MARCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI

**ALGUNS ASPECTOS DA ESPECTROSCOPIA
RAMAN RESSONANTE**

SÃO PAULO, 1977

Agradeço

Ao Prof. O.Sala pela orientação;

ao Prof. H.J. Bernstein pelas sugestões e discussões;

ao Prof. K.Kawai pelos ensinamentos iniciais;

*ao Prof. R.Forneris por sugestões e empréstimo de um
detetor termoelétrico;*

ao Prof. S.Isotani por discussões na parte teórica;

*ao Prof. O.A.Serra pelas sugestões na obtenção dos
espectros eletrônicos;*

*aos colegas Yoshio, Yoshiyuki, Paulo e Alvaro pelas
discussões;*

ao A.G.Ayrosa e S.Sato pela construção de equipamentos;

*ao Instituto de Geociência pelo uso do difratômetro de
raio-x;*

*à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
pelas bolsas concedidas.*

RESUMO

No estudo por espectroscopia vibracional, Raman e infravermelho, dos compostos Cu_3PS_4 e Ag_3PS_4 foi observado nos espectros Raman aumento na intensidade relativa de algumas bandas, para certas radiações excitantes, evidenciando a presença de efeito Raman ressonante.

Além da discussão sobre a atribuição das frequências vibracionais apresentamos os perfis de excitação para os modos internos do Cu_3PS_4 e Ag_3PS_4 . Para o íon MoS_4^{2-} apresentamos os perfis para o modo de estiramento simétrico e sua primeira harmônica, tanto do lado Stokes como do lado anti-Stokes.

No estudo dos compostos no estado sólido introduzimos um método de correção para intensidade através dos espectros Raman. Introduzimos, também, uma maneira diferente de representar o perfil de excitação, onde se evidencia melhor o efeito ressonante. Os perfis mostram para o Cu_3PS_4 efeito Raman ressonante rigoroso, enquanto que o Ag_3PS_4 apresenta somente efeito Raman pré-ressonante, na região observada.

Observamos um deslocamento sistemático do perfil de excitação para frequências mais altas com o aumento da frequência vibracional. Interpretamos esse deslocamento como resultante da influência da frequência espalhada na intensidade das bandas Raman.

Os perfis de excitação obtidos são discutidos em termos da teoria de Peticolas e col. para o efeito Raman ressonante. Com base nesta teoria apresentamos um método de obter a frequência de absorção efetiva através da relação de intensidades anti-Stokes/Stokes, que é aplicado no caso do MoS_4^{2-} .

As medidas da relação de intensidades anti-Stokes/Stokes confirmaram a dependência da intensidade, no efeito Raman ressonante, com a frequência da radiação espalhada e não somente com a frequência da radiação incidente.

ABSTRACT

In the course of the vibrational spectroscopic study (Raman and infrared) of the compounds Cu_3PS_4 and Ag_3PS_4 , it was observed in the Raman spectra an increase in the relative intensities of some bands, on using certain exciting lines, revealing Raman resonance effect.

Aside from the discussion on the vibrational frequency assignment, we present the excitation profiles for the internal modes of Cu_3PS_4 and Ag_3PS_4 . In the case of the MoS_4^{2-} ion, the profiles for the symmetric stretching and its first overtone is shown, both for the Stokes as for the anti-Stokes region.

In the case of the compounds investigated in the solid state, we introduced a method for the absorption

correction on the intensity, through the Raman spectra. We also introduced a different way for representing the excitation profile, where the resonance effect becomes more evident. The profiles show a rigorous Raman resonance effect for Cu_3PS_4 , while Ag_3PS_4 only reveal a pre-resonance effect, in the observed region.

We observed that the excitation profile shifts systematically to higher frequencies with increasing vibrational frequency. This was assigned as an influence of the scattered frequency on the intensity of the Raman bands.

The excitation profiles are discussed on basis of the Raman resonance effect theory developed by Peticolas et al. Making use of this theory we present a method for obtaining the effective absorption frequency through the anti-Stokes/Stokes intensities relationship, and this method is applied for the MoS_4^{2-} ion.

The measurements of the anti-Stokes/Stokes relationship in the resonance region have confirmed a dependence of the intensity not only on the incident radiation frequency, but also on the scattered frequency.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
1.1. Introdução	1
1.2. Princípios básicos do efeito Raman ressonante	2
1.2.1. Tratamento de Albrecht	5
1.2.2. Tratamento de Peticolas	8
Capítulo 2	12
2.1. Introdução	12
2.2. Resposta espectral do espectrômetro Raman	13
2.3. Largura espectral da fenda	16
2.4. Padrão interno	18
2.5. Medida de intensidade	18
Capítulo 3	20
3.1. Introdução	20
3.2. Parte experimental	20
3.3. Atribuição das frequências	25
3.4. Variação da intensidade das bandas Raman com a temperatura	35
3.5. Cálculo da anarmonicidade	38
3.6. Efeito Raman ressonante	40
3.6.1. Perfil de excitação	48

Capítulo 4	59
4.1. Introdução	59
4.2. Atribuição das frequências	59
4.3. Efeito Raman ressonante	60
Capítulo 5	68
5.1. Introdução	68
5.2. Parte experimental	70
5.3. Resultados e discussões	71

CAPÍTULO 1

Introdução. Fundamentos da teoria do efeito Raman ressonante.

1.1. Introdução

Já nas primeiras teorias sobre o efeito Raman, observava-se no denominador da expressão para a intensidade um termo dado pela diferença entre a frequência da banda de absorção eletrônica e a frequência da radiação excitante, de modo que quando estas frequências se tornam próximas deve haver um aumento considerável na intensidade.

Antes da utilização dos lasers na espectroscopia Raman, os espectros eram geralmente obtidos por excitação com uma única radiação, o que tornava difícil que esta ressonância fosse notada, mesmo quando ela ocorresse. Assim, este aumento de intensidade causado pelo denominador de ressonância somente despertou interesse após a introdução de lasers na espectroscopia Raman, com a possibilidade de utilização de uma gama apreciável de radiações.

Nesta tese fazemos alguns estudos sobre o efeito Raman ressonante do Cu_3PS_4 , Ag_3PS_4 e MoS_4^{2-} . As observações que fizemos nos espectros Raman ressonante do Cu_3PS_4 , no estado sólido, sobre a dependência do aumento de intensidade não somente com a radiação excitante mas também com a frequência Raman espalhada, são fundamentais para a compreensão do fenômeno. Embora esta dependência esteja contida implicitamen

te nas teorias, e mesmo explicitamente em alguns trabalhos, parece que ela tem passada despercebida nos trabalhos experimentais. O íon MoS_4^{2-} foi investigado para melhor comprovação dos resultados obtidos com o Cu_3PS_4 , pois as correções nas medidas de intensidade de uma amostra em pó estão sujeitas a um erro relativamente grande.

Para o Cu_3PS_4 e Ag_3PS_4 além do Raman foram obtidos os espectros de absorção no infravermelho e discutiremos a atribuição das frequências.

Embora este trabalho seja experimental, julgamos conveniente dar a seguir uma introdução teórica sobre o efeito Raman ressonante, desde que a contribuição mais importante da tese é neste campo.

1.2. Princípios básicos do efeito Raman ressonante

O espalhamento de luz por uma molécula pode ser entendido através do diagrama de níveis de energia esquematizado abaixo. No primeiro caso o fóton incidente $h\nu_0$ interage com a molécula levando-a a um estado virtual e , que decai

para o mesmo estado inicial dando o espalhamento Rayleigh, com frequência igual a do fóton incidente. No segundo caso, após a interação do fóton incidente com a molécula ela decai do estado virtual e para um estado vibracionalmente excitado e o fóton espalhado terá frequência $\nu_0 - \nu_v$, portanto menor do que a do incidente, dando o espalhamento Stokes. No último caso o fóton $h\nu_0$ encontra a molécula num estado vibracionalmente excitado e após a interação há decaimento para o estado vibracional fundamental, sendo a frequência do fóton espalhado, $\nu_0 + \nu_v$, maior do que a do incidente, dando origem à radiação anti-Stokes.

Este efeito foi previsto teoricamente por Smekal, em 1923, e confirmado experimentalmente por Raman e simultaneamente por Landsberg e Mandelstam, em 1928. Placzek, em 1934, apresentou uma teoria quantum-mecânica da polarizabilidade, que considera a perturbação causada pelo campo elétrico da radiação incidente nas funções de onda da molécula espalhadora. Obteve uma expressão para os elementos da matriz do momento de dipolo induzido $P_{mn} = \langle n | P | m \rangle$, onde $|m\rangle$ e $\langle n|$ são as funções de onda independentes do tempo, respectivamente, do estado inicial e final. Estes elementos de matriz estão relacionados com o campo elétrico da radiação incidente através do tensor de polarizabilidade: $P_{mn} = \langle n | \alpha | m \rangle \cdot E = \alpha_{mn} \cdot E$.

Sendo ρ e $\sigma = x, y, z$, a componente ρ, σ ésima do tensor de polarizabilidade é dada pela equação de Kramers e Heisenberg:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{\langle n | R_\sigma | e \rangle \langle e | R_\rho | m \rangle}{\nu_{em} - \nu_o} + \frac{\langle m | R_\sigma | e \rangle \langle e | R_\rho | n \rangle}{\nu_{en} + \nu_o} \right], \quad (I)$$

onde R_σ e R_ρ são os operadores de momento de dipolo eletrônico ($R_\sigma = - \sum_k e(r_k)_\sigma$, sendo $(r_k)_\sigma$ a componente σ do vetor de posição do k ésimo elétron), ν_{em} e ν_{en} são as frequências correspondentes a diferença entre a energia dos estados intermediários (e) e do estado inicial e final, respectivamente.

A intensidade da luz espalhada seria:

$$I_{mn} \propto (\nu_o \pm \nu_{mn})^4 \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2$$

Placzek expandiu a polarizabilidade numa série de Taylor das coordenadas nucleares do estado fundamental, truncando a série no termo linear. Nesta aproximação a soma sobre os estados intermediários na expressão (I) é formalmente fechada, desaparecendo na nova expressão a dependência explícita destes estados, ficando somente as funções de onda do estado eletrônico fundamental:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \langle n | \alpha_{\rho\sigma} | m \rangle + \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_i} \langle n | Q_i | m \rangle$$

Devido a ortogonalidade das funções de onda o primeiro termo é nulo a menos que $m=n$ e representa o espalhamento Rayleigh. Admitindo funções de onda harmônicas o segundo termo só é diferente de zero quando $n=m\pm 1$ e correspon

de ao espalhamento Raman.

