057	1,060/1,058	1,005/1,009	1,012/1,010	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{17}	1,014/1,006	1,008/1,011	1,006/0,997	1,000/1,003	ω (COOX)
ν_{18}	/1,035	/1,028	/1,003	/0,996	$\text{T}'(\text{Li}^+)$
ν_{19}	1,007/	1,008/	1,054/	1,054/	$\text{T}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-, \text{X}_2\text{O})$
ν_{20}	/0,996	/0,996	/0,996	/0,996	ω (COO ⁻)
ν_{21}	1,014/	1,014/	1,014/	1,014/	$\text{T}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-, \text{X}_2\text{O})$
ν_{22}	1,012/	1,012/	1,024/	1,024/	$\text{T}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-, \text{X}_2\text{O})$

Tabela 15
(continuação)

	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$			$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$			$^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$		
	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$	$^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
ν_{23}	1,000/	1,000/	1,007/	1,007/	1,007/	1,007/			$\text{R}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-)\perp$
ν_{24}	1,000/	1,000/	1,008/	1,008/	1,008/	1,008/			$\text{R}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-)\perp$
ν_{25}	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/	1,000/			$\text{R}'(\text{XC}_2\text{O}_4^-) $

§ (Raman)/(I.v.). (*) *vide* texto.

de oxalato ácido de lítio monohidratado, ${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, ${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$, e ${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$, foram observados nas regiões de número de onda situadas entre 4000 e 25 cm^{-1} e 4000 e 200 cm^{-1} , respectivamente. Os dados espectrais, números de onda e intensidades relativas, estão listados na Tabela 14, e as razões isotópicas experimentalmente obtidas na Tabela 15, juntamente com as respectivas atribuições.

6.4.b. Vibrações internas

Na região de número de onda acima de 1500 cm^{-1} , somente uma banda, intensa e larga nos espectros Raman e infravermelho, foi observada em $\sim 3310\text{ cm}^{-1}$ para ${}^6,{}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Esta banda mostrou um deslocamento característico pela deuteração. A banda correspondente para ${}^6,{}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$ foi obsercada em $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$. Baseando-se numa relação empírica entre os números de onda de estiramento O-H e as suas distâncias interatômicas O.....O, nos sistemas de pontes de hidrogênio O-H...O [68,69,70], esta banda é atribuída como uma superposição entre ${}_a(\text{X}_2\text{O})$ e ${}_s(\text{X}_2\text{O})$, e dificilmente pode ser relacionada com (OX) do íon oxalato ácido. As distâncias O-H...O, determinadas através da técnica cristalográfica de difração de Raios-X [92], são 277,7 e 270,2 pm para o sítio molecular de água de cristalização, e 249,0 pm para o sítio aniônico oxalato ácido. A banda de deformação (X_2O) não foi identificada por causa da sua baixa intensidade no espectro Raman e da complicação da região onde é esperada no espectro infravermelho.

As vibrações fundamentais internas do sítio XC_2O_4^- foram analisadas através da comparação dos dados espectrais experimentais dos compostos relacionados, tais como, NaHC_2O_4 , $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaDC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$, KHC_2O_4 , KDC_2O_4 , entre outros, anteriormente estudados por Villepin e Novak [93,94]. Entre as quinze vibrações fundamentais existentes, apresentadas na Tabela 13, as três vibrações relacionadas com o grupo O-X podem mostrar consideráveis deslocamentos isotópicos nas posições das bandas, pela substituição isotópica H/D. As bandas ν_4 e ν_7 , portanto, são atribuíveis a $\delta(\text{OX})$ e $\gamma(\text{OX})$, respectivamente. A banda que pode ser considerada como $\nu(\text{OX})$ não foi observada em nossos espectros, e este fato é normal para sistemas de pontes de hidrogênio notavelmente fortes [93,94].

