### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# INSTITUTO DE QUÍMICA

# A CONTRIBUIÇÃO DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA PARA O EFEITO SERS EM INTERFACES ELETROQUÍMICAS

Paola Corio Tese de Doutorado

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim Orientador

São Paulo

# "A Contribuição do Mecanismo de Transferência de Carga para o Efeito SERS em Interfaces Eletroquímicas"

### PAOLA CORIO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química

Aprovado por:

Prof. Dr. JOEL CAMARGO RUBIM

IQ - USP

(Orientador e Presidente)

Prof. Br. HENRIQUE EISI TO

IQ - USP

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO

IQ - USP

Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE PAOLI

JO - UNICAMP

Prof. Dr. ROBERTO/MANUEL TORRESI

<del>-IOSC - U</del>SP

SÃO PAULO 02 DE OUTUBRO DE 1998

# A CONTRIBUIÇÃO DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA PARA O EFEITO SERS EM INTERFACES ELETROQUÍMICAS

	ABSTRACT	i
	RESUMO	iii
	Introdução	1
	EFEITO SERS - SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING.	
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
I.	A CONTRIBUIÇÃO DO EFEITO RAMAN RESSONANTE PARA O O	15
	EFEITO SERS EM ELETRODOS - UMA DESCRIÇÃO SEGUNDO O FORMALISMO DO TEMPO.	
	• CÁLCULO DOS PERFIS DE EXCITAÇÃO SERS - PIRIDINA E	
	$[Fe_2(BPY)(CN)_{10}]^{6-}$ EM ELETRODO DE PRATA.	
II.	ESTUDO SERS DO COMPLEXO [RU(BPY)2(VIOL)] <sup>+</sup> ADSORVIDO EM	43
	ELETRODO DE PRATA - O CROMÓFORO SERS SELETIVO.	
III.	A CONTRIBUIÇÃO DO MECANISMO DE HERZBERG-TELLER PARA O	55
	EFEITO SERS: FEPC EM ELETRODO DE PRATA.	
IV.	ESTUDO SERS DO COMPLEXO SOLVATOCRÔMICO FE(PHEN)2(CN)2.	71
	EFEITO DO SOLVENTE E DO ELETRÓLITO SUPORTE.	
V.	O EFEITO DA NATUREZA QUÍMICA DO SOLVENTE NO MECANISMO DE	93
	TRANSFERÊNCIA DE CARGA: ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO	
	DO ÍON COMPLEXO BINUCLEAR $[Fe_2(BPE)CN_{10}]^6$ .	
	Conclusões	115
	Curriculum Vitae	118

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Joel Rubim, pela orientação durante o andamento deste trabalho, pela amizade, incentivo e carinho desde meu estágio de iniciação científica.

Ao Prof. Sala, com toda admiração, pelo seu exemplo, pela paciência e carinho dedicados à minha formação.

À Prof. Márcia e ao Prof. Paulo Sérgio, por toda ajuda, interesse no meu trabalho, e importante colaboração, principalmente nos dois últimos capítulos desta tese.

Ao Prof. Ricardo Aroca, pela atenção com que me recebeu em Windsor e pela coorientação nesse período.

Aos amigos do laboratório e do Instituto: Mauro, Beth, Susana, Yoshio, Marina, Dalva, Sílvia Helena, Márcia, Henrique, Serginho, Norberto, Lúcia, Lucy, Mônica, Ricardo, Eduardo, Luis Carlos, Luis Geraldo, Michael, Pimenta, Rosana, Lourdinha, Hector, Fátima, Francisca, Sheila, Silvia Agostinho, Ruth, Walter, Paulinho, D. Elzita, Nivaldo, pela amizade e colaboração.

Ao Mauro, por ter escrito o programa para os perfis SERS e ao Michael, por ter realizado a maior parte dos cálculos dos perfis SERS.

Às agências financiadoras, FAPESP e CNPq, pelas bolsas e auxílios recebidos.

E principalmente,

Ao meu pai e minha mãe, por tudo...

Ao Paulo, com carinho.

#### **ABSTRACT**

In this work, attention has been given to systems in which the charge transfer (CT) mechanism is contributing to the enhancement of the Raman scattering of species adsorbed on metal surfaces in order to address the participation of a resonance Raman effect on this part of the total enhancement. A model for the adsorbate-metal surface interaction and the charge transfer mechanism for surface-enhanced Raman scattering (SERS) is presented. The fundamental observation behind the currently proposed model is that all previous theories indicate that Raman intensity should be at maximum when the incident laser frequency is resonant with a surface/adsorbate charge transfer band. This fact leads to the conclusion that this aspect of the chemical effect may be due to a resonance Raman mechanism. Therefore, for such mechanism to be valid, the chemical effect of SERS must follow the already well established principles of resonance Raman theory. In this model, the metal surface provides a source of electrons that may, upon interaction with light, flow into and out of the adsorbed species. Based on this model we have proposed a formalism derived from the time-domain description of the resonance Raman effect that describes the dependence of the SERS intensities of molecules adsorbed in electrochemical interfaces upon the applied potential. This approach accounts for the enhancement of totally symmetric modes via a Franck-Condon mechanism, and only one electronic excited state of the adsorbate/surface system is considered. The analytical expression derived to calculate the SERS intensity versus applied potential profiles and their dependence on the exciting radiation has been applied for pyridine and for the ion complex  $[Fe_2(CN)_{10}bpy]^{6-}$  adsorbed on a silver electrode. A good agreement between calculated and experimental excitation profiles have been obtained for both investigated species. Resonance Raman spectroscopy is also an electronic spectroscopy, and, as presented in this work, the SERS effect, or part of it, is also an electronic spectroscopy. Its intensity contains, therefore, information about the structure of the excited electronic state involved in the charge transfer process. This information is provided by the calculation of the SERS excitation profiles according to the derived expression in the form of  $\Delta_k$  values.

The remaining sections of this work are dedicated to the study of the SERS effect of coordination compounds adsorbed on silver electrodes. One of the investigated systems is the mixed ligand ion complex  $[Ru(bpy)_2viol]^+$ . The SERS measurements have shown that

the vibrational modes of both ligands can be selectively enhanced by changing the electrochemical applied potential at a fixed laser excitation energy. This result indicates the presence of two different metal to adsorbate photon assisted charge transfer processes. The first one involves a density of donor states near the Fermi level  $(E_F)$  of the metal and an acceptor state localized on the violurate ligand, while the second process involves an acceptor state localized on the bpy ligand. These results demonstrate the possibility of reaching different excited electronic states of molecules adsorbed on electrode surfaces, selectively enhancing different chromofores by changing the applied potential and of assigning electronic charge transfer transitions based on SERS results.

In order to provide a more detailed description of the charge transfer mechanism of enhancement working in the SERS effect of adsorbed molecules, including the role of multiple excited electronic states, vibronic coupling and symmetry selection rules, the SERS effect of iron phthalocyanine is discussed. The charge transfer mechanism of enhancement in this system is characterized as a potential modulated charge transfer process involving two donor states at the FePc and an acceptor state at the silver electrode surface. Excitation of the SERS spectra at wavelengths off resonance with the Q-band may enhance the  $a_{2g}$  vibrational modes (non allowed modes at normal Raman condition), via a Herzberg-Teller mechanism, providing that the applied potential is close to the resonance condition for the adsorbate to metal charge transfer transition.

The effects of the chemical nature of the solvent in the adsorption geometry and in the position of the electronic states of adsorbates is discussed for the cyano complexes Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> and [Fe<sub>2</sub>(BPE)(CN)<sub>10</sub>]<sup>6</sup>. The results obtained have demonstrated the decisive role played by the chemical nature of solvents and supporting electrolytes in the surface-enhanced spectroscopy of species adsorbed at electrochemical interfaces. In fact, the nature of solvent or electrolyte - molecule interaction can determine the bonding to the surface, and therefore, selective enhancement of vibrational modes within a molecule can be accomplished.

Based on the charge transfer processes between the surface and the adsorbed molecules probed by the SERS excitation profiles, it has been possible, in some cases, to determine the position of the energy levels of the adsorbate in relation to the Fermi level of the metal electrode.

#### RESUMO

Neste trabalho estudamos o efeito SERS de moléculas adsorvidas em sistemas eletroquímicos em termos da participação do mecanismo de transferência de carga na intensificação total observada. Desenvolvemos um modelo para o mecanismo químico de transferência de carga assitido por fótons, de maneira a explicar a variação do potencial de máxima intensificação SERS (V<sub>max</sub>) com a energia da radiação excitante. O modelo permite também o uso da expressão para o espalhamento Raman no domínio do tempo para o cálculo de perfis de excitação SERS (intensidade SERS *versus* potencial aplicado) de moléculas adsorvidas em interfaces eletroquímicas.

Este método de cálculo dos perfis de excitação SERS foi aplicado para os casos da piridina e do íon complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>4,4'-bpy]<sup>6-</sup> em eletrodo de prata. Os resultados mostram existir uma boa relação entre os perfis calculados e os obtidos experimentalmente. Como resultado dos cálculos efetuados, o modelo fornece ainda dados sobre o deslocamento das curvas de poço potencial dos estados excitados envolvidos nos processos de transferência de carga assistidos por fótons.

Nos capítulos seguintes, estudamos algumas conseqüências deste modelo, e sua aplicação em diferentes sistemas químicos. Um dos sistemas estudados foi o íon complexo  $[Ru(bpy)_2viol]^+$  adsorvido em eletrodo de prata. Observa-se que a intensidade relativa dos modos vibracionais de cada um dos ligantes varia com o potencial aplicado ao eletrodo. Esses resultados podem ser explicados considerando-se dois processos de transferência de carga superfície  $\rightarrow$  adsorbato assistidos por fótons. O primeiro deles deve-se a uma transição envolvendo estados doadores próximos ao nível de Fermi do metal  $(E_F)$  e estados receptores (orbitais  $\pi^*$ ) localizados no violurato. O segundo envolve estados doadores em  $E_F$  e orbitais  $\pi^*$  da bpy. A energia da transição de transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato varia com o potencial aplicado. Existe portanto a possibilidade de se alcançar diferentes estados eletrônicos excitados do adsorbato, intensificando, seletivamente, diferentes cromóforos com um único comprimento de onda. Assim, através da variação do potencial aplicado ao eletrodo é possível modular a transição de transferência de carga  $Ag \rightarrow$  complexo de modo a envolver cada um dos diferentes ligantes.

Estudamos também o mecanismo envolvido no efeito SERS da molécula FePc (flalocianina de ferro) em eletrodo de prata. Nesse sistema, foi possível apresentar uma

versão mais detalhada para o efeito químico envolvido na intensificação SERS – incluindo o efeito de múltiplos estados excitados e acoplamento vibrônico, enfatizando as relações de simetria e *overlap* de funções de onda que regem os mecanismos de intensificação Raman ressonante. A excitação dos espectros SERS em comprimentos de onda fora da condição de Raman ressonante pode intensificar modos vibracionais de simetria  $a_{2g}$  (não permitidos no espectro Raman normal) – desde que o potencial aplicado esteja próximo à condição de ressonância para uma transição de transferência de carga superficie/adsorbato. O mecanismo químico de intensificação envolvido no efeito SERS desse sistema pode ser descrito como um processo de transferência de carga modulado pelo potencial, envolvendo dois estados doadores da FePc e um estado aceptor localizado na superfície do eletrodo de prata. Enquanto os modos totalmente simétricos ( $a_{1g}$ ) são intensificados por um mecanismo de Franck-Condon, os modos  $a_{2g}$  têm a simetria apropriada para acoplar dois estados eletrônicos de simetria  $A_{1u}$  e  $A_{2u}$ , sendo intensificados através do mecanismo de Herzberg-Teller.

Os efeitos da natureza química do solvente, e das interações solvente-soluto nas geometrias de adsorção e nas posições dos estados eletrônicos do adsorbato, são analisados para os ciano complexos Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> e [Fe<sub>2</sub>(BPE)(CN)<sub>10</sub>]<sup>6-</sup>. Os resultados obtidos demonstram a influência decisiva da natureza química de solventes e eletrólitos suporte na espectroscopia de espécies adsorvidas em interfaces eletroquímicas. De fato, a natureza das interações solvente-adsorbato ou eletrólito-adsorbato podem determinar a ligação à superfície, e, desta maneira, intensificação seletiva de modos vibracionais da molécula pode ser obtida.

A partir do estudo do processo de transferência de carga entre a superfície e os complexos adsorvidos – através dos perfis de excitação SERS – foi possível, em alguns casos, mapear os níveis de energia do adsorbato com relação ao nível de Fermi do metal.

#### Introdução

#### A. EFEITO SERS - SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são duas bem estabelecidas técnicas complementares para o estudo das propriedades vibracionais de moléculas em fase sólida, líquida ou gasosa [1]. Assim, a frequência das vibrações moleculares, a intensidade, a polarização e a forma de linha de cada modo normal de vibração, são informações centrais no entendimento da estrutura, das ligações químicas e reatividade das moléculas. O estudo do espectro vibracional de moléculas adsorvidas em superfícies é o tema ao qual se dedica este trabalho. Existem hoje diversas técnicas para o estudo da estrutura e reatividade em superficies, entre as quais a espectroscopia no infravermelho e Raman ocupam lugar de destaque. A espectroscopia de adsorbatos no infravermelho foi desenvolvida primeiro, sendo bastante comum a detecção de monocamadas por essa técnica, devido à sua grande eficiência [2]. Por outro lado, sendo o espalhamento Raman um processo muito pouco eficiente – devido à sua pequena seção de choque (cerca de 10<sup>-30</sup> cm<sup>2</sup> Sr<sup>-1</sup> molécula<sup>-1</sup>) – a detecção de monocamadas em superfícies através da espectroscopia Raman seria uma técnica bem menos sensível. Entretanto, a própria presença da superfície apresenta, curiosa e convenientemente, a propriedade de intensificar o sinal Raman das moléculas adsorvidas por fatores da ordem de 106 vezes.

O efeito de intensificação do sinal Raman de moléculas adsorvidas em superficies metálicas foi reportado pela primeira vez em 1974, no estudo da molécula de piridina adsorvida em eletrodo de prata [3]. Nessa ocasião, o aumento da intensidade Raman foi creditado ao aumento na área superficial do eletrodo de prata, uma vez que a intensificação era observada apenas após a realização de ciclos de oxidação-redução. O efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) somente viria a ser reconhecido após os trabalhos independentes de Jeanmaire e Van Duyne [4] e Creighton e Albrecht [5] em 1977 — os quais concluíram que a intensificação não se poderia dever somente ao aumento de superficie. Nesses estudos, a intensificação observada era da ordem de 106 vezes, enquanto que o aumento na área superficial do eletrodo era de apenas 10 vezes. A descoberta desse fenômeno físico e sua potencial utilização como método de análise de superficies e interfaces motivou, desde então, o desenvolvimento de alguns modelos para explicar a

origem do efeito de intensificação do espalhamento inelástico pela superficie[6(a)-(g)]. Já em 1982 o primeiro livro dedicado ao efeito SERS foi publicado[7].

Além do efeito SERS, outros fenômenos de intensificação foram também observados. A intensificação do espectro infravermelho pela superficie foi primeiramente observada por Harstein [8] em 1980 usando técnicas de reflexão atenuada em filmes finos de ouro e prata, indicando a viabilidade das técnicas complementares: a espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS) e a espectroscopia no infravermelho intensificada pela superfície (SEIR - Surface Enhanced Infra Red). Foi demonstrado que os mesmos substratos que apresentam atividade SERS podem também apresentar atividade SEIR [9,10]. Assim, atualmente, as técnicas modernas de espectroscopia incluem um poderoso conjunto de técnicas espectroscópicas intensificadas, as quais permitem a observação de moléculas adsorvidas em superfícies (normalmente metálicas) em concentrações menores que uma monocamada. Encontra-se bem estabelecido que o efeito SERS é um dos exemplos de fenômenos ópticos intensificados pela superfície, que incluem também absorção, fluorescência e fotoquímica intensificadas [11].

O efeito SERS é hoje reconhecido como importante técnica analítica na caracterização de adsorbatos em superfícies, e de transformações químicas ocorrendo em superficies metálicas [12]. A aplicação do efeito SERS no estudo in situ de processos eletroquímicos fornece informações importantes a respeito dos mecanismos envolvidos neste tipo de reações. Assim, encontram-se aplicações do efeito SERS em importantes áreas, como corrosão e catálise heterogênea. Utiliza-se esta técnica para a determinação da orientação de adsorbatos [13], determinação da organização molecular de monocamadas em superficies, caracterização monocamadas de Langmuir-Blodgett, estudo da difusão de espécies químicas através das monocamadas e fenômenos de adsorção seletiva [14]. Inicialmente, os experimentos SERS eram feitos utilizando-se linhas laser na região do visível. Mais recentemente, foi demonstrada a possibilidade da obtenção de espectros SERS com excitação na região do infravermelho próximo (1064 nm) - em experimentos conduzidos na superficie de filmes de ouro [15]. Outras aplicações interessantes referem-se ao uso do efeito SERS na área médica, como ferramenta analítica. Duas de suas características o tornam bastante conveniente para ser utilizado neste campo. Por um lado, o efeito SERS é muitas vezes acompanhado por uma forte extinção da fluorescência (característica de muitas biomoléculas), o que permite estender o grupo de compostos

estudados por espectroscopia Raman. Além disso, a alta sensibilidade da técnica permite também que sejam obtidos espectros de moléculas em concentrações da ordem de 10<sup>-10</sup> M. Por tudo isso, o efeito SERS já foi utilizado em diversos estudos de relevância biológica, como a determinação da distribuição de drogas em uma célula viva ou em membranas celulares [16].

#### As superfícies SERS-ativas

O efeito SERS ocorre para uma variedade de moléculas adsorvidas sobre a superficie de relativamente poucos metais. Embora já tenha sido reportado efeito SERS de moléculas adsorvidas em lítio[17], sódio[18,19], potássio[20], índio[20], alumínio[21,22], platina[23,24], paládio e irídio [25], os metais normalmente utilizados e que mostram maior atividade SERS são ouro, prata e cobre [25].

Observa-se que a intensificação SERS ocorre apenas em superficies metálicas com características específicas. Estas superficies, especialmente preparadas, em geral contêm muitas partículas microscópicas do metal. Os sistemas normalmente utilizados são eletrodos ativados eletroquimicamente, soluções metálicas coloidais e filmes finos de metais em forma de ilhas (*metal island films*), depositados em condições de ultra alto vácuo.

A rugosidade superficial é uma das condições necessárias para que a superficie seja SERS-ativa. As contribuições podem ser de rugosidade submicroscópica (estruturas com dimensões de 10-100 nm) ou rugosidade em escala atômica (degraus, *adatoms* ou vacâncias) [26].

#### Os mecanismos de intensificação:

Algumas observações relacionadas ao efeito SERS são importantes para o estabelecimento de mecanismos que expliquem a intensificação do sinal Raman. Sabe-se, por um lado, que a intensificação pode ser de longo alcance, dependendo da topografia da superfície. Intensificações apreciáveis foram observadas para moléculas separadas da superfície por dezenas de nanometros. Além disso, pode-se em geral distinguir as moléculas adsorvidas na primeira monocamada (a que está em contato com a superfície) das moléculas adsorvidas nas camadas seguintes. Isto é possível devido à presença de freqüências vibracionais diferentes, aparecimento de novas bandas e de um maior fator de intensificação. Outro fato relevante é que as regras de seleção para o espalhamento Raman podem ser

relaxadas – ou seja, podem ser observados modos inativos no espectro Raman normal.

Para explicar esses fatos, admite-se em geral que o efeito SERS ocorre devido à dois mecanismos de origens diferentes, um de origem eletromagnética e outro de origem eletrônica (ou química, de transferência de carga). No efeito eletromagnético ocorre uma intensificação do campo elétrico da radiação (incidente e espalhada) nas proximidades de uma superficie metálica rugosa. Este efeito não altera a polarizabilidade da molécula e, portanto, independe da sua natureza química e do tipo de interação molécula-metal. O segundo efeito, de transferência de carga, resulta da interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida em sítios onde ocorre forte acoplamento fóton-elétron. Nestes sítios ocorre um processo de transferência de carga, intermediado pelos fótons incidentes, o qual dá origem a um aumento na seção de choque para o espalhamento Raman da molécula adsorvida. O mecanismo de transferência de carga e o mecanismo eletromagnético podem contribuir simultaneamente e em variadas proporções, dependendo das características do sistema considerado. Normalmente, a maior parte dos trabalhos SERS são feitos em superfícies metálicas rugosas, nas quais ambos os mecanismos podem ser ativos. Regras de seleção bem definidas, capazes de detectar mesmo a presença do mecanismo de transferência de carga em um determinado sistema, não estão disponíveis. Assim, normalmente, não existem regras simples que permitam reconhecer qual, ou quais, mecanismos de intensificação dão origem a um determinado espectro [27].

#### Mecanismo eletromagnético:

O mecanismo eletromagnético é resultante das propriedades ópticas da superficie metálica em questão. As superficies SERS-ativas são bastante rugosas em escala submicroscópica. A presença dessas estruturas metálicas provoca uma intensificação do campo elétrico em suas proximidades – desde que a freqüência da radiação incidente esteja próxima à freqüência de excitação dos plasmons superficiais do metal. Em condições de ressonância, o campo elétrico no interior e na superficie da partícula pode ser significativamente maior do que o campo aplicado, devido à polarização do sólido. Essa intensificação é descrita pelas equações do eletromagnetismo de Maxwell.

Em sistemas metálicos, as oscilações do plasma são bem definidas como excitações elementares – o equivalente à excitação de um elétron em espectroscopia molecular [28]. A oscilação do plasma na interface metal/dielétrico ocorre com uma freqüência diferente,

chamada de plasma superficial (sp = surface plasmon). A absorção de radiação eletromagnética por partículas metálicas em soluções coloidais ou filmes de ilhas metálicas produz plasmons localizados [29]. Fisicamente, a intensificação do campo elétrico nas proximidades da superficie metálica deve-se à excitação dos plasmons superficiais.

A intensificação eletromagnética é portanto resultante do acoplamento entre a luz incidente e a oscilação do plasma de superfície. A radiação Raman também pode estar em condição de ressonância com o plasma de superfície. Assim, tanto a luz incidente do laser, quanto a luz espalhada, podem ser intensificadas. Essa intensificação resulta em um aumento do sinal Raman da ordem de 10<sup>4</sup> vezes.

Esse mecanismo em geral não é sensível à natureza química da molécula, dependendo apenas da distância entre a molécula e a superfície do metal, e das caracteristicas físicas do metal (rugosidade, constante dielétrica).

A figura 1 mostra o espectro de absorção de um filme de prata de 5 nm preparado pela evaporação térmica do metal em uma lâmina de vidro aquecida a 200°C e sob pressão de 10<sup>-6</sup> mbars, a velocidade entre 0,2 a 0,5 Å /seg. Observa-se que a absorção do plasmon superficial dá origem a uma banda larga, com o máximo de absorção em torno de 475 nm. No caso deste substrato SERS-ativo, teríamos intensificação do campo elétrico para radiações com comprimento de onda dentro da banda de absorção do plasmon (~ entre 320 e 700 nm).

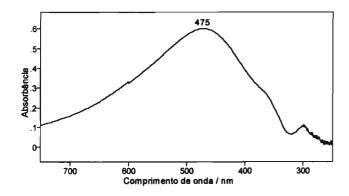


Figura 1. Espectro de absorção de um filme de prata de 5 nm em vidro.

#### Mecanismo Químico ou de Transferência de Carga:

É razoável esperar que a seção de choque para o espalhamento Raman para moléculas adsorvidas seja, em geral, diferente da seção de choque para a mesma molécula em fase gasosa — mesmo no caso de adsorção física, na qual a perturbação dos estados eletrônicos é mínima. Efeitos mais marcantes são esperados no caso de adsorção química,

quando a molécula forma uma ligação química com a superfície.

O mecanismo químico ou de transferência de carga é resultante da interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida, e é sensível às propriedades químicas da molécula em questão. A interação eletrônica metal - molécula pode aumentar a polarizabilidade do adsorbato, resultando em uma intensificação do sinal Raman da ordem de 10². De acordo com o mecanismo químico para o efeito SERS, a intensificação ocorre por meio de um espalhamento Raman ressonante através um estado intermediário de transferência de carga [30]. A idéia central seria a de que o processo de adsorção química de um adsorbato na superfície de um metal envolva uma interação eletrônica entre os orbitais moleculares do adsorbato e os elétrons da banda de condução do metal. A inclusão dos estados eletrônicos do metal possibilita a existência de transições com energia menor do que as transições intrínsecas da molécula adsorvida. Existem duas possibilidades: o elétron pode ser transferido a partir de orbitais ocupados do adsorbato para estados do metal acima do nível de Fermi (E<sub>F</sub>) (transição adsorbato → metal); ou elétrons do metal podem ser excitados para orbitais desocupados da molécula adsorvida (transição metal → adsorbato).

A dificuldade surge na observação da banda de transferência de carga eletrônica metal/adsorbato – uma vez que esta não pode ser feita diretamente, como para uma banda de absorção eletrônica de uma molécula livre. Entretanto, evidências diretas da presença desta banda de transferência de carga foram já reportadas [31,31]. Campion et al. reportaram o espectro de absorção da superficie de um monocristal de Cu(111) – na qual o mecanismo eletromagnético não é operativo - onde foi adsorvido dianidrido piromelítico (PMDA) obtido por HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy). Esse espectro mostra, além das bandas características do PMDA, uma banda intensa em 1,90 eV. Foi observado que o espalhamento Raman desse filme é intensificado quando a energia da radiação excitante se aproxima da energia dessa transição, evidenciando a participação de um espalhamento Raman ressonante através desse novo estado intermediário. Em outro trabalho, Otto et al. [32] mostraram que, quando uma matriz de prata-argônio é exposta a etileno, aparece uma banda de absorção na região visível do espectro eletromagnético. Um espectro SERS intenso é observado quando a radiação incidente tem comprimento de onda próximo ao máximo de absorção. Esses autores atribuem tal intensificação ao processo de transferência de carga assistido por fótons, em ressonância com a radiação laser. Também constataram que o fenômeno de absorção desaparece se a matriz é exposta a oxigênio. O

modelo então proposto para explicar estes resultados é a formação de um complexo (cluster) prata-etileno, o qual apresenta uma transferência de carga com energia na região do visível. Quando exposto ao oxigênio, os átomos de prata no cluster são oxidados, e a energia de transferência de carga se transfere para a região UV. Assim a intensidade SERS é muito menor, para a mesma radiação no visível.

Em resumo, temos:

A intensidade Raman é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido pela radiação, o qual, por sua vez é dado por:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{local}$$
 , onder

 $\mu$  = momento de dipolo induzido

 $\alpha$  = polarizabilidade molecular

 $E_{local}$  = campo elétrico local

- ➤ a polarizabilidade da molécula adsorvida aumenta, devido à transição de transferência de carga entre o metal e a molécula ⇒ mecanismo químico ou de transferência de carga (CT).
- ➤ campo elétrico local, "sentido" pelo adsorbato, aumenta devido à excitação dos plasmons de superfície pelo fóton incidente e espalhado ⇒ mecanismo eletromagnético (ME).

Se os dois mecanismos agirem simultaneamente:

$$I_{SERS} \sim ME \times CT$$
  $I_{SERS} \sim 10^4 \times 10^2$   $I_{SERS} \sim 10^6$ 

Existe também a possibilidade da intensificação SERS se combinar com o efeito Raman ressonante. Para isso é necessário que o adsorbato apresente uma banda intensa de transferência de carga na região da radiação laser excitante. Dessa maneira, os dois efeitos serão multiplicativos, e teremos SERRS (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering).