Com a descoberta do efeito Raman ressonante o papel dos estados excitados intermediários na equação (I) tornou-se importante, fazendo com que vários teóricos voltassem a essa expressão e através de diferentes aproximações chegassem a uma expressão de intensidade da luz espalhada no efeito Raman ressonante. Iremos comentar agora alguns destes tratamentos.

1.2.1. Tratamento de Albrecht

Albrecht¹⁻³ considerou que as intensidades induzidas por acoplamento vibrônico em transições eletrônicas permitidas são responsáveis pelas intensidades Raman. Em particular, no efeito Raman ressonante seria justamente esse caráter induzido vibracionalmente numa transição eletrônica permitida, cuja banda está próxima da frequência de excitação, que determina o aumento de intensidade de certas bandas Raman.

Albrecht deduziu uma equação que possibilita obter diretamente as regras de seleção, intensidade e outras propriedades, especialmente o papel que os estados eletrônicos excitados desempenham na intensidade Raman.

A teoria de Albrecht tem como ponto de partida a equação de dispersão de Kramers-Heisemberg (equação (I)). Admite que as funções de onda eletrônicas podem ser separadas das funções de onda vibracionais, isto é:

$$\begin{aligned}
|m\rangle &= |gi\rangle = |g\rangle|i\rangle \\
|n\rangle &= |gj\rangle = |g\rangle|j\rangle \\
|e\rangle &= |ev\rangle = |e\rangle|v\rangle
\end{aligned}
\tag{II}$$

onde $|g\rangle$ e $|e\rangle$ são as funções de onda dos estados eletrônicos fundamental e excitado, $|i\rangle$ e $|j\rangle$ são as funções de onda vibracionais dos estados inicial e final, respectivamente, do estado eletrônico fundamental e $|v\rangle$ é a função de onda vibracional do estado eletrônico excitado.

O acoplamento entre os estados eletrônicos, via vibracional, foi introduzido através da expansão de Herzberg-Teller da função de onda eletrônica nas coordenadas normais, onde os coeficientes dos termos lineares são determinados pelo método de perturbação em primeira ordem:

$$|e\rangle = |e^0\rangle + \sum_a \sum_{s \neq e} \frac{h_{es}^a}{E_e^0 - E_s^0} Q_a |s^0\rangle \tag{III}$$

onde $|e^0\rangle$ e $|s^0\rangle$ são estados eletrônicos excitados na configuração de equilíbrio do estado fundamental e h_{es}^a é a energia de perturbação por unidade de deslocamento do a ésimo modo normal (Q_a) devida a mistura dos estados eletrônicos excitados via perturbação vibracional, sendo dada por:

$$h_{es}^a = \langle s^0 | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_a} \right)^0 | e^0 \rangle .$$

Quando a frequência do fóton excitante é próxima à frequência de absorção eletrônica, o denominador do primeiro termo da equação (I) torna-se pequeno, enquanto que o denominador do segundo termo é próximo a $2\nu_{en}$. Portanto, o

segundo termo da equação (I) pode ser desprezado, na condição de Raman ressonante. Para evitar que o valor da polarizabilidade, e em consequência o da intensidade, seja ∞ quando o denominador se anula e para tornar o valor compatível com o observado, deve-se introduzir um termo de amortecimento Γ_e no denominador. Com esta consideração e substituindo as funções de onda na equação (I) pelas expressões dadas em (II) a polarizabilidade pode ser escrita, na condição de Raman ressonante:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{gi,gj} = \frac{1}{h} \sum_{ev} \left[\frac{\langle g | R_\sigma | ev \rangle \langle ev | R_\rho | gi \rangle}{\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_e} \right]. \quad (IV)$$

Levando em conta que para o estado eletrônico fundamental $E_g - E_s^o \gg E_e^o - E_s^o$, pode-se considerar $|g\rangle = |g^o\rangle$.

Albrecht deduziu das equações (III) e (IV) uma expressão reduzida ao tipo $(\alpha_{\rho\sigma})_{gi,gj} = A''' + B'''$, onde

$$A''' = \frac{1}{h} \sum_v \left[\frac{(R_\sigma)_{ge^o} (R_\rho)_{ge^o} \langle gi | ev \rangle \langle ev | gj \rangle}{\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_e} \right] \quad e$$

$$B''' = \frac{-1}{h^2} \sum_v \sum_s \sum_a h_{es}^a \times$$

$$\times \left[\frac{(R_\sigma)_{ge^o} (R_\rho)_{gs^o} \langle gj | ev \rangle \langle ev | Q_a | gi \rangle + (R_\rho)_{ge^o} (R_\sigma)_{gs^o} \langle gi | ev \rangle \langle ev | Q_a | gj \rangle}{(\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_e)(\nu_s - \nu_e)} \right]$$

O termo A''' é dominante quando os estados eletrônicos fundamental (g) e excitado (e) estão longe de outros estados excitados. Este termo é o responsável pelo Raman ressonante das vibrações totalmente simétricas.

O termo B''' , onde aparecem os termos de acoplamento vibrônico (h_{es}^a) entre dois estados eletrônicos excitados, e e s, é responsável pelo aumento de intensidade das frequências vibracionais que causam este acoplamento, e corresponde a parte não adiabática do efeito Raman ressonante.

1.2.2. Tratamento de Peticolas

Peticolas^{4,5} desenvolveu uma teoria considerando o efeito Raman como um processo envolvendo um fóton incidente de energia $h\nu_0$, criação ou aniquilação de n fonons de energia $h\Omega$ e um fóton emergente de energia $h(\nu_0 \pm n\Omega)$, o sinal + valendo para o espalhamento anti-Stokes e o - para o Stokes.

O número de fonos, n , representa o estado vibracional excitado correspondente a n ésima transição vibracional. Abaixo estão representados exemplos do diagrama usado para descrever o fenômeno.

Em A um fóton incidente, $h\nu_o$, produz um fonon $h\Omega$ e espalhamento Stokes $h(\nu_o - \Omega)$; em B ocorre o mesmo processo, mas com criação de n fonons; em C ocorre o espalhamento anti-Stokes, com a aniquilação de um fonon.

Como resultado, Peticolas e col. obtiveram o elemento do tensor de polarizabilidade na forma:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{gi,gj} = \frac{(R_{\sigma})_{ge} \langle e | \partial H / \partial Q | e \rangle^n (R_{\rho})_{eg}}{\prod_{m=0}^n (E_e - E_g - \hbar\nu_o \pm m\hbar\Omega + i\Gamma_e)}$$

onde, E_e e E_g são, respectivamente, a energia do estado eletrônico excitado e fundamental, Ω é a frequência do quantum vibracional e n é a ordem da transição vibracional. O sinal + no denominador é válido para o espalhamento Stokes e o sinal -, para o espalhamento anti-Stokes.

Considerando a equação acima, o primeiro fator no denominador corresponde a $m=0$ e o elemento de matriz $(R_{\rho})_{eg}$ vem do vértice inferior do diagrama da página anterior, que é a interação do fóton incidente com o nível eletrônico ressonante. Cada vértice do fonon corresponde ao fator:

$$\langle e | \partial H / \partial Q | e \rangle / (E_e - E_g - \hbar\nu_o + m\hbar\Omega + i\Gamma_e), \quad \text{com } m=1, 2, \dots, n.$$

O vértice superior corresponde ao foton Raman emitido e dá origem ao elemento de matriz $(R_{\sigma})_{ge}$.

A expressão para a intensidade I_n de uma transição de ordem vibracional n pode ser escrita:

$$I_n = K(\nu_0 \pm n\Omega)^4 B^n \frac{[(R_\sigma)_{ge} \langle e | \partial H / \partial Q | e \rangle^n (R_\rho)_{eg}]^2}{\prod_{m=0}^n [(E_e - E_g - \hbar\nu_0 \pm m\hbar\Omega)^2 + \Gamma_e^2]}$$

onde B é o fator de Boltzmann ($B=1$ para bandas Stokes e $B= \exp(-\hbar\Omega/kT)$ para bandas anti-Stokes) e K é uma constante independente do número quântico vibracional n .

O aumento de intensidade nas bandas de ordem vibracional alta fica justificada pela expressão acima, pois na expressão da intensidade de uma harmônica de ordem n já aparece no denominador o termo $(E_e - E_g - \hbar\nu_0 \pm \hbar\Omega)^2 + \Gamma_e^2$ da fundamental e pode-se dizer que as harmônicas entram em ressonância ao mesmo tempo que a fundamental. É interessante observar, pelo denominador de ressonância, que a intensidade de uma determinada harmônica pode sofrer maior aumento de intensidade do que as outras, desde que ela satisfaça melhor a condição de ressonância.

A expressão de Peticolas é mais poderosa do que a de Albrecht, pois permite calcular as intensidades das harmônicas e das bandas anti-Stokes. Como no presente trabalho estudamos a variação de intensidade das bandas fundamentais e harmônicas, Stokes e anti-Stokes, a comparação dos resultados experimentais de medidas de intensidade será feita com os valores teóricos obtidos da teoria de Peticolas.

REFERÊNCIAS

- 1 Albrecht, A.C.: *J.Chem.Phys.* 34, 1476 (1961).
- 2 Tang, J. e Albrecht, A.C.: *Raman Spectroscopy* (Szymanski, H. A. ed.). Vol 2-Cap. 2. Plenum Press, N.Y. (1970).
- 3 Albrecht, A.C. e Hutley, M.C.: *J.Chem.Phys.* 55, 4438 (1971).
- 4 Peticolas, W.L., Nafie, L., Stein, P. e Fanconi, B.: *J.Chem. Phys.* 52, 1576 (1970).
- 5 Nafie, L.A., Stein, P. e Peticolas, W.L.: *Chem.Phys.Letters* 12, 131 (1971).

CAPÍTULO 2

Parte experimental. Métodos de medida e de correção das in tensidades das bandas Raman.