Os cinco modos fundamentais de estiramento do íon oxalato ácido foram atribuídos às bandas observadas em ~ 1740 (ν_2), ~ 1665 (ν_3), ~ 1440 (ν_5), ~ 1250 (ν_6), e ~ 900 (ν_8) cm^{-1} . As bandas ν_2 , ν_5 , e ν_6 mostraram uma dependência parcial da substituição isotópica H/D. Os seis modos fundamentais de deformação foram observados em ~ 700 (ν_{11}), ~ 580 (ν_{12}), ~ 513 (ν_{14}), ~ 505 (ν_{15}), ~ 360 (ν_{17}), e ~ 275 (ν_{20}) cm^{-1} . Entre estes, as bandas ν_{11} e ν_{12} foram significativamente afetadas pela deuteração, portanto estão relacionadas com o grupo COOX , enquanto que ν_{14} e ν_{15} foram menos afetadas, podendo ser relacionadas com o grupo COO^- . Para os modos "wagging" as vibrações dos dois grupos estão provavelmente acopladas. A banda atribuível para $\tau(\text{C-C})$ não foi identificada, provavelmente, devido à sua quase-inatividade nos espectros Raman

e infravermelho, embora a parte oxalato da cadeia infinita possua uma pseudo-estrutura centro-simétrica.

6.4.c. Vibrações externas

Como vibrações fundamentais externas do cristal de oxalato ácido de lítio monohidratado, podemos esperar, de acordo com resultados da análise de grupo de fator, três $R'(X_2O)$, três $T'(Li^+)$, três $R'(XC_2O_4^-)$, e três $T'(XC_2O_4^-, X_2O)$.

Entre estes modos vibracionais, podemos esperar $R'(X_2O)$ e $T'(Li^+)$ na região de número de onda relativamente alto com seus característicos efeitos isotópicos. Portanto, as bandas ν_{10} e ν_{13} , que são fortemente afetadas pela deuteração, podem ser consideradas como $R'(X_2O)$, e as bandas ν_{16} e ν_{18} que se deslocaram pela substituição isotópica, $^6Li^+/^7Li^+$ como $T'(Li^+)$. As terceiras bandas, tanto para $R'(X_2O)$ como $T'(Li^+)$, poderiam estar encobertas pelas bandas fortes e/ou largas, observadas nesta região dos espectros.

Temos, ainda, seis bandas Raman não atribuídas na região abaixo de 300 cm^{-1} . Estas bandas foram observadas em ~ 260 (ν_{19}), ~ 210 (ν_{21}), ~ 170 (ν_{22}), ~ 150 (ν_{23}), ~ 130 (ν_{24}), e 115 (ν_{25}) cm^{-1} . As bandas de número de onda mais alto e menores intensidades relativas, mostraram dupla dependência das substituições isotópicas, $^6Li/^7Li$ e H/D. Levando-se em consideração as misturas intrínsecas de $T'(Li^+)$, $T'(X_2O)$, e $T'(XC_2O_4^-)$ na formação dos modos normais acústicos, estas três bandas podem ser atribuídas como $T'(XC_2O_4^-, X_2O)$.