#### **B.** OBJETIVOS:

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de interação eletrônica que resulta da adsorção de moléculas na superficie de um eletrodo metálico, bem como propor um modelo para o mecanismo envolvido na intensificação do sinal Raman observado nessas condições.

No primeiro capítulo deste trabalho, apresentamos a proposta de um modelo para o mecanismo de transferência de carga envolvido no efeito SERS em interfaces eletroquímicas. Algumas idéias são introduzidas nos modelos previamente propostos na literatura para que, a partir deste novo modelo, derivemos uma expressão analítica baseada no formalismo do tempo para o espalhamento Raman ressonante. Esta expressão será utilizada para calcular os perfis de excitação SERS, e sua dependência com o comprimento de onda da radiação excitante. As idéias introduzidas neste modelo tornam possível a utilização de dados de espectroscopia eletrônica e resultados eletroquímicos para a previsão de perfis SERS. Ao mesmo tempo, a utilização do formalismo do tempo torna clara a relação entre os espectros SERS e a estrutura do estado excitado envolvido no processo de transferência de carga.

Nos capítulos seguintes, estudamos algumas conseqüências deste modelo, e sua aplicação em diferentes sistemas químicos. Nos capítulos II e III, verificamos o efeito da presença de dois grupos cromofóricos distintos para o efeito SERS. No capítulo II estudamos o efeito SERS de um complexo de ligante misto, com a intenção de modular as transições de transferência de carga metal → complexo através do potencial aplicado ao eletrodo de modo a intensificar seletivamente os modos vibracionais de cada um dos ligantes. No capítulo III estudamos o efeito de múltiplos estados excitados e acoplamento vibrônico no efeito SERS, enfatizando as relações de simetria e *overlap* de funções de onda que regem os mecanismos de intensificação Raman ressonante. Os efeitos da natureza química do solvente e das interações solvente-soluto nas geometrias de adsorção e nas posições dos estados eletrônicos do adsorbato são analisados nos capítulos IV e V. A partir do estudo do processo de transferência de carga entre a superfície e os complexos, foi possível, em alguns casos, mapear os níveis de energia das moléculas adsorvidas com relação ao nível de Fermi do metal.

Pretendemos portanto, traçar um paralelo entre as teorias Raman ressonante e SERS – isto é, apresentar um modelo que descreva a intensificação pela superfície através de um mecanismo de transferência de carga, de maneira análoga ao efeito Raman ressonante. Nosso objetivo é então utilizar esse modelo para obter à partir de espectros SERS o tipo de informações que normalmente se obtém com estudos Raman ressonante, como por exemplo, parâmetros de estados eletrônicos excitados, ou atribuições de transições de transferência de carga.

#### C. PARTE EXPERIMENTAL

#### 1. Instrumentação

Os espectros Raman apresentados foram obtidos em três instrumentos:

- Espectrômetro SPEX Triplemate 1870, equipado com um detetor multicanal OMAIII e lasers Spectra Physics modelo 2020, de íons Ar<sup>+</sup> (linhas em 457,9; 488,0 e 514,5 nm) e Kr<sup>+</sup> (linhas em 647,1 e 676,4 nm)
- Espectrômetro *Jobin Yvon U 1000*, equipado com um detetor do tipo CCD (*charge coupled device*) intensificado (*Princeton Instruments*) e lasers *Coherent* de íons Kr <sup>+</sup> (linhas em 568,2 nm, 647,1 nm e 676,4 nm) e íons Ar <sup>+</sup> (linhas em 488,0 e 514,5 nm).
- Espectrômetro *Renishaw Ramascope 3000* com detetor CCD, equipado com um microscópio *Olympus BTH2* com objetiva de aumento 80 vezes. Como radiações excitantes utilizaram-se as linhas em 457,9; 488,0 e 514,5 nm de um laser de Ar<sup>†</sup> *Omnichrome*, a linha em 632,8 nm de um laser de He-Ne *Spectra Physics* modelo *127* e a linha em 782,0 nm de um laser de estado sólido (semicondutor Al /GaAs) *Renishaw*.

Os espectros eletrônicos de absorção no UV-Vis foram obtidos em cubetas espectrofométricas de quartzo (comprimento óptico de 1 cm), em um espectrofotômetro *Beckman DU-70* equipado com lâmpadas de halogênio/tungstênio (visível) e deutério (UV).

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato EG&G Princeton Applied Research modelos 273 ou 263. As medidas foram realizadas em duas células espectroeletroquímicas, representadas nas figuras 3 e 4 a seguir.

Para os experimentos realizados nos instrumentos *SPEX* e *Jobin Yvon*, utilizamos uma célula espectroeletroquímica de vidro, contendo a solução de interesse e na qual são imersos três eletrodos: um eletrodo policristalino de prata com área geométrica em torno de 0,2 cm² (eletrodo de trabalho), um eletrodo de platina (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência). O ângulo de incidência do feixe do laser sobre o eletrodo de trabalho foi de aproximadamente 60°, e a luz espalhada foi coletada perpendicularmente ao feixe incidente.

A célula espectroeletroquímica utilizada no instrumento *Renishaw* consiste em uma célula de teflon, na qual a radiação laser incide no eletrodo de maneira perpendicular. A luz espalhada é então coletada em *back-scattering*. Nesses experimentos, empregou-se o eletrodo de prata/cloreto de prata como eletrodo de referência.

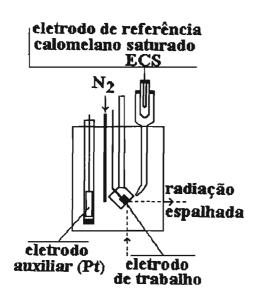


Figura 3. Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS nos espectrômetros *SPEX-Triplemate* e *Jobin-Yvon* U-1000.

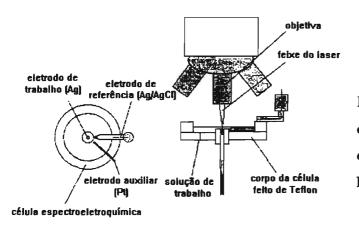


Figura 4. Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS no sistema Raman 3000 *Renishaw*.

#### 2. Preparação dos substratos

Os eletrodos de trabalho utilizados consistem em um tarugo de prata (99,99% de pureza) montado em resina acrílica ou teflon, com área geométrica em torno de 0,2 cm². O procedimento envolvido na preparação dos eletrodos SERS-ativos consiste inicialmente no polimento mecânico, seguido pela ativação eletroquímica por meio de ciclos de oxidação e redução (ORC). As condições específicas dos ORC — potenciais anódicos e catódicos, velocidade de varredura — variam de acordo com o eletrodo de trabalho e com as condições experimentais, uma vez que o limiar de oxidação dos eletrodos em cada solução de trabalho é diferente. Os potenciais limites foram escolhidos de maneira que, no potencial de retorno (potencial de oxidação do eletrodo) a corrente observada fosse da ordem de 1mA. Tipicamente, para soluções aquosas de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, os ORC eram feitos entre os potenciais -0,6 V e +0,2 V (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura v = 100 mV.s<sup>-1</sup>.

A figura 2 mostra o espectro de reflectância *in situ* obtido da superfície de um eletrodo de prata ativado em KCl 0,1M. Observa-se uma banda larga de absorção na região do visível, de maneira análoga ao espectro obtido para o filme de prata depositado em condições de ultra alto vácuo (figura 1). Neste caso, entretanto, o máximo de absorção aparece em 576 nm – deslocado portanto para regiões de menor energia. Esse fato indica uma diferença entre o tamanho das partículas presentes na superfície do filme de prata e do eletrodo – pois a posição do máximo de absorção é função do tamanho das partículas. O espectro da figura 2 indica portanto que, para este eletrodo ativado em KCl 0,1M, o mecanismo de intensificação eletromagnética pode ocorrer, de maneira eficiente, para radiações entre 400 e 700 nm. Vale ressaltar que não foram observadas variações no espectro de reflectância do eletrodo em função do potencial aplicado, desde que este seja mantido na faixa onde a prata mantenha seu número de oxidação.

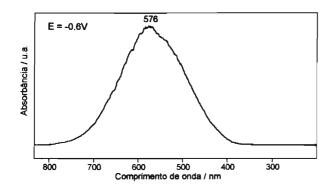


Figura 2. Espectro de reflectância in situ de um eletrodo de prata ativado em solução de KCl 0,1 M, no potencial de – 0,6V.

#### 3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

Síntese dos complexos  $Na_6[(CN)_5Fe-BPY-Fe(CN)_c]$  e  $Na_6[(CN)_5Fe-BPE-Fe(CN)_c]$  [33].

Os complexos  $Na_6[(CN)_5Fe-BPY-Fe(CN)_5]$  e  $Na_6[(CN)_5Fe-BPE-Fe(CN)_5]$ , (BPY =4,4' bipiridina e BPE = trans-1,2 bis (4-piridil) eteno) foram preparados a partir da reação do sal aminopentacianoferrato (II) de sódio com cada um dos ligantes. 1g do sal pentacianoferrato de sódio foi dissolvido em 5 ml de água e adicionado a 10 ml de uma ligante do etanol em proporção estequiométrica solução em (2 mols aminopentacianoferrato para 1 mol de ligante). A solução foi resfriada e tratada com etanol, gota a gota, sob agitação, até a precipitação total do complexo. O complexo foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e recristalizado em solução aquosa.

Síntese do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]ClO<sub>4</sub> [34].

O complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]ClO<sub>4</sub> foi preparado a partir da reação de 1 mmol de Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> com 1,4 mmol de ácido violúrico em dimetilformamida. A solução foi mantida sob refluxo por duas horas. A maior parte do solvente foi eliminada em rotoevaporador, e foi adicionado NaClO<sub>4</sub> em excesso. O precipitado formado foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água fria e éter.

#### D. REFERÊNCIAS

<sup>1.</sup> Sala, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora UNESP, 1995.

<sup>2.</sup> Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Methods of Surface Characterization, Vol. 1, J.T.Yates e T.E.Madey, Eds. Plenum Press, New York, 1987.

<sup>3.</sup> Fleischmann, M.; Hendra, P.J.; McQuillan, A.J. Chem. Phys. Lett. 1974, 26,123.

<sup>4.</sup> Jeanmaire, D.L.; Van Duyne, R.P. J. Electroanal. Chem. 1977, 26,123.

<sup>5.</sup> Albrecht, M.G.; Creighton, J.A. J. Am. Chem. Soc. 1977, 84, 1.

 <sup>(</sup>a) Furtak, T.E.; Reyes, J. Surf. Sci. 1980, 93, 351. (b) Moscovits, M. Rev. Mod. Phys.
 1985, 57, 483. (c) Chang, R.K. Ber. Bunsges. Phys. Chem. 1987, 91, 296. (d) Otto, A.;
 Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. J. Phys. Condens. Matter 1992, 4, 1143. (e)
 Lombardi, J.R.; Birke, R.L.; Sanchez, L.A.; Bernard, I.; Sun, S.C. Chem. Phys. Lett. 1984.

- 104, 240. (f) Lombardi, J.R., Birke, R.L., Lu, T.H., Xu, J. J. Chem. Phys. 1986, 84, 4174.
- (g) Rubim, J.C. Tese de Livre-Docência, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1993.
- 7. Surface-enhanced Raman Scattering, Eds. Chang, R.K.; Furtak, T.E. Plenum Press New York, 1982.
- 8. Hartstein, A.; Kirtley, J.R.; Tsang, J.C. Phys. Rev. Let. 1980, 45, 201.
- 9. Johnson, E.; Aroca, R. J. Phys. Chem. 1995, 99, 9325.
- 10. Aroca, R. *Procedings do XV<sup>th</sup> ICORS*, S.A.Asher e P.B.Stein, 1996, John Wiley & Sons, pag. 620.
- 11. Vlcková. B; Gu, X.J.; Moskovits. M. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 1588.
- 12. Faria, D.L.A.; Temperini, M.L.A.; Sala, O. Química Nova 1998, no prelo.
- 13. Pemberton, J.E.; Bryant, M.A.; Sobocinsky, R.L.; Joa, S.L. J. Phys. Chem. 1992, 96, 3776.
- 14. Aroca, R. J. Mol. Struc. 1993, 292, 17.
- 15. Jennings, C.A.; Kovacs, G.J.; Aroca, R. Langmuir 1993, 9, 2151.
- 16. Nabiev, I.; Chourpa, I. Manfait, M. J. Raman Spec. 1994, 25, 13.
- 17. Moskovitz, M.; DiLella, D.P. Surface-enhanced Raman Scattering, Eds., Chang, R.K.; Furtak, T.E.; Plenum Press, New York, 1982.
- 18. Lund, P.A.; Smardzewski, R.R.; Trevault, D.E. Chem. Phys. Lett. 1981, 79, 75.
- 19. Schultz, W.; Breithaupt, B. Charlé, K.; Kloss, U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984, 88, 308.
- 20. Aroca, R.; Jenning, C. Kovacs, G.J.; Loufty, R.; Vincett, P.S. J. Phys. Chem. 1985, 89, 4051.
- 21. Liao, P.F.; Stern, M.B. Opt. Lett. 1982, 7, 483.
- 22. Lopez-Rios, T.; Pettenkoffer, C.; Pockrand, I., Otto, A. Surf. Sci. 1982, 121, 541.
- 23. Bilmes, S.A.; Rubim, J.C.; Otto, A.; Arvia, A.J. Chem. Phys. Lett. 1989, 159, 89.
- 24. Zou, S.Z.; Weaver, M.J. Anal. Chem. 1998, 70, 2387.
- 25. Seki, H. J. Electron. Spec. Relat. Phenom. 1986, 39, 289.
- 26. Campion, A. Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Yeates, J.T.; Madey, T.E.; Plenun Press, 1987.
- 27. Arenas, J.F., Wolley, M.S., Otero, J.C., Marcos, J.M. J. Phys. Chem. 1996, 100, 3119.
- 28. Bohm, D. Pines D. Phys. Rev. 1953, 92, 609.

- 29. Kerker, M. The Scattering of light and other electromagnectic radiation, Academic Press, New York, 1969.
- 30. Lombardi, J.R.; Birke, R.L.Lu, T; Xu, J. J. Chem. Phys. 1986, 84, 4174.
- 31. Campion, A.; Ivanecky III, J.E.; Child, C.M.; Foster, M. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 11807.
- 32. Otto, A. Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. J. Phys. Condens. Matter 1992, 4, 1143.
- 33. Felix, F.; Ludi, A. Inorg. Chem. 1978, 17, 1782.
- 34. Constantino, V.R.L.; Oliveira, L.F.C.; Santos, P.S.; Toma, H.E. *Trans. Met. Chem.* 1994, 19, 103.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

## **CAPÍTULO I**

# A CONTRIBUIÇÃO DO EFEITO RAMAN RESSONANTE PARA O EFEITO SERS EM ELETRODOS.

Uma descrição segundo o Formalismo do Tempo.

#### A. Introdução

O comportamento de compostos de coordenação em interfaces eletroquímicas – os perfis de excitação SERS.

O efeito SERS é uma técnica muito importante na caracterização de produtos e intermediários de processos de redução ou oxidação em interfaces eletrodo-solução. No início de nosso trabalho, estudamos o comportamento espectroeletroquímico de complexos do tipo [Fe<sub>2</sub> (CN)<sub>10</sub>L]<sup>6-</sup> (onde L é um ligante ponte) e [M(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, adsorvidos em eletrodo de prata.

Um interessante resultado experimental, quando consideramos espectros SERS em sistemas eletroquímicos, é a dependência da intensidade Raman para com o potencial aplicado (perfis de excitação SERS) e do potencial de máxima intensidade SERS (V<sub>max</sub>) para com a energia de excitação (ħω<sub>L</sub>). Cálculos baseados apenas no mecanismo eletromagnético foram capazes de reproduzir em parte a dependência da intensidade SERS para com a energia da radiação excitante, para moléculas adsorvidas em sistemas coloidais. O mesmo formalismo, porém, não foi capaz de reproduzir os perfis de excitação obtidos em sistemas eletroquímicos. Através dos modelos de transferência de carga para SERS podemos interpretar essas observações de maneira qualitativa [1,2]; contudo, ainda não havia sido proposta na literatura uma expressão analítica que reproduzisse os perfis de excitação SERS e sua dependência para com a radiação incidente.

A figura a seguir mostra um resultado típico obtido para os complexos estudados:

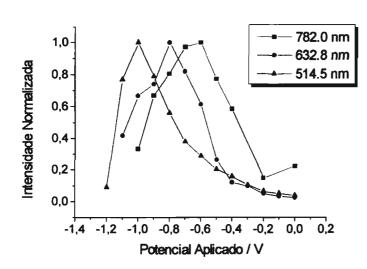


Figura 1. Perfis de excitação SERS (intensidade SERS normalizada vs. potencial eletroquímico aplicado) para o modo v(CN) do complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>BPE]<sup>6</sup> (BPE = trans 1,2 bis-(4-piridil) eteno) adsorvido em eletrodo de prata em solução de etanol/NaClO<sub>4</sub> 0,5M nas radiações excitantes indicadas.

Observamos que a intensidade SERS para o modo correspondente ao estiramento  $\nu(\text{CN})$  do complexo adsorvido varia com o potencial aplicado, sendo que o potencial de máxima intensidade Raman depende da energia da radiação incidente. Pode-se notar também que existe uma indicação de uma dependência linear entre o potencial de máxima intensidade Raman e a energia da radiação incidente, como mostra a figura 2.

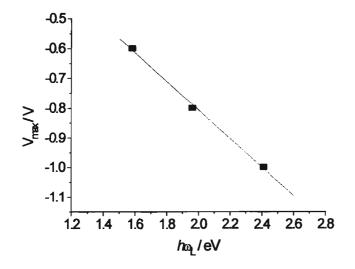


Figura 2. Variação do potencial de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ) em função da energia da radiação excitante.

De acordo com o mecanismo químico para a intensificação do sinal Raman, podemos dizer que o ponto de máximo no perfil SERS pode ser interpretado como um potencial que permite a ressonância entre a energia da radiação incidente e uma transição eletrônica permitida – entre a superfície e a molécula adsorvida – de maneira análoga à intensificação Raman ressonante.

É bem verdade que a concentração do complexo na superfície do eletrodo pode não ser constante na faixa de potenciais considerada, isto é, o recobrimento superficial pode variar com o potencial aplicado. Assim, esse efeito também deveria ser considerado na análise das curvas obtidas. Entretanto, como o recobrimento superficial independe da radiação excitante, e o fator de intensificação eletromagnético não demonstraria essa relação entre potencial de máxima intensidade e energia de excitação, fica claro que o deslocamento da curva com a energia do laser incidente deve ser interpretado como sendo causado pela variação da eficiência de espalhamento de cada molécula adsorvida.

O efeito químico envolvido na intensificação SERS ocorre através de uma transferência de carga assistida por fótons entre a superfície metálica e a espécie adsorvida. Portanto, este aspecto do mecanismo de intensificação SERS é devido a um efeito Raman ressonante. As teorias para o efeito Raman ressonante estão bem estabelecidas, tanto da perspectiva de estados estacionários [3] quanto da perspectiva do formalismo do tempo [4-6]. Assim, para que o mecanismo proposto seja válido, o efeito químico para a intensificação SERS deve seguir os já bem estabelecidos princípios da teoria Raman ressonante.

Dando, pois, continuidade ao nosso trabalho, objetivamos propor para o efeito SERS, um modelo de transferência de carga que explicasse a correlação linear observada entre  $V_{max}$  e  $\hbar\omega_L$ , bem como sua dependência com a natureza química do adsorbato e da superfície do eletrodo. Considerando o modelo proposto, deduzimos uma expressão analítica baseada na descrição do espalhamento Raman ressonante segundo o formalismo do tempo para descrever a variação da polarizabilidade de um adsorbato em função do potencial aplicado ao eletrodo. Essa expressão é então utilizada para calcular os perfis de excitação SERS.

# B. A DESCRIÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN SEGUNDO O FORMALISMO DO TEMPO

A DINÂMICA DO PACOTE DE ONDAS - A RELAÇÃO ENTRE ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA E RAMAN.

Existe uma maneira de se representar matematicamente a expressão para o efeito Raman, na qual se leva em conta sua dependência temporal. O efeito Raman no domínio do tempo foi tratado teoricamente por diversos pesquisadores, sendo a contribuição de Heller e colaboradores [4-6] a que usaremos como referência. Essa abordagem dá uma idéia de evolução temporal do sistema e mostra de maneira direta a relação entre espectroscopia Raman e espectroscopia eletrônica de emissão ou absorção.

A teoria para o espalhamento Raman dependente do tempo tem por base as seguintes observações [5]:

- i) a espectroscopia vibracional Raman ressonante é também uma espectroscopia eletrônica;
- ii) espectros Raman ressonantes devem conter, portanto, a maioria ou a totalidade da informação necessária para determinar as diferenças estruturais entre os dois estados eletrônicos ressonantes;

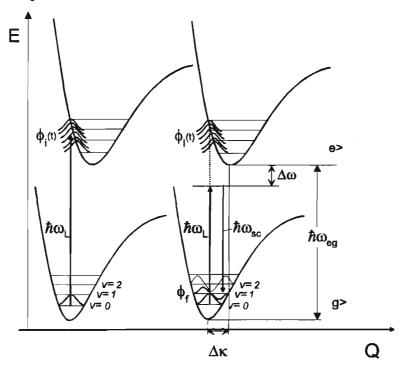
Cálculos rigorosos e detalhados são difíceis ou praticamente impossíveis de ser implementados quando se emprega a abordagem teórica no domínio da freqüência – a expressão de Kramers-Heisenberg-Dirac – que envolve uma somatória sobre todos os estados excitados do sistema.

De acordo com o formalismo matemático do espalhamento Raman segundo o Formalismo do Tempo implementado por Heller, a expressão para a polarizabilidade de Kramers-Heisenberg-Dirac é transformada em uma expressão equivalente no domínio do tempo, através de uma semi-transformada de Fourier. Em sua essência, o trabalho de Heller mostra que esta semi-transformada de Fourier leva a uma enorme simplificação da expressão convencional para a polarizabilidade Raman e a uma diminuição no tempo de computação. Adicionalmente, Heller implementou um tratamento dinâmico semi-clássico de "pacote de ondas", o qual foi usado para modificar e simplificar os aspectos físico-químicos do problema do espalhamento [4-6].

A figura abaixo mostra como o processo de absorção eletrônica e o processo do

espalhamento Raman são descritos segundo o formalismo do tempo.

Figura 3. Esquema simplificado de uma análise do espalhamento dependente do tempo.  $\Delta \omega$  é a diferença de energia entre o estado virtual e a superfície potencial do estado excitado real.  $\phi_i(t)$  é o pacote de ondas inicial que se propaga no tempo dentro da superfície potencial do estado excitado real.  $\phi_f$  é a função de onda do estado eletrônico fundamental, mas vibracionalmente excitado. A dependência do recobrimento entre  $\phi_i(t)$  e  $\phi_f$  define a polarizabilidade Raman.



Na descrição temporal do espalhamento Raman e da espectroscopia de absorção eletrônica, a excitação eletrônica para um estado real ou virtual é vista como a projeção de um "pacote de ondas" ( $\phi_i(t)$ ) para o estado eletrônico excitado. O pacote de ondas vibracional inicial faz, portanto, uma transição vertical até o poço potencial do estado eletrônico excitado. Esse estado eletrônico excitado está em geral deslocado do fundamental por um  $\Delta Q$ . Como essa função de onda não é solução do Hamiltoniano do estado eletrônico excitado, o pacote de ondas não é estacionário: propaga-se ao longo do tempo dentro do curva de energia potencial do estado excitado, segundo a equação de Schröedinger dependente do tempo. Devido à existência do fator de amortecimento  $\Gamma$ , o tempo de propagação é muito pequeno. Tipicamente,  $1/\Gamma$  corresponde a alguns poucos períodos de vibração.

Nessas condições, a expressão para a polarizabilidade Raman de uma transição desde o estado vibracional fundamental (v = i) até o estado vibracional final (v = f) é dada por:

$$\alpha_{\rm fi}(\omega_{\rm L}) \propto \int_{0}^{\infty} \exp[i(\omega_{\rm L} - \omega_{\rm 0})t - \Gamma t] \cdot \langle \phi_{\rm f} | \phi_{\rm i}(t) \rangle dt$$
 (I)

O espectro eletrônico é dado por:

$$I(\omega) \propto \omega \int_{0}^{\infty} \exp[i\omega t] \cdot \langle \phi_{i} | \phi_{i}(t) \rangle dt$$
 (II)

onde:

- ω'<sub>L</sub> é a freqüência da radiação laser;
- ω<sub>0</sub> é a freqüência da transição eletrônica ressonante;
- Γ é o fator de amortecimento ( damping );
- ⟨φ<sub>i</sub> | φ(t)⟩ é a integral de overlap (recobrimento) entre a função de onda vibracional inicial e a função de onda dependente do tempo. O valor dessa overlap define o espectro de absorção eletrônica;
- ⟨φf | φ(t)⟩ é a integral de overlap entre a função de onda vibracional final e a função de onda dependente do tempo. Essa integral é função somente do tempo desde que os estados vibracionais inicial e final estejam especificados. Sendo conhecida essa integral, pode-se determinar a intensidade Raman.

A expressão (I) mostra como a polarizabilidade varia (aumenta) à medida que a radiação excitante se aproxima da energia de uma transição eletrônica.

É importante notar que o pacote de ondas se propaga na mesma superficie potencial tanto no espectro eletrônico, quanto no espectro Raman – trazendo as informações do estado eletrônico excitado em ambos os espectros. Assim, a espectroscopia Raman fornece, a princípio, as mesmas informações que a espectroscopia eletrônica acerca do estado eletrônico excitado.

Na espectroscopia de absorção eletrônica, a quantidade de interesse seria a *overlap* do pacote de ondas inicial com o pacote de ondas dependente do tempo. Na espectroscopia Raman, a quantidade de interesse seria a *overlap* do pacote de ondas final com o pacote de ondas dependente do tempo.

A evolução total de  $\langle \phi_f | \phi(t) \rangle$  pode ser quantificada por métodos numéricos para superficies potenciais complexas ou analiticamente para superficies mais simples. Para nossos estudos é suficiente considerar modos vibracionais com frequências vibracionais idênticas para ambos os estados eletrônicos, fundamental e excitado, cujas superficies potenciais diferem apenas pelo deslocamento do poço ao longo dos modos normais. O deslocamento para o k-ésimo modo normal é dado pelo adimensional  $\Delta_k$ . Nessas condições, o correlacionador para a transição Raman fundamental no k-ésimo modo é dado por:[7]

onde  $\omega_k$ 's são os números de onda dos modos normais.

Coforme mostrado na figura 3, a obtenção de um espalhamento Raman eficiente requer, teoricamente, uma boa sobreposição entre a função de onda do estado inicial propagante no tempo ( $\phi_i(t)$  na superficie superior) e a função de onda do estado final, vibracionalmente excitado ( $\phi_f$ , v=1 na superficie inferior). No tempo zero, a sobreposição é nula, não ocorrendo intensificação (as funções de onda  $\phi_i$  e  $\phi_f$  são ortogonais). À medida que o "pacote de ondas" se propaga no tempo, a sobreposição pode se tornar possível e o espalhamento é intensificado. A sobreposição será tanto maior quanto maior for a diferença entre os mínimos das curvas potenciais dos estados eletrônicos fundamental e excitado (quanto maior o valor de  $\Delta_k$ ). Em geral, só o valor da *overlap* para tempos muito curtos vai ser importante para se determinar a intensidade de um modo vibracional. Isso acontece porque o pacote de ondas passa períodos de tempo muito curtos no poço potencial do estado excitado.