2.1. Introdução

A maior parte do trabalho desta tese envolve medidas de intensidade das bandas Raman. Vários fatores influenciam estas intensidades. Alguns destes fatores são essencialmente experimentais (como a geometria do espalhamento, condi ções da amostra, etc.) e instrumentais (como a eficiência do espectrômetro, resposta do detetor, etc.), enquanto que ou tros são característicos da amostra em estudo. Os fatores ex perimentais são em parte corrigidos quando se usa um padrão interno e em parte podem ser negligenciados quando se consi dera somente valores relativos de intensidade.

Neste capítulo descreveremos em mais detalhes as cor reções na intensidade que devem ser efetuadas devidas aos fatores instrumentais.

O espectrômetro Raman utilizado foi um Jarrell-Ash modelo 25-300, duplo monocromador Czerny-Turner, constitui do por duas redes de difração idênticas montadas num mesmo eixo, o que assegura ângulos idênticos de rotação. As re des de difração possuem 1180 sulcos/mm e brilho ("blaze") em 500 nm. A distância focal do instrumento é de 1,0 m e a resolução $0,25 \text{ cm}^{-1}$ em 630 nm.

O detector utilizado é uma fotomultiplicadora ITT-FW 130, resfriada a -22°C , e o sinal amplificado por um amplificador DC.

2.2. Resposta espectral do espectrômetro Raman

A eficiência de uma rede de difração depende do estado de polarização da luz incidente e do ângulo de brilho da mesma e sua dependência com o comprimento de onda pode ser bastante complicada, como se observa na figura abaixo. Além desta variação da eficiência da rede de difração temos de considerar a sensibilidade espectral da fotomultiplicadora (V. figura abaixo) e estes dois fatores irão determinar, essencialmente, a resposta espectral do instrumento.

Eficiência de uma rede de difração. Luz polarizada $\perp$ e $//$ aos sulcos da rede.

Sensibilidade espectral da fotomultiplicadora.

Para medidas de intensidade é necessário, portanto, conhecer a resposta espectral do instrumento, para efetuar a devida correção. Geralmente, emprega-se para obter esta resposta uma lâmpada padrão e compara-se o espectro obtido da mesma com o da curva de emissão fornecida.

Como não possuímos uma lâmpada padrão, utilizamos uma lâmpada de tungstênio de filamento retilíneo (lâmpada de projetor), fixamos o valor da corrente elétrica e medimos as intensidades relativas num monocromador Hilger D187, com prisma de quartzo, usando como detetor uma pilha termoelétrica, cuja resposta é diretamente proporcional a energia incidente, independentemente do comprimento de onda.

Os valores obtidos foram corrigidos para a variação da dispersão do monocromador ao longo do espectro, o que corresponde a manter a largura espectral da fenda constante (a largura mecânica foi mantida constante).

A temperatura do filamento da lâmpada (2500 K) foi medida com um pirômetro ótico e supondo obedecida a equação de Planck para a radiação de um corpo negro comparamos a curva experimental com a teórica. O resultado é mostrado na Figura 2.1, observando-se boa concordância na região do visível, que é a que nos interessa. Acima de 1200 nm há uma divergência entre as duas curvas, que pode ser devida à falha na resposta do monocromador ou na aproximação da emissão da lâmpada com a de um corpo negro.

Figura 2.1. Curva de emissão de uma lâmpada de tungstênio comparada com a de um corpo negro. — curva experimental; - - - curva de Planck para $T=2500$ K. Intensidade em escala arbitrária.

Com a lâmpada assim calibrada foi obtido o espectro no espectrômetro Raman. Sendo a escala deste em número de onda e a monocromador Hilger em comprimento de onda, multiplicamos os valores de intensidade obtidos no espectrômetro Raman por $1/\lambda^2$, desde que $\delta\nu = (1/\lambda^2)\delta\lambda$. A razão entre a intensidade da lâmpada padronizada e a deste espectro fornece a curva de correção, mostrada na Figura 2.2. Os valores de intensidade obtidos nos espectros Raman devem ser multiplicados pelos correspondentes valores desta curva. Na Figura 2.2 estão também representadas as curvas de emissão espectral da lâmpada e o espectro registrado no espectrômetro Raman, para que se possa fazer uma comparação.

2.3. Largura espectral da fenda

Quando o espectrômetro Raman não possui um servo mecanismo que mantenha a largura da fenda espectral constante ao longo do espectro, outra correção deve ser introduzida, devido a variação desta largura quando o valor da fenda mecânica é fixado.

Este fator de correção pode ser determinado pela expressão que converte a largura da fenda mecânica ΔX , em cm, em largura de fenda espectral ΔV , em cm^{-1} :

$$\Delta V = \Delta X (V^2/F) (d^2 - 0,25/V^2)^{1/2},$$

onde V é o número de onda, F é a distância focal do duplo monocromador ($F=100$ cm) e d é o espaçamento entre os sulcos da rede ($d=1/11800$ cm).

Figura 2.2. Resposta espectral do espectrômetro Raman.

Os valores de intensidade nos espectros Raman devem ser divididos pelos correspondentes valores de ΔV .

2.4. Padrão interno

Como indicador das condições do sistema de amostra e de iluminação, costuma-se usar um padrão interno nas medidas de intensidade relativa dos espectros Raman.

Na obtenção dos perfis de excitação, que dá a variação de intensidade de uma banda em função de diferentes frequências de excitação, é evidente que este padrão interno não deverá apresentar efeito Raman ressonante. A escolha do padrão interno é às vezes dificultada pela presença de bandas que podem interferir no espectro.

No estudo do efeito Raman ressonante do Cu_3PS_4 e do Ag_3PS_4 usamos a banda em 148 cm^{-1} do SrCO_3 , como padrão, e para o íon MoS_4^{2-} usamos a banda em 1045 cm^{-1} do NO_3^- .

2.5. Medida de intensidade

A medida correta da intensidade de uma banda é dada pela sua área. Entretanto, muitas vezes esta medida é difícil de ser efetuada devida a sobreposição parcial de diferentes bandas. Quando isto ocorre podemos considerar a medida da altura do pico da banda como valor de sua intensidade, o que pode ser feito desde que não haja variação da meia largura da banda. É o caso quando comparamos a intensidade de uma mesma banda em diferentes excitações. Se compararmos a

intensidade de uma mesma banda em diferentes temperaturas es
ta aproximação já não é mais válida, pois haverá variação da
meia largura.

No estudo dos compostos Cu_3PS_4 , Ag_3PS_4 e do Ion MoS_4^{2-} , em temperatura ambiente, utilizamos a medida da altu
ra do pico como valor da intensidade. No estudo do Cu_3PS_4 , em
temperatura de N_2 líquido e com variação da temperatura, uti
lizamos como valor de intensidade as medidas de área, obtidas
com um planimetro. Somente intensidades relativas são consi
deradas neste trabalho.

CAPÍTULO 3

Cu_3PS_4 : Espectro vibracional e atribuição das frequências.
Espectro Raman ressonante.

3.1. Introdução

Para os sais de tiofosfatos somente o espectro vibracional do Na_3PS_4 era conhecido¹. Por outro lado, os trabalhos sobre Raman ressonante de frequências fundamentais eram limitados a líquidos ou soluções, pela dificuldade de se avaliar o efeito de absorção da luz em sólidos policristalinos. Neste capítulo apresentamos um método que desenvolvemos para avaliação desse efeito, através dos espectros Raman. Discutiremos uma atribuição de frequências para o espectro vibracional do Cu_3PS_4 no estado sólido, os perfis de excitação dos modos internos, em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, e consideraremos o efeito da variação de temperatura na intensidade de algumas bandas.

3.2. Parte experimental

O tiofosfato de cobre foi preparado conforme indicação na literatura², pelo aquecimento tanto do cloreto de cobre(I) como do cloreto de cobre(II) com excesso de pentasulfeto de fósforo (P_2S_5), em atmosfera inerte. O aquecimento em temperatura mais elevada ($\sim 500^\circ\text{C}$), durante meia

hora, produz um composto de cor amarela, mais clara do que o obtido por aquecimento mais brando ($\sim 300^{\circ}\text{C}$). O excesso de P_2S_5 é destilado para fora do tubo de reação. O produto obtido, após lavagem com solução diluída de ácido clorídico a quente, água e álcool, é secado em vácuo. O composto mostrou-se insolúvel em todos solventes experimentados. Os espectros Raman e infravermelho das amostras obtidas de CuCl ou de CuCl_2 foram idênticos. Os espectros de absorção no infravermelho se mostraram mais sensíveis à presença de impurezas provenientes da hidrólise do P_2S_5 usado na preparação. Os espectros Raman das amostras obtidas com maior aquecimento foram de muito melhor qualidade. A análise elementar do cobre utilizando método de titulação com EDTA apresentou desvio de 3% em relação ao teórico.

Os espectros Raman foram registrados no espectrômetro Raman Jarrell-Ash, 25-300, utilizando-se as radiações 647,1 e 568,2 nm de um laser de Kr^+ e 514,5, 496,5, 488,0, 476,5 e 457,9 nm de um laser de Ar^+ . A potência destas radiações foi mantida menor de 30 mW, para evitar decomposição da amostra. Os espectros em temperatura ambiente foram obtidos usando cela rotatória³ e os espectros em baixa temperatura, numa cela convencional com dedo frio. Os espectros com variação de temperatura foram obtidos regulando-se o fluxo de nitrogênio evaporado de N_2 líquido, que refrigerava o dedo frio da cela. A temperatura do suporte da amostra era determinada por um par termoeletrico previamente

te calibrado. Os espectros Raman em baixa temperatura apresentaram melhor relação sinal/ruído.

Foram obtidos espectros Raman da amostra pura, da amostra formando uma mistura homogênea com o padrão (SrCO_3) e da amostra e padrão colocados separadamente em setores alternados de um disco em rotação. Estes setores podiam ser

amostra
homogênea

amostra
em setor

preenchidos numa proporção tal, de forma a dar uma relação de intensidade entre as linhas do SrCO_3 e Cu_3PS_4 semelhante à obtida com a mistura homogênea. Por exemplo,

uma mistura de 60:1 ($\text{SrCO}_3/\text{Cu}_3\text{PS}_4$) correspondia a uma relação de áreas dos setores de 1:3. A maior percentagem de SrCO_3 na mistura homogênea é necessária para compensar a perda de intensidade, no espectro do SrCO_3 , devida à absorção pelo Cu_3PS_4 .

