

Estudo teórico e computacional das frequências vibracionais do nitrato de lítio anidro (LiNO₃) monocristal

Yoshiyuki Hase (PQ) hase@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

Palavras Chave: Espectroscopia vibracional, Nitrato de lítio, Anarmonicidade, Teoria de densidade funcional

Introdução

Espectros vibracionais do nitrato de lítio foram estudados pelos diversos pesquisadores através da espectroscopia Raman e infravermelho. Dois trabalhos publicados em 1969 baseando-se na análise de grupo de fator e o uso da luz polarizada à amostra monocristalina deram uma atribuição mais completa e são praticamente idênticas^{1,2}. O segundo artigo ainda sugeriu as frequências dos modos normais opticamente inativos através do cálculo de análise de coordenadas normais para o sistema monocristalino. O efeito de substituição isotópica foi utilizado posteriormente, em 1978, aos compostos sólidos policristais para reforçar a atribuição das bandas e interpretar os modos vibracionais internos e externos³. As atribuições propostas destes três trabalhos mostram uma pequena discordância em alguns modos externos.

O trabalho apresentado mostra o resultado do cálculo químico quântico aplicado ao sistema periódico do nitrato de lítio. Os dados vibracionais, relativamente bem consolidados, deste sistema são utilizados como uma referência padrão e a potencialidade do método computacional é avaliada para os cálculos das vibrações cristalinas internas e externas.

Resultados e Discussão

Os cálculos em nível de teoria DFT/B3LYP foram executados usando o programa Crystal09 com o conjunto de funções básicas do tipo 6-31G*. Foram alterados alguns compromissos entre funções gaussianas padrões, principalmente a polarização das mesmas.

As frequências harmônicas calculadas à espécie química isotópica ⁷LiNO₃ são dadas na Tabela 1 e comparadas com as fundamentais correspondentes obtidas experimentalmente.

Em geral, as concordâncias são muito boas. A maior discordância é observada para a banda do modo 12, a qual pode-se atribuir nos trabalhos experimentais como sendo acidentalmente degenerados com o modo 16 por causa da falta de uma banda experimental nesta região. O modo 16 possui uma banda larga. O cálculo sugere que é necessário procurar uma banda em torno de 210 cm⁻¹ no espectro infravermelho.

Tabela 1. Frequências fundamentais (em cm⁻¹) e harmônicas calculadas neste trabalho

	7LiNO ₃	este trabalho	ref.3	ref.2	ref.1	
a1g	1	1116	1069	1067	1073	vs(NO ₃)
a2g	2	843	inativo	(830)	inativo	ω(NO ₃)
	3	232	inativo	(215)	inativo	
	4	214	inativo	(101)	inativo	
eg	5	1450	1383	1375	1386	va(NO ₃)
	6	739	734	726	737	δa(NO ₃)
	7	242	235	230	236	
	8	126	123	120	112	
a1u	9	1114	inativo	(1071)	inativo	vs(NO ₃)
	10	298	inativo	(266)	inativo	
a2u	11	839	838	837	837	ω(NO ₃)
	12	213	314	321	321	T ⁺ Li ⁺
	13	158	152	96	96	
eu	14	1417	1392	1380	n.o.	va(NO ₃)
	15	741	737	730	732	δa(NO ₃)
	16	294	314	321	n.o.	T ⁺ Li ⁺
	17	272	275	277	275	T ⁺ Li ⁺
	18	155	168	166	166/152	

*As bandas entre parênteses são estimadas da análise de coordenadas normais.

Os cálculos de efeitos de anarmonicidades feitos ao sistema iônico NO₃⁻ livre usando diferentes níveis de teoria, tais como, MP2, MP3, CCSD, DFT/B3LYP, indicam que a anarmonicidade nos modos de estiramento é de 30-60 cm⁻¹ e aos demais modos internos é de cerca de 10 cm⁻¹. Esta estimativa pode explicar as diferenças na Tabela 1 entre as frequências harmônicas de DFT/B3LYP e as observadas nos espectros dos modos internos, causados, principalmente, pelas contribuições anarmonicas. O efeito da teoria DFT/B3LYP é, neste caso, desprezível.

Conclusões

O cálculo DFT/B3LYP com o conjunto de funções básicas 6-31G* ligeiramente modificado para o sistema periódico de sólidos iônicos do LiNO₃ gera excelentes frequências harmônicas dos modos internos comparando com os valores experimentais. Os modos externos dos anions são praticamente harmônicos e os modos translacionais dos íons lítio podem ser analisados conjuntamente com os outros sistemas.

¹ James, D. W. e Leong, W. H. *J. Chem. Phys.* **1969**, *49*, 5089.

² Nakagawa, I. e Walter, J. L.. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1389.

³ Yoshida, I. V. P. e Hase, Y. *Appl.Spectrosc.* **1978**, *32*, 590.