A dinâmica de curto tempo acontece sempre que:

- o fator de amortecimento (damping) é grande, ou
- muitos modos tenham deslocamento significativo no estado excitado, ou
- a radiação incidente está em pré-ressonância com a transição eletrônica.

Quando esse for o caso, as intensidades Raman serão dominadas pelo comportamento do pacote de onda em um intervalo de tempo muito curto.

Informações estruturais do estado eletrônico excitado podem então ser obtidas a partir das intensidades Raman levando-se em consideração que:

- a *overlap*, para determinado modo, em qualquer instante, depende da curvatura da superfície de energia potencial do estado excitado, e do seu deslocamento em relação ao estado fundamental.

$$\langle \phi_{\mathbf{f}} | \phi(\mathbf{t}) \rangle = \mathbf{f}(\mathbf{v}, \Delta) \qquad (\mathbf{t}).$$

parâmetros variável

- a intensidade do espalhamento, para qualquer modo particular, é proporcional ao quadrado da polarizabilidade.

#### Efeitos do deslocamento ( $\Delta$ ) e da freqüência ( $\omega$ ) sobre as intensidades Raman

- Δ quanto mais deslocado um modo, mais rápido o aumento inicial da overlap, menor o
  efeito do fator de amortecimento (Γ), e maior a intensidade do modo no espectro.
- ω quanto maior a freqüência de um modo, mais rápido o aumento da overlap, porque o poço potencial terá uma curvatura maior. Além disso, o pacote de onda retornará mais rapidamente. Assim, a overlap atinge seu máximo mais rapidamente para um modo de alta freqüência do que para um modo de freqüência menor. Dessa maneira, para um intervalo curto de tempo, a área da overlap é maior para um modo de alta freqüência.

# Portanto : Dinâmica de curto tempo $\Rightarrow Ik \ \alpha \ \Delta k \ \omega k$

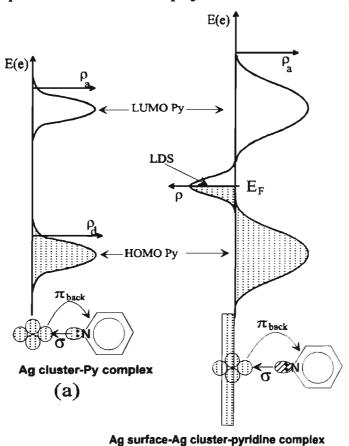
Traçaremos, a seguir, um paralelo entre as teorias Raman ressonante e SERS, isto é, apresentaremos um modelo para descrever a intensificação Raman pela superficie através de um mecanismo de transferência de carga. Algumas idéias são introduzidas nos modelos previamente propostos na literatura de maneira que, os termos de energia da equação (I) possam ser modificados para a descrever os perfis de excitação SERS. Aplicaremos então, o formalismo do espalhamento Raman ressonante dependente do tempo para calcular perfis de intensificação SERS e parâmetros de estados eletrônicos excitados de moléculas adsorvidas em eletrodos.

#### C. O DESENVOLVIMENTO DO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

O modelo de transferência de carga para o efeito SERS considera que o processo de adsorção de uma molécula na superfície de um eletrodo envolve uma interação eletrônica entre a molécula e sítios especiais na superfície do metal.

Considera-se, então, que ocorra a formação de uma ligação química entre o metal e a molécula adsorvida, dando origem a um *complexo superficial* – o qual seria estabilizado eletroquimicamente. Esse complexo superficial é formado em sítios especiais na superficie metálica – como *clusters* de átomos de prata numa região de contorno de grão. Otto *et al.* [8] os denominaram sítios de rugosidade de escala atômica (ASR). Utilizaremos, como sistema modelo, a molécula de piridina adsorvida em eletrodo de prata.

Figura 4. Esquema da densidade de estados para um cluster Ag-py em solução (a) e para a molécula de piridina adsorvida na superfície de um eletrodo de prata (b).



(b)

- LDS = densidade local de estados (local density of states) próxima à E<sub>F</sub>.
- $\rho_a$  = densidade de estados receptores.
- ρ<sub>d</sub> = densidade de estados doadores.

A figura 4 mostra os estados eletrônicos envolvidos em um complexo formado entre uma molécula de piridina e um *cluster* ou eletrodo de prata. A molécula de piridina forma uma ligação  $\sigma$  entre o par de elétrons livres do nitrogênio e uma densidade de estados receptores localizada no metal. Uma segunda região de alta densidade de estados é criada pela sobreposição dos estado doadores no *cluster* metálico e o orbital  $\pi$  da piridina adsorvida – a retro-doação  $\pi$ . Todas essas regiões de alta densidade de estados são alargadas por sua proximidade com a superfície.

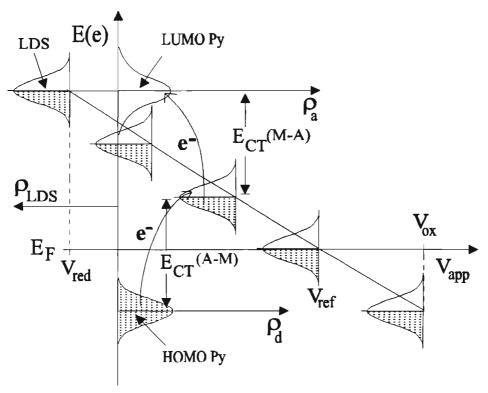
O complexo superficial descrito acima é bastante parecido com os compostos de coordenação envolvendo íons de metais de transição e ligantes π receptores. A diferença é o alargamento dos estados eletrônicos envolvidos causado pela presença da superficie. Esse complexo superficial seria responsável por transições de transferência de carga, de maneira análoga aos complexos de coordenação que normalmente apresentam uma forte banda de absorção eletrônica no visível, atribuída a transições de transferência de carga metal → ligante (ou ligante → metal). Assim, a interação da molécula com a superfície aumenta a sua seção de choque para o espalhamento quando a radiação é capaz de provocar transições de transferência de carga no sistema. Esse mecanismo de intensificação seria análogo à intensificação Raman ressonante. Neste caso, porém, o aumento da polarizabilidade da molécula adsorvida ocorre devido a uma transição eletrônica envolvendo níveis eletrônicos da molécula e do metal.

Conceitualmente, o complexo superficial pode ser dividido em dois subsistemas: a superficie metálica, a qual funciona como uma fonte de elétrons que, por interação com a luz, podem fluir para ou a partir do adsorbato, e o próprio adsorbato.

As transições envolvendo elétrons próximos ao nível de Fermi do metal (E<sub>F</sub>) são mais prováveis, devido à alta densidade de estados [9]. Em nosso modelo, a aplicação de um potencial eletroquímico ao eletrodo é vista como uma perturbação que muda a energia dos estados eletrônicos do metal. À medida que o potencial aplicado aumenta (torna-se mais positivo), a energia dos níveis eletrônicos do metal diminui em relação aos níveis eletrônicos da molécula. Assume-se, portanto, que apenas os estados eletrônicos do metal são afetados pelo potencial. Assim, a energia da transição de transferência de carga do complexo superficial pode ser controlada eletroquimicamente, uma vez que a energia dos estados doadores ou receptores do metal mostra uma dependência para com o potencial aplicado.

Um diagrama das densidades locais de estados doadores e receptores (LDS) na superfície metálica em relação à energia do LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e do HOMO (highest occupied molecular orbital) do adsorbato em função do potencial aplicado está representado na figura 5.

Figura 5. Efeito do potencial aplicado ao eletrodo na posição do estado doador de elétrons do metal (LDS) em relação aos estados eletrônicos do adsorbato (HOMO e LUMO).



De acordo com o quadro da figura 5, a posição do nível doador do lado do metal  $(E_d)$  em função do potencial aplicado  $(V_{app})$  pode ser descrito através da seguinte expressão:

$$E_{d} = a(V_{app} - V_{ref}) + E_{F}$$
 (IV)

onde a, em eV/V, é uma constante que depende da natureza do adsorbato, da supeficie do metal, do eletrólito suporte e de sua concentração. Mais precisamente, esta constante depende da natureza do complexo superficial formado entre a espécie adsorvida e a superficie do metal. Este parâmetro a é portanto uma constante que transforma uma diferença de potencial em uma diferença de energia.

Pode-se ver na figura 5, que à medida que se diminui o potencial aplicado, a energia do nível doador de elétrons do metal vai se aproximando da energia do LUMO, e portanto a energia da transição de transferência de carga  $(E_{TC})$  metal  $\rightarrow$  adsorbato vai diminuindo. Existe um potencial em que a energia do nível doador do metal é igual à energia do LUMO da molécula, isto é,  $E_{TC}=0$ .

Nesse potencial, o elétron tem a mesma energia tanto no metal quanto na molécula, e portanto pode passar de um sítio ao outro; ocorre então um processo faradaico de transferência de carga, ou seja, o adsorbato é reduzido, já que o nível receptor se encontra no adsorbato. O potencial aplicado nessas condições corresponde portanto ao potencial de redução da molécula adsorvida ( $V_{app} = V_{red}$ ).

Segundo a equação (IV), quando o potencial aplicado é igual ao potencial de redução do adsorbato a energia do estado doador do metal  $(E_d)$  é igual à energia do LUMO do adsorbato  $(E_a)$ , *i.e.*,

$$E_{a} = a(V_{red} - V_{ref}) + E_{F}$$
 (V).

Agora, se fótons são usados para excitar o processo de transferência de carga, a energia necessária para promover um elétron situado em  $E_d = E_F$  até o nível receptor,  $E_a$ , do adsorbato (o LUMO), é dada por:

$$E_{\rm CT} = a(V_{\rm red} - V_{\rm ref}) \tag{VI)}$$

Para qualquer potencial aplicado entre os valores de  $V_{ref}$  e  $V_{red}$ , a energia do processo de transferência de carga assistido por fótons é então dada por:

$$E_{CT}(V_{app}) = E_a - E_d = a(V_{red} - V_{app})$$
(VII).

De acordo com a equação (VII),  $E_{CT}$  é agora uma função do potencial aplicado,  $V_{app}$ , e não depende do eletrodo de referência utilizado. Assim, se fótons de energia  $\hbar\omega_L$  forem usados para excitação do processo de transferência de carga, variando-se o potencial aplicado entre  $V_{ref}$  e  $V_{red}$ , o sistema atingirá a condição de ressonância quando a energia da transição de transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato for igual à energia do fóton excitante, ou  $E_{CT} = \hbar\omega_L$ . Nessas condições a intensidade SERS atinge o seu máximo ( $V_{app} = V_{max}$ ). Então:

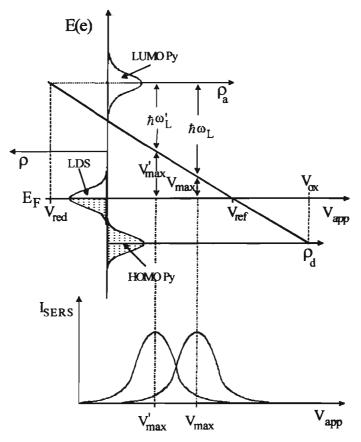
$$E_{CT}(V_{max}) = \hbar\omega_{L} = a(V_{red} - V_{max})$$
 (VIII)

ou, rearranjando-se os termos:

$$V_{\text{max}} = -(1/a)\hbar\omega_{L} + V_{\text{red}}$$
 (IX)

A equação (IX) mostra que <u>existe uma relação linear entre o potencial de máxima</u> <u>intensidade SERS,  $V_{max}$ , e a energia da radiação excitante</u>. Portanto, a intensidade Raman será ressonantemente intensificada quando a equação (IX) for satisfeita. Note-se que o coeficiente linear da equação (IX) – o potencial para o qual  $\hbar\omega_L = 0$  – corresponde ao potencial de redução do adsorbato. Vale ressaltar que a única referência na literatura relacionando o potencial para o qual  $E_{CT} = 0$  a  $V_{red}$  é o trabalho de Thietke *et al.* [1].

Figura 6. Esquema do processo de transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato, mostrando a dependência da intensidade SERS para com o potencial aplicado, e o efeito da variação da radiação incidente sobre o potencial de máxima intensidade SERS  $(V_{max})$ .



A figura 6 mostra o efeito da energia da radiação excitante sobre a posição do máximo de intensidade SERS. A mudança da energia da radiação excitante de  $\hbar\omega_L$  para  $\hbar\omega_L'$  onde  $\hbar\omega_L > \hbar\omega_L'$ , desloca o valor de  $V_{max}$  para potenciais mais negativos. Assim, fixando-se o comprimento de onda da radiação incidente, a variação do potencial aplicado representaria uma varredura da eficiência do processo de transferência de carga.

Um modelo semelhante pode ser proposto se o processo de transferência de carga é do nível doador do adsorbato (HOMO = highest occupied molecular orbital) para um nível receptor do metal, ou uma densidade local de estados não ocupados próximos a E<sub>F</sub>. Nesse caso, a energia do processo de transferência de carga aumenta quando o potencial aplicado é mais negativo, ou seja, a energia do estado receptor diminui à medida que o potencial é mais positivo. Portanto, a dependência da energia de transferência de carga para com o potencial aplicado obedece a seguinte equação:

$$E_{CT}(V_{app}) = E_a - E_d = a(V_{ox} - V_{app})$$
(X).

Como  $V_{app}$  é menor que  $V_{ox}$ , a constante a é positiva. A dependência de  $V_{max}$  para com a radiação laser é então:

$$V_{\text{max}} = -(1/a)\hbar\omega_{L} + V_{\text{ox}}$$
(XI).

Através dessa equação podemos ver que, quanto maior a energia do fóton incidente, mais positivo será o potencial de máxima intensidade SERS. Se a energia do fóton é zero,  $V_{ox}$  é o potencial necessário para oxidar o complexo superficial. Sendo o adsorbato  $CN^-$ , por exemplo, os átomos de prata no *cluster* serão oxidados e formar-se-á um filme superficial de Ag(I)CN a  $V_{app} = V_{ox}$ .

Devemos atentar para o fato de que, na equação (IX), o coeficiente angular, -(1/a), é positivo, ao passo que na equação (XI) esse coeficiente é negativo. Portanto, a dependência de  $V_{max}$  com a energia incidente pode nos informar se o estado excitado envolvido no processo de transferência de carga se localiza no adsorbato ou no metal.

Conforme já foi mencionado anteriormente, o potencial dos elétrons na superfície do eletrodo não é equivalente ao potencial eletroquímico aplicado. Se fosse esta a realidade, teríamos a constante *a* com valor unitário. Consequentemente, duas moléculas com mesmo

potencial de redução, V<sub>red</sub>, deveriam apresentar a mesma dependência da intensidade SERS para com o potencial aplicado, e mesmo V<sub>max</sub> para uma mesma energia laser. Os resultados indicam o contrário, mostrando que *a* geralmente é maior que 1 eV/V. (Sendo próximo de 1 para soluções de eletrólitos onde os ânions adsorvem fracamente, por exemplo, F<sup>-</sup>. Ver referências 10 e 11).

Existem vários exemplos na literatura cujos resultados estão de acordo com o modelo de transferência de carga proposto acima. Como exemplos de processos de transferência de carga metal-adsorbato podemos citar os trabalhos de Thietke *et al.*[1] Billmann e Otto[12], Furtak *et al.* [10,13], Lombardi *et al.*[14], Ingram e Pemberton [11], e Rubim [15]. Em todos eles encontramos resultados que mostram uma dependência linear do potencial de máxima intensidade SERS (V<sub>max</sub>) com a energia da radiação laser.

#### D. O CÁLCULO DOS PERFIS DE EXCITAÇÃO SERS

Iremos, a seguir, deduzir uma expressão analítica que possa ser usada para interpretar os perfis de excitação SERS, com base na teoria do espalhamento Raman segundo o formalismo do tempo apresentada anteriormente, introduzindo os conceitos do modelo de transferência de carga proposto para o efeito SERS.

No caso do Raman Ressonante temos:

$$\alpha_{\rm fi}(\omega_{\rm L}) \propto \int_{0}^{\infty} \exp\left[i\left(\omega_{\rm L}^{\prime} - \omega_{\rm 0}\right)t - \Gamma t\right] \cdot \left\langle \phi_{\rm f} \middle| \phi_{i}(t) \right\rangle dt$$
 (I)

No caso do SERS temos:

$$E_{CT}(V_{app}) = E_a - E_d = a(V_{red} - V_{app})$$
 (VIII)

Modificamos a expressão para o efeito Raman ressonante, na qual temos a dependência da intensidade Raman (polarizabilidade) com a radiação incidente (efeito Raman ressonante), dada pelo termo  $\hbar\omega'_L$ - $\hbar\omega_0$ . Mas  $\hbar\omega_0$  é igual à energia de transferência de carga ( $E_{CT}$ ), que, no caso do efeito SERS, depende do potencial aplicado, conforme a equação acima. Portanto, se considerarmos  $\hbar\omega_L$  (a energia da radiação laser) uma constante,

e substituirmos a equação deduzida para a energia de transferência de carga em função de  $V_{app}$  para o efeito SERS – equação (VIII) – na equação (I), obteremos uma expressão que relaciona a intensidade Raman com o potencial aplicado ( $V_{app}$ ) – ou seja, teremos uma modulação do sinal pelo potencial aplicado e não mais pela radiação incidente:

$$\alpha_{\rm fi}(\mathbf{V}_{\rm app}) \propto \int_{0}^{\infty} \exp \left\{ i \left[ \omega_{\rm L} - \frac{a}{\hbar} (V_{\rm red} - V_{\rm app}) \right] t - \Gamma t \right\} \cdot \left\langle \mathbf{\phi}_{\rm f} \middle| \mathbf{\phi} \right. (t) \right\rangle dt$$
(XII).

Essa equação pode ser empregada no cálculo dos perfis de excitação SERS para sistemas intensificados por um mecanismo de transferência de carga do metal para o adsorbato. Uma expressão similar para o mecanismo de transferência de carga do adsorbato para o metal pode ser deduzida pela combinação das equações (I) e (X):

$$\alpha_{fi}(V_{app}) \propto \int_{0}^{\infty} exp \left\{ i \left[ \omega_{L} - \frac{a}{\hbar} (V_{ox} - V_{app}) \right] t - \Gamma t \right\} \cdot \left\langle \phi_{f} \middle| \phi_{f} \right| dt \qquad (XIII)$$

Teríamos, então – no caso do Raman ressonante – a polarizabilidade da molécula variando em função de energia da radiação incidente, conforme essa energia se afasta ou se aproxima da energia de uma transição eletrônica. No caso do SERS, mantendo fixa a energia da radiação incidente, a energia da transição de transferência de carga varia de acordo com o potencial eletroquímico aplicado. Essa expressão mostra, portanto, que a polarizabilidade da molécula é função do potencial aplicado ao eletrodo, e por isso a intensidade de cada modo varia com o potencial aplicado.

#### O cálculo do valor da constante a:

O ponto crucial para gerar as curvas de excitação SERS é encontrar uma maneira de obter a constante *a* por outras técnicas senão o próprio SERS.

Já foi observado, em diversos estudos, que existe uma relação entre energias de transições de transferência de carga e a diferença entre os potenciais redox para vários complexos [16-18].

Se considerarmos que, para um composto de coordenação, o potencial de oxidação está relacionado com a energia do orbital do íon metálico central, e que o potencial de redução nos fornece a energia do primeiro orbital desocupado do ligante (LUMO), parece razoável supor que a diferença entre os dois potenciais redox esteja relacionada com a energia da primeira transição de transferência de carga metal → ligante (transição HOMO → LUMO).

Como dissemos anteriormente, a constante a transforma uma diferença de potenciais em uma diferença de energia. Deveria, portanto, ser a constante que relaciona a energia de transferência de carga metal → ligante com a diferença de potenciais redox. Podemos então propor a seguinte equação:

$$a = \frac{E_{MLCT}}{V_{red} - V_{ox}}$$
 (XIV),

onde  $E_{MLCT}$  é a energia de transferência de carga metal-ligante obtida através de espectroscopia de absorção no UV-Vis;  $V_{red}$  e  $V_{ox}$  são, respectivamente, o potencial de redução do ligante e o potencial de oxidação do íon central do complexo.

#### 1. Perfis de excitação SERS para piridina adsorvida em eletrodo de prata

Mostraremos, na sequência, como é possível reproduzir os perfis de excitação SERS obtidos experimentalmente com base nos valores da constante a e  $V_{red}$  obtidos através de medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica através da equação (XII) acima.

O sistema escolhido para esse estudo foi a molécula de piridina adsorvida em eletrodo de prata, em solução de KCl 0,1 M. Essa escolha foi feita porque esse sistema já é bem conhecido, e também porque o espectro SERS da piridina nessas condições é bastante forte — o que possibilita a obtenção de espectros de boa qualidade, com boa relação sinal/ruído. Dessa maneira, o erro na medida da área de cada pico é minimizado. Os perfis experimentais foram obtidos entre 0,0 e -1,4V, em intervalos de 50 mV, para os modos vibracionais mais intensos da piridina.

Para o cálculo dos perfis teóricos foi desenvolvido um programa em linguagem Pascal, que requer os seguintes dados de entrada: energia da radiação excitante, freqüência do modo normal considerado (o cálculo das funções de onda vibracionais é feito através das expressões para o oscilador harmônico) e o valor do parâmetro a. Além desses dados, existem dois parâmetros que podem ser ajustados para que se obtenha a melhor correlação possível entre perfis experimentais e teóricos. Um deles é o parâmetro  $\Delta_k$  (deslocamento do modo normal no estado eletrônico excitado) e o outro é o fator de amortecimento,  $\Gamma$ . O parâmetro  $\Delta_k$  é adimensional, e está relacionado à mudança da configuração de equilíbrio da molécula entre o estado fundamental e o excitado. A transformação desse parâmetro em variações de comprimentos de ligações químicas depende do conhecimento da distribuição de energia potencial do modo considerado [7]. O fator de amortecimento está relacionado ao tempo de vida do estado eletrônico excitado, e engloba também os diversos fatores que contribuem para o alargamento dos perfis obtidos — como o efeito dos demais modos vibracionais, interações com solvente e outros. Os parâmetros ajustáveis não modificam o valor do  $V_{max}$  da curva teórica, afetando apenas a meia largura e as intensidades relativas.

Em nosso modelo, o estado de transferência de carga é uma espécie do tipo  $Ag^+$ -py. Sendo  $V_{app}$  suficientemente positivo para oxidar os átomos de prata da superficie metálica, assumiremos que o estado doador do complexo superficial está  $\alpha V_{ox}$  eV abaixo de  $E_F$ , onde  $V_{ox}$  é o potencial de oxidação da prata na solução de trabalho. Esse estado doador é o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da piridina. Por outro lado, o estado receptor situa-se  $\alpha V_{red}$  eV acima de  $E_F$ , sendo  $V_{red}$  o potencial de redução da piridina na mesma solução. Conseqüentemente, a diferença de energia entre esses dois estados é  $\alpha (V_{red}-V_{ox})$ , e deve ser idêntica à energia da transição eletrônica  $n \to \pi^*$  ( $E_{n-\pi^*}$ ) do complexo superficial. Posto isso, podemos avaliar a constante  $\alpha$  pela relação:

$$a = \frac{E_{n-\pi^*}}{V_{red} - V_{ox}}$$
, onde:

- E<sub>n-π\*</sub> é a energia da transição HOMO → LUMO da piridina;
- V<sub>red</sub> é o potencial de redução da molécula de piridina (energia associada ao primeiro estado aceptor da piridina);
- V<sub>ox</sub> é o potencial de oxidação da prata no meio considerado.

O valor do potencial de redução da molécula de piridina em solução aquosa não pode ser obtido experimentalmente por voltametria cíclica devido à redução da água para potenciais mais negativos do que -1,4V. Foi considerado então um valor médio entre os potenciais da literatura [10-12].

Os valores utilizados na determinação do valor da constante *a* para a piridina foram os seguintes:

- $E_{n-\pi^*} = 4,31 \text{ eV} [19]$
- $V_{red} = -1.9V$
- $V_{ox} = 0.04V$

O valor para o fator de amortecimento que melhor reproduziu a meia largura dos perfis obtidos foi 3000 cm $^{-1}$ . Os valores de  $\Delta$ , ajustados para reproduzir as intensidades relativas observadas estão listados na tabela 2.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na obtenção das curvas teóricas.

а	$ m V_{red}$	Γ	
2,26 eV/V	-1,90 V	3000	

Tabela 2. Bandas de piridina e respectivos valores de  $\Delta$ .

BANDA / cm <sup>-1</sup>	DELTA
1594	0,024
1214	0,025
1008	0,060
633	0,048

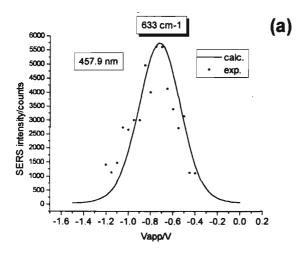
A figura 7 mostra os perfis experimentais e teóricos obtidos com os parâmetros acima.

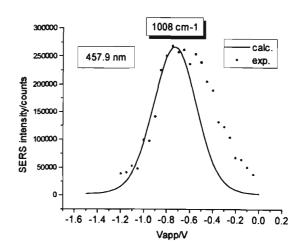
Figura 7. Perfis SERS experimentais e teóricos para a piridina adsorvida em eletrodo de prata para as radiações excitantes:

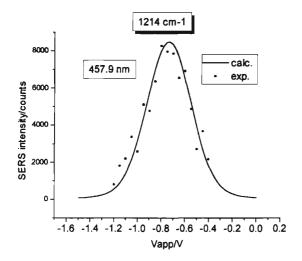
a) 
$$\lambda_{\rm exc.} = 457.9 \ nm$$

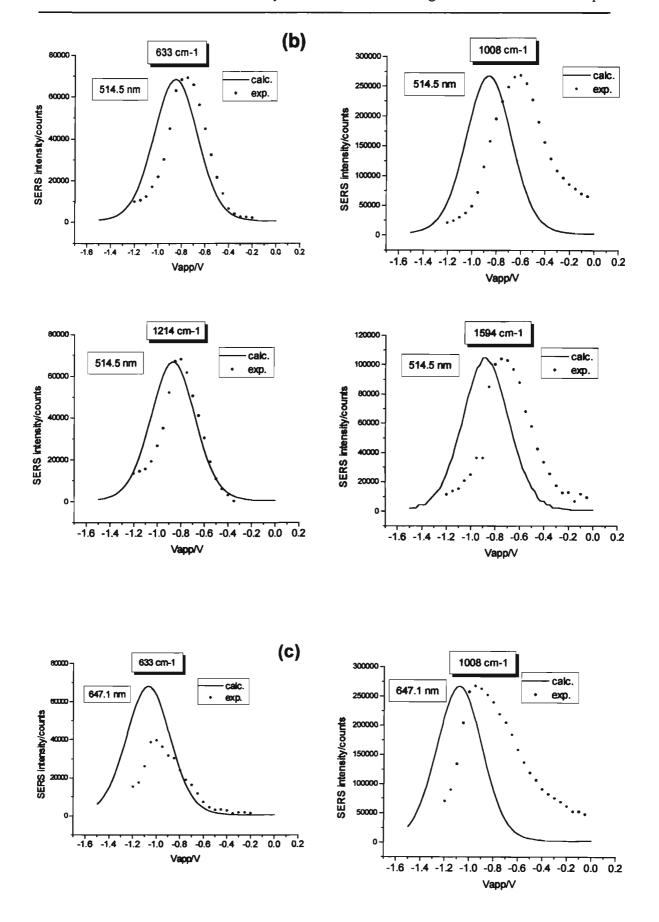
b) 
$$\lambda_{exc} = 541,5 \text{ nm}$$

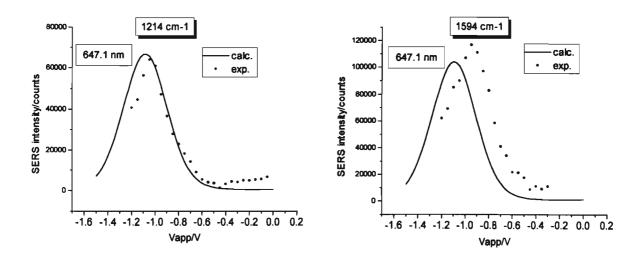
c) 
$$\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$$











Comparando os perfis da figura 7 podemos observar que a melhor concordância entre o perfil experimental e teórico ocorre para o modo em 1214 cm<sup>-1</sup> para a excitação em 457,9 nm. Os perfis experimentais para o modo de respiração da piridina, em 1008 cm<sup>-1</sup>, apresentam uma meia largura maior do que os outros modos. Para a excitação em 457,9 nm, podemos visualizar dois valores distintos de V<sub>max</sub>, em -0,75V e -0,55V. Sabe-se que a molécula de piridina muda sua orientação sobre o eletrodo com a variação do potencial aplicado. Em potenciais mais positivos, a piridina adsorve sobre o eletrodo de prata através do par de elétrons do átomo de N, orientando-se perpendicularmente à superficie. À medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, a molécula tende à adsorção paralela à superfície, através da interação da prata com orbitais  $\pi^*$  do anel aromático. O modo vibracional mais sensível a essa mudança de orientação seria o modo de respiração do anel aromático (1008 cm<sup>-1</sup>). Cada uma das duas espécies diferentes na superfície do eletrodo, piridina perpendicular e paralelamente adsorvida, apresentaria um perfil SERS diferente (o valor da constante a depende das características do complexo superficial formado). Assim, esperaríamos valores de V<sub>max</sub> diferentes para as duas geometrias de adsorção. O perfil largo obtido para o modo em 1008 cm<sup>-1</sup> foi então interpretado como sendo composto por dois perfis. O primeiro, com V<sub>max</sub> em valores menos negativos, corresponderia à molécula perpendicular à superficie; o segundo, com V<sub>max</sub> mais negativo, corresponderia à orientação paralela. Observa-se que os modos em 633 e 1214 cm<sup>-1</sup> apresentam uma melhor concordância entre perfis experimentais e teóricos do que os modos em 1594 ou 1008 cm<sup>-1</sup>. Vale mencionar que o modo que apresenta melhor correlação (1214 cm<sup>-1</sup>) tem pouca contribuição do estiramento do anel, enquanto que os modos em 1564 e 1008 cm<sup>-1</sup> são

basicamente atribuídos a modos do anel aromático.