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180, usando pasta com Nujol entre placas de CsI ou de polietileno. Foram obtidos espectros em temperatura ambiente e de N_2 líquido.

Na Figura 3.1 são comparados os espectros Raman do Cu_3PS_4 em temperatura ambiente e de N_2 líquido, excitados pela radiação 514,5 nm do laser de Ar^+ . Na Figura 3.2 são comparados os espectros no infravermelho, em temperatura ambiente e de N_2 líquido.

Figura 3.1. Espectros Raman do Cu_3PS_4 excitados pela radiação 514,5 nm de um laser de Ar^+ . Observa-se o desdobramento de algumas bandas, em baixa temperatura.

Figura 3.2. Espectros de absorção no infravermelho, do Cu_3PS_4 .

3.3. Atribuição das frequências

De acordo com os dados de raio-x^{4,5}, o grupo de espaço do Cu_3PS_4 é o C_{2v}^7 ($\text{Pmn}2_1$), com duas moléculas por célula unitária. A análise do grupo de fator, pelo método das correlações⁶, nos levou à representação mostrada na Tabela 3.I.

TABELA 3.I.

Análise de grupo de fator para o Cu_3PS_4 .

C_{2v}	N	T'	T	R	n
A_1	14	1	6	1	6
A_2	10	0	5	2	3
B_1	10	1	4	2	3
B_2	14	1	6	1	6

N= número total de modos vibracionais do cristal.

T'=número de modos acústicos (translação da célula unitária)

T= número de modos externos do tipo translação (translações da rede).

R= número de modos externos do tipo rotação (librações).

n= número de modos internos.

Deveríamos, portanto, esperar 18 modos internos, mas somente 9 foram observados. A razão disto fica clara se considerarmos a simetria local ("site") no cristal. Para o íon PS_4^{3-} a simetria do íon isolado é T_d ($\Gamma=A_1+E+2F_2$), mas

a simetria local é C_s . Pela correlação entre esses grupos as 4 frequências do grupo T_d se desdobram em 9 frequências, $6A'$ e $3A''$ do grupo C_s , somente por desdobramento de campo estático (desdobramento de grupo local), que é uma medida da influência da rede cristalina que envolve o íon. Este campo acarreta rompimento da degenerescência. Havendo duas moléculas na cela de Bravais a simetria desta é C_{2v}^7 , devendo ser correlacionada com o grupo local, cujo número de frequências deve ser agora multiplicado por 2 (duas moléculas na cela). As 12 frequências A' (C_s) se correlacionam com as espécies A_1 e B_2 (C_{2v}) e as 6 frequências A'' , com as espécies A_2 e B_1 . Este desdobramento pelo campo de correlação é devido a interação com vibrações internas de outras moléculas na mesma cela unitária. O desdobramento resultante do campo estático e do campo de correlação é chamado desdobramento de grupo de fator.

Desde que foram observadas somente 9 frequências, concluímos que a interação entre as vibrações internas dos íons PS_4^{3-} numa mesma cela é desprezível, acarretando uma degenerescência accidental. Assim, não podemos separar as frequências de espécie A_1 e B_2 , o mesmo acontecendo com as frequências de espécie A_2 e B_1 . Na atribuição elas serão indicadas por A_1+B_2 e por A_2+B_1 , respectivamente, com 6 frequências observadas no primeiro caso e 3 no último.

A correlação entre os grupos T_d (íon livre), C_s (gru

po local) e C_{2v}^7 (cela unitária) pode ser resumida no esquema abaixo, estando indicado à direita o número de vibrações para 1 íon e à esquerda o número considerando os 2 íons na cela unitária.

Na Tabela 3.II estão os valores das frequências observadas, Raman e infravermelho, em temperatura ambiente e de N_2 líquido.

Na Figura 3.3 são comparados os espectros Raman e infravermelho, temperatura ambiente, na região das frequências fundamentais, podendo-se observar a conservação das regras de seleção do íon livre, simetria T_d , onde as vibrações de espécie A_1 e E são ativas somente no Raman e as de espécie F_2 são ativas no Raman e no infravermelho. Nota-se o desdobramento de campo estático das bandas de espécie F_2 , contudo, não completamente resolvidas, devido ao alargamento das bandas na temperatura ambiente.

Por comparação com os espectros do Na_3PS_4 ¹, pelas

TABELA 3.II.

Valores das frequências observadas (cm^{-1}) nos espectros Raman e infravermelho, a 300 K e a 100 K.

300 K		100 K		Atribuição
Raman	infraver- melho	Raman	infraver- melho	
		60(0)		} modos externos
		65sh.		
		68(0,2)		
		80(1.5)		
		86(0)		
		92(0)		
108(1)		106(0,2)		
		112(0,5)		
		117(0)		
		138br.		
		171br.		
		192(0)		
		203(0)		
		210br.		
240(0,5)		244(1)		} modos internos*
282(15)		285(20)		
299(6)	296 m	298sh.	298 m	

(continua)

TABELA 3.II. (continuação)

300 K		100 K		Atribuição
Raman	infraver- melho	Raman	infraver- melho	
		300(2)		}modos internos*
		307(4)	308 w	
318(6)	317 m	320(3)	321 m	
		326(2,5)		
391(100)		392(100)		ν_1
		462(0,3)		ν_1+68
		488br.		ν_1+92
		500(0,5)		ν_1+106
511(2)	512 vs	512(3)	510 vs	}modos internos*
			515 vs	
			523 sh	
		528(0,5)		ν_1+138
	535 ms	539br.	539 ms	modo interno*
		575(0,5)		2×286
		585br.		ν_1+192
		595(0,5)		ν_1+203
		677		ν_1+285
		693		ν_1+300
		713		ν_1+320
780		784		$2\nu_1$
		856		$2\nu_1+68$

(continua).

TABELA 3.II. (continuação)

300 K		100 K		Atribuição
Raman	infraver- melho	Raman	infraver- melho	
		889		$2\nu_1+106$
		908		ν_1+512
		915		$\nu_1+523; 2\nu_1+138$
		980		$2\nu_1+\begin{Bmatrix} 1 & 9 & 2 \\ 2 & 0 & 3 \end{Bmatrix}$
		1072		$2\nu_1+285$
		1083		$2\nu_1+300$
		1103		$2\nu_1+320$
1167		1175		$3\nu_1$
		1248		$3\nu_1+\begin{Bmatrix} 6 & 8 \\ 8 & 0 \end{Bmatrix}$
		1278		$3\nu_1+106$
		1302		$2\nu_1+\begin{Bmatrix} 5 & 1 & 2 \\ 5 & 2 & 3 \end{Bmatrix}; 3\nu_1+138$
		1370		$3\nu_1+\begin{Bmatrix} 1 & 9 & 2 \\ 2 & 0 & 3 \end{Bmatrix}$
		1465		$3\nu_1+\begin{Bmatrix} 2 & 8 & 5 \\ 3 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 0 \end{Bmatrix}$
		1493		
1550		1565		$4\nu_1$
		1643		$4\nu_1+\begin{Bmatrix} 6 & 8 \\ 8 & 0 \end{Bmatrix}$
		1670		$4\nu_1+106$
		1755		$4\nu_1+\begin{Bmatrix} 1 & 9 & 2 \\ 2 & 0 & 3 \end{Bmatrix}$
		1853		$4\nu_1+\begin{Bmatrix} 2 & 8 & 5 \\ 3 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$
		1883		$4\nu_1+320$

(continua)

TABELA 3.II. (continuação)

300 K		100 K		Atribuição
Raman	infraver- melho	Raman	infraver- melho	
		1953		$5\nu_1$
		2032		$5\nu_1 + \begin{Bmatrix} 80 \\ 68 \end{Bmatrix}$
		2058		$5\nu_1 + 106$
		2090		$4\nu_1 + 523; 5\nu_1 + 138$
		2148		$5\nu_1 + \begin{Bmatrix} 192 \\ 203 \end{Bmatrix}$
		2245		$5\nu_1 + \begin{Bmatrix} 286 \\ 300 \\ 320 \end{Bmatrix}$
		2340		$6\nu_1$
		2433		$6\nu_1 + \begin{Bmatrix} 68 \\ 106 \end{Bmatrix}$
		2538		$6\nu_1 + \begin{Bmatrix} 192 \\ 203 \end{Bmatrix}$
		2635		$6\nu_1 + \begin{Bmatrix} 285 \\ 300 \\ 320 \end{Bmatrix}$
		2727		$7\nu_1$
		3112		$8\nu_1$
		3499		$9\nu_1$

* V. texto para a atribuição dos modos internos.

ν_1 representa o estiramento simétrico $\nu(\text{P-S})$

Figura 3.3. Espectros infravermelho e Raman, temperatura ambiente, do Cu_3PS_4 .

intensidades relativas das bandas e ainda pela ordem de grandeza das massas atômicas envolvidas, podemos distinguir facilmente a região das frequências de rede (abaixo de 250 cm^{-1}) da região dos modos internos do PS_4^{3-} (250 a 550 cm^{-1}).

Sem o emprego de um monocristal orientado de Cu_3PS_4 qualquer tentativa de atribuição das frequências Raman dos modos externos seria puramente especulativa. Dado o grande número destas frequências num intervalo espectral estreito (V. Tabela 3.II), mesmo o cálculo de coordenadas normais seria extremamente difícil, pela mistura devida aos acoplamentos envolvidos.

Observando os espectros da Figura 3.3, devido à atividade Raman e infravermelho podemos pensar nos modos internos em termos do íon PS_4^{3-} livre (T_d), como ponto de partida para uma atribuição.

Pela sua intensidade forte no Raman e ausência no infravermelho a banda em $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ seria atribuída ao estiramento $\nu(\text{P-S})$ simétrico; a banda Raman em $\sim 280\text{ cm}^{-1}$, ausente no infravermelho, seria atribuída a deformação de ângulo de espécie E; a banda intensa no infravermelho em 510 cm^{-1} , relativamente fraca no Raman, seria atribuída ao estiramento $\nu(\text{P-S})$ de espécie F_2 ; as bandas em ~ 300 e 320 cm^{-1} , ativas no Raman e infravermelho, seriam atribuídas à deformação de ângulo de espécie F_2 , com quebra parcial

da degenerescência.