Por outro lado, as bandas restantes, que são rela

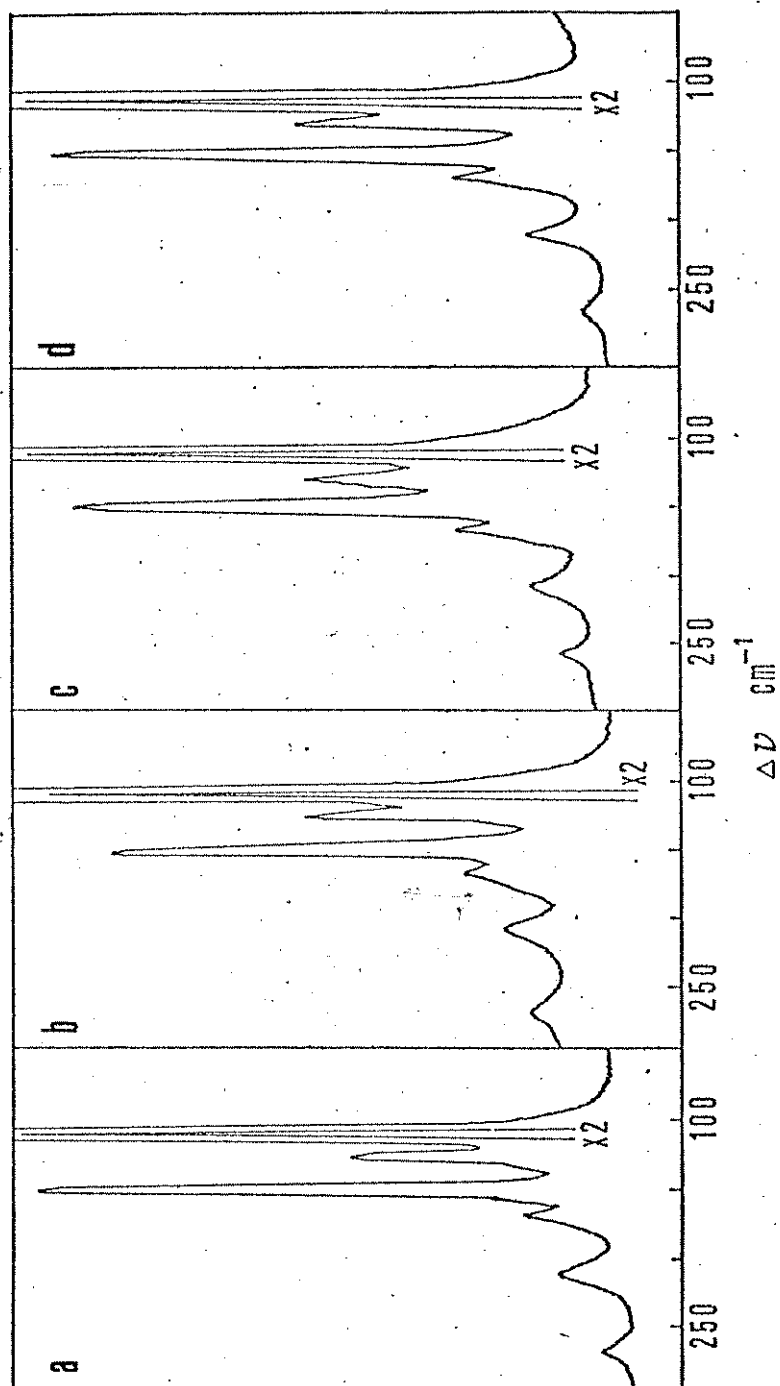


Figura 18

Espectros Raman do oxalato ácido de lítio monohidratado.

(300 - 50 cm^{-1})

(a) ${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) ${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$, (d) ${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$.