Os perfis experimentais obtidos em 514,5 nm e 647,1 nm são menos largos do que os perfis calculados (com exceção do modo em 1008 cm<sup>-1</sup>). Esses perfis apresentam uma assimetria para potenciais mais negativos do que -0,85V. Esse fato foi interpretado como uma consequência da perda dos sítios SERS ativos, ou diminuição da concentração superficial da piridina a partir desse potencial. Assim, o potencial de máxima intensidade SERS tende a ser menos negativo do que os perfis calculados.

Segundo as equações derivadas por Tannor e Heller [5-7], quando o espectro Raman é obtido em condições de ressonância ou pré-ressonância com uma transição eletrônica, a intensidade Raman de cada modo normal é determinada pelas propriedades da superfície de energia potencial do estado excitado ressonante. Em outras palavras, a intensidade de cada modo é função da curvatura do poço de energia potencial (freqüência vibracional do estado eletrônico excitado) e do seu deslocamento em relação ao estado fundamental (variação das coordenadas normais de equilíbrio ). Assim, o deslocamento relativo entre dois modos normais pode ser estimado pela relação entre suas intensidades Raman, para espectros obtidos em condições de pré ressonância, através da fórmula :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\Delta_1^2 \omega_1^2}{\Delta_2^2 \omega_2^1}$$

A expressão acima foi utilizada para calcular a relação entre os parâmetros Δ para espectros obtidos em 514,5 nm, em potenciais deslocados do potencial de ressonância. A tabela 4 mostra os resultados obtidos através da equação proposta por Tannor e Heller e através dos perfis SERS teóricos.

Tabela 3. Relação entre os deslocamentos dos modos normais da piridina para dados obtidos em  $\lambda = 514,5$  nm, através da equação e através dos perfis teóricos.

	Perfis Teóricos	Equação de Tannor e Heller
$\Delta_{1594}/\Delta_{1214}$	0,96	0,78
$\Delta_{1594} / \Delta_{1008}$	0,40	1,01
$\Delta_{1594} / \Delta_{633}$	0,50	0,44
$\Delta_{1214}/\Delta_{1008}$	0,42	1,30
$\Delta_{1214}/\Delta_{633}$	0,52	0,56
$\Delta_{1008}/\Delta_{633}$	1,25	0,43

Podemos observar, na tabela acima, que os resultados obtidos através dos perfis SERS mostram boa correlação com os valores obtidos através da fórmula de Tannor e Heller – com exceção das razões que envolvem o modo em 1008 cm<sup>-1</sup>. Como os perfis experimentais para esse modo vibracional são resultantes da superposição de dois perfis, o valor de Δ encontrado para esse modo, através dos perfis teóricos, estaria superestimado.

## 2. Perfis de excitação SERS para o complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>bpy]<sup>6-</sup> em eletrodo de prata

Como exemplo adicional de aplicação da equação (XII) foi empregado o complexo binuclear de ferro,  $[Fe_2(CN)_{10}bpy]^{6-}$ . Os perfis experimentais mostram claramente dois máximos distintos de intensidade SERS, que foram atribuídos a dois processos de transferência de carga assistidos por fótons. O primeiro processo envolveria uma transição eletrônica do estado doador próximo a  $E_F$  para o orbital  $\pi_7$  e o segundo para o  $\pi_{8,9}$  do ligante (bpy) [20].

Os perfis de excitação SERS, experimentais e calculados, para os dois modos vibracionais, em 1605 e 1230 cm<sup>-1</sup>, que apresentam maior intensificação estão mostrados na figura 8 (a-c), nas três energias de excitação laser. Nas tabelas à seguir se encontram os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos dos perfis teóricos.

Tabela 4. Modos vibracionais de  $[Fe_2(CN)_{10}bpy]^{6-}$  e respectivos valores de  $\Delta_k$  para a primeira ressonância.

BANDA / cm <sup>-1</sup>	DELTA
1605	0,086
1230	0,039

Tabela 5. Parâmetros utilizados na obtenção das curvas teóricas.

а	$V_{red}$	Γ	
2,03 eV/V	-1,20 V	4000	

Tabela 6. Modos vibracionais de  $[Fe_2\ (CN)_{10}bpy]^{6-}$  e respectivos valores de  $\Delta_k$  para a segunda ressonância.

BANDA / cm <sup>-1</sup>	DELTA
1605	0,026
1230	0,016

Tabela 7. Parâmetros utilizados na obtenção das curvas teóricas.

а	$ m V_{red}$	Γ	
2,03 eV/V	-1,80 V	2000	

#### Observações:

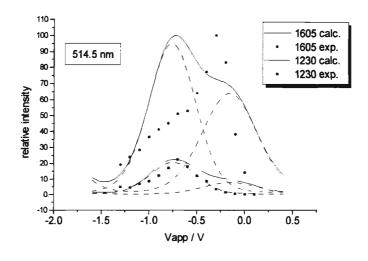
- O valor do parâmetro a foi calculado através da equação (XIV), utilizando E<sub>MLCT</sub> = 2,742 eV, V<sub>red</sub> = -1,20 V e V<sub>ox</sub> = 0,15 V, obtidos por espectroscopia eletrônica e medidas eletroquímicas [20].
- Os valores de  $\Gamma$  e  $\Delta_k$  foram ajustados de maneira a se obter o melhor ajuste entre perfis experimentais e teóricos.
- O valor V<sub>red</sub> = -1,80 V foi obtido considerando-se que a diferença de energia entre os orbitais π<sub>7</sub> e π<sub>8,9</sub> da bpy é 1,20 eV. Transformando-se essa diferença de energia em uma diferença de potenciais através do parâmetro a (-2,03 eV/V), obtemos um potencial de -0,6V. Este potencial deve então ser somado ao potencial de redução utilizado para a primeira ressonância.

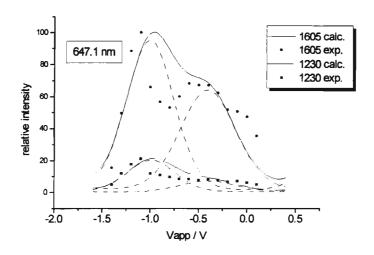
Analisando os perfis de excitação SERS obtidos conforme a figura 8, podemos dizer que a melhor concordância entre os perfis experimental e calculado foi observada para a excitação laser em 647,1 nm. A correlação entre ambos os perfis (experimental e calculado) para o modo em 1605 cm<sup>-1</sup> pode ser afetada por dois fatores:

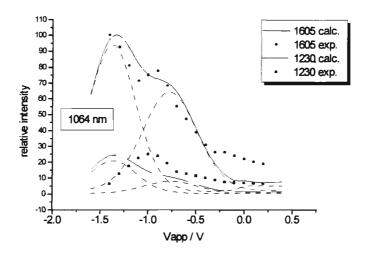
- Efeito Raman ressonante na radiação 514,5 nm (2,41 eV), alterando as medidas de intensidade uma vez que E<sub>MLCT</sub> = 2,74 eV [20].
- 2. Efeito Raman ressonante nas radiações 647,1 e 1064 nm alterando os perfis de excitação SERS da segunda ressonância, uma vez que a forma reduzida do ligante apresenta transições eletrônicas próximas a 2,0 e 1,2 eV [20].

Por outro lado, o modo vibracional em 1230 cm<sup>-1</sup> oferece boa correlação entre os perfis calculados e experimentais.

Figura 8. Perfis SERS experimentais e teóricos para o complexo  $[Fe_2(CN)_{10}bpy]^6$ adsorvido em eletrodo de prata para as radiações excitantes:  $\lambda = 541,5$  nm,  $\lambda = 647,1$ nm e  $\lambda = 1064$  nm.







#### E. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram que o mecanismo de intensificação por transferência de carga pode ser tratado como um efeito Raman ressonante dependente do potencial aplicado, quando se mantém uma radiação excitante.

Conforme demonstrado acima, podemos obter a constante *a* através de medidas eletroquímicas e UV-Vis, e calcular os perfis de excitação SERS. Apesar das aproximações feitas, notamos um bom ajuste das curvas calculadas em relação às experimentais, o que sustenta o modelo de transferência de carga proposto.

Os perfis de excitação SERS mostram uma boa concordância entre as curvas experimentais e calculadas para as espécies estudadas, exceto para alguns modos vibracionais.

O efeito SERS – pelo menos em parte – é também uma espectroscopia eletrônica e, portanto, contém informações sobre o estado excitado envolvido no processo de transferência de carga. Assim como no caso do Raman ressonante, o espectro SERS é também governado pelas características do orbital desocupado da molécula com o qual ocorre ressonância. Existe, porém, uma diferença entre o estado eletrônico excitado envolvido na intensificação RR e aquele envolvido no SERS. No caso do Raman ressonante, a transição eletrônica é uma transição interna da molécula; por outro lado, no caso do SERS, o número de elétrons a ser considerado é diferente, pois a transferência de carga envolve também estados eletrônicos do metal. Portanto, se a transferência de carga entre o metal e o adsorbato for de um elétron, o estado eletrônico excitado corresponderá ao ânion radical (ou cátion radical) do adsorbato. De qualquer maneira, a mesma superficie potencial está envolvida nos dois processos. Informações a respeito da geometria do estado eletrônico excitado são fornecidas pelos valores dos parâmetros  $\Delta_k$  utilizados no ajuste dos perfis de excitação.

#### F. Referências

- 1. Thietke, J.; Billmann, J.; Otto, A. In *Dynamics on Surfaces;* Pullmann, B., Jortner, J., Nitzan, A., Gerber, B., Eds.; Reidel:Dordrecht; 1984; p.345.
- 2. Furtak, T.E.; Roy, D. Surf. Sci. 1985, 158, 126.

- 3. Clark, R.J.H.; Dines, T.J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 131.
- 4. Heller, E.J. Accs. Chem. Res. 1981, 14, 368.
- 5. Tannor, D.; Heller, E.J. J. Chem. Phys. 1982, 77, 202.
- 6. Heller, E.J.; Sundberg, R.L.; Tannor, D. J. Phys. Chem. 1982, 86, 1822.
- 7. Zink, J.I.; Shin, K.S.K. Em *Advances in Photochemistry*, v. 16; Willey: New York 1991, p.119.
- 8. Otto, A. In *Light Scattering in Solids*; Cardona, M, Güntherrodt, G. Springer: Berlin, 1984; Vol 4; Chap. VI.
- 9. Ueba, H. Surf. Sci. 1983, 129, 267.
- 10. Furtak, T.E.; Macomber, S.H. Chem. Phys. Lett. 1983, 95, 328.
- 11. Ingram, J.C.; Pemberton, J.E. Langmuir 1992, 8, 2034.
- 12. Billmann, J.; Otto, A. Solid State Commun. 1982, 44, 105.
- 13. Furtak, T.E.; Roy, D. Surf. Sci. 1985, 158, 126.
- 14. Lombardi, J.R.; Birke, R.L.; Sanchez, L.A. Bernard, I.; Sun, S.C. Chem. Phys. Lett. 1984, 104, 240.
- 15. Rubim, J.C. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1985.
- 16. Dodsworth, E.S.; Lever, A.B.P. Chem. Phys. Letters 1984, 112, 567.
- 17. Dodsworth, E.S.; Lever, A.B.P. Chem. Phys. Letters 1984, 114, 152.
- 18. Dodsworth, E.S.; Lever, A.B.P. Chem. Phys. Letters 1985, 119, 61.
- 19. Yamazaki, I.; Sushida, K.; Baba, H. J. Chem. Phys. 1979, 71, 381.
- 20. Rubim, J.C.; Temperini, M.L.A., Corio, P. Sala, O.; Jubert, A.H. Chacon-Villalba, M.E.; Aymonino, P.J. J. Phys. Chem. 1995, 99, 345.

#### **CAPÍTULO II**

## ESTUDO SERS DO COMPLEXO [RU(BPY)<sub>2</sub>(VIOL)]<sup>†</sup> ADSORVIDO EM ELETRODO DE PRATA - O CROMÓFORO SERS SELETIVO.

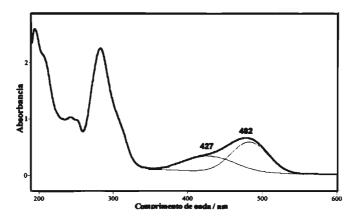
#### A. INTRODUÇÃO

Um dos métodos mais usuais para a atribuição de transições eletrônicas é a espectroscopia Raman ressonante. No estudo Raman ressonante de espécies em solução, perfis de excitação intensidade *versus* energia da radiação devem ser obtidos para os diferentes modos vibracionais da molécula. Para isso, utiliza-se como fonte de excitação do espectro diferentes linhas laser dentro da banda de transição eletrônica em estudo. Intensificam-se, dessa maneira, os modos vibracionais associados ao cromóforo envolvido na transição eletrônica considerada. Nesse capítulo, utilizaremos resultados de espectroscopia SERS, obtidos em um único comprimento de onda, para a atribuição de transições eletrônicas. Para isso, estudamos o efeito SERS de complexos de ligantes mistos, adsorvidos em eletrodos de prata. Esses sistemas têm níveis aceptores com energias diferentes, o que permite modular as transições de transferência de carga metal → complexo através do potencial aplicado ao eletrodo de modo a intensificar seletivamente os modos de um ou de outro ligante. O sistema escolhido foi o complexo [Ru(bpy)₂(viol)]ClO₄, (bpy = 2,2'-bipiridina e viol = ânion violurato ou mono ânion de 1H,3H,5H-pirimidina-2,4,5,6-tetraona 5-oxima).

Figura 1. Fórmula estrutural do ânion violurato.

O espectro eletrônico de absorção do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>†</sup> na região do visível mostra uma banda forte em torno de 470 nm, atribuída a transições de transferência de carga metal-ligante [1]. A existência de dois ligantes diferentes, com níveis aceptores com diferentes energias, faz com que se possam imaginar diferentes estados eletrônicos excitados, envolvendo a transição de um elétron do íon metálico central para cada um dos dois ligantes. Em complexos de ligantes mistos, a atribuição das transições de transferência de carga pode também ser baseada em resultados eletroquímicos. Assim, o estado eletrônico de menor energia normalmente envolve o ligante que é mais facilmente reduzido. O ion violurato em solução pode ser reduzido em eletrodo de prata em torno de -0.6V [2]. enquanto que a redução da molécula de bipiridina só ocorre em torno de -1,1V. A deconvolução da banda eletrônica em torno de 470 nm mostra dois picos, em 482 e 427 nm [1]. A transição de menor energia, em 482 nm, foi então atribuída à transferência de carga Ru → viol, enquanto que a transição de maior energia, em 427 nm, envolve a transferência de carga Ru -> bpy. Essas atribuições foram confirmadas por estudos de Raman ressonante [1]. O complexo [Ru(bpy)2(viol)] tem portanto níveis aceptores separados por uma diferença de energia da ordem de 0,4 eV em cada um dos ligantes. Esse sistema mostra-se. portanto, interessante para ser estudado por espectroscopia SERS - pois através da variação do potencial aplicado ao eletrodo seria possível, a princípio, modular a transição de transferência de carga Ag → complexo de modo a envolver cada um dos diferentes ligantes. O espectro Raman em cada potencial deve mostrar portanto, de maneira seletiva, os modos vibracionais do ligante envolvido na transição eletrônica ressonante.

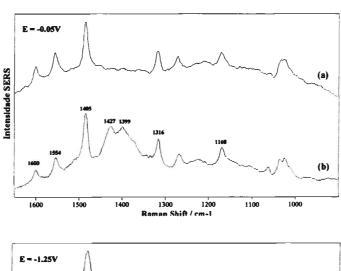
Figura 2. Espectro de absorção eletrônica do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]ClO<sub>4</sub> em solução aquosa.

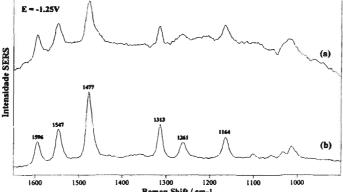


#### **B.** RESULTADOS

Os espectros do complexo de ligante misto mostram uma mistura das bandas Raman dos dois ligantes. Normalmente, nesse tipo de complexo, as freqüências vibracionais de um determinado ligante não variam de maneira significativa com a substituição química em outro sítio de coordenação do complexo – devido à pequena interação eletrônica entre os diferentes ligantes [3]. Os espectros SERS dos complexos [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup>, excitados em 568,2 nm, são mostrados na figura 3. Os modos vibracionais correspondentes às moléculas de bipiridina podem, portanto, ser identificados pois as mesmas freqüências aparecem nos espectros SERS do complexo [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> nos mesmos potenciais. A tabela 1 mostra as freqüências vibracionais nos espectros SERS da figura 3, bem como uma atribuição tentativa.

Figura 3. Espectros Raman da superficie de um eletrodo de prata em (a) solução de KCl 0,1 M e  $[Ru(bpy)_3)]^{2+}$  1,0  $10^{-4}$  M e (b) solução de KCl 0,1 M e  $[Ru(bpy)_2(viol)]^+$  1,0  $10^{-4}$  M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.} = 568.2$  nm.





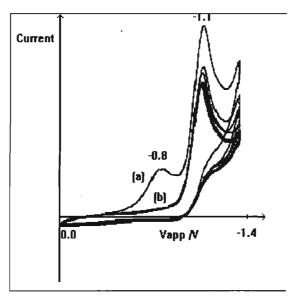
**Tabela 1.** Freqüências vibracionais, em cm<sup>-1</sup>, observadas nos espectros Raman dos complexos [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> adsorvidos em eletrodo de prata nos potenciais indicados e atribuições tentativas.

[Ru(bpy)2(viol)]+	$\left[Ru(bpy)_3\right]^{2+}$	[Ru(bpy)2(viol)]+	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	Atribuição
-0,05V	-0,05V	-1,25V	-1,25V	Tentativa [1,2]
1600	1600	1596	1595	$v_{C-C} + v_{C-N}$ bpy
1554	1555	1548	1547	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}  \text{bpy}$
1485	1485	1477	1476	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}} + \delta_{\text{CCH}}$
				bpy
1427				$\delta_{NH i.p.}$ viol
1399				ν <sub>C=N</sub> viol
1316	1317	1313	1314	$v_{C-C} + v_{C-N}$ bpy
1268	1271	1261	1262	$v_{C-C} + v_{C-N}$ bpy
1223			_	ν <sub>C-C</sub> viol
1169	1169	1164	1164	
		1101		
1062		1059		
1035		1032		$v_{C-C} + v_{C-N}$ bpy
1024	1025	1013	1018	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}  \text{bpy}$
861				$v + \delta$ viol
784				ν <sub>C-C</sub> +δ <sub>CCH</sub>
667	655	663		-
		639		
605				$v_{Ru-O} + \delta_{Ru-NO} viol$
545				α <sub>anel i.p.</sub> viol

Os voltamogramas cíclicos do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> em eletrodo de ouro mostram uma onda de redução em torno de –0,8V. Essa onda é atribuída à formação do diânion radical viol<sup>-</sup> ; isto é, o elétron transferido ocupa o LUMO do violurato. Uma segunda onda de redução é observada em –1,1V. É interessante notar que a primeira onda de redução é observada apenas no primeiro ciclo. O ânion violurato apresenta também duas ondas de redução, com um comportamento similar [2]. A redução do ligante violurato muda a natureza química do complexo; espera-se, portanto, que o potencial de redução do

segundo ligante, a bipiridina, se desloque para potenciais mais negativos [4]. Não observamos a redução da bpy nos voltamogramas da figura 4, uma vez que esta redução deve acontecer para potenciais mais negativos que -1,4V – onde ocorre desprendimento de  $H_2$ , mascarando a onda de redução. Para determinar as posições relativas dos LUMOs da bipiridina e do violurato no complexo em relação ao nível de Fermi do metal, adotaremos  $V_{red}(bpy) = -1,33V$  – o potencial de redução da bpy no complexo  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  [4].

Figura 4. Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de ouro em solução de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> 1,0 10<sup>-4</sup> M e KCl 0,1M. (a) primeiro ciclo (b) ciclos subsequentes. Velocidade de varredura = 200 mV s<sup>-1</sup>.



Dependência dos espectros SERS do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> para com o potencial aplicado.

Foram obtidos espectros SERS do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> adsorvido em eletrodo de prata entre os potenciais de +0,1V e -1,4V para diferentes radiações excitantes. Os resultados obtidos em 647,1 nm são mostrados nas figuras 5(a) e 5(b) a seguir.

**Figura 5a.** Espectros Raman da superficie de um eletrodo de prata em solução de  $[Ru(bpy)_2(viol)]^+$  1,0 10<sup>-4</sup> M / KCl 0,1 M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.} = 647,1$  nm (região de alta frequência).

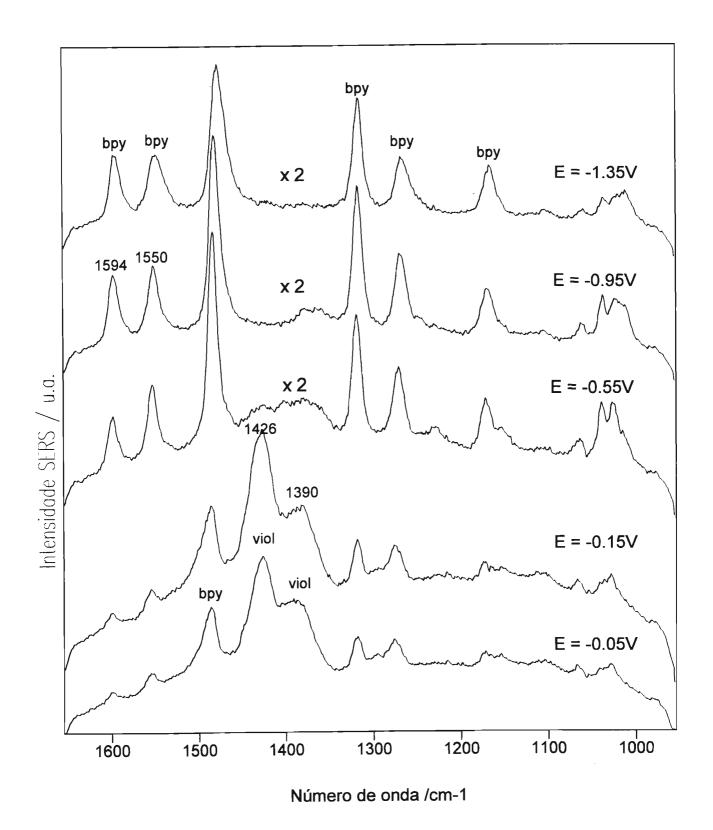
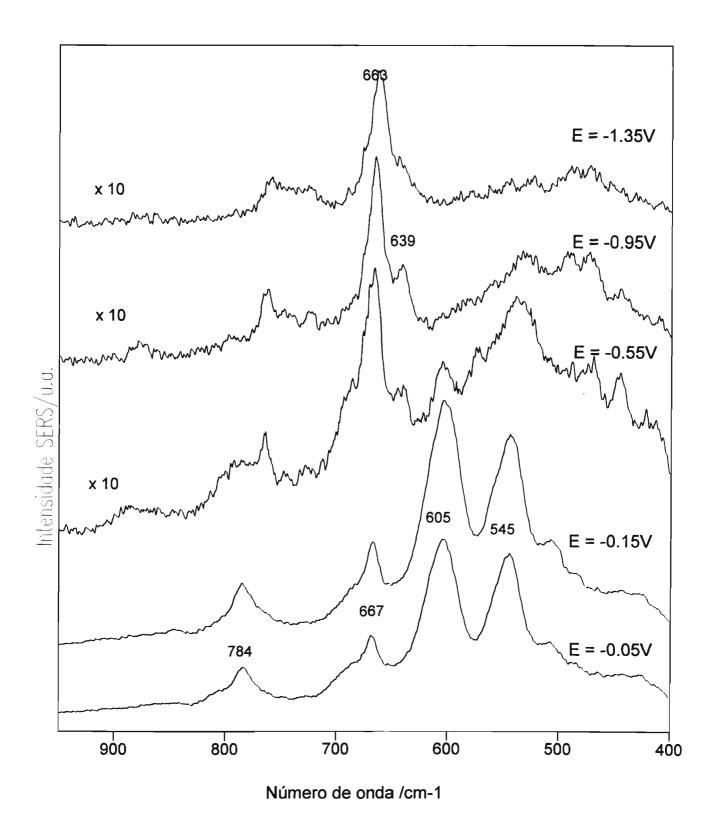


Figura 5b. Espectros Raman da superficie de um eletrodo de prata em solução de  $[Ru(bpy)_2(viol)]^+$  1,0 10<sup>-4</sup> M / KCl 0,1 M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.} = 647,1$  nm (região de baixa frequência).