A rigor, a atribuição deve ser feita para o grupo de fator C_{2v} , embora os espectros indiquem que a distorção do íon no cristal seja pequena, isto é, suficiente para romper a degenerescência mas não para modificar as regras de seleção. Poderíamos considerar 4 conjuntos de atribuições, levando em conta as considerações feitas até agora:

	I	II		III	IV
392	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)	392	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)
285	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)	285	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)
298	(A_2+B_1)	(A_2+B_1)	300	(A_2+B_1)	(A_2+B_1)
512	(A_1+B_2)	(A_2+B_1)	512	(A_1+B_2)	(A_2+B_1)
523	(A_2+B_1)	(A_1+B_2)	523	(A_2+B_1)	(A_1+B_2)
539	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)	539	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)
320	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)	320	(A_1+B_2)	(A_1+B_2)
307	(A_1+B_2)	(A_2+B_1)	307	(A_1+B_2)	(A_2+B_1)
300	(A_2+B_1)	(A_1+B_2)	300	(A_2+B_1)	(A_1+B_2)

A diferença de apenas 2 cm^{-1} entre as frequências Raman 298 e 300 cm^{-1} torna difícil decidir qual delas é a coincidente com o valor observado no infravermelho, 298 cm^{-1} , pois esta coincidência não é numericamente significativa, estando dentro da diferença normalmente observada entre os espectros Raman e infravermelho. Nos 4 conjuntos

apresentados a diferença entre os dois primeiros e os dois últimos está somente na escolha da coincidência da banda no infravermelho com a 300 cm^{-1} ou a 298 cm^{-1} . Entre os conjuntos I e II e entre os conjuntos III e IV a diferença está essencialmente na escolha da 512 cm^{-1} e da 307 cm^{-1} como (A_1+B_2) ou como (A_2+B_1) , a atribuição das restantes sendo uma consequência dessa escolha.

Adiantando os resultados obtidos no estudo do efeito Raman ressonante que faremos adiante, com a obtenção do perfil de excitação, nossa escolha está entre o conjunto I ou III, atribuindo as bandas que apresentam maior ressonância para a espécie (A_1+B_2) .

3.4. Variação da intensidade das bandas Raman com a temperatura.

Observamos nos espectros Raman em baixa temperatura maior número de bandas do que em temperatura ambiente, além de pronunciada variação na altura do pico de algumas bandas. Uma explicação possível para esse fato seria a de existir uma transição de fase. Com a finalidade de verificar esta hipótese obtivemos uma série de espectros Raman variando a temperatura de 300 K a 100 K, em intervalos de 10 a 20 graus, dependendo da variação apresentada no espectro.

Na obtenção destes espectros notamos que uma pequena variação da potência do laser produzia sensível variação na temperatura local da amostra, traduzida na resolução

das bandas. Para minimizar este aquecimento utilizamos uma lente cilíndrica de modo a diminuir a densidade de radiação do feixe do laser na amostra, desde que na cela de baixa temperatura não temos um sistema rotatório.

Os espectros mostraram que as bandas dos modos internos começam a se desdobrar quando a temperatura é abaixada ao redor de 250 K e que ao redor de 200 K começam a parecer mais bandas de modos externos. Como outros fatores podiam também ser levados em consideração na explicação do fenômeno observado, não pudemos concluir através dos espectros se ocorria ou não uma transição de fase. Obtivemos também difratogramas de raio-x nas temperaturas de 300 e de 100 K, que foram idênticos, não indicando, portanto, ocorrência de transição de fase.

O efeito da temperatura nos espectros deve estar relacionado com a melhor razão sinal/ruído e ao estreitamento das bandas (e consequente aumento da altura do pico) em baixas temperaturas.

Medindo a intensidade pela área das bandas, fizemos o levantamento da curva de variação da intensidade em função da temperatura para as bandas de modos externos em 106 e em 244 cm^{-1} , dos modos internos 285 e 392 cm^{-1} e da harmônica da 392 cm^{-1} , em 784 cm^{-1} . A escolha dessas bandas é por elas serem isoladas ou com menor sobreposição com bandas vizinhas. Usamos como padrão interno a banda 148 cm^{-1} do SrCO_3 , que constatamos previamente não sofrer modificação

por efeito de temperatura. Na Figura 3.4 está representada esta variação de intensidade em função da temperatura.

Figura 3.4. Variação da intensidade relativa em função da temperatura para as frequências indicadas.

Nesta Figura observa-se para os modos internos um pequeno aumento da intensidade com o abaixamento da temperatura, até aproximadamente 230K, permanecendo depois estacionário. Para a harmônica observa-se, pelo contrário, uma diminuição de intensidade com o abaixamento da temperatura. O modo externo em 244 cm^{-1} apresenta maior variação de intensidade do que o modo em 106 cm^{-1} .

A sensível diminuição da anarmonicidade com o abaixamento da temperatura (V. o item seguinte) sugere que o

efeito observado na intensidade da harmônica esteja ligado com esta diminuição da anarmonicidade. Este relacionamento não é direto, pois a intensidade é ligada com a variação do momento de dipolo induzido, enquanto que a anarmonicidade que medimos é mecânica.

3.5. Cálculo da anarmonicidade.

A observação de um grande número de harmônicas no efeito Raman ressonante permite uma determinação precisa da constante de anarmonicidade χ_{11} e da frequência harmônica ω_1 .

Num oscilador anarmônico a frequência (em cm^{-1}) de uma vibração envolvendo o número quântico vibracional v é dada por: $\nu_v = G(v) - G(0) = \omega_1 v - \chi_{11}(v^2 + v) + \dots$, que pode ser reescrito:

$$\nu_v/v = (\omega_1 - \chi_{11}) - \chi_{11}v \quad (v=1, 2, \dots) \quad (I)$$

Com os valores de ν_v observados em temperatura ambiente e de N_2 líquido obtivemos o gráfico da Figura 3.5, de ν_v/v em função de v . O coeficiente angular da reta obtida dá o valor de χ_{11} , que por substituição em (I) permite calcular o valor de ω_1 .

Os valores obtidos foram:

Temperatura: 300K	$\chi_{11} = 1,17 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_1 = 393,6 \text{ cm}^{-1}$
Temperatura: 100K	$\chi_{11} = 0,49 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_1 = 393,6 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.5. Determinação da constante de anarmonicidade χ_{11} para o Cu_3PS_4 . (ν_{obs}/ν versus v).

3.6 Efeito Raman ressonante

No estudo do efeito Raman ressonante trabalhamos com medidas de intensidade das bandas. Como vimos no capítulo 2, para que estas medidas caracterizem propriedades intrínsecas do composto investigado é necessário que se remova a dependência com fatores experimentais e instrumentais.

O acoplamento ressonante entre a radiação excitante e os estados eletrônicos da molécula é o fator decisivo na intensidade do espalhamento Raman ressonante. O aumento de intensidade em bandas Raman fundamentais e harmônicas, devido a esse acoplamento, caracteriza o efeito Raman ressonante.

Na Figura 3.6 mostramos o espectro Raman ressonante do Cu_3PS_4 em baixa temperatura, excitado pela radiação 476,5 nm. Podemos observar a presença de uma progressão de harmônicas da $\nu_1 = 392 \text{ cm}^{-1}$ e de combinações de outros modos vibracionais com esta progressão, como nos agrupamentos assinalados por a, b, c.

Como a amostra está na forma de pó prensado podemos esperar, devido a processos de absorção e reflexão da radiação incidente e da espalhada, que a intensidade Raman observada seja diminuída de um fator considerável, em comparação com amostras no estado líquido.

Na Figura 3.7 apresentamos os espectros Raman ressonante, obtidos com 3 radiações excitantes, da amostra em

Figura 3.6. Espectro Raman ressonante do Cu_3PS_4 em temperatura de N_2 líquido. Excitação por 476,5 nm.

Figura 3.7. Variação de intensidade no espectro do Cu_3PS_4 por efeito Raman ressonante. Estão indicados os comprimentos de onda (nm) das radiações excitantes.

pela rotat6ria dividida em setores com Cu_3PS_4 e com SrCO_3 . Nestes espectros a intensidade da banda 391 cm^{-1} foi mantida constante, e o aumento de intensidade das bandas do SrCO_3 , indo da radia76o excitante $647,1$ para $488,0\text{ nm}$, indica na realidade uma diminuic6o na intensidade das bandas do Cu_3PS_4 devido 6 absor76o.

Para obtermos a varia76o de intensidade somente devida ao efeito Raman ressonante devemos, al6m das corre76es discutidas no capitulo 2, corrigir as intensidades observadas por um fator que cancele o efeito de absor76o. Pelo fato da amostra estar na forma de p6o prensado n6o se pode dizer que este "fator de absor76o" seja somente devido 6 absor76o de luz pelo Cu_3PS_4 , podendo haver contribuic6o devida a processos de reflex6o.

Desenvolvemos um m6todo para determinar este fator de corre76o atrav6s dos espectros Raman. Obtivemos os espectros, para sete radia766es excitantes, de misturas homog6neas de Cu_3PS_4 com SrCO_3 em diferentes propor766es e, tamb6m, os destes compostos separados em setores, na cela girat6ria.

Sendo I_s a intensidade de uma banda do SrCO_3 da amostra em setores e I_h a intensidade desta banda numa mistura homog6nea, construimos um gr6fico de $\ln(I_h/I_s)$ versus $-(\chi + \ln \chi)$ para cada radia766o excitante, sendo χ a fra766o molar de Cu_3PS_4 na mistura. Na construic6o destes gr6ficos utilizamos valores de χ no intervalo de $1/10$ a $1/80$, sendo as

curvas obtidas praticamente retas. Os valores extrapolados para $x=1$ fornecem a curva de correção desejada, quando colocados num gráfico em função do número de onda absoluto das bandas correspondentes.

A correção assim obtida inclui reflexão e absorção da radiação incidente e reabsorção da radiação espalhada, ou seja, ela é uma correção efetiva do que é sentido pela amostra.