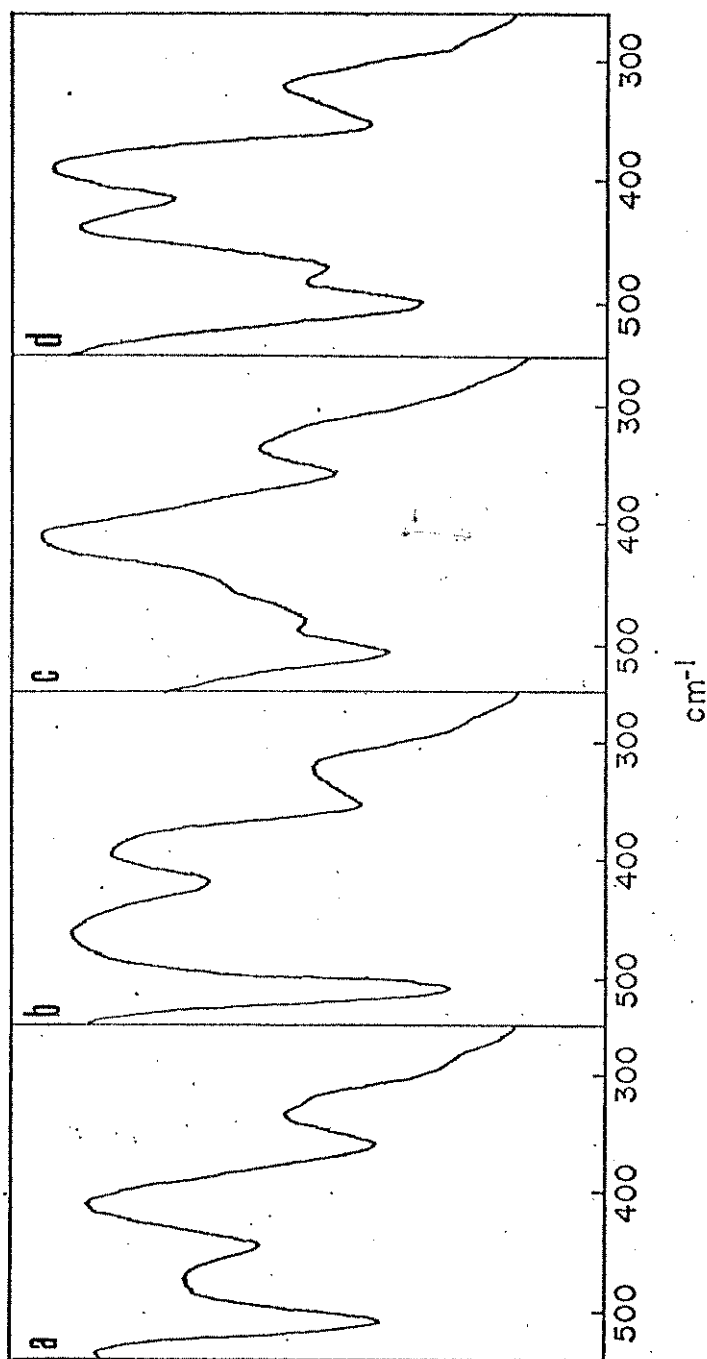


Figura 19

Espectros infravermelho do oxalato ácido de lítio monohidratado.

(a) ${}^6\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) ${}^7\text{LiHC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) ${}^6\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$, (d) ${}^7\text{LiDC}_2\text{O}_4\cdot\text{D}_2\text{O}$.
(530 - 270 cm^{-1})

tivamente intensas no espectro Raman, podem ser relacionadas com os modos rotacionais $R'(XC_2O_4^-)$. Baseando-se na estrutura cristalina mostrada na Figura 14, a substituição isotópica H/D dos átomos na cadeia infinita laminar, não vai influenciar a posição da banda quando o movimento rotacional é feito sobre o eixo da cadeia infinita. Contrariamente, para movimentos ao redor de outros eixos, isto é, movimentos feitos no sentido de "quebrar" a cadeia planar, o efeito isotópico do H/D é esperado com a razão de $\sim 1,006$. Aqui, podemos atribuir, sem dúvida, as bandas ν_{24} e ν_{25} às rotações ao redor dos eixos perpendiculares à direção da cadeia, e a banda extremamente forte no espectro Raman ν_{26} , à rotação da cadeia infinita com manutenção da estrutura.

A banda observada para cada composto, em 850 cm^{-1} , foi considerada como uma banda de combinação e atribuída, por tentativa, à $\nu_{11} + \nu_{24}$.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Nesta tese foi mostrado, mais uma vez, que a aplicação da técnica de substituição isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ é realmente uma arma muito poderosa nos estudos de análise vibracional dos compostos de lítio no estado sólido. Mostrou-se também toda a sua potencialidade, quando a técnica de substituição isotópica H/D é adequadamente combinada com a substituição $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, tanto para vibrações externas como internas.

Embora a preparação dos compostos de lítio hidratado não apresente nenhuma dificuldade do ponto de vista da manipulação no laboratório químico, o controle do número de moléculas de água de cristalização é geralmente um trabalho muito delicado e cansativo. Este aspecto é particularmente importante na investigação de propriedades físicas e químicas de sistemas cristalinos. A melhoria da qualidade dos espectros Raman e infravermelho destes compostos é notavelmente sensível à pequena variação na quantidade de água. Por esta razão, nas secagens dos cristais estudados, a utilização da vidraria Schlenk, acoplada com sistema de linha de vácuo, não foi possível de ser evitada para controlar o grau de hidratação. O controle prático foi feito através do

método espectroscópico Raman, pela observação dos espectros para cada etapa de secagem até o ponto de estabilização destes espectros.

O mesmo problema deve ser sempre levado em consideração nas medidas dos espectros Raman e infravermelho, como também na armazenagem temporária dos compostos, tentando-se evitar o máximo possível: aquecimento, resfriamento ou qualquer outra condição que possa provocar qualquer mudança nas condições das amostras.

Como já foi mencionado fortemente nos estudos anteriores dos compostos de lítio anidros, o efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ na análise vibracional não é somente importante para atribuir as bandas observadas relacionadas aos movimentos dos íons Li^+ , mas também para eliminar estas bandas das discussões das vibrações fundamentais externas, translacionais e rotacionais, dos outros sítios cristalográficos, neste caso, de compostos monohidratados, sítios aniônicos e moléculas de água de cristalização. Além disso, nesta tese, o efeito isotópico do $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ foi efetivamente aproveitado, de maneira fortemente combinada com o efeito isotópico do H/D, para descobrir as bandas fundamentais mecanicamente acopladas. Desta maneira, foram discutidos os modos vibracionais acoplados, em relação com as estruturas locais nos campos de força cristalinos, baseando-se nas razões isotópicas numericamente obtidas.