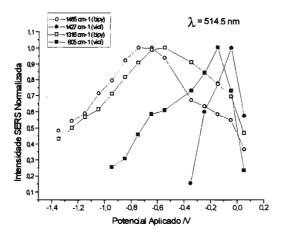


Observa-se que a intensidade relativa dos modos vibracionais observados varia com o potencial aplicado ao eletrodo. A intensidade das bandas atribuídas ao ligante violurato (região entre 1450 e 1320 cm<sup>-1</sup>) diminui em relação às bandas das moléculas de bipiridina à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo. Em torno de -0,95V, observa-se a formação de uma banda em 1334 cm<sup>-1</sup>, atribuída a um modo vibracional do violurato reduzido. Em potenciais mais negativos, em torno de -1,0V, o espectro SERS do complexo misto mostra basicamente os modos da bipiridina.

#### Os perfis de excitação SERS

Os perfis de excitação SERS da figura 6 mostram a dependência da intensidade Raman de modos vibracionais da bpy e do violurato em relação ao potencial aplicado ao eletrodo. Notamos a presença de dois potenciais distintos de máxima intensificação SERS ( $V_{max}$ ). Os modos característicos do violurato apresentam potenciais de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ) para valores menos negativos que do que os modos da bpy. Observou-se que ambos os máximos se deslocam para potenciais mais negativos com a diminuição da energia da radiação laser excitante. Esses resultados permitem concluir que os dois máximos se devem a dois processos de transferência de carga assistidos por fótons. O primeiro máximo se deve a uma ressonância envolvendo estados doadores em  $E_F$  e estados receptores, orbitais  $\pi^*$ , localizados no violurato. A segunda ressonância envolve estados doadores em  $E_F$  e orbitais  $\pi^*$  da bpy.

Figura 6. Perfis de excitação (intensidade *versus* potencial aplicado) SERS para modos vibracionais da bpy e do violurato.  $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5$  nm.

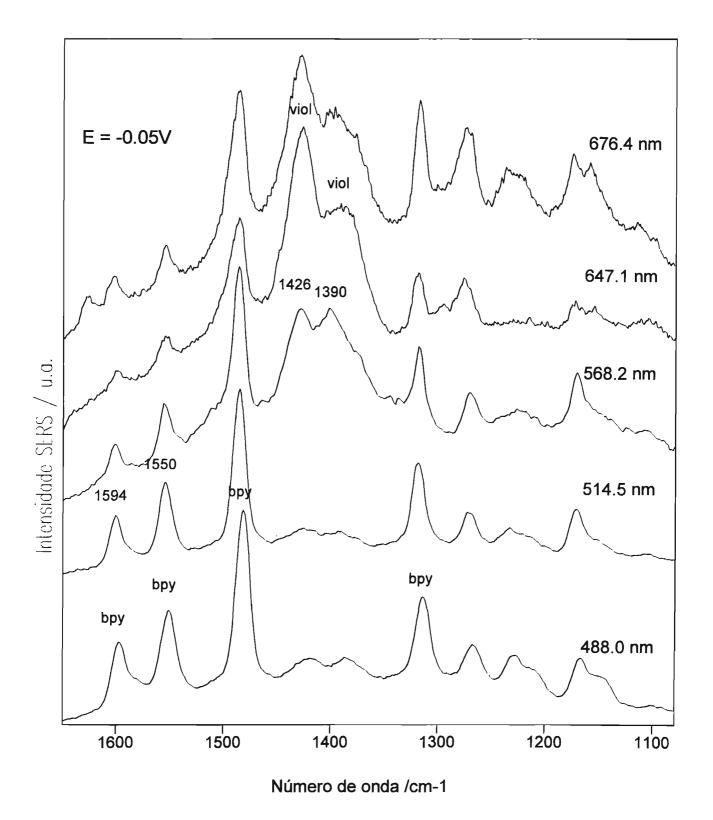


Esses resultados confirmam a contribuição da intensificação do sinal Raman por transferência de carga Ag → complexo nesse sistema. Assim, para uma determinada energia de radiação excitante, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, estados desocupados de maior energia podem ser alcançados. Em potenciais menos negativos, a ressonância com o orbital de mais baixa energia é favorecida; dessa forma, os modos vibracionais do violurato são preferencialmente intensificados. Mesmo assim, nos espectros em torno de 0,0 V os modos dos dois ligantes podem ser observados. Esse resultado é esperado, uma vez que a separação entre os LUMOs do violurato e da bipiridina é de apenas 0,4 eV; por isso, efeitos de pré-ressonância com outros estados eletrônicos podem interferir com o padrão de intensidades observado quando em ressonância com o primeiro nível eletrônico desocupado. À medida que o potencial se torna mais negativo, a ressonância com estados eletrônicos de maior energia é favorecida, e os modos do violurato deixam de ser intensificados. Temos então um comportamento análogo ao *cromóforo seletivo* observado em espectros Raman ressonante.

### Dependência dos espectros SERS do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>†</sup> para com a energia da radiação incidente.

Conclusões semelhantes são obtidas comparando-se espectros obtidos com diferentes energias de excitação. A figura 7 mostra os espectros obtidos em um mesmo potencial para diferentes linhas do laser. Observa-se que os modos do ligante violurato são intensificados à medida que o comprimento de onda da radiação incidente aumenta — uma vez que, para um mesmo potencial aplicado, uma radiação de menor energia favorece a ressonância com o orbital desocupado de menor energia. Esses resultados confirmam que o padrão de intensificação observado pode ser atribuído às diferentes transições de transferência de carga moduladas pelo potencial aplicado e pela energia da radiação excitante. Esse padrão de intensificação não deve ser atribuído a eventuais mudanças de conformação do complexo na superfície do eletrodo, induzidas pela variação do potencial. Nota-se, portanto, que para um mesmo potencial aplicado, a variação da energia do laser também tem o efeito de modular a transição de transferência de carga Ag → complexo. Observa-se portanto, nesse sistema, a correspondência prevista pelo modelo de transferência de carga entre a variação da energia de excitação e o potencial eletroquímico aplicado.

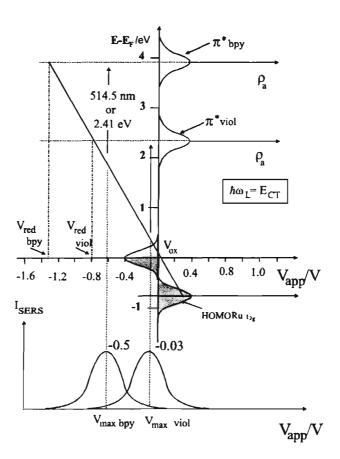
**Figura 7.** Espectros Raman da superfície de um eletrodo de prata em solução de  $[Ru(bpy)_2(viol)]^+$  1,0  $10^{-4}$  M / KCl 0,1 M no potencial de -0,05V para as radiações excitantes indicadas.



#### O diagrama de energia

A figura 8 representa o diagrama de níveis de energia do complexo  $[Ru(bpy)_2(viol)]^+$  adsorvido, bem como as transições de transferência de carga envolvidas no efeito SERS desse complexo. As posições relativas dos níveis de energia da Ag e do complexo, bem como a dependência do estado doador da prata para com o potencial estão representadas. Para ilustrar uma transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato, representamos uma linha vertical correspondendo à energia da linha laser em 514,5 nm (2,41 eV). Note-se que, quando o  $V_{app}$  se aproxima dos diferentes valores de  $V_{max}$ , ocorre a condição de ressonância para cada transição de transferência de carga, Ag  $\rightarrow$  viol e Ag  $\rightarrow$  bpy.

Figura 8. Diagrama de energia mostrando a posição relativa dos níveis de energia do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup> em relação a E<sub>F</sub>, bem como a dependência do estado doador da prata para com o potencial aplicado. A seta vertical corresponde à excitação laser em 514,5 nm.



#### C. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir que a intensificação SERS envolve um processo de transferência de carga, e pode ser descrita como uma intensificação Raman ressonante modulada pelo potencial aplicado ao eletrodo. A dependência da intensidade SERS em relação ao potencial aplicado indica a presença de duas transições de transferência de carga entre a superfície e o complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(viol)]<sup>+</sup>, envolvendo estados doadores próximos à E<sub>F</sub> e estados aceptores localizados no adsorbato. A energia das transições de transferência de carga metal -> adsorbato variam com o potencial eletroquímico aplicado ao eletrodo. Assim, para uma determinada energia de radiação excitante, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, estados desocupados de maior energia podem ser alcançados. Em potenciais menos negativos, a ressonância com o orbital de mais baixa energia é favorecida; dessa forma, os modos vibracionais do violurato são preferencialmente intensificados. À medida que o potencial se torna mais negativo, a ressonância com estados eletrônicos de maior energia é favorecida, e os modos do violurato deixam de ser intensificados. Assim, através da variação do potencial aplicado ao eletrodo, é possível modular a transição de transferência de carga Ag → complexo, de modo a envolver cada um dos diferentes ligantes. Existe portanto a possibilidade de se alcançar diferentes estados eletrônicos excitados de adsorbatos, intensificando seletivamente diferentes cromóforos com um único comprimento de onda, através da variação do potencial aplicado ao eletrodo.

#### D. Referências

- Constantino, V.R.L.; Toma, H.E.; Oliveira, L.F.C.; Santos, P.S. J. Raman Spec. 1992, 23, 629.
- 2. Oliveira, L.F.C.; Santos, P.S.; Rubim, J.C. J. Raman Spec. 1991, 22, 197.
- 3. Yabe, T.; Orman, L.K.; Anderson, D.R.; Yu, S.C.; Xu, X.; Hopkins, J.B. J. Phys. Chem. 1990, 94, 7128.
- 4. Dodsworth, E.S.; Lever, A.B.P. Chem. Phys. Letters 1985, 119, 61.

#### **CAPÍTULO III**

# A CONTRIBUIÇÃO DO MECANISMO DE HERZBERG-TELLER PARA O EFEITO SERS: FTALOCIANINA DE FE<sup>II</sup> ADSORVIDA EM ELETRODO DE PRATA

#### A. INTRODUÇÃO

Apresentaremos agora uma versão mais detalhada do efeito químico envolvido na intensificação SERS, incluindo o efeito de múltiplos estados excitados e acoplamento vibrônico, enfatizando as relações de simetria e overlap de funções de onda que regem os mecanismos de intensificação Raman ressonante [1]. Assim, podemos considerar que duas importantes relações de simetria governam as intensidades Raman. A primeira diz que o mínimo da superficie de energia potencial do estado eletrônico excitado deve ter um deslocamento em relação à superfície potencial do estado fundamental,  $\Delta_{ij}$ , ao longo de modos vibracionais totalmente simétricos. A intensificação derivada desse fato é conhecida como Termo A de Albrecht ou mecanismo de Franck-Condon. A segunda relação de simetria se deve ao acoplamento de funções de onda eletrônicas e vibracionais. Essa violação da aproximação de Born-Oppenheimer permite que modos vibracionais não totalmente simétricos sejam intensificados, e é conhecida como termo B de Albrecht ou mecanismo de Herzberg-Teller. A expressão deduzida à partir do domínio do tempo, utilizada anteriormente, permite o cálculo de perfis de excitação Raman a partir de um único estado eletrônico excitado; e portanto, considerando apenas o mecanismo de Franck-Condon, explica apenas a intensificação de modos totalmente simétricos.

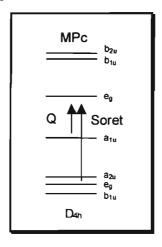
Nesse contexto, decidimos estudar o comportamento espectroeletroquímico de metaloftalocianinas (MPc) em eletrodo de prata. As ftalocianinas (Pcs) formam uma importante classe de compostos com diversas aplicações tecnológicas [2]. Os complexos de Pc com metais de transição, especialmente ferro e cobalto, mostram atividade eletrocatalítica na redução de O<sub>2</sub> em solução aquosa [3], e apresentam uma extensiva química redox. No espectro Raman ressonante de ftalocianinas, o mecanismo de intensificação Raman via acoplamento de Herzberg-Teller é bastante importante, atuando

ao lado do mecanismo de intensificação via termo A [4]. Os resultados obtidos são discutidos em termos do comportamento eletroquímico e da interação eletrônica entre a flalocianina estudada e o eletrodo de prata.

#### Algumas considerações sobre a estrutura eletrônica das ftalocianinas

A figura 1 mostra os orbitais moleculares para MPc, indicando também as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas Q e *Soret*. A banda Q  $(1a_{1u}(\pi) \to 1 e_g(\pi^*))$  aparece em torno de 600 - 750 nm, enquanto que a banda *Soret*  $(1a_{2u}(\pi) \to 1 e_g(\pi^*))$  aparece em torno de 325 a 425 nm. Na região do UV, a banda *Soret* se origina de uma transição localizada basicamente no anel de 5 membros, enquanto a banda Q envolve principalmente o macrociclo de 16 membros formado por C e N alternadamente [5].

Figura 1
Orbitais moleculares de fronteira para MPc



No caso das MPcs, existem orbitais vazios do metal entre o HOMO e o LUMO, e transições intensas do tipo LMCT podem ser observadas na região do infravermelho próximo, abaixo da banda Q ou entre a banda Q e a *Soret* [6]. As MPcs podem ser sucessivamente reduzidas até 4 vezes, pela adição de elétrons ao LUMO  $1e_g \pi^*$ [6]. Nos complexos envolvendo metais de transição, como o Fe e o Co, processos redox podem envolver tanto o metal quanto o ligante. O comportamento eletroquímico das MPcs mostra uma grande dependência para com o solvente e o eletrólito suporte.

#### B. PARTE EXPERIMENTAL

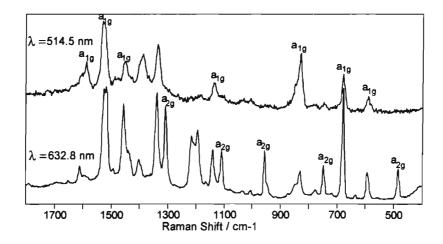
Os espectros SERS foram obtidos em eletrodos de prata assim preparados: inicialmente o eletrodo de trabalho é ativado através de sucessivos ciclos de oxidação redução entre -0,6V e 0,2V em solução de KCl 0,1M. Em seguida coloca-se sobre o eletrodo uma gota de solução ~10<sup>-4</sup>M de FePc em dimetilformamida. Lava-se o eletrodo depois de aproximadamente 1 minuto e, em seguida, o eletrodo é colocado em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M para a obtenção dos espectros. Assume-se, então, que nessas condições temos filmes de FePc adsorvidos em eletrodo de prata em condições de poucas monocamadas. Os potenciais foram medidos utilizando-se como eletrodo de referência Ag/AgCl. A FePc utilizada foi fornecida pela *Eastman Kodak*.

#### C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Espectros Raman no estado sólido

A figura 2 mostra os espectros Raman e Raman ressonante para a FePc no estado sólido. O espectro Raman ressonante, obtido em 632,8 nm, mostra uma forte contribuição de modos não totalmente simétricos.

Figura 2 Espectros Raman ( $\lambda_{exc.}$ = 514,5 nm) e Raman ressonante ( $\lambda_{exc.}$ = 632,8 nm) para FePc no estado sólido.



A molécula de Pc metalada pertence ao grupo de ponto D<sub>4h</sub>, sendo composta por 57 átomos, que dão origem a 165 modos normais. Excluindo-se os 16 modos de estiramento C-H, a representação irredutível das 149 vibrações fundamentais é dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 12 \, a_{1g} + 11 \, a_{2g} + 12 \, b_{1g} + 12 \, b_{2g} + 13 \, e_{g} + 6 \, a_{1u} + 8 \, a_{2u} + 7 \, b_{1u} + 7 \, b_{2u} + 24 \, e_{u}.$$

Esses modos podem ser divididos em três categorias : modos ativos no Raman, modos ativos no infravermelho, e modos inativos.

Regra de seleção – os modos ativos no Raman são:  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $e_{g}$  para o espalhamento Raman normal. Modos de simetria  $a_{2g}$  podem aparecer no espectro Raman ressonante, como resultado do acoplamento vibrônico entre dois estados eletrônicos excitados da ftalocianina. Os modos ativos no infravermelho são os de simetria  $a_{2u}$  e  $e_{u}$ .

Na interpretação de espectros Raman, a atribuição vibracional e as espécies de simetria de cada modo normal é invariavelmente o ponto de partida. As espécies totalmente simétricas foram identificadas através de estudos de fatores de despolarização [7], e suas atribuições tentativa estão mostradas na tabela 1. As espécies de simetria dos demais modos vibracionais podem ser analisadas comparando-se os espectros Raman normal e Raman ressonante.

TABELA 1

Atribuições vibracionais tentativas para os modos a<sub>1g</sub> de MPc derivadas da distribuição de energia potencial de análise de coordenadas normais [7].

Numero de onda / cm <sup>-1</sup>	Atribuição tentativa	
1609	νC=C benz + νC=C pirrol	
1534	νC=N aza + νC=C pirrol + νC=C benz	
1456	ν pirrol + ν benz + benzeno def.	
1431	ν pirrol + benzeno def.	
1337		
1140	$\nu$ pirrol + $\nu$ aza + $\nu$ (M-N)	
830	β C-H + v benz	
680	ν pirrol + ν benz	
590	Benz radial + aza bend	
254	M-N + pirrol + aza	

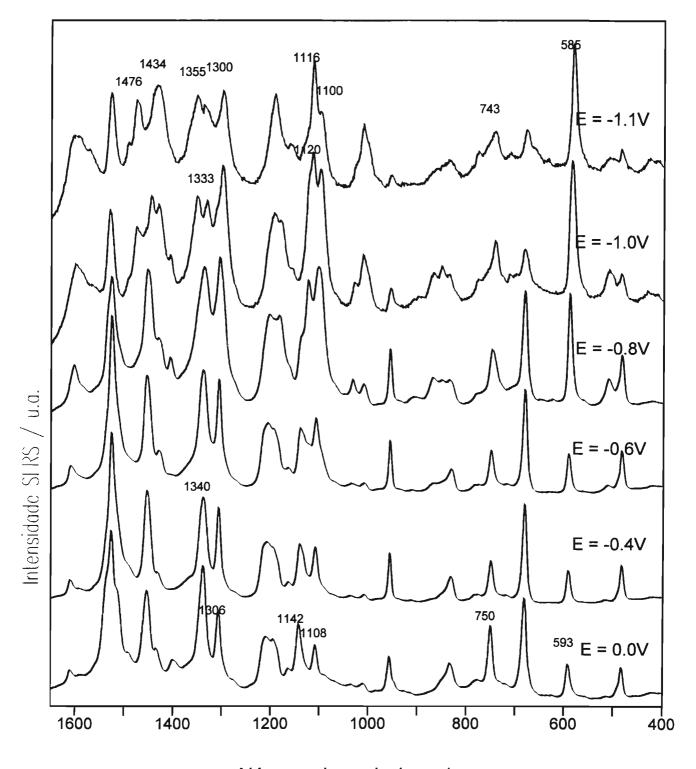
#### **Espectros SERS**

As figuras 3 e 4 mostram os espectros SERS para um filme de FePc depositado em eletrodo de prata para  $\lambda_{\rm exc.}$  = 632,8 e 514,5 nm. No caso dos espectros SERS obtidos em  $\lambda_{\rm exc.}$  = 632,8 nm (figura 3), temos uma grande contribuição do efeito Raman ressonante (RR) – sendo que tanto modos totalmente simétricos, quanto não totalmente simétricos, são intensificados. Observa-se que o espectro SERS do filme adsorvido em torno de -0,4V é bastante parecido com o espectro do sólido, indicando que o processo de adsorção não provoca uma perturbação muito grande na estrutura eletrônica da molécula.

A figura 4 mostra a variação dos espectros SERS para a FePc para  $\lambda_{\rm exc.} = 514,5$  nm. Nessa radiação o sinal observado é resultante quase que exclusivamente do efeito SERS, uma vez que a radiação excitante está fora da ressonância com a banda Q e não temos contribuição do efeito Raman ressonante. Em 0,0V, o sinal obtido é extremamente fraco. À medida que o potencial se torna mais negativo, a relação sinal ruído aumenta, indicando que se está entrando na faixa de potenciais SERS ressonante. Em torno de -0,4V, o espectro obtido é muito parecido com o Raman normal do sólido. São intensificados principalmente modos totalmente simétricos ( $a_{1g}$ ): 1603, 1531, 831, 680 e 590 cm<sup>-1</sup>. À medida que potenciais mais negativos são aplicados, modos com simetria  $a_{2g}$  - 1300, 955, 748 e 482 cm<sup>-1</sup> - passam a ser também intensificados. Em torno de -0,8 V, o espectro mostra basicamente modos  $a_{1g}$  e  $a_{2g}$ .

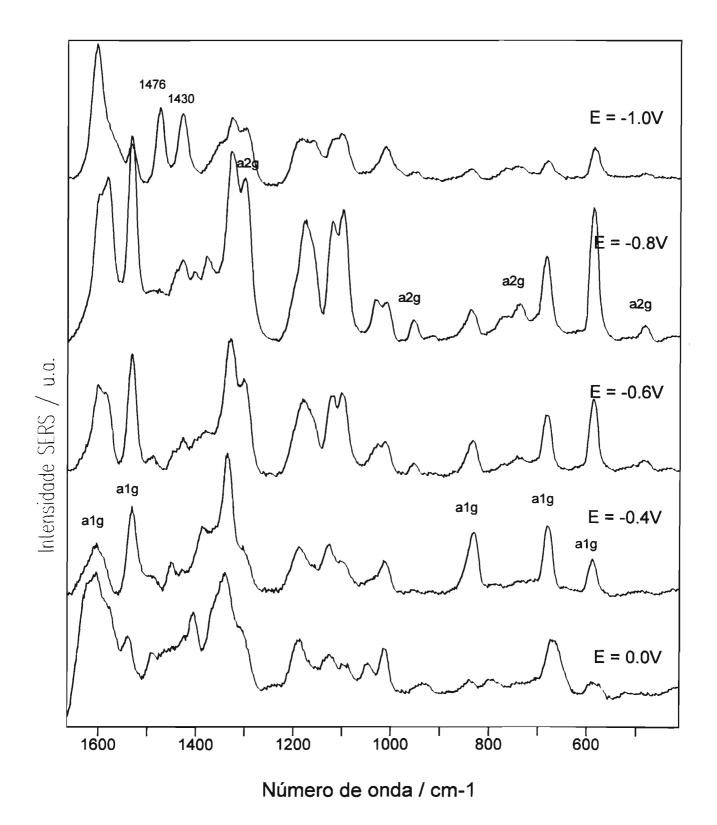
Nota-se, em ambos os comprimentos de onda, uma grande mudança nos espectros em torno de -1,0V, atribuída à redução da molécula. De fato, estudos de voltametria cíclica para a FePc mostraram uma onda de redução em torno de -0,95 V *versus* Hg/HgO/OH (ou -1,1V *versus* Ag/AgCl) [8-9]. No composto reduzido, a ocupação de orbitais  $\pi^*$  enfraquece as ligações, sendo que a maioria das bandas se desloca para freqüências menores. Surgem também novos modos vibracionais característicos da espécie reduzida, os quais não foram identificados como deslocamentos de modos: 1475, 1468, 1433, 1350 e 507cm<sup>-1</sup>. Vale ressaltar que o comportamento redox observado é reversível.

Figura 3 Espectros SERS obtidos para a FePc em eletrodo de prata e solução de  $Na_2SO_4$  0,1M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.}$  = 632,8 nm.



Número de onda / cm-1

Figura 4 Espectros SERS obtidos para a FePc em eletrodo de prata e solução de  $Na_2SO_4$  0,1M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.} = 514,5$  nm.



A figura 5 mostra os espectros SERS da FePc obtidos em  $\lambda_{\rm exc.} = 782,0$  nm. É interessante notar que, nessa radiação, os modos de simetria  $a_{2g} - 1104$ , 1196 e 1303 cm<sup>-1</sup> – são intensificados para potenciais menos negativos do que o observado para espectros obtidos em 514,5 nm. O fato dos espectros SERS excitados em comprimentos de onda distantes da condição de ressonância com a banda Q permitirem a intensificação de modos vibracionais com simetria  $a_{2g}$  (modos não permitidos em condição de Raman normal), em potenciais diferentes para diferentes radiações excitantes, sugere a participação de um mecanismo de transferência de carga modulado pelo potencial na intensificação SERS.

Figura 5 Espectros SERS obtidos para a FePc em eletrodo de prata e solução de  $Na_2SO_4$  0,1M nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.}=782,0$  nm.

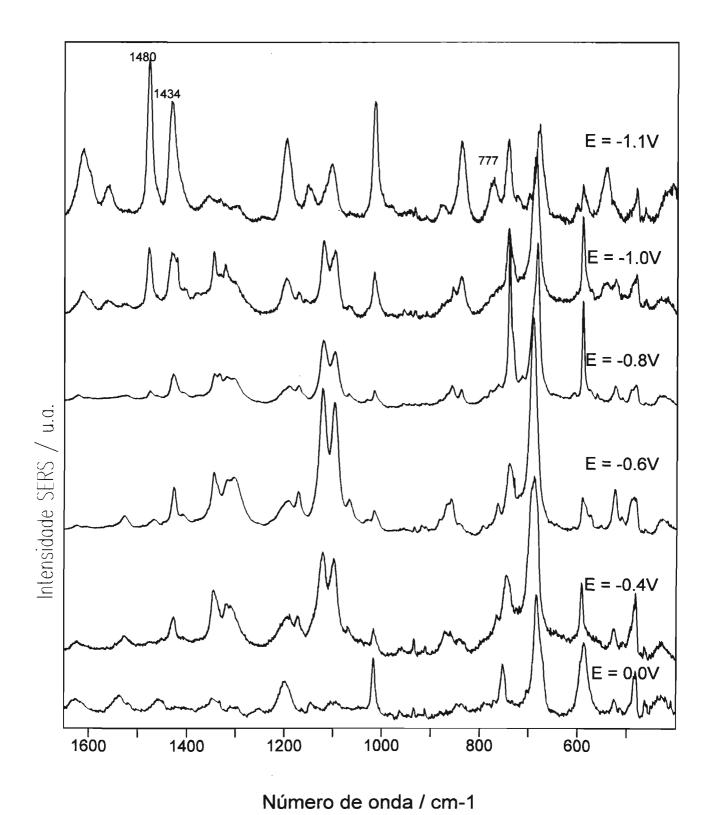


TABELA 2

Modos Raman observados nos espectros SERS da FePc em eletrodo de prata, nos potenciais e radiações indicados.

Sól	lido	SERS			Simetria
$\lambda_{exc}$ =632,8 nm	$\lambda_{exc}$ =514,5 nm	$\lambda_{exc}$ =632,8 nm	$\lambda_{exc} = 514,5 \text{ nm}$		
		E = -0.4V	E = -0.4V	E=0.8V	
1609 (m)		1608 (w)	1603 (s)		$a_{1g}$
	1587 (m)		1585 (s)	1581	
1523 (s)	1526 (vs)	1525 (vs)	1531 (s)	1531 (vs)	a <sub>lg</sub>
1516 (s)			_		
1492 (w)					
1456 (s)	1451 (m)	1452 (s)	1451 (s)		alg
1438 (m)		1432 (w)		1440	$\overline{a_{lg}}$
1400 (m)	1387 (m)	1398 (w)	1387 (w)	-	$e_{g}$
1338 (s)	1335 (s)	1337 (s)	1337 (s)	1328 (vs)	$a_{lg}$
1306 (s)		1305 (s)	1302 (w)	1300(s)	$\overline{a_{2g}}$
1215 (s)					$a_{2g}$
1192 (s)		1192 (m)	1188(w)	1180	$\overline{a_2}_{g}$
1140 (s)	1135 (w)	1140 (m)	1124 (m)	1120(s)	alg
1107 (s)		1106 (m)	-	1100(s)	_
1036 (w)				1032	
1007 (w)			1014 (m)	1007 (m)	$a_{2g}$
955 (s)		955 (m)		954(m)	$\overline{a_{2g}}$
850 (m)					
831 (m)	830 (s)	831 (m)	830 (s)	830(m)	$a_{1g}$
777 (w)					
748 (s)		749 (s)		749(m)	$a_{2g}$
721 (w)					
679 (vs)	679 (m)	680 (s)	680 (s)	683(s)	$a_{lg}$
636 (w)					
591 (m)	591 (w)	590 (m)	590 (m)	587(s)	alg
483 (m)		482(m)		482(w)	$a_{2g}$

w = fraco; m = médio, s = forte, vs = bastante forte.