É interessante comparar a curva de correção, obtida pelo procedimento descrito, com as curvas de absorção no visível (pasta em Nujol) e de reflexão difusa, obtidas nos espectrofotômetros Cary 17 e Zeiss PMQII, respectivamente. Estas curvas estão representadas na Figura 3.8, podendo-se notar que a curva de correção é mais semelhante à curva de reflexão do que à de absorção.

Para estudar a variação de intensidade devida ao efeito Raman ressonante, convém eliminar da intensidade da radiação Raman espalhada a proporcionalidade com a quarta potência de sua frequência, dividindo o valor da intensidade experimental por esse fator de espalhamento.

Os valores de intensidade dos modos internos e da primeira harmônica da 392 cm^{-1} , do Cu_3PS_4 , são apresentados nas Tabelas 3.III e 3.IV, para temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, respectivamente. Os valores de intensidade observados foram normalizados para o da linha 148

Figura 3.8. Comparação entre a curva de correção obtida através do Raman e as de absorção e reflexão difusa.

TABELA 3.III.

Valores de intensidade para o Cu_3PS_4 , em temperatura ambiente.

$I_{\text{exp.}}$ normalizado para a banda 148cm^{-1} do SrCO_3						
$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	Frequências vibracionais (cm^{-1})					
	282	299	318	391	511	780
647,1	117	157	197	1132	22	8,5
568,2	163	171	213	1768	45	10
514,5	370	217	209	3348	96	78
496,5	533	220	173	5433	153	247
488,0	431	162	137	4625	162	350
476,5	182	104	114	3318	159	391
457,9	102	76	82	1837	93	195
Valores acima com as correções indicadas no texto:						
647,1	127	173	222	1363	29	13
568,2	253	269	339	2800	72	18
514,5	3470	2078	2052	31935	787	457
496,5	13850	5775	4579	131600	3109	3576
488,0	12800	4857	4143	144029	4892	8540
476,5	5400	3114	3457	103343	5114	13629
457,9	3028	2288	2486	57200	2971	6800

TABELA 3.IV.

Valores de intensidade para o Cu_3PS_4 , em temperatura de N_2 líquido.

$I_{\text{exp.}}$ normalizado para a banda 148cm^{-1} do SrCO_3									
$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	Frequências vibracionais (cm^{-1})								
	285	300	307	320	392	512	784	1175	1565
647,1	30	26	33	42	211	4,5	1,5		
568,2	47	37	47	47	360	11	3,3		
514,5	125	30	80	68	784	34	18	2,4	
496,5	290	67	116	90	1603	57	78	6.1	2
488,0	393	44	118	60	2172	58	166	43	16
476,5	207	18	45	30	1573	53	429	174	80
457,9	14	6	5	5	126	7	37	40	36
Valores acima com as correções indicadas no texto:									
647,1	33	28	36	47	254	6	3		
568,2	73	58	74	75	569	17	6		
514,5	1174	283	770	670	7477	280	100	10	
496,5	7550	1750	3050	2400	38822	1164	1000	70	15
488,0	11686	1314	3543	1800	67629	1770	4380	710	190
476,5	6143	543	1329	914	49000	1686	15930	6175	1680
457,9	414	180	151	151	3914	223	1360	1640	1600

cm^{-1} do SrCO_3 e os valores corrigidos incluem todas as correções que discutimos.

3.6.1. Perfil de excitação

Com os valores de intensidade já corrigidos, apresentados nas Tabelas 3.III e 3.IV, podemos levantar o perfil de excitação das bandas Raman.

Na literatura, geralmente este perfil é obtido num gráfico de intensidade da banda em função do comprimento de onda ou do número de onda^{7,8}. Achamos mais conveniente representar um perfil de excitação que mostre o efeito Raman ressonante independentemente da intensidade da banda.

Com este objetivo, representamos, em função do número de onda da radiação excitante, a relação de intensidade de uma banda Raman obtida por essa excitação com a intensidade desta banda obtida por excitação de uma radiação longe da região de absorção eletrônica, que portanto não apresenta efeito Raman ressonante. Para o Cu_3PS_4 a radiação do laser de Kr^+ , 647,1 nm, é suficientemente afastada da banda de absorção e as intensidades das bandas Raman por ela excitadas podem ser tomadas como referência.

Na Figura 3.9 representamos os perfis de excitação obtidos em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Observa-se que a banda em 512 cm^{-1} apresenta um perfil semelhante ao da banda em 392 cm^{-1} , embora elas sejam, respec

Figura 3.9. Perfis de excitação para o Cu_3PS_4 para temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Para a harmônica (784cm^{-1}) a intensidade no perfil deve ser multiplicada pelo fator indicado.

tivamente a menos intensa e a mais intensa dos modos internos. A harmônica, praticamente não observada no espectro Raman ordinário, apresenta o maior perfil, em nossa representação.

Em trabalho anterior⁹ apresentamos o perfil de excitação do Cu_3PS_4 em temperatura ambiente e apontamos o fato de que o pico do perfil para a harmônica se apresentava deslocado para o lado de menores comprimentos de onda, em relação ao pico da fundamental. Entretanto, um estudo mais preciso destes perfis seria melhor conduzido obtendo-se os espectros em baixa temperatura, onde as bandas se apresentam melhor resolvidas. Assim, iremos discutir somente os perfis obtidos dos espectros em baixa temperatura.

Observando os perfis de excitação, para temperatura de N_2 líquido, vemos que as bandas em 285, 392 e 512cm^{-1} apresentam a mesma altura de perfil. Como sabemos que a 392 cm^{-1} pertence a espécie de simetria (A_1+B_2) podemos usar este resultado para justificar a atribuição feita no item 3.3, da 285 e 512 cm^{-1} para a espécie (A_1+B_2) .

Poucos são os autores que se referem ao deslocamento do pico dos perfis de excitação com o valor da frequência vibracional, podendo-se citar os trabalhos de Spiro e col.¹⁰ e de Kamisuki e col.¹¹. Nos perfis da Figura 3.9 pode-se observar o deslocamento dos picos para o lado de maior número de onda, para frequências vibracionais mais altas.

Considerando o denominador da expressão para a intensidade de uma banda Raman, obtida por Nafie e col.¹², podemos escrever para as linhas Stokes, considerando os valores experimentais de intensidade com as correções mencionadas anteriormente já efetuadas:

$$I_n \propto \prod_{m=0}^n \left[(\nu_e - \nu + m\nu_R)^2 + \Gamma^2 \right]^{-1} = Q_0 Q_1 Q_2 \dots Q_n$$

onde ν é a frequência da radiação excitante (cm^{-1}), ν_R é a frequência vibracional Raman (cm^{-1}), n é o número quântico vibracional, Γ é o termo de amortecimento e ν_e a frequência eletrônica efetiva. Com respeito à definição desta frequência eletrônica efetiva, Chao e col.⁸ a identificam com o máximo no perfil de excitação e Behringer¹³ a considera como o valor de ν_e que ajusta o valor teórico com o experimental.

Determinamos o valor de ν_e e Γ ajustando-os para haver a melhor concordância do perfil teórico, dado pelo segundo membro da equação acima, com os pontos experimentais. Escrevendo explicitamente os termos da produtória da expressão acima temos:

$$\left[(\nu_e - \nu)^2 + \Gamma^2 \right]^{-1} \left[(\nu_e - \nu + \nu_R)^2 + \Gamma^2 \right]^{-1} \left[(\nu_e - \nu + 2\nu_R)^2 + \Gamma^2 \right]^{-1} \dots$$

Supondo inicialmente $\nu_e > \nu$ e que vamos aumentando a frequência de excitação ν , o 1º termo entrará em ressonância quando $\nu_e = \nu$, mas como o 2º termo não entrou em ressonância a banda Raman não atinge o máximo de intensidade. Quando o

2º termo entra em ressonância, isto é, $\nu_e = \nu - \nu_R$, o 1º termo já sai de ressonância. A posição de máximo do produto destes dois termos não será nem em ν nem em $\nu - \nu_R$, mas num valor intermediário. Quanto maior for ν_R maior deverá ser ν para este máximo. Para a primeira harmônica o 3º termo entra em ressonância para $\nu_e = \nu - 2\nu_R$ e pela contribuição deste termo o máximo ocorrerá numa frequência excitante maior do que a do máximo para a fundamental.

Para as frequências fundamentais 285, 392 e 512cm^{-1} os valores de ν_e e ν que deram melhor concordância dos pontos experimentais com o perfil teórico (obtido com estes parâmetros) foram $\nu_e = 20400\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 700\text{cm}^{-1}$, enquanto que para as harmônicas $2\nu_1$, $3\nu_1$ e $4\nu_1$ ($\nu_1 = 392\text{cm}^{-1}$) foram $\nu_e = 20600\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 500\text{cm}^{-1}$. Como a diferença entre os valores de ν_e estão dentro do erro experimental, fizemos um cálculo com o valor médio de ν_e , 20500cm^{-1} , mantendo os valores de Γ .

Na Figura 3.10 estão representados os perfis teóricos calculados com $\nu_e = 20500\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 700\text{cm}^{-1}$, em A, e com $\nu_e = 20400\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 700\text{cm}^{-1}$, em B. Os valores teóricos e experimentais foram normalizados para valor 100 no pico. Na Figura 3.11 estão representados os perfis teóricos para as harmônicas $2\nu_1$, $3\nu_1$ e $4\nu_1$ e o de ν_1 como comparação, sendo em A: $\nu_e = 20500\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 500\text{cm}^{-1}$ e em B: $\nu_e = 20600\text{cm}^{-1}$ e $\Gamma = 500\text{cm}^{-1}$.

Os espectros de absorção no visível, usando pasta em Nujol, não foram de boa qualidade, não havendo reprodu

Figura 3.10. Perfis teóricos para as frequências fundamentais indicadas; A: $\nu_e = 20500 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 700 \text{ cm}^{-1}$; B: $\nu_e = 20400 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 700 \text{ cm}^{-1}$. Os pontos representam valores experimentais.

Figura 3.11. Perfis teóricos para as frequências ν_1 (392 cm^{-1}) e harmônicas; A: $\nu_e = 20500 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 500 \text{ cm}^{-1}$; B: $\nu_e = 20600 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma = 500 \text{ cm}^{-1}$. $\circ$: valores experimentais.

tibilidade dos espectros com diferentes pastas, havendo mudança da posição do pico. Isto impede que se possa discutir o valor de ν_e em relação ao valor do máximo de absor-
ção.