As razões isotópicas vibracionais, experimentalmente obtidas para as bandas fundamentais correspondentes dos

compostos isotopicamente substituídos, foram plenamente comparáveis com as razões isotópicas teoricamente calculadas considerando-se o modelo do oscilador harmônico. Este fato reforça a idéia anteriormente por nós sugerida no tratamento de coordenadas normais para o sistema hidróxido de lítio anidro, isto é: "os dados espectrais vibracionais dos compostos sólidos de lítio, podem ser analisados aplicando-se os conceitos e técnicas desenvolvidos para os sistemas moleculares com a aproximação do oscilador harmônico, apesar dos termos anarmônicos serem importantes e dominantes para as vibrações externas, translacionais e rotacionais, nos campos de força cristalinos".

Neste sentido, a utilização das regras isotópicas vibracionais do produto e da soma do Nível 3, é interessante não somente para analisar os espectros e examinar as atribuições, mas também para entender o limite da idéia colocada acima. Na prática, isso foi impossível para os compostos investigados nesta tese devido à falta de dados experimentais fundamentais: principalmente aqueles relacionados com os números de onda abaixo de 200 cm^{-1} , das translações vibracionais dos sítios poliatômicos ativos nos espectros infravermelho. O tratamento da regra do produto do Nível 1 e Nível 2 foi testado de maneira satisfatória e confirmado.

Analisando os resultados discutidos nos Capítulos IV, V, e VI, e também as conclusões feitas neste Capítulo, consideramos muito importante a continuação desta linha de pesquisa dirigindo-a, principalmente, em duas direções. A

primeira é em relação ao interesse do ponto de vista da natureza das ligações químicas, ou seja, investigar numericamente as interações dos íons Li^+ com seu ambiente químico, discutindo os dados espectrais vibracionais em termos de campo de força ou função potencial das interações. Neste caso, além da análise de coordenadas normais, as técnicas teóricas do método de campo de força e do método de orbitais moleculares devem ser sempre utilizadas. Na parte experimental, precisamos obter os dados espectrais do modo mais completo possível, inclusive as bandas fundamentais de números de onda baixos, como também colecionar bandas de combinação e harmônicas que possam dar informações sobre as anarmonicidades e degenerescências acidentais.

A segunda direção é do ponto de vista dinâmico dos movimentos térmicos e quânticos dos íons Li^+ , causados pelo seu pequeno tamanho e sua grande mobilidade no campo de força, analisando os dados espectrais experimentais pela aplicação da teoria de grupo de permutação, e pelo tratamento estatístico-matemático e mecânico-estatístico. Neste caso, as medidas dos espectros com variação de temperatura são muito importantes. Sem dúvida, nas discussões deste tipo de pesquisa, os conceitos qualitativos e quantitativos considerados na primeira direção são totalmente aplicáveis.

BIBLIOGRAFIA

1. Born, M., e Oppenheimer, J. R., *Ann. Physik.*, 84, 457 (1927).
2. Wilson, E. B., Decius, J. C., e Cross, P. C., "*Molecular Vibrations*", McGraw-Hill, New York (1955).
3. Redlich, O., *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, B28, 371 (1935).
4. Teller, E., citada em Angus, W. R., Bailey, C. R., Hale, J. B., Ingold, C. K., Leckie, A. H., Raisin, C. G., Thompson, J. W., e Wilson, C. L., *J. Chem. Soc.*, 971 (1936).
5. Suzuki, I., *Appl. Spectrosc. Rev.*, 9, 249 (1975).
6. Decius, J. C., e Wilson, E. B., *J. Chem. Phys.*, 19, 1409 (1951).
7. Sverdlov, L. M., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 78, 1115 (1951).
8. Sverdlov, L. M., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 86, 513 (1952).
9. Sverdlov, L. M., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 88, 249 (1953).
10. Biegeleisen, J., *J. Chem. Phys.*, 28, 694 (1958).
11. Sverdlov, L. M., *Opt. Spektrosk.*, 8, 3 (1960).
12. Müller, A., "*Vibrational Spectroscopy - Modern Trends. Chapter 12, Isotopic Substitution*", Barnes, A. J., e Orville-Thomas, W. J. (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1977).
13. Tayal, V. P., Srivastava, B. K., Khandelwal, D. P., e Bist, H. D., *Appl. Spectrosc. Rev.*, 16, 43 (1980), e referências nela citadas.
14. Vedder, W., "*The Infrared Absorption Spectrum of the Ammonium Ion in Lattices of the NaCl Type*", Strundenten