#### O mecanismo de intensificação SERS

Esses resultados são interpretados em termos das diferentes simetrias dos estados eletrônicos excitados envolvidos nas intensificações Raman ressonante e SERS. As MPcs mostram bandas intensas na região do infravermelho próximo, abaixo da banda Q ou entre a banda Q e a *Soret*, atribuídas a transições de transferência de carga do tipo ligante  $\rightarrow$  metal (LMCT). Considera-se então a possibilidade de uma intensificação SERS envolvendo uma transição de transferência de carga a partir de estados doares do adsorbato, do tipo MPc  $\rightarrow$  Ag.

# Algumas considerações sobre os estados eletrônicos excitados envolvidos nas intensificações Raman ressonante e SERS:

#### No caso da intensificação Raman ressonante:

No espectro Raman ressonante das Pcs, dois mecanismos de intensificação ocorrem simultaneamente: a intensificação via termo A, que opera para modos totalmente simétricos, e a intensificação via termo B (mecanismo de Herzberg-Teller), que permite a intensificação de modos não totalmente simétricos. No caso das MPcs, o espectro RR é originado principalmente por contribuições do termo de Herzberg-Teller – e tanto modos totalmente simétricos quanto modos não totalmente simétricos são intensificados por excitação na banda de transição eletrônica do espectro. Esse mecanismo de intensificação ocorre devido à interação entre dois estados eletrônicos diferentes, e permite que modos vibracionais que acoplem esses dois estados eletrônicos sejam intensificados.

Regra de seleção: para que um modo vibracional acople dois estados eletrônicos, a sua representação de simetria deve estar contida no produto direto das simetrias dos dois estados eletrônicos envolvidos [1].

No caso das Pcs, essas transições seriam as bandas Q e *Soret*. Essas duas transições têm simetria  $E_u$  no grupo de ponto  $D_{4h}$ . O produto direto  $(E_u \times E_u)$  contém as representações  $a_{1g}$ ,  $a_{2g}$ ,  $b_{1g}$  e  $b_{2g}$ ; portanto, modos vibracionais com essas simetrias podem ser intensificados no espectro Raman ressonante.

#### No caso da intensificação SERS:

No caso dos espectros SERS, o espalhamento Raman é intensificado devido a uma transição de transferência de carga entre níveis eletrônicos do adsorbato e do eletrodo. A intensificação de modos inativos no espectro Raman normal, observada nos espectros SERS obtidos fora da ressonância, pode ser explicada assumindo-se uma transição de transferência de carga a partir de estados doadores do adsorbato, do tipo FePc → Ag. Nesse caso, os estados eletrônicos excitados têm simetrias diferentes dos estados eletrônicos envolvidos na intensificação Raman ressonante, uma vez que o número de elétrons a ser considerado é diferente. A principal diferença é que nas transições correspondentes às bandas Q e Soret, o LUMO (e<sub>2</sub>) não é ocupado – pois o elétron é transferido para um nível aceptor localizado na superficie, próximo ao nível de Fermi. No caso da transição a partir do HOMO (a<sub>1u</sub>), banda Q - a configuração eletrônica do estado eletrônico excitado envolve a ocupação, por um único elétron, do orbital a<sub>1u</sub> levando portanto à formação de um estado excitado de simetria A<sub>1u</sub>. No caso da transição a partir do orbital a<sub>2u</sub>, - banda Soret - o estado eletrônico excitado tem simetria A<sub>2u</sub>. Esses dois estados eletrônicos são portanto acoplados por modos vibracionais com simetria  $a_{2g}$ , uma vez que  $A_{1u} \times A_{2u} = A_{2g}$ . Os espectros SERS obtidos podem então ser explicados em termos do mecanismo de transferência de carga FePc -> eletrodo, no qual os modos vibracionais de simetria a2g são intensificados devido ao mecanismo de Herzberg-Teller.

As configurações eletrônicas e as espécies de simetria dos estados excitados envolvidos nos dois mecanismos de intensificação, SERS e Raman ressonante, estão representados nas figuras 6 e 7.

## Figura 6

Configurações eletrônicas para o estado fundamental e estados eletrônicos excitados envolvidos nos processos Raman ressonante e SERS.

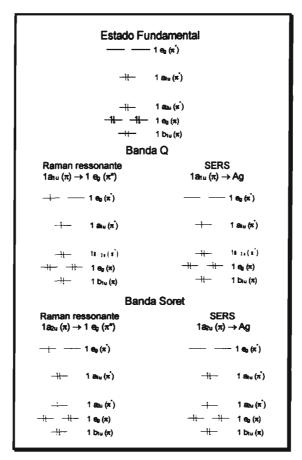
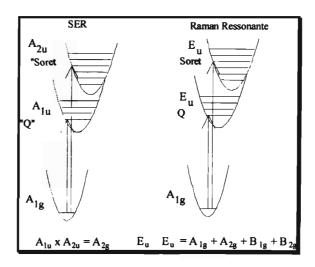


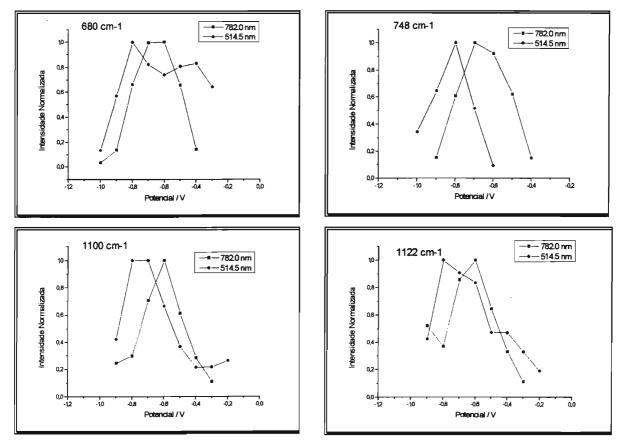
Figura 7
Representação das transições eletrônicas envolvidas nos processos Raman ressonante e SERS.



A figura 8 mostra os perfis SERS (intensidade vs. potencial aplicado) obtidos para diferentes modos vibracionais da FePc. Esses perfis são mostrados para duas diferentes radiações excitantes, fora da condição de ressonância:  $\lambda_{exc.} = 514,5$  nm (com energia maior do que a banda Q) e  $\lambda_{exc.} = 782,0$  nm (com energia menor do que a banda Q). Os perfis obtidos para  $\lambda_{exc.} = 632,8$  nm não são considerados, uma vez que, nesse caso, o sinal observado se deve principalmente ao efeito Raman ressonante.

Figura 8

Perfis SERS (Intensidade vs. potencial aplicado) para diferentes modos normais da FePc, obtidos em  $\lambda_{exc.} = 514,5$  e 782,0 nm.



Observa-se que, em todos os casos, o potencial de máxima intensidade SERS se desloca para valores *mais negativos* à medida que se *aumenta* a energia da radiação excitante. Segundo o mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS, esse seria, de fato, o comportamento esperado para uma intensificação via transferência de carga adsorbato → eletrodo. Esses resultados concordam portanto com o mecanismo proposto para a FePc, de que a transição eletrônica responsável pela intensificação SERS seria FePc → Ag.

# D. CONCLUSÕES

- i) A adsorção química da molécula de FePc no eletrodo de prata não provoca uma perturbação muito significativa nas ordens de ligação do macrociclo, sendo preservada a estrutura eletrônica da molécula.
- ii) A redução eletroquímica da molécula de FePc ocorre para potenciais mais negativos do que -1,0V. Novas bandas são observadas na região de modos vibracionais do macrociclo, indicando que a redução ocorre no anel. Entretanto, uma vez que o macrociclo é um sistema deslocalizado, com 18 elétrons  $\pi^*$ , a deslocalização pode se estender até o metal central. Assim, não podemos desconsiderar a possibilidade de uma redução parcial do íon Fe (II) central.
- iii) Os mecanismos de intensificação eletromagnético (EM) e de transferência de carga (CT) atuam simultaneamente no sistema FePc/Ag. Para os espectros obtidos em 632,8 nm, a contribuição do efeito Raman ressonante é bastante forte, o que dificulta a observação da contribuição do mecanismo de transferência de carga. Por outro lado, a contribuição desse mecanismo torna-se evidente para espectros SERS obtidos fora da condição de ressonância com a banda Q.
- iv) A excitação dos espectros SERS em comprimentos de onda fora da condição de Raman ressonante (e.g. 514,5 nm) pode intensificar modos vibracionais de simetria a<sub>2g</sub> (não permitidos no espectro Raman normal) desde que o potencial aplicado esteja próximo à condição de ressonância para uma transição de transferência de carga modulada pelo potencial entre estados doadores da FePc e estados receptores da superfície.
- v) O mecanismo CT de intensificação pode ser descrito como um processo de transferência de carga modulado pelo potencial, envolvendo dois estados doadores da FePc e um estado receptor localizado na superficie do eletrodo de prata. Enquanto os modos totalmente simétricos a<sub>1g</sub> são intensificados por um mecanismo de Franck-Condon, os modos a<sub>2g</sub> têm a simetria apropriada para acoplar dois estados eletrônicos de simetria A<sub>1u</sub> e A<sub>2u</sub>, sendo intensificados via mecanismo de Herzberg-Teller. É interessante notar que as representações de simetria são diferentes das envolvidas na intensificação Raman ressonante para a FePc não perturbada.

# E. REFERÊNCIAS

- 1. Clark, R.J.H.; Dines, T.J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 131.
- 2. *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Edited by C.C.Leznoff and A.B.P.Lever, VCH Publishers, 1989.
- 3. Tanaka, A.A.; Fierro, C.; Scherson, D.; Yeager, E.B. J. Phys. Chem. 1987, 91, 3799.
- 4. Palys, B.J; van den Ham, D.M.W.; Briels, W.; Feil, D. J. Raman Spec. 1995, 26, 63.
- 5. Bovill, A.J.; McConnell, A.A.; Smith, W.E. J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1, 1989, 85 (1), 3695.
- Lever, A.B.P.; Pickens, S.R.; Minor, P.C.; Licoccia, S.; Ramaswamy, B.S.; Magnel, K. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6806.
- 7. Aroca, R.; Zeng, Z.Q.; Mink, J. J. Phys. Chem. Solids 1990, 51,2, 135.
- 8. Scherson, D.A.; Fierro, C.A.; Tryk, D.; Gupta, S.L.; Yeager, E.B.; Eldridge, J.; Hoffman, R.W. J. Electroanal Chem. 1985, 184, 419.
- 9. Tanaka, A.A.; Fierro, C.; Scherson, D.; Yeager, E.B. J. Phys. Chem. 1987, 91, 3799.
- 10. Hamaguchi, H. Adv. Infrared and Raman Spectroscopy 1985, 12, 273.

# **CAPÍTULO IV**

# ESTUDO SERS DO COMPLEXO SOLVATOCRÔMICO Fe(II) bis (1,10 fenantrolina) diciano. EFEITO DO SOLVENTE E DO ELETRÓLITO SUPORTE.

# A. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a estrutura do solvente e a natureza da interação solvente-soluto podem ter uma influência decisiva na reatividade de compostos em solução [1]. No que diz respeito às propriedades espectroscópicas, é bem conhecido que muitas espécies originam soluções de cores diferentes, dependendo da natureza química do solvente — um efeito conhecido como solvatocromismo [2]. De fato, este efeito tem sido usado para estabelecer escalas de acidez para solventes, utilizando espécies altamente solvatocrômicas [3-4]. Nesse contexto o complexo Fe(II) bis (1,10 fenantrolina) diciano (Fe(phen)₂(CN)₂) se destaca por apresentar deslocamentos consideráveis na posição da banda de transferência de carga metal → ligante (MLCT) em diferentes solventes [5-11]. De fato, sabe-se que a natureza do solvente tem efeitos marcantes nas propriedades espectroscópicas e cinéticas de cianoferratos [5,6,12]. Foi também observado que, além de um forte solvatocromismo, esse complexo mostra também um efeito ionocrômico, isto é, a posição da MLCT é bastante sensível à presença de eletrólitos em solução [13-15]. Assim, cátions com pequeno raio iônico como Li<sup>+</sup> ou Mg<sup>2+</sup> são particularmente efetivos em induzir deslocamentos substanciais.

Os efeitos solvatocrômicos e ionocrômicos podem ser explicados em termos de fortes interações do solvente (ou cátions) com o ligante CN, uma vez que espécies como [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ou [Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> são muito pouco solvatocrômicas, enquanto que o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> mostra um comportamento bastante parecido com o Fe(bpy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>. É interessante notar que a transição de transferência de carga altamente solvatocrômica é normalmente descrita como uma transição Fe<sup>II</sup> → phen, sendo portanto surpreendente que uma interação do solvente (ou cátion) com o ligante CN perturbe tão drasticamente esta transição [16]. O comportamento solvatocrômico é geralmente indicativo de que existe uma grande diferença entre o estado fundamental e o estado eletrônico excitado. Assim, o

estudo do efeito SERS desse complexo pode fornecer informações para uma caracterização mais detalhada da natureza do estado eletrônico excitado e da origem do solvatocromismo.

#### **B.** Parte Experimental

O complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura [17].

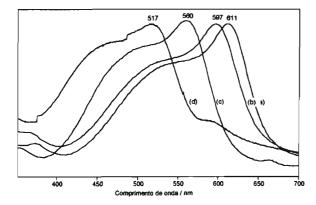
Os potenciais limites utilizados na ativação do eletrodo foram escolhidos de acordo com o potencial de oxidação da prata em cada solução de trabalho, sendo: -0,2 a 0,5V para acetonitrila, -0,2 a 0,6V para água, e -0,2V a 0,8V para etanol. Vale ressaltar que os mesmos resultados são obtidos independente da ativação eletroquímica do eletrodo ser realizada na presença ou não do adsorbato.

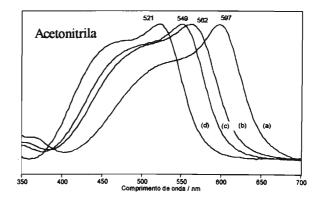
#### C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

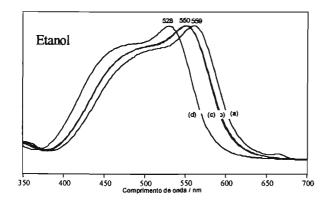
Os espectros eletrônicos da figura 1A mostram o solvatocromismo da banda de transição de transferência de carga metal → ligante para o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> descrito anteriormente. As figuras 1B, 1C e 1D mostram o efeito dos cátions Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> nos diferentes solventes.

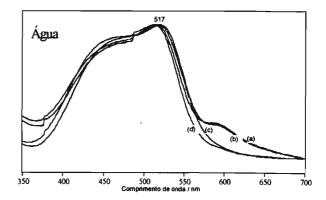
Figura 1
Espectros eletrônicos para o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> em: (A) (a) dimetilformamida, (b) acetonitrila, (c) etanol e (d) água (B), (C), (D) (a) solventes indicados, (b) soluções de

NaClO<sub>4</sub> 0,5M, (c) soluções de LiClO<sub>4</sub> 0,5M e (d) soluções de Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,5M.





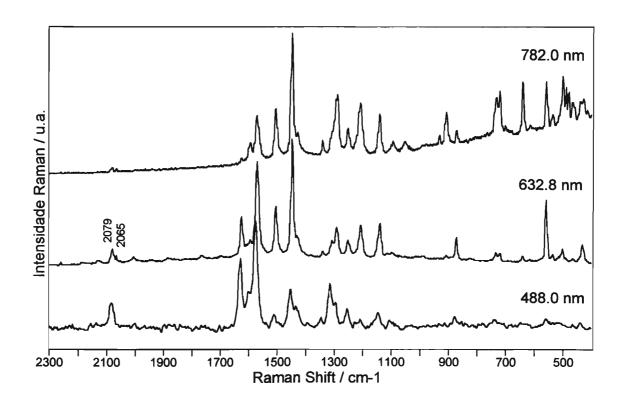




Através dos espectros eletrônicos apresentados fica evidente que o deslocamento da transição eletrônica é muito dependente da natureza do cátion presente em solução e da natureza do solvente. O efeito dos diferentes eletrólitos é mais pronunciado no caso dos solventes apróticos (acetonitrila) do que nos casos dos solventes próticos (água e etanol). Esse comportamento pode ser compreendido em termos da formação de pares iônicos envolvendo os grupos CN. Assim, solventes como a CH<sub>3</sub>CN – apróticos e com baixa constante dielétrica – favorecem a estabilização do *ion-par* M<sup>n+</sup>...CN, e portanto promovem uma maior perturbação no espectro eletrônico. Observa-se também que os íons Mg<sup>2+</sup> são mais efetivos na formação de pares iônicos do que os íons Na<sup>+</sup>, sendo o Li<sup>+</sup> o caso intermediário. Assim, cátions como Mg<sup>2+</sup>, de pequeno raio iônico e carga alta, são particularmente efetivos no que diz respeito à interação eletrostática e portanto à formação do par iônico.

A figura 2 mostra os espectros Raman e Raman ressonante do sólido Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>. Observa-se que o espectro é dominado por fortes bandas na região entre 400 e 1700 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à fenantrolina. Os modos em 2079 e 2065 cm<sup>-1</sup>, atribuídos aos estiramentos simétrico e antissimétrico dos ligantes CN, são muito pouco intensos. À medida em que o comprimento de onda da radiação excitante se desloca para valores de maior energia, observamos variações nas intensidades relativas dos modos vibracionais da fenantrolina, devido ao efeito Raman ressonante.

Figura 2 Espectro Raman do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$  para  $\lambda_{exc.}=782,0$  nm (Raman normal), 632,8 nm e 488,0 nm (RR).



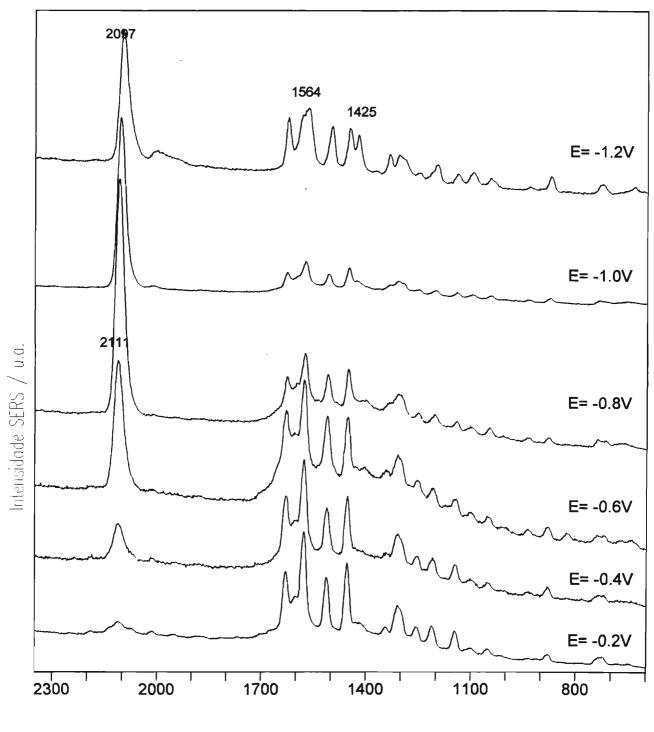
Foram obtidos espectros SERS na presença de diferentes solventes e diferentes eletrólitos. A influência do efeito Raman ressonante foi também analisada, uma vez que foram feitas medidas em condições de ressonância e pré-ressonância com as transições eletrônicas do complexo. Nas figuras a seguir procuramos discutir separadamente os efeitos do potencial aplicado ao eletrodo, do solvente utilizado, do eletrólito suporte e do comprimento de onda da radiação excitante.

#### 1- A dependência para com com o potencial aplicado.

As figuras a seguir mostram os espectros obtidos em etanol, na presença dos cátions  $Na^+$ ,  $Li^+$  e  $Mg^{2+}$ , entre os potenciais -0.2V e -1.2V.

Figura 3
Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> obtidos em eletrodo de prata, em solução de etanol e NaClO<sub>4</sub> 0,5M, nos potenciais indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm.}$ 



Número de onda / cm-1

Figura 4
Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> obtidos em eletrodo de prata, em solução de etanol e LiClO<sub>4</sub> 0,5M, nos potenciais indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm.}$ 

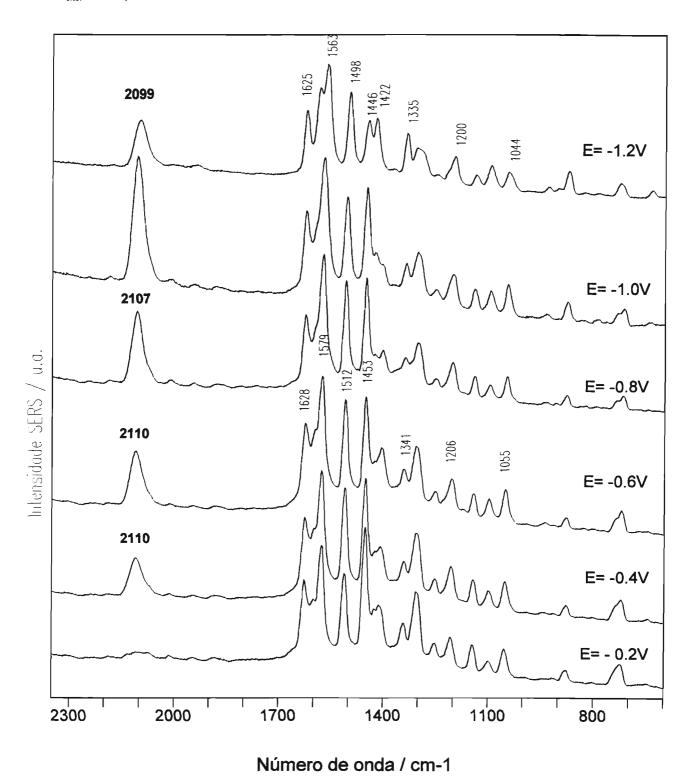
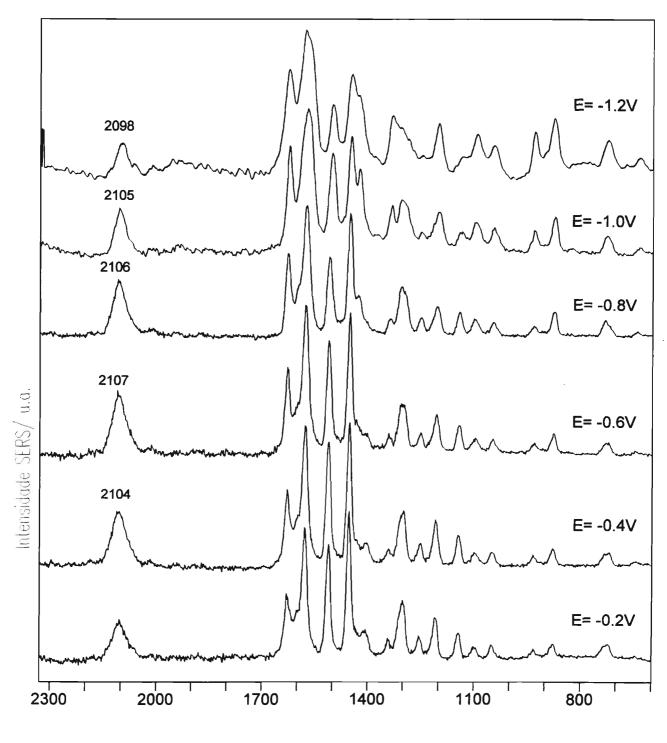


Figura 5 Espectros SERS do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$  obtidos em eletrodo de prata, em solução de etanol e  $Mg(ClO_4)_2$  0,5M, nos potenciais indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm.}$ 



Número de onda / cm-1

É interessante notar que, enquanto as freqüências dos modos vibracionais da fenantrolina não apresentam nenhum deslocamento significativo para o complexo adsorvido, a freqüência correspondente ao estiramento CN aparece como uma forte banda em torno de 2110 cm⁻¹ − quando no sólido este modo é observado em 2079 cm⁻¹. Esse deslocamento de freqüência sugere que a adsorção do complexo no eletrodo ocorre por meio do par de elétrons do N do ligante CN. O aumento na constante de força da ligação C≡N sugerido pelo aumento da freqüência v<sub>(CN)</sub> pode ser atribuído à diminuição da densidade eletrônica em orbitais antiligantes devido à interação eletrônica entre o complexo adsorvido e a superfície metálica. Esse comportamento foi observado anteriormente para outros ciano complexos [18].

Para o potencial de -1,2V, o espectro Raman obtido mostra modificações significativas, principalmente na região dos modos da fenantrolina. Essas modificações são atribuídas à redução do complexo e à formação do ânion radical phen. Espera-se que o ligante azoaromático no complexo reduzido apresente ligações químicas mais fracas, devido à ocupação do orbital  $\pi^*$ . De fato, a maioria das bandas da fenantrolina se deslocam para valores menores de freqüência, como mostra a tabela 1. Surgem também novas bandas, características do ânion radical, em 1566 e 1422 cm<sup>-1</sup>.

Considerando a intensidade do modo  $v_{(CN)}$ , observa-se que existe uma dependência marcante em relação ao potencial aplicado para medidas feitas na presença de Na<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>. De fato, até o potencial de redução do complexo, a intensidade do modo  $v_{(CN)}$  aumenta em direção a potenciais mais negativos; na presença de íons  $Mg^{2+}$ , por outro lado, a intensidade do  $v_{(CN)}$  é praticamente independente do potencial. Para compreender esses resultados, é necessário considerar que a intensificação total observada para esse complexo tem contribuição tanto do mecanismo eletromagnético quanto do mecanismo de transferência de carga. O primeiro mecanismo não pode ser responsável por variações nas intensidades relativas dos modos observados no espectro SERS, desde que a geometria de adsorção não mude com o potencial. De fato, a observação do modo  $v_{(CN)}$  em 2114 cm<sup>-1</sup>, e das freqüências Raman características do ânion radical phen<sup>-6</sup>, são evidências de que ambos os ligantes estão em contato com a superfície. Portanto, as variações de intensidades relativas devem-se à contribuição do mecanismo de transferência de carga.

No caso dos íons  $Na^+$  e  $Li^+$  como eletrólitos suporte, a intensidade do modo  $\nu_{(CN)}$  é bastante sensível ao potencial eletroquímico, indicando que a intensificação através do

mecanismo de transferência de carga é eficiente nessas condições. Podemos notar que a intensidade dos modos da phen é máxima para potenciais menos negativos do que para o modo  $v_{(CN)}$ . Esses dados sugerem, portanto, a presença de dois processos de transferência de carga independentes, entre a superfície do metal e o complexo, envolvidos na intensificação SERS. Uma vez que a phen apresenta orbitais  $\pi^*$  em baixa energia, o máximo na intensidade SERS para os modos vibracionais desse ligante em potenciais menos negativos do que para o modo  $v_{(CN)}$  é atribuído a uma transferência de carga a partir de estados doadores do metal para o LUMO da fenantrolina.