A intensa absorção no visível indica que o valor de ϵ do Cu_3PS_4 deve ser elevado, característico de bandas de transferência de carga. Isto é reforçado pelo fato do Na_3PS_4 ser incolor, indicando que as bandas eletrônicas do agrupamento PS_4^{3-} estão situadas na região do ultravioleta.

Os resultados que obtivemos neste estudo mostram que não é correta a afirmação feita em vários trabalhos sobre Raman ressonante^{14,15} de que a intensidade das harmôni-
cas decresce monotonicamente com o número quântico vibracio-
nal. Essa afirmação sô é válida quando a frequência espa-
lhada das harmônicas for menor do que ν_e . Na Figura 3.12
representamos a intensidade das harmônicas em relação ã inten-
sidade da fundamental ($I_{n\nu}/I_{\nu}$) para várias radiações
excitantes em função da frequência Raman espalhada. Obser-
va-se para excitação com 457,9 nm que a intensidade rela-
tiva da terceira e quarta harmônica são praticamente ig-
uais e maior do que a da primeira harmônica. Para as demais
radiações já a condição $\nu_{nv} < \nu_e$ é satisfeita e a inten-
sidade das harmônicas decai continuamente.

Figura 3.12. Variação da relação das intensidades das harmônicas em relação à intensidade da fundamental com a frequência espalhada. Em cada curva esta indicada a radiação excitante utilizada.

REFERÊNCIAS

- 1 Leroy, J.F., Kaufmann, G., Muller, A. e Roesky, H.W.:
Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), 267, 563 (1968).
- 2 Mellor, J.W.: *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Vol. 8. Longmans, London (1953).
- 3 Kiefer, W. e Bernstein, H.J.: *Appl. Spectry.*, 25, 609 (1971).
- 4 Ferrari, A. e Cavalca, L.: *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 283 (1948).
- 5 Nitshe, R. e Wild, P.: *Mat. Res. Bull.*, 5, 419 (1970).
- 6 Fateley, W.G. e Dollish, F.R.: *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*. Carnegie-Mellon University (1971).
- 7 Verma, A.L., Mendelsohn, R. e Bernstein, H.J.: *J. Chem. Phys.* 61, 383 (1974).
- 8 Chao, R.S., Khanna, R.K. e Lippincott, E.R.: *J. Raman Spectrosc.*, 3, 121 (1975).
- 9 Sala, O. e Temperini, M.L.A.: *Chem. Phys. Letters*, 36, 652 (1975).
- 10 Spiro, T.G., e Strekas, T.C.: *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 69, 2622 (1972).
- 11 Kamisuki, T., Maeda, S. e Kobayashi, H.: *J. Raman Spectrosc.*: 5, 135 (1976).
- 12 Nafie, L.A., Stein, P. e Peticolas, W.L.: *Chem. Phys. Letters*, 12, 131 (1971).

- 13 Behringer, J.: *Raman Spectroscopy* (Szymanski, H.A. ed.)
Vol.2-Cap.6. Plenum Press. N.Y. (1967).
- 14 Holzer, W., Murphy, W.F. e Bernstein, H.J.: *J.Chem.Phys.*
52, 399 (1970).
- 15 Clark, R.J.H. e Mitchell, P.D.: *J.Amer.Chem.Soc.* 95,
8300 (1973).

CAPÍTULO 4

Ag_3PS_4 : Espectro vibracional e atribuição das frequências.
Espectro Raman ressonante.

4.1. Introdução

Para o tiofosfato de prata não há na literatura indicações sobre o grupo espacial. Ferrari e Cavalca¹ citam que o difratograma do Ag_3PS_4 é completamente diferente do Cu_3PS_4 .

O método de preparação, de obtenção dos espectros e correções de intensidade é o mesmo utilizado para o Cu_3PS_4 e não será descrito novamente. O produto de partida na preparação foi o AgCl .

Para o Ag_3PS_4 não obtivemos pico de absorção no visível, empregando a mesma técnica utilizada para o Cu_3PS_4 . O espectro de reflexão difusa mostrou um deslocamento, em relação ao do Cu_3PS_4 , para o lado de menor comprimento de onda.

Os espectros Raman indicam que a região investigada é de pre-ressonância, não havendo pico no perfil de excitação.

4.2. Atribuição das frequências

Os espectros Raman do Ag_3PS_4 em temperatura ambi

ente e de nitrogênio líquido são mostrados na Figura 4.1. Na Tabela 4.I estão os valores das frequências observadas, Raman e infravermelho. Como não conhecemos o grupo de fator a atribuição foi feita com a aproximação do agrupamento PS_4^{3-} à simetria T_d , com desdobramento das frequências degeneradas por efeito de campo estático e por analogia com o Cu_3PS_4 . Na aproximação de simetria T_d as bandas com coicidência no Raman e infravermelho são de espécie F_2 , sendo os modos de espécie A_1 e E ativos sõ no Raman. Não observamos o desdobramento da banda de espécie E , mesmo em baixa temperatura.

Nota-se para o Ag_3PS_4 que as frequências vibracionais são praticamente iguais as observadas para o Na_3PS_4 ². Comparando com o Cu_3PS_4 observa-se em relação ã esse que as frequências de estiramento P-S são mais altas, enquanto que as frequências de deformação de ângulo são mais baixas.

4.3. Efeito Raman ressonante

Na Figura 4.2 são mostrados os espectros Raman para diferentes excitações, não se observando neles uma variação tão marcante como se observava para o Cu_3PS_4 .

Na Figura 4.3 comparamos o espectro de reflexão com a curva de correção obtida da relação I_h/I_s , com o mesmo procedimento descrito no capítulo 3.

Na Tabela 4.II estão os valores de intensidade observados e corrigidos, para temperatura de N_2 líquido.

Figura 4.1. Espectros Raman do Ag_3PS_4 excitados por 514,5nm.

TABELA 4.I.

Valores das frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros Raman e infravermelho do Ag_3PS_4 .

300K		100K		Atribuição
Raman	Infravermelho	Raman	Infravermelho	
		46(1,0)		} Modos externos
		61 (2,0)		
126(2,0)		127(2,2)		
185(1,5)		190(1,0)		
246(7,0)		248(8,0)		ν_2 (E)
			273 vw	} ν_4 (F_2)
284(14,0)	282 vw	285(20,5)	282 vw	
305sh	302 vw	305(8,5)	305 vw	
412(100)		414(100)		ν_1 (A_1)
524(3,5)	525 vs	527(4,5)	521 vs	} ν_3 (F_2)
			533 vs	
552 (2,0)	551 m	558(2,0)	557 m	
820(0,5)		822(0,5)		$2\nu_1$

Intensidades referentes ao espectro excitado com 514,5 nm.

Figura 4.2. Espectros Raman do Ag_3PS_4 para diferentes radiações excitantes, obtidos de uma mistura homogênea com SrCO_3 (*). A esquerda estão indicados os comprimentos de onda da linha excitante (nm).

Figura 4.3. Comparação entre a curva de correção obtida através do espectro Raman e a de reflexão difusa.

TABELA 4.II.

Valores de intensidade para o Ag_3PS_4 , em temperatura ambiente.

$I_{\text{exp.}}$ normalizado para a banda 148cm^{-1} do SrCO_3							
$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	Frequências vibracionais (cm^{-1})						
	248	285	305	414	527	558	822
647,1	36	76	39	266			
568,2	40	94	36	336	12	11	
514,5	64	110	46	456	22	15	2
496,5	70	122	45	672	35	12	4
488,0	67	114	49	707	33	14	3
476,5	78	143	61	1050	52	22	6
457,9	60	70	27	710	40	13	
Valores acima com as correções indicadas no texto:							
647,1	42	92	47	358			
568,2	46	110	46	423	21	15	
514,5	68	120	50	582	28	19	2
496,5	72	132	47	732	39	13	5
488,0	74	126	53	798	37	15	4
476,5	114	213	90	1357	70	30	8
457,9	221	264	100	2315	115	32	

Devido a sobreposição das bandas em temperatura ambiente consideramos o perfil de excitação somente em baixa temperatura. Na Figura 4.4 o perfil de excitação mostra um aumento de intensidade das bandas em direção a frequências excitantes mais altas mas não há o aparecimento de um máximo, como observado no Cu_3PS_4 . Isto significa que o Ag_3PS_4 apresenta somente pré-ressonância no intervalo que podemos investigar.

Observando a tabela 4.II vemos que nos valores de intensidade normalizados há um máximo em aproximadamente 476,5 nm e que após as correções de intensidade este máximo desaparece. Este comportamento é coerente com o fato de não termos observado um pico de absorção no visível.

Figura 4.4. Perfil de excitação para o Ag_3PS_4

REFERÊNCIAS

- 1 Ferrari, A. e Cavalca, L.: *Gazz.Chim.Ital.*, 78, 283 (1948).
- 2 Leroy, J.F., Kaufmann, G, Muller, A. e Roesky, H.W.:
Compt.Rend.Acad.Sci.(Paris), 267, 563 (1968).

CAPÍTULO 5

Dependência da intensidade Raman com a frequência espalhada. Estudo do modo vibracional totalmente simétrico do $(\text{MoS}_4)^{2-}$.

5.1. Introdução

O espectro Raman ressonante do íon $(\text{MoS}_4)^{2-}$ foi estudado por Ranade e Stockburger¹, que obtiveram o perfil de excitação e a seção de choque para a radiação total espalhada.

Observando-se a Figura 5.1, onde é representada a curva de absorção no visível do $(\text{MoS}_4)^{2-}$ com os valores das frequências de excitação e espalhadas (Stokes e anti-Stokes) assinalados, deveríamos esperar com a frequência de irradiação a maior efeito Raman ressonante para as linhas Stokes do que para as anti-Stokes, pela maior proximidade das primeiras com o pico de absorção, enquanto que para a frequência de irradiação as linhas anti-Stokes é que deveriam apresentar maior efeito Raman ressonante. Isto vale, evidentemente, se supusermos a dependência com a frequência de espalhamento Raman.

A medida da relação de intensidade anti-Stokes para Stokes, em várias frequências de excitação, seria um teste sobre a validade desta dependência.