- drukkerij, Poortpers (1958), e referências nela citadas.
15. Sherwood, P. M. A., "Vibrational Spectroscopy of Solids", University Press, Cambridge (1972).
 16. Tarte, P., e Preudhomme, J., *Spectrochim. Acta*, 26A, 2207 (1970).
 17. Tarte, P., *Silicates Ind.*, 28, 345 (1963).
 18. Tarte, P., *Acta Crystallogr.*, 16, 228 (1963).
 19. Tarte, P., *Spectrochim. Acta*, 19, 49 (1963).
 20. Tarte, P., e Collongues, R., *Ann. Chim. (Paris)*, 9, 135 (1964).
 21. Tarte, P., *Spectrochim. Acta*, 20, 238 (1964).
 22. Tarte, P., *Spectrochim. Acta*, 21, 313 (1965).
 23. Tarte, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 915 (1967).
 24. Tarte, P., e Preudhomme, J., *Spectrochim. Acta*, 26A, 747 (1970).
 25. Tarte, P., e Preudhomme, J., *Spectrochim. Acta*, 29A, 1301 (1973).
 26. Paques-Ledent, M. Th., e Tarte, P., *Spectrochim. Acta*, 30A, 673 (1974).
 27. Capwell, R. J., Rhee, K. H., e Seshadri, K. S., *Spectrochim. Acta*, 24A, 955 (1968).
 28. Cadene, M., e Vergnoux, A. M., *Spectrochim. Acta*, 28A, 1663 (1972).
 29. De Villepin, J., e Novak, A., *J. Mol. Struct.*, 30, 255 (1976).
 30. Ignatév, I. S., Lazarev, A. N., e Kolesova, V. A., *Inorg. Mat.*, 12, 1024 (1976).
 31. Funck, E., e Jungermann, A., *Spectrochim. Acta*, 30A,

- 1247 (1974).
32. Funck, E., Jungermann, A., e Klee, W. E., *Spectrochim. Acta*, 33A, 473 (1977).
33. Jungermann, A., *Tese de Doutorado*, Universidade de Freiburg (1974).
34. Jungermann, A., *Spectrochim. Acta*, 33A, 725 (1977).
35. Hase, Y., Yamazaki, K., Kanetsaka, I., e Kawai, K., 26º *Simpósio Anual da Sociedade Química do Japão*, Resumo p.166, Hiratsuka (1972).
36. Yamazaki, K., *Tese de Bacharelado*, Universidade de Toyama (1972).
37. Hase, Y., e Sala, O., *Ciência e Cultura*, 27, s125 (1975).
38. Hase, Y., e Sala, O., *Ciência e Cultura*, 27, s126 (1975).
39. Hase, Y., *Ciência e Cultura*, 28, s133 (1976).
40. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., 6ª *Conferência Internacional de Espectroscopia Raman*, Resumo p.358, Bangalore (1978).
41. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., *Spectrochim. Acta*, 35A, 377 (1979).
42. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., *Spectrochim. Acta*, 35A, 379 (1979).
43. Hase, Y., *dados ainda não publicados*.
44. Yoshida, I. V. P., e Hase, Y., *Appl. Spectrosc.*, 32, 590 (1978).
45. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., *Chem. Phys. Lett.*, 65, 46 (1979).
46. Yoshida, I. V. P., e Hase, Y., *Spectrosc. Lett.*, 12, 409 (1979).

47. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., *J. Mol. Struct.*, 56, 297 (1979).
48. Hase, Y., e Yoshida, I. V. P., *Monatsh. Chem.*, 111, 1265 (1980).
49. Yoshida, I. V. P., *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas (1980).
50. Bhagavantam, S., e Venkatarayudu, T., *Proc. Indian Acad. Sci.*, 9A, 224 (1939).
51. Bhagavantam, S., e Venkatarayudu, T., "*Theory of Groups and its Application to Physical Problems*", Andhra University, Waltair (1962).
52. Fateley, W. G., Dollish, F. R., McDevitt, N. T., e Bentley, F. F., "*Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*", Wiley-Interscience, New York (1972).
53. Turrell, G., "*Infrared and Raman Spectra of Crystals*", Academic Press, London (1972).
54. Decius, J. C., e Hexter, R. M., "*Molecular Vibrations in Crystals*", McGraw-Hill, New York (1977).
55. Jones, L. H., *J. Chem. Phys.*, 22, 217 (1954).
56. Drouard, E., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 247, 68 (1958).
57. Drouard, E., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 249, 665 (1959).
58. Krishnamurti, D., *Proc. Indian Acad. Sci.*, 50A, 223 (1959).
59. Steckhanov, A. I., e Popova, E. A., *Opt. Spektrosk.*, 11, 203 (1961).