Tabela 1

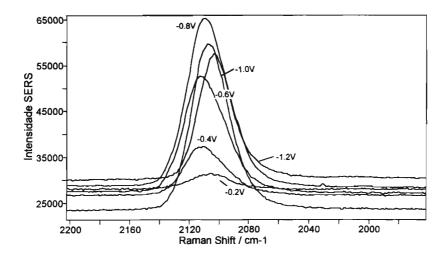
Modos normais de vibração (em cm<sup>-1</sup>) observados nos espectros Raman e SERS para o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, e atribuição tentativa [18,19].

Sólido	SE	Atribuição	
$\lambda_{\rm exc.} = 632,8 \ nm$	E = -0.6V	E = -1,2V	
2079	2114	2100	V <sub>C≡N</sub>
2065			V <sub>C≡N</sub>
1626	1628	1625	v <sub>c-c</sub>
1571	1579	1580	v <sub>C-C</sub>
		1563	ν <sub>C-C</sub> (phen )
1506	1512	1498	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}$
1449	1453	1446	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}$
1431	-	1422	$v_{C-C} + v_{C-N}$ (phen •)
	1341	1335	$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}$
1309	1304		$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}$
1291			$v_{\text{C-C}} + v_{\text{C-N}}$
1251	1253	-	CCH def.
1207	1206	1200	CCH def.
1141	1145	1140	CCH def.
	1055	1044	
874	878	871	CCC def.
736			CCC def.
723	724	725	CCC def.
641		634	
559	557	557	v <sub>Fe-CN</sub>
503			$v_{\text{Fe-CN}}$
431			CCC def.
316			CCC def.

#### A natureza da ligação Ag-adsorbato

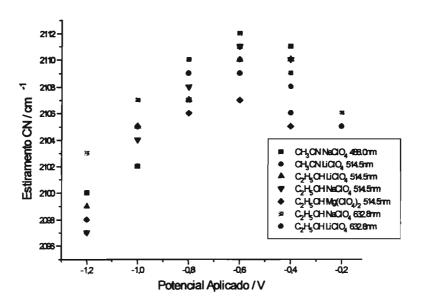
Um fator importante a ser analisado no modelo de transferência de carga para o efeito SERS é a natureza da ligação Ag-adsorbato. No caso do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$ , adsorvido quimicamente através dos ligantes CN, observamos que tanto a intensidade quanto a frequência do estiramento  $\nu_{(CN)}$  mostram uma acentuada dependência para com o potencial aplicado, como mostra a figura 6. Esse comportamento parece refletir a dependência da ligação metal-adsorbato em relação ao potencial aplicado ao eletrodo.

Figura 6
Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> na região do estiramento  $\nu_{(CN)}$  obtidos em eletrodo de prata, nos potenciais indicados em solução de etanol e NaClO<sub>4</sub> 0,5M.  $\lambda_{exc.} = 632,8$  nm.



O gráfico da figura 7 ilustra a variação da freqüência do modo  $v_{(CN)}$  com o potencial, para medidas realizadas em etanol e acetonitrila, na presença de NaClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, e Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> como eletrólitos suporte. Observa-se a existência de um máximo em torno de -0.6V, refletindo a dependência não trivial da ordem da ligação C $\equiv$ N com respeito à interação eletrônica. De fato, o ligante CN pode ser descrito como uma forte base  $\sigma$  e um fraco ácido de Lewis. Existem portanto dois efeitos diferentes que devem ser considerados: a interação  $\sigma$  (CN-Ag) e a interação  $\pi$  (Ag  $\rightarrow$  CN), que atuam simultaneamente e têm efeitos contrários [20]. A ligação do CN à superfície envolve essencialmente uma interação

 $\sigma$ ; o comportamento esperado seria então uma dependência linear entre a freqüência  $\nu_{(CN)}$  e o potencial aplicado com uma inclinação positiva [18,21]. Assim, quanto mais positiva a carga no eletrodo, mais forte a interação  $\sigma$ , resultando em um aumento da ordem de ligação C $\equiv$ N. Os resultados apresentados na figura 7 são surpreendentes, uma vez que a linearidade esperada ocorre apenas para potenciais mais negativos do que -0.8V – enquanto que em potenciais mais positivos, observamos uma diminuição da freqüência  $\nu_{(CN)}$ . Esse resultado poderia ser interpretado como um aumento da interação  $\pi$  entre o CN e o eletrodo para potenciais negativos.



#### 2- A dependência para com o eletrólito suporte.

As figuras 8 e 9, a seguir, mostram a influência dos cátions Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em acetonitrila e água.

Figura 8 Espectros SERS do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$  obtidos em eletrodo de prata, para o potencial de -0,8V, em solução de acetonitrila na presença dos eletrólitos indicados.  $\lambda_{exc.}=632,8\,$  nm.

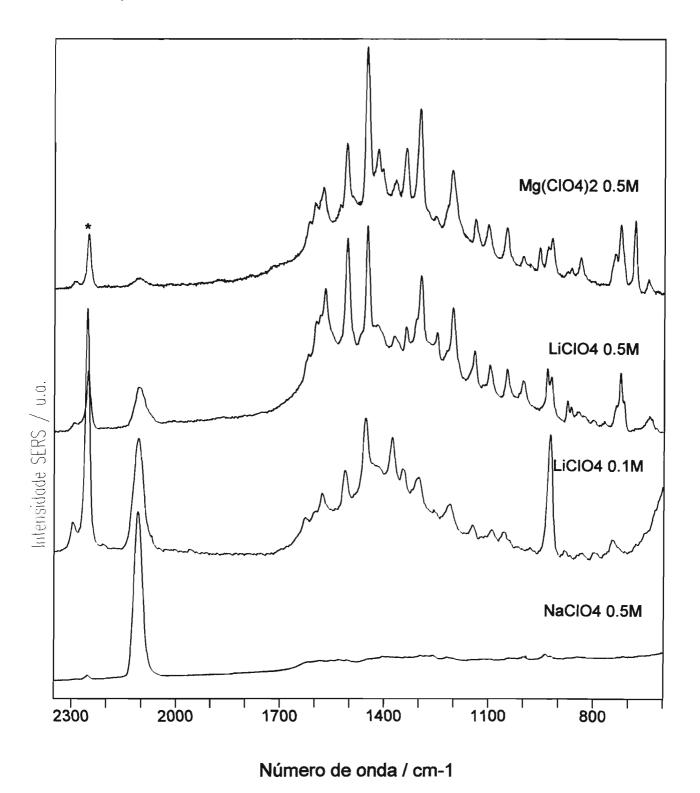
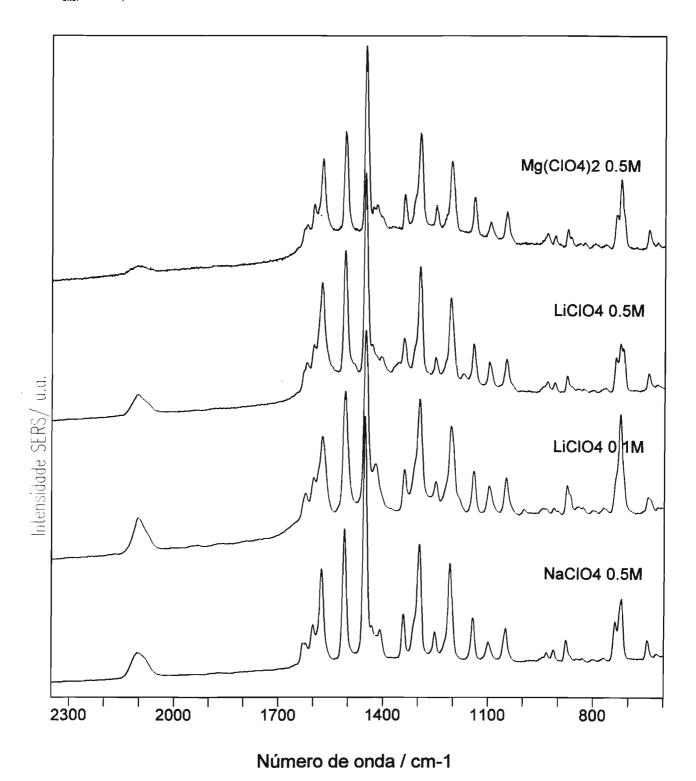


Figura 9

Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> obtidos em eletrodo de prata, para o potencial de -0,8V, em solução aquosa na presença dos eletrólitos indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm.}$ 



83

Os resultados obtidos em acetonitrila mostram um efeito drástico do Li<sup>+</sup> e mais ainda do  ${\rm Mg}^{2^+}$  sobre as intensidades relativas dos modos do CN e da phen. De fato, no espectro SERS do complexo em CH<sub>3</sub>CN e Na<sup>+</sup> 0,5M, o estiramento  $\nu_{\rm (CN)}$  dá origem ao modo mais intenso, sendo que os modos da fenantrolina praticamente não aparecem. Nessa condição, a intensificação do modo CN pela superficie é muito grande, especialmente se considerarmos a pequena intensidade intrínseca desta banda em comparação com os modos da phen – como foi verificado nos espectros Raman normal e Raman ressonante do Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> sólido (figura 2). Por outro lado, para o espectro obtido em CH<sub>3</sub>CN e  ${\rm Mg}^{2^+}$  0,5M, observa-se o oposto: o modo  $\nu_{\rm (CN)}$  mostra-se pouco intenso. Na presença de Li<sup>+</sup> temos uma situação intermediária, sendo que tanto os modos do CN quanto os modos da phen são intensificados. Podemos observar também uma dependência para com a concentração do cátion em solução, demonstrada pelo maior efeito de uma solução de Li<sup>+</sup> 0,5M em relação a Li<sup>+</sup> 0,1M na intensidade  $\nu_{\rm (CN)}$ . A figura 9 mostra os espectros SERS obtidos em água. Nesse caso, a intensidade do modo  $\nu_{\rm (CN)}$  é sempre pequena, independente do cátion em solução.

#### 3- A dependência para com o solvente.

As figuras 10 e 11 mostram o efeito do solvente nos espectros Raman para o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> adsorvido em eletrodo de prata, em NaClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>4</sub> respectivamente. Embora o λ<sub>max</sub> da MLCT para o Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> se desloque consideravelmente com o solvente e o eletrólito (figura 1) a linha em 632,8 nm está suficientemente longe de uma transição eletrônica para minimizar qualquer efeito de ressonância para os espectros da figura 10 – sendo o sinal observado resultante apenas do efeito SERS. Por outro lado, os espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> nos mesmos solventes foram também obtidos em condições de ressonância (figura 11). Em ambos os casos notamos novamente que as intensidades relativas dos modos da phen e do CN são muito dependentes do solvente. Enquanto que em água praticamente não se observa o modo correspondente ao estiramento CN e os modos da fenantrolina são extremamente intensificados, em acetonitrila a situação é invertida. O espectro obtido em etanol mostra tanto os modos do ligante phen quanto os do CN, representando uma situação intermediária.

Figura 10

Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> obtidos em eletrodo de prata no potencial de -0,8V, em solução de NaClO<sub>4</sub> 0,5M nos solventes indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm.}$ 

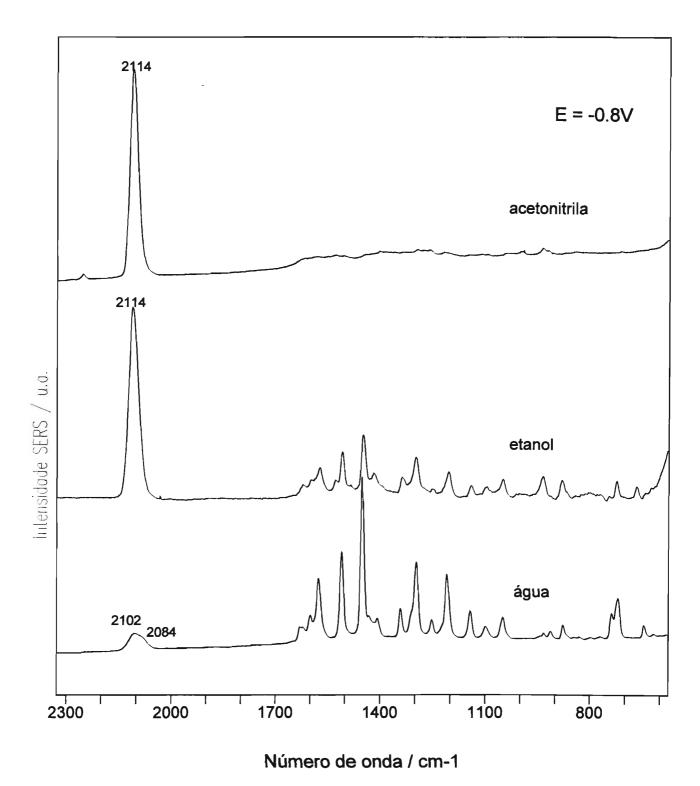
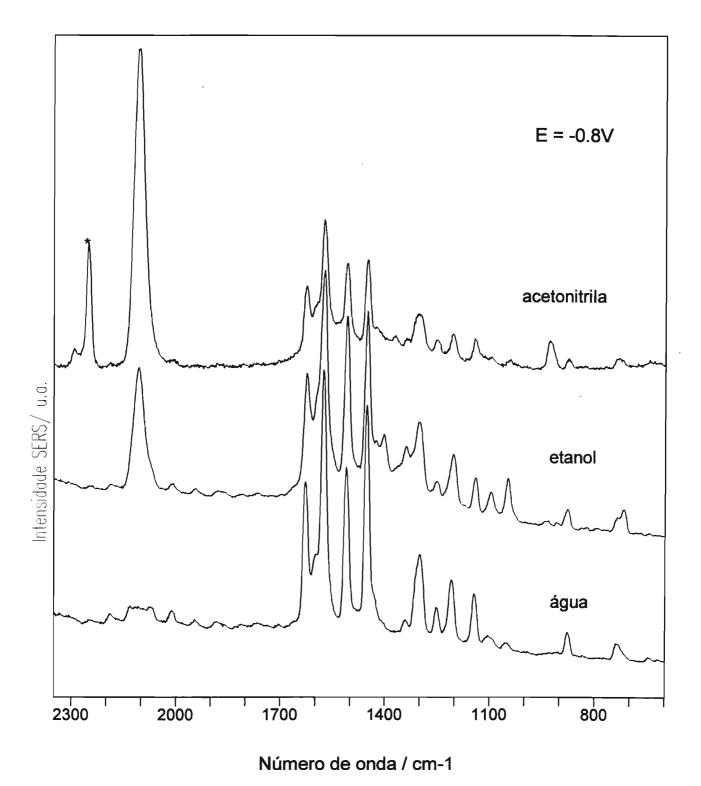


Figura 11
Espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> obtidos em eletrodo de prata no potencial de -0,8V, em solução de LiClO<sub>4</sub> 0,5M nos solventes indicados.

 $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$ 



Os resultados apresentados podem ser compreendidos levando-se em consideração as interações de hidrogênio que podem ocorrer entre os grupos CN (base forte de Lewis) e os prótons ácidos do C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e H<sub>2</sub>O (ácidos fortes de Lewis), impedindo assim a interação efetiva entre o CN e a superficie do eletrodo. A ligação de hidrogênio ocorre menos efetivamente em etanol, uma vez que este é um ácido mais fraco do que a água. Observamos, nesse caso, uma intensificação comparável dos modos do CN e da phen. Por outro lado, em solventes apróticos, como a acetonitrila, temos a solvatação preferencial das fenantrolinas, parte hidrofóbica do complexo. Efeitos de solvatação preferencial foram anteriormente observados em ciano complexos [5,6,12,22]. Nesse caso, os grupos CN estariam disponíveis para a adsorção na superfície do eletrodo, resultando em uma forte intensificação do modo  $v_{(CN)}$ . O comportamento do espectro SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> em diferentes solventes reflete portanto a solvatação assimétrica do complexo em solventes próticos e apróticos. O efeito dos íons Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> nos espectros SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> é mais pronunciado no caso de solventes não aquosos, o que pode ser compreendido em termos da menor constante dielétrica da CH3CN, favorecendo enormemente a formação de pares iônicos entre Li<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> e os grupos CN. Nessas condições, o ligante azoaromático torna-se um segundo sítio possível para a adsorção química, e os espectros SERS mostram basicamente os modos vibracionais da fenantrolina.

#### 4- A dependência para com o comprimento de onda da radiação excitante.

As figuras 12 e 13 apresentam o efeito da energia da radiação excitante sobre os espectros SERS em acetonitrila, na presença de íons Mg<sup>2+</sup> e Li<sup>+</sup>, respectivamente. Na figura 12, os espectros obtidos em 782,0 e 632,8 nm mostram apenas o efeito SERS, enquanto os espectros em 514,5 e 488,0 nm estariam em ressonância com a transição MLCT. As intensidades relativas dos modos vibracionais da fenantrolina são bem diferentes do que nos espectros SERS obtidos em 782,0 ou 632,8 nm, indicando assim a contribuição do efeito Raman ressonante nos espectro SERS obtidos. A linha em 514,5 nm está em ressonância com a MLCT de menor energia, cujo máximo está em torno de 521 nm, e nessas condições os modos da fenantrolina são bastante intensificados. À medida que a energia da radiação

excitante desloca-se dentro da banda de transição eletrônica em direção ao ombro em maior energia, o estiramento  $\nu_{(CN)}$  é intensificado. De fato, para o espectro obtido em 488,0 nm, a intensidade do modo  $\nu_{(CN)}$  é comparável aos modos da fenantrolina. Este comportamento é ainda mais pronunciado na presença de LiClO<sub>4</sub> 0,5M (figura 13), uma vez que, nesse caso, a linha em 488,0 nm estaria ainda mais próxima à ressonância com o ombro em maior energia da transição MLCT. Esse padrão Raman ressonante poderia ser indicativo da existência de uma segunda transição eletrônica, em direção ao azul e relacionada com os grupos CN do complexo. Tal interpretação torna mais fácil compreender os efeitos solvatocrômicos e ionocrômicos resultantes de interações que envolvem os grupos CN.

Figura 12 Espectros SERS do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$  obtidos em eletrodo de prata no potencial de -0.8V, em solução de acetonitrila/Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.5M, nas radiações 782,0 ; 632,8 ; 514,5 e

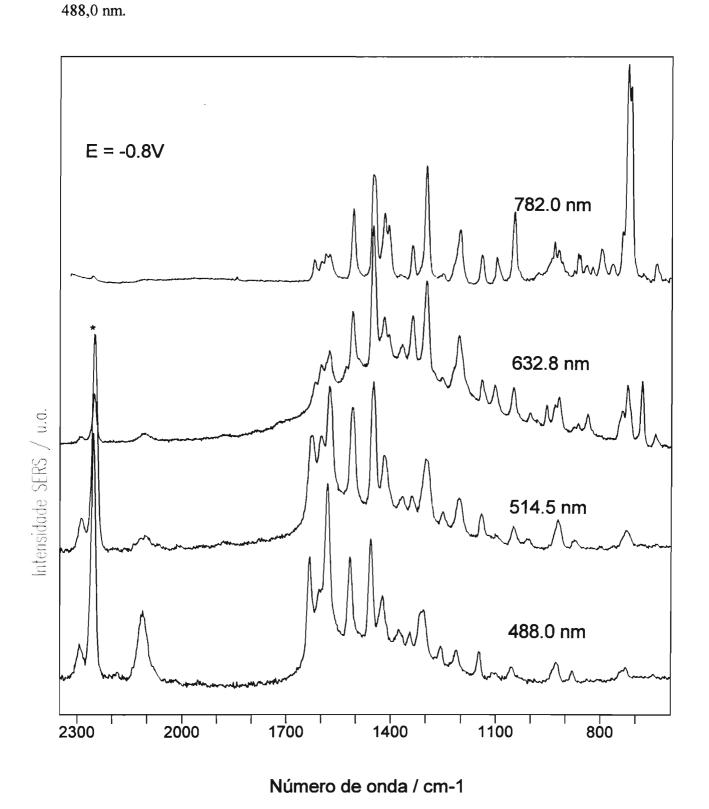
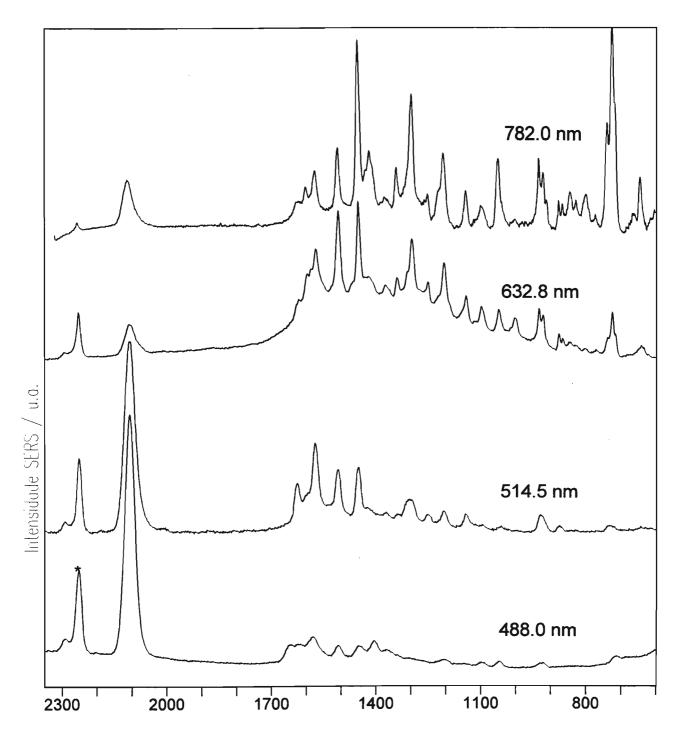


Figura 13

Espectros SERS do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$  obtidos em eletrodo de prata no potencial de -0.8V, em solução de acetonitrila/LiClO<sub>4</sub> 0.5M, nas radiações 782.0; 632.8; 514.5 e 488.0 nm.



Número de onda / cm-1

## D. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram a influência decisiva da natureza química de solventes e eletrólitos suporte na espectroscopia de espécies adsorvidas em interfaces eletroquímicas. De fato, a natureza das interações solvente-adsorbato ou eletrólito-adsorbato podem determinar a ligação à superfície e, dessa maneira, a intensificação seletiva de modos vibracionais da molécula pode ser obtida.

A forte dependência das intensidades relativas dos modos da phen e  $v_{(CN)}$ , em relação ao solvente e eletrólito, pode ser atribuída à interações específicas envolvendo os grupos CN do complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$ . Assim, solventes próticos e polares – como água e etanol – tendem a formar ligações de hidrogênio com o ligante CN. Ocorre também a formação de pares iônicos  $M^{n+\dots}CN$ , estabilizados principalmente em solventes apolares. A formação de pares iônicos, ou de ligações de hidrogênio, impede a interação efetiva entre o CN e a superfície do eletrodo, diminuindo assim a intensificação SERS do modo  $v_{(CN)}$ . Os resultados SERS obtidos em ressonância com a MLCT para o complexo  $Fe(phen)_2(CN)_2$ , sugerem que o ombro em direção à região de maior energia – observado nos espectros eletrônicos – estaria relacionado a orbitais com contribuição do CN.

## E. Referências

- 1. Structure and Reactivity in Aqueous Solutions: Characterization of Chemical and Biological Systems. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G. Eds.; American Chemical Society; Washington DC., 1994.
- 2. Reichardt, C. Solvents Effects in Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, VCH, Weinheim, 1990.
- 3. Reichardt, C. Chem. Rev. 1994, 94, 2319.
- 4. Shraydeh, B.F.; Zatar, N. Monatshefte für Chemie 1994, 125, 655.
- 5. Toma, H.E.; Takasugi M.S. J. Solution Chem. 1983, 12(8), 547.
- 6. Toma, H.E.; Takasugi M.S. J. Solution Chem. 1989, 18(6), 575.
- 7. Burgess, J. Spectrochim. Acta 1970, 26A, 1369.
- 8. Al-Alousy, A.; Burgess J. Inorg. Chim. Acta 1990, 169, 167.
- 9. Burgess, J.; Patel, M.S.; Tindal, C. Spectr. Letters 1993, 26(8), 1469.

- 10. Shraydeh, B.F.; Burgess, J. Spectr. Letters 1993, 26(1), 129.
- 11. Burgess, J.; Lane, R.C.; Singh K.; Castro, B. de; Santos, A.P.G.dos J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994, 90(20), 3071.
- 12. Takasugi, M.S., Toma, H.E. (orientador) Tese de Doutoramento, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1984.
- 13. Pocker Y.; Ciula, J.C. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 4728.
- 14. Hollmann, G. Voegetle, F.; Chem. Ber. 1984, 117, 1355.
- 15. Rodrigues, C.A.; Stadler, E.; Rezende, M.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87(5), 701.
- 16. Bryant, G.M.; Fergusson, J.E., Powell, H.K.J. Aust. J. Chem. 1971, 24, 257.
- 17. Shilt, A.A., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 3000.
- 18. Rubim, J.C.; Temperini, M.L.A., Corio, P. Sala, O.; Jubert, A.H. Chacon-Villalba, M.E.; Aymonino, P.J. J. Phys. Chem. 1995, 99, 345.
- 19. Altmann, W.; Perkampus, H.H. Spectrochim. Acta 1979, 35A, 253.
- 20. D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, in *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
- 21. Tietke, J.; Billmann, J.; Otto, A. in *Dynamics on Surfaces*; Pullmann, B.; Jortner, J.; Nitzan, A.; Gerber, B., Eds; Reidel: Dordrecht; 1984; p345.
- 22. Toma, H.E.; Takasugi M.S. Polyhedron 1989, 8(7), 941.

# CAPÍTULO V

# O EFEITO DA NATUREZA QUÍMICA DO SOLVENTE NO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA.

# ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO DO ÍON COMPLEXO BINUCLEAR $[Fe_2(BPE)(CN)_{10}]^{6-}$ .

# A. Introdução

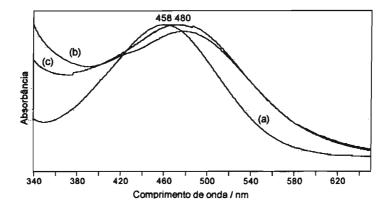
De acordo com o modelo proposto no capítulo I deste trabalho, deveríamos esperar uma dependência do mecanismo de transferência de carga também em relação à natureza química do solvente e ao tipo de interação solvente/soluto. Desde o descobrimento do efeito SERS, pouca atenção foi dada ao efeito da natureza do solvente nos espectros obtidos por meio dessa técnica. Com respeito a esse assunto, podemos citar o trabalho de Mineo e Itoh, que estudaram o efeito SERRS de corantes em eletrodo de prata em soluções de água e acetonitrila [1]; os trabalhos de Pemberton et al. [2(a)-(d)], nos quais o efeito SERS foi empregado para determinar a geometria de adsorção de diferentes solventes em superficies metálicas; bem como o trabalho de Chang e Chen [3], no qual a influência de diferentes solventes no efeito SERS da água é investigada. No capítulo anterior, estudamos o efeito SERS do complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> em diferentes solventes e eletrólitos suporte. Nesse sistema, observamos uma forte interação entre o complexo e os diferentes solventes (ou ions, levando à formação de fortes pares iônicos), como pôde ser evidenciado pelo forte comportamento solvatocrômico (e ionocrômico) apresentado pelo referido complexo. Assim, o efeito do solvente sobre o mecanismo de intensificação SERS não pôde ser estudado de maneira sistemática, uma vez que os perfis de excitação SERS obtidos nos diferentes solventes não podem ser comparados diretamente, devido à adsorção de diferentes espécies químicas (e diferentes orientações) na superfície do eletrodo para cada solvente. Nesse sentido, o objetivo deste capítulo é mostrar o efeito da natureza química do solvente no mecanismo de transferência de carga responsável pela intensificação SERS observada. Estudamos, então, o ion complexo binuclear [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>BPE]<sup>6</sup>-, (onde BPE =

trans-1,2 bis(4-piridil) eteno), em eletrodo de prata, em soluções de água, etanol e acetonitrila.