Neste capítulo investigaremos o comportamento da relação de intensidade anti-Stokes/Stokes para a frequên

Figura 5.1. Posição relativa, na banda de absorção no visível, das linhas de excitação (a :457,9, b :476,5, c :488,0, d :496,5, e :514,5 nm) e das linhas Raman ν_1 e $2\nu_1$, Stokes ($\tilde{\nu}$ direita) e anti-Stokes ($\tilde{\nu}$ esquerda).

cia totalmente simétrica $\nu_1 = 454 \text{ cm}^{-1}$, do $(\text{MoS}_4)^{2-}$ e de sua primeira harmônica. Estes resultados serão tratados segundo as expressões teóricas de Nafie, Stein e Peticolas² e será obtido o valor da frequência efetiva (ν_e) para o estado excitado e o termo de amortecimento (Γ) para o estado excitado. Estes parâmetros serão também obtidos através do perfil de excitação.

O objetivo principal será, contudo, mostrar a dependência da intensidade no efeito Raman ressonante não somente com a frequência de excitação (como é considerado na quase totalidade dos trabalhos publicados), mas também com a frequência Raman espalhada, Stokes ou anti-Stokes.

5.2. Parte Experimental

O composto $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ foi preparado segundo Brauer³, borbulhando H_2S numa solução amoniacal de molibdato de amônio. Do composto recristalizado utilizou-se solução (10^{-3}M) aquosa alcalina, para obtenção dos espectros. A estabilidade da solução foi verificada através do espectro de absorção no visível.

A excitação dos espectros Raman foi obtida com as radiações 514,5, 496,5, 488,0, 476,5 e 457,9 nm do laser de Ar^+ , empregando-se potência entre 20 e 100 mW. Para não haver efeitos térmicos utilizou-se cela rotatória para líquido⁴, com cerca de 2500 rpm, mantendo-se o feixe do laser rasante

à face interna da cela, para evitar correções por absorção.

Como a largura de uma banda permanece constante para qualquer frequência de excitação as intensidades foram medidas pela altura do pico. Foram efetuadas correções devidas à sensibilidade espectral do instrumento e variação da fenda espectral, que foi mantida ao redor de 7 cm^{-1} .

Para obtenção dos perfis de excitação utilizou-se como padrão interno KNO_3 , em concentração 0,5M, e através de sua razão de intensidade anti-Stokes/Stokes determinou-se a temperatura de 300 K para a amostra.

5.3. Resultados e Discussão

Na figura 5.2 são mostrados os espectros Raman da banda $454 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ e sua primeira harmônica, Stokes e anti-Stokes, para irradiação com 457,9 e 488,0 nm (α e σ da Figura 5.1). Na Tabela 5.I estão os valores experimentais de intensidade, medida direta e com as correções já mencionadas (sensibilidade espectral do instrumento e largura espectral da fenda), além da correção para a quarta potência da frequência espalhada e fator de Boltzmann para as linhas anti-Stokes.

A expressão teórica para a relação de intensidade anti-Stokes/Stokes, dada por Nafie e col.², pode ser escrita, considerando-se os valores experimentais de intensidade (i_n):

$$r_n = \frac{i_n^A}{i_n^S} \left(\frac{\nu - n\nu_R}{\nu + n\nu_R} \right)^4 B_n^{-1} \propto \frac{Q_1^A Q_2^A \dots Q_m^A \dots Q_n^A}{Q_1^S Q_2^S \dots Q_m^S \dots Q_n^S}. \quad (I)$$

Figura 5.2. Espectro Raman da banda $454\text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ e sua primeira harmônica ($2\nu_1$), Stokes e anti-Stokes, estando indicado o ganho relativo ao utilizado para a banda ν_1 (G_1). A: excitação com a radiação $457,9\text{ nm}$, C: excitação com $488,0\text{ nm}$.

TABELA 5.I.

Valores de intensidade para o MoS_4^{2-} .

Valores experimentais sem correções:						
exc. (nm)	anti-Stokes			Stokes		
	padrão	$2\nu_1$	ν_1	ν_1	$2\nu_1$	padrão
514,5	3,5	7,0	79	106	6,5	250
496,5	1,2	7,7	145	346	45,5	77
488,0	1,8	14,5	315	1500	288,0	177
476,5	0,4	2,5	67	460	115,0	33
457,9	0,3	0,4	15	150	42,0	13
Valores acima com as correções indicadas:						
514,5	362	375	563	133	8,3	330
496,5	106	363	900	323	50,5	93
488,0	149	640	1827	1314	290,0	188
476,5	30	98	353	361	104,5	31
457,9	19	14	67	100	32,0	11

onde ν é a frequência de excitação (cm^{-1}), ν_R é a frequência vibracional Raman (cm^{-1}), n é o número quântico vibracional, $B = \exp(-hcn\nu_R/kT)$ é o fator de Boltzmann e $Q_m = 1/\{(\nu_e - \nu \pm m\nu_R)^2 + \Gamma^2\}$, com o sinal superior válido para as linhas Stokes (S) e o sinal inferior para as linhas anti-Stokes (A). r_n é obtido da razão entre os valores já corrigidos da Tabela 5.I.

Num gráfico de r_n versus ν as curvas cortam a linha $r_n = 1,0$ para $\nu = \nu_e$, pois neste caso $Q_m^A / Q_m^S = 1$. Na Figura 5.3 estão representados os valores experimentais de r_n em função da frequência de excitação e a curva por estes pontos corta a linha $r_n = 1,0$ em aproximadamente 21000 cm^{-1} , que seria o valor de ν_e . Obtido o valor de ν_e pode-se determinar Γ pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos valores relativos $(r_n - (Q_1^A \dots Q_n^A)(Q_1^S \dots Q_n^S)^{-1})/r_n$. Obteve-se desta forma Γ aproximadamente 1100 cm^{-1} . O emprego dos valores relativos evita maior peso para os pontos com maior divergência entre o teórico e o experimental.

Na Tabela 5.II estão os valores experimentais e teóricos, de r_n , para as várias frequências de excitação.

Das expressões teóricas para a intensidade de uma linha Raman, dada por Nafie e col.², podemos escrever a relação com os valores experimentais (i_n):

$$i_n B_n^{-1} (\nu \mp n\nu_R)^{-4} \propto \prod_{m=0}^n \{(\nu_e - \nu \pm m\nu_R)^2 + \Gamma^2\}^{-1} = Q_0 Q_1 Q_2 \dots Q_n. \quad (\text{II})$$

Figura 5.3. Valores experimentais de r_n (V. expressão (I)) em função da frequência de excitação. As curvas cruzam a linha $r_n=1,0$ em $\nu=\nu_e = 21000 \text{ cm}^{-1}$.

TABELA 5.II.

Valores da razão de intensidade anti-Stokes/Stokes para ν_1 (454 cm^{-1}) e sua harmônica, segundo a expressão (I).

Excitação (nm)	Fundamental		Harmônica	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
514,5	4,2	2,2	45,4	9,7
496,5	2,8	2,1	7,2	7,6
488,0	1,4	1,8	2,2	4,1
476,5	1,0	1,0	0,9	0,9
457,9	0,7	0,5	0,4	0,1

Da expressão (I) podemos calcular o perfil teórico, dado pelo produto $Q_0 Q_1$ para a fundamental e por $Q_0 Q_1 Q_2$ para a primeira harmônica, em função da frequência de excitação. Ajustando os parâmetros ν_e e Γ para este perfil coincidir com o experimental obteve-se valores concordantes com os obtidos pela relação de intensidade anti-Stokes/Stokes, podendo-se considerar para estes parâmetros os valores:

$$\nu_e = 21000 \pm 100 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad \Gamma = 1100 \pm 100 \text{ cm}^{-1}.$$

Na Figura 5.4 estão os perfis teóricos para a frequência fundamental e harmônica, Stokes e anti-Stokes, sendo indicados os pontos experimentais. Estes perfis foram traçados normalizando-se a intensidade nos picos em 100. Na Tabe

Figura 5.4. Perfil de excitação (normalizado) para as frequências ν_1 e $2\nu_1$, Stokes (teór.—; exp.+) e anti-Stokes (teór.- - -; exp. o). Valores teóricos obtidos da equação (II).

la 5.III estão os valores teóricos e experimentais (normalizados) para as frequências de excitação utilizadas.

TABELA 5.III .

Intensidade das bandas ν_1 (454 cm^{-1}) e harmônica do MoS_4^{2-} , Stokes e anti-Stokes. Valores calculados da expressão (II).

Excitação (cm^{-1})	Fundamental				Harmônica			
	Stokes		anti-Stokes		Stokes		anti- Stokes	
	Obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
19436	3,0	8,2	11,7	17,8	0,5	1,7	23,0	16,6
20140	26,2	27,8	63,9	59,4	10,8	9,8	76,0	74,7
20492	52,5	50,8	92,2	89,4	30,4	24,1	98,0	99,5
20982	86,5	91,8	88,1	94,0	66,8	67,7	73,5	71,5
21839	76,8	61,3	25,4	28,9	65,6	76,8	16,1	10,3

Observa-se na Figura 5.4 que para as linhas Stokes há um deslocamento dos picos para o lado de frequências mais altas, em relação a ν_e , enquanto que para as anti-Stokes este deslocamento é para o lado de frequências mais baixas. Este deslocamento aumenta com o número quântico vibracional. Este resultado esta em concordância com o deslocamento dos picos observados no perfil de excitação do Cu_3PS_4 .

Entre o pico do espectro de absorção no visível, em

aproximadamente 21400 cm^{-1} , e o valor de ν_e encontrado observa-se uma diferença da ordem de 400 cm^{-1} , sugerindo que o pico de absorção corresponde a transição $0 \rightarrow 1$, enquanto que ν_e corresponde a transição $0 \rightarrow 0$.

REFERÊNCIAS

- 1 Ranade, A., Stockburger, M.: *Chem. Phys. Letters* 22, 257 (1973).
- 2 Nafie, L.A., Stein, P. e Peticolas, W.L.: *Chem. Phys. Letters* 12, 131 (1971).
- 3 Brauer, G. (ed.): *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, vol. 2, 2a. ed. Academic Press, N.Y. (1965).
- 4 Kiefer, W. e Bernstein, H.J.: *Appl. Spectry*. 25, 500 (1971).