60. Krishnamurti, D., *Proc. Indian Acad. Sci.*, 50A, 232 (1959).
61. Gennick, I., e Harmon, K. M., *Inorg. Chem.*, 14, 2214 (1975).
62. Pepinsky, R., *Z. Kristallogr.*, 102, 119 (1940).
63. Rabaud, H., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 241; 1959 (1955).
64. Rabaud, H., e Gay, R., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 80, 166 (1957).
65. Alock, N. W., *Acta Crystallogr.*, B27, 1682 (1971).
66. Agron, P. A., Busing, W. R., e Levy, H. A., "Chemistry Division Annual Progress Report, ORNL 4791 UC4", Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge (1972).
67. "International Tables for X-ray Crystallography. Vol. I, Symmetry Groups", Henry, N. F. M., e Lonsdale, K. (Eds.), Kynoch Press, Birmingham (1969).
68. Lippincott, E. R., e Schroeder, R., *J. Chem. Phys.*, 23, 1099 (1955).
69. Nakamoto, K., Margoshes, M., e Rundle, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6480 (1955).
70. Pimentel, G. C., e Sederholm, C. H., *J. Chem. Phys.*, 24, 639 (1956).
71. Ferraro, J. R., e Walker, W. R., *Inorg. Chem.*, 4, 1382 (1965).
72. Eriksson, A., e Lindgren, J., *J. Mol. Struct.*, 48, 417 (1978).
73. Harvey, K. B., Morrow, B. A., e Shurvell, H. F., *Can. J. Chem.*, 41, 1181 (1963).

74. Donaldson, J. D., Knifton, J. F., e Ross, S. D., *Spectrochim. Acta*, 20, 847 (1964).
75. Ramanujam, P. S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 7, 420 (1969).
76. Cadene, M., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, B270, 909 (1970).
77. Krishnan, R. S., e Ramanujam, P. S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 9, 910 (1971).
78. Galzerani, J. C., Srivastava, R., Katiyar, R. S., e Porto, S. P. S., *J. Raman Spectrosc.*, 6, 174 (1977).
79. Mohana Rao, J. K., e Viswamitra, M. A., *Ferroelectrics*, 2, 209 (1971).
80. Enders-Beumer, A., e Harkema, S., *Acta Crystallogr.*, B29, 682 (1973).
81. Tellgren, R., Ramanujam, P. S., e Liminga, R., *Ferroelectrics*, 6, 191 (1974).
82. Berglund, B., Lindgren, J., e Tegenfeldt, J., *J. Mol. Struct.*, 21, 135 (1974).
83. Muthukrishnan, K., e Ramakrishna, J., *Acta Crystallogr.*, B29, 375 (1973).
84. Harvey, K. B., Morrow, B. A., e Shurvell, H. F., *Can. J. Chem.*, 41, 1181 (1963).
85. Hammaker, R. M., e Walters, J. P., *Spectrochim. Acta*, 20, 1311 (1964).
86. Spinner, E., *Spectrochim. Acta*, 31A, 1545 (1975).
87. Maas, J. P. M., *Spectrochim. Acta*, 33A, 761 (1977).
88. Maas, J. P. M., *Spectrochim. Acta*, 34A, 179 (1978).
89. Maas, J. P. M., e Kellendonk, F., *Spectrochim. Acta*, 35A,

87 (1979).

90. Hase, Y., *dados ainda não publicados*.

91. Follner, H., *Z. anorg. allg. Chem.*, 373, 198 (1970).

92. Thomas, J. O., *Acta Crystallogr.*, B28, 2037 (1972).

93. De Villepin, J., e Novak, A., *Spectrochim. Acta*, 27A, 1259 (1971).

94. De Villepin, J., e Novak, A., *Spectrosc. Lett.*, 4, 1 (1971).