A figura 1 representa a fórmula estrutural do ligante BPE. Esse complexo foi escolhido por apresentar duas unidades cromofóricas para o efeito SERS (os ligantes CN e BPE), bem como apresentar um comportamento solvatocrômico e ionocrômico mais discreto do que o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> – conforme pode ser observado nos espectros eletrônicos da figura 2, obtidos em água e etanol, na presença de Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Além disso, é bem sabido que complexos binucleares do tipo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>L]<sup>6</sup> servem de modelo para processos de transferência de carga entre estados doadores e receptores separados por longas distâncias, como em proteínas. Portanto, uma segunda motivação para a escolha deste sistema é a caracterização vibracional dos produtos formados por reações eletroquímicas na interface eletrodo-solução.

Figura 1. Fórmula estrutural do ligante BPE.

Figura 2. Espectros de absorção eletrônica do complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> na região da banda de transferência de carga metal ligante em soluções de (a) H<sub>2</sub>O/NaClO<sub>4</sub> 0,5M, (b) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/NaClO<sub>4</sub> 0,5M e (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,5M.



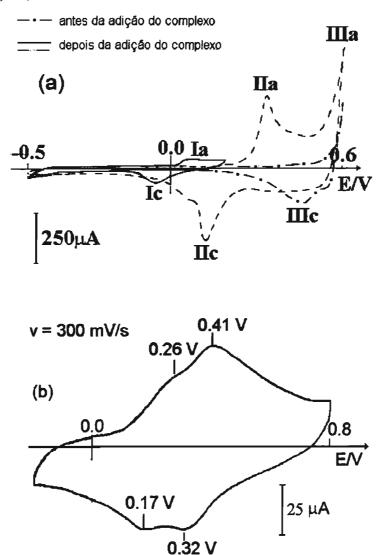
## **B.** RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A figura 3(a) apresenta o voltamograma cíclico obtido para o complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(BPE)(CN)<sub>10</sub> em eletrodo de prata. Podemos observar três ondas de oxidação, em 0,06V; 0,33V e 0,5V. O primeiro processo (pico Ia) pode ser atribuído à formação de um sal insolúvel envolvendo o íon Ag<sup>+</sup> e o ânion [Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub>]<sup>6</sup>, indicando que este complexo apresenta um comportamento de pseudo-haleto. A redução deste sal de prata ocorre para potenciais mais negativos do que -0,06V (pico Ic). Um comportamento anteriormente observado parecido foi para outros complexo derivados pentacianoferratos [4,5]. A onda de oxidação em 0,33V (pico IIa) corresponde à oxidação dos centros metálicos Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup>. O respectivo processo de redução ocorre em 0,13V, com um ombro em 0,07V (pico IIc), indicando a possibilidade de comunicação eletrônica entre os dois centros metálicos. O aumento da corrente anódica para potenciais mais positivos do que 0,5V (pico IIIa) deve-se à oxidação da prata na solução de trabalho.

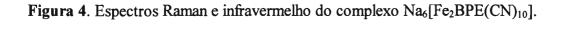
De acordo com Flanagan *et al.*[6], espera-se que os voltamogramas cíclicos para sistemas nos quais existam mais de um centro eletroativo apresentem características diferentes, dependendo da existência ou não de comunicação eletrônica entre os centros (sistema eletrônico deslocalizado ou não). Para dois centros entre os quais não exista interação eletrônica, o voltamograma deve apresentar apenas um par de ondas de oxidação e redução; por outro lado, no caso de um sistema eletrônico no qual haja comunicação entre os dois centros (deslocalizado), espera-se que o voltamograma apresente dois pares de ondas. Uma vez que no caso do eletrodo de prata ocorre a formação de um sal insolúvel antes da oxidação Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>, decidimos estudar o comportamento eletroquímico do complexo [Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub>]<sup>6-</sup> em eletrodo de ouro. O voltamograma cíclico obtido é apresentado na figura 3(b). Notamos, nesse caso, duas ondas distintas de oxidação e duas de redução, separadas por cerca de 0,15V. Os resultados eletroquímicos indicam, portanto, que nesse complexo existe comunicação entre os dois centros metálicos através do sistema π do ligante ponte. Assim, a oxidação do primeiro íon de Fe<sup>II</sup> muda a densidade eletrônica do segundo centro metálico, deslocando o seu potencial de meia onda.

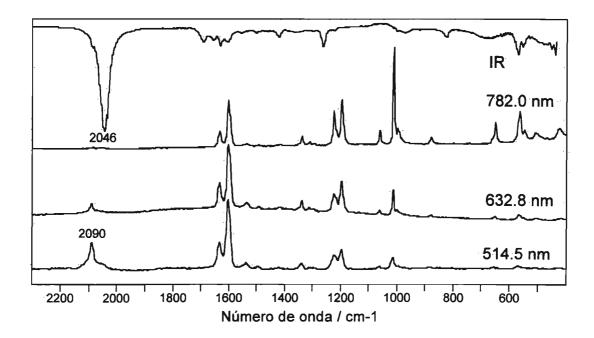
Figura 3. Voltamogramas cíclicos para a) eletrodo de prata em solução de H<sub>2</sub>O/NaClO<sub>4</sub> 0,5 M e Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> 0,1 M e b) eletrodo de ouro em solução de H<sub>2</sub>O/NaClO<sub>4</sub> 0,5 M e Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> 0,01 M.



#### 2. ESPECTROS RAMAN E SERS

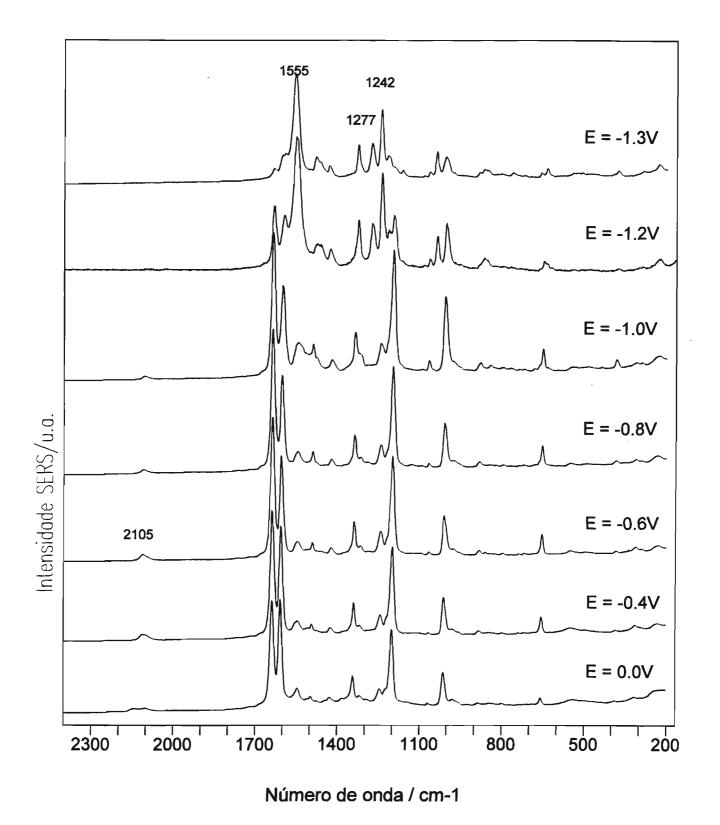
A figura 4 apresenta os espectros Raman do complexo Na<sub>6</sub>[Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub>] no estado sólido, bem como o espectro infravermelho obtido em pastilha de KBr. Comparando-se os espectros Raman e infravermelho, pode-se dizer que quase todos os modos ativos no Raman são inativos no espectro infravermelho e vice-versa – indicando a presença de um centro de simetria no complexo.





A figura 5, a seguir, mostra a variação dos espectros SERS em função do potencial aplicado para o complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> adsorvido em eletrodo de prata em solução aquosa.

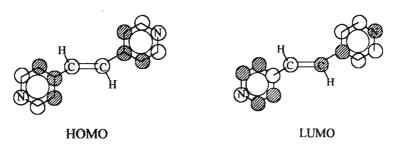
Figura 5 Espectros SERS do complexo  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$  obtidos em eletrodo de prata em solução de  $H_2O/NaClO_4$  0,5 M, nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.}=632,8$  nm.



As intensidades relativas, e os deslocamentos Raman para os modos vibracionais do complexo, apresentam variações significativas para potenciais mais negativos que -1,0 V. Observamos em -1,2 V a redução do ligante ponte, e o surgimento dos modos em 1555, 1276, 1242 cm<sup>-1</sup>. Cálculos de orbitais moleculares [7] para a molécula de BPE mostram que o seu primeiro orbital desocupado (LUMO) tem caráter antiligante no que diz respeito à ligação C=C etilênica (C(1)-C(2)), e caráter ligante para a ligação C-anel piridínico (C(3)-C(2) e C(3')-C(1)). Espera-se, portanto, que estes modos apresentem um deslocamento de freqüência no espectro do ligante reduzido. A figura 6 mostra o diagrama de orbitais moleculares para o HOMO e o LUMO do BPE.

O modo vibracional em 1633 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento da ligação C=C etilênica [8]. Assim, no ânion radical BPE\*, esse modo se desloca para um valor de menor frequência (1555 cm<sup>-1</sup>). Um comportamento semelhante é observado para a molécula de trans-estilbeno. Nesse caso, o estiramento da ligação C=C desloca-se de 1636 a 1555 cm<sup>-1</sup> quando se passa do estado eletrônico fundamental para o estado excitado [9]. Já o estiramento C-anel piridínico, observado em torno de 1200 cm<sup>-1</sup> na molécula de BPE. deveria se deslocar para valores mais altos de frequência, devido ao caráter ligante do orbital ocupado na redução do complexo com respeito a essa ligação. Podemos notar que esse modo vibracional não é observado no espectro do complexo reduzido (em -1,2V). Por outro lado, aparecem dois modos na região entre 1200 e 1300 cm<sup>-1</sup>, em 1242 e 1276 cm<sup>-1</sup>. De acordo com Hamagushi et al. [10], o dobramento de ângulo do CH olefínico para o trans-estilbeno desloca-se de 1318 para 1241 cm<sup>-1</sup> no estado eletrônico excitado. Com base nesses resultados, atribuímos tentativamente o modo em 1337 cm<sup>-1</sup> (observado em -0,4V) a essa vibração para o BPE, que se desloca para 1242 cm<sup>-1</sup> com a redução do complexo. Poderíamos então atribuir, tentativamente, o modo em 1276 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C-anel piridínico no ânion radical.

Figura 6. Diagrama de orbitais moleculares para o HOMO e o LUMO do BPE.



A tabela 1, a seguir, apresenta as freqüências vibracionais e a atribuição tentativa para os modos normais observados para o complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub>.

Tabela 1. Modos normais observados para o complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> sólido e adsorvido em eletrodo de prata, nas condições indicadas.

Sólido		SERS		Atribuição Tentativa [4,11]	
Raman IR		E = -0.4V $E = -1.3V$		Descrição aproximada	Simetria
		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	$(C_2H_5OH)$	do modo	$(C_{2h})$
2090 (m) <sup>a</sup>		2114 (s)	2094 (m)	V <sub>C⊫N</sub>	
	2088 (w)	2097 (s)		V <sub>C=N</sub>	
	2046 (vvs)			V <sub>C≋N</sub>	
	2035 (vs)	2032 (w)		V <sub>C=N</sub>	
		, ,	2024 (s)	ν <sub>C=N</sub> <sup>b</sup>	
			1998 (s)	v <sub>C=N</sub> <sup>b</sup>	
	1691 (m)		( )	883+826	$\mathbf{B}_{\mathbf{u}}$
	1660 (w)			Comb(?)	— <b>u</b>
1633 (m)	,	1637 (vs)	1633 (w)	$v_{C(1)=C(2)}$	$A_{g}$
` /	1628 (m)	` ,	` ,	Comb(?)	
	1605 (m)			ν <sub>C=C</sub> anel	$\mathbf{B}_{\mathbf{u}}$
1601(vs)	` ,	1605 (s)	1604 (m)	ν <sub>C=C</sub> anel	$A_g$
			1555 (vs)	ν <sub>C(1)=C(2)</sub> <sup>b</sup>	
1537 (w)			( )	(1)-(12)	$A_{g}$
1491 (w)				Py (19a)	$A_g$
( ,	1422 (m)				$\mathbf{B}_{\mathbf{u}}$
1339 (w)		1337 (m)	1327 (m)	i. p.CH bend(olef.)	$A_{g}^{u}$
1314 (w)		` ,	` ,	•	$A_g$
, ,			1277 (m)	$v_{sC(3)-C(2)}^{b}$	•
	1263 (s)			$V_{aC(3)-C(2)}$	$\mathbf{B_u}$
1227 (m)		1243 (w)	1242 (s)	i. p. CH bend (Py) +	$A_{g}$
		. ,		i. p. CH bend (olef.) <sup>b</sup>	•
			1217 (sh)	- '	
1198 (s)		1199 (s)		V <sub>sC(3)-C(2)</sub>	$A_{g}$
1064 (w)			1067	Py (18a)	$A_g$
•			1040	-	67
1015 (m)		1010 (m)	1005 (m)	Py (respiração do anel)	$A_{g}$
883 (w)				Py o.p (10a)	$\mathbf{B_g}$
	826 (m)				$\mathbf{B_u}$
654 (w)		654 (w)		Py i.p (6a)	$A_g$
	570 (m)				$A_u$
556 (w)	552 (m)		554 (m)		$\mathbf{B_u}$

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Os símbolos entre parênteses representam as intensidades relativas (vw = muito fraco, w = fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte e sh = ombro) i. p. = modo no plano, o.p. = modo fora do plano.

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Modo vibracional associado ao complexo reduzido.

## O efeito do solvente nos espectros SERS.

As figuras 7 e 8, a seguir, mostram a dependência dos espectros SERS para com o potencial aplicado para o complexo binuclear  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$ , em soluções de etanol e acetonitrila. Esses espectros permitem verificar o comportamento do ligante CN no complexo reduzido. Ao contrário do que esperaríamos para uma reação de redução localizada apenas no ligante ponte, notamos um grande deslocamento no modo vibracional correspondente ao estiramento  $\nu_{(CN)}$  em potenciais negativos. Verificamos anteriormente que a frequência de estiramento  $\nu_{(CN)}$  em cianoferratos se desloca em direção a valores maiores com o aumento do número de oxidação do átomo de ferro ao qual o CN está coordenado [4]. Assim, a diminuição da frequência do modo correspondente ao CN para o complexo reduzido poderia indicar uma parcial redução do centro metálico. Novamente, os resultados experimentais evidenciam a deslocalização do sistema eletrônico em todo o complexo.

Tabela 2. Frequências vibracionais observadas nos espectros Raman do complexo  $[Fe_2(CN)_{10} BPE]^{6-}$ , antes e depois da redução.

	-0,9V	-1,3V
ν <sub>C=C</sub> / cm <sup>-1</sup>	1636	1555
ν <sub>φ-C</sub> / cm <sup>-1</sup>	1200	1244
v <sub>C≡N</sub> cm <sup>-1</sup>	2114	2042

Observa-se que a freqüência correspondente ao estiramento  $\nu_{(CN)}$  aparece como uma forte banda em torno de 2114 cm<sup>-1</sup> para o complexo adsorvido, enquanto que sólido esse modo é observado em 2090 cm<sup>-1</sup>. Esse deslocamento de freqüência foi também observado para o complexo Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>, e sugere que a adsorção do complexo no eletrodo ocorre por meio do par de elétrons do N do ligante CN. Outra evidência da ligação através dos ligantes CN é a presença da banda em 230 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento  $\nu_{(Ag-N)}$ . Podemos observar na figura 7 que a dependência da intensidade SERS deste modo para com o potencial aplicado segue o comportamento do modo  $\nu_{(CN)}$ .

Figura 7 Espectros SERS do complexo  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$  obtidos em eletrodo de prata em solução de etanol/NaClO<sub>4</sub> 0,5M, nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.}$  = 632,8 nm.

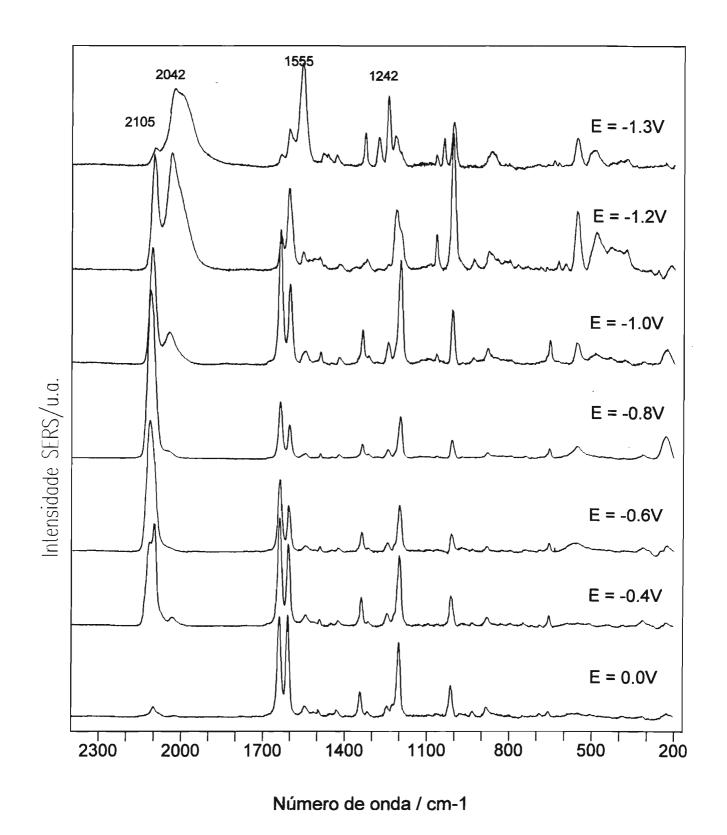
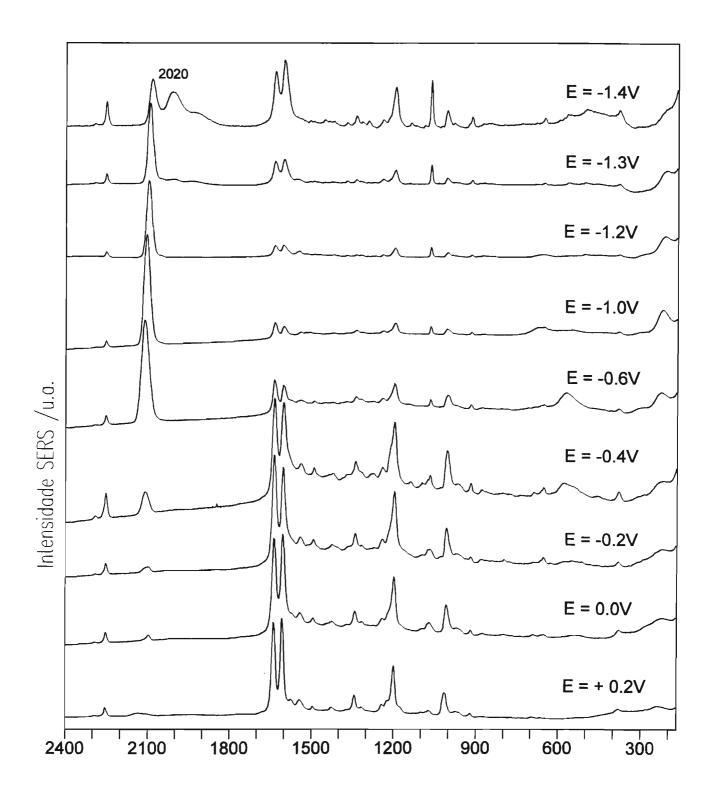


Figura 8
Espectros SERS do complexo  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$  obtidos em eletrodo de prata em solução de acetonitrila/NaClO<sub>4</sub> 0,5M, nos potenciais indicados.  $\lambda_{exc.} = 632,8$  nm.



Número de onda / cm-1

As figuras 9 e 10 mostram o efeito da energia da radiação excitante sobre o espectro SERS do produto de redução eletroquímica do complexo, em acetonitrila e água.

Figura 9
Espectros SERS do complexo Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> obtidos em eletrodo de prata em solução de acetonitrila/NaClO<sub>4</sub> 0,5M, no potencial de -1,4V, nas radiações excitantes indicadas. (o símbolo \* indica modo vibracional do solvente).

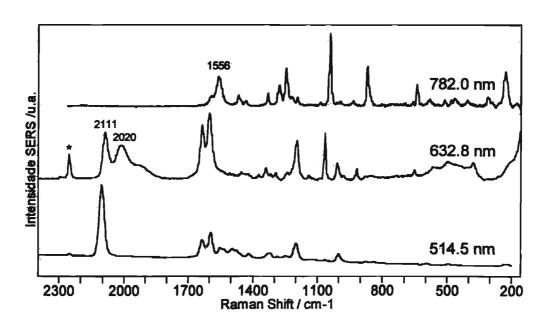
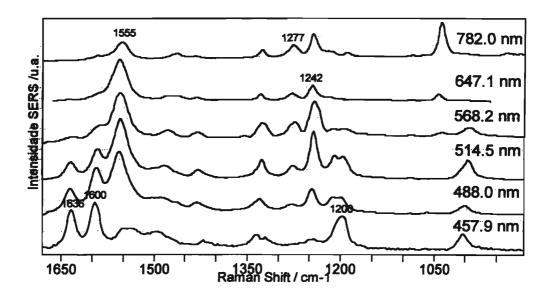


Figura 10
Espectros SERS do complexo Na<sub>6</sub>Fe₂BPE(CN)<sub>10</sub> obtidos em eletrodo de prata em solução de água/NaClO<sub>4</sub> 0,5M, no potencial de −1,3 V, nas radiações excitantes indicadas.

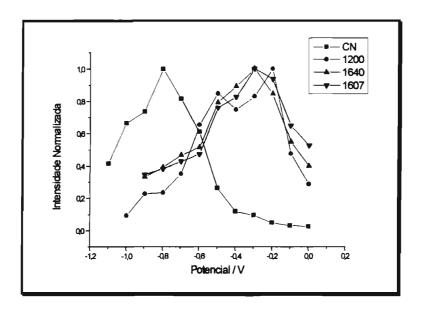


É interessante notar que, em acetonitrila, os modos vibracionais característicos do ligante reduzido (1555, 1277 e 1242 cm $^{-1}$ ) aparecem apenas para excitação em 782,0 nm. Por outro lado, os modos de estiramento  $v_{(CN)}$  do complexo reduzido são observados apenas em 632,8 nm. Os espectros obtidos em solução aquosa apresentam também um comportamento semelhante. A figura 10 mostra que os modos do ligante reduzido são bastante intensificados nos espectros obtidos com a radiação laser na região do vermelho (647,1 e 782,0 nm). A menor relação entre as intensidades dos modos do ligante reduzido e do BPE ocorre para o espectro obtido na região do azul (em 457,9 nm). Esse resultado sugere que os modos vibracionais do ânion radical podem ser intensificados no vermelho por um efeito Raman ressonante.

#### 3. O MECANISMO DE INTENSIFICAÇÃO SERS

A figura 11 mostra os perfis de intensificação SERS (intensidade *versus* potencial aplicado) obtidos para o modo  $v_{(CN)}$  e para modos característicos do ligante ponte obtidos em etanol.

Figura 11. Perfis de excitação SERS para modos do ligante BPE e o modo  $\nu_{(CN)}$  para o complexo  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$  em etanol/NaClO<sub>4</sub> 0,5M.  $\lambda_{exc.}=632,8$  nm.

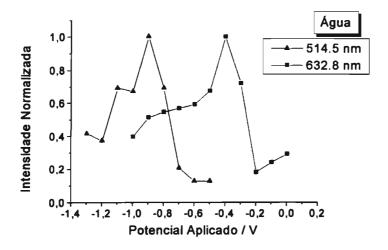


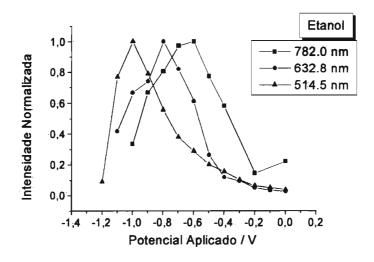
Para um mesmo solvente e comprimento de onda, os perfis de intensificação SERS para modos do ligante azoaromático e para o modo  $v_{(CN)}$  apresentam máximos de intensidade em potenciais distintos. De acordo com o mecanismo químico para a intensificação do sinal, podemos dizer que cada máximo no perfil SERS pode ser interpretado como um potencial que permite a ressonância entre a energia da radiação incidente e uma transição eletrônica permitida, entre o metal e a molécula adsorvida. Esses dados sugerem, portanto, a presença de *dois processos de transferência de carga independentes*, entre a superficie do metal e o complexo, envolvidos na intensificação SERS. De fato, enquanto os modos do BPE são intensificados por uma transferência de carga a partir de estados doadores do metal do tipo  $Ag \rightarrow \pi^*_{(BPE)}$ , o modo  $v_{(CN)}$  envolve uma transição  $HOMO_{(CN)} \rightarrow Ag$  [4].

## A relação entre os perfis SERS do modo $v_{(CN)}$ e a natureza química do solvente.

A figura 12, a seguir, mostra os perfis de intensificação SERS para o modo  $v_{(CN)}$  em diferentes solventes e comprimentos de onda.

Figura 12. Perfis de intensificação SERS para o modo  $v_{(CN)}$  obtidos em água, etanol e acetonitrila nos comprimentos de onda indicados.





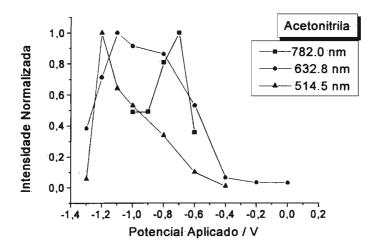


Tabela 3. Potenciais de máxima intensidade Raman  $(V_{max})$  para o modo  $v_{(CN)}$  do complexo  $Na_6Fe_2BPE(CN)_{10}$  em água, etanol e acetonitrila, nas radiações excitantes indicadas.

Solvente	V <sub>max</sub> /V	V <sub>max</sub> /V	V <sub>max</sub> /V
	$\lambda_{\rm exc.} = 514,5 \text{ nm}$	$\lambda_{\rm exc.}=632,8\rm nm$	$\lambda_{\rm exc.} = 782.0 \ \rm nm$
	$(\hbar\omega_{\rm L}=2,41~{\rm eV})$	$(\hbar\omega_{\rm L}=1,96~{ m eV})$	$(\hbar\omega_L = 1,58 \text{ eV})$
H <sub>2</sub> O	-0,9	-0,4	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-1,0	-0,8	-0,6
CH₃CN	<-1,1	-1,0	-0,7

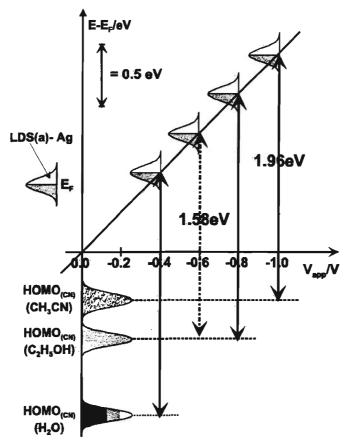
Comparando-se os perfis SERS para o modo  $v_{(CN)}$  obtidos em álcool, água e acetonitrila, observamos :

Para um mesmo solvente: Os valores de potenciais de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ), para o modo  $v_{(CN)}$  são tanto mais negativos quanto maior a energia da radiação excitante. Esse comportamento é o esperado para um processo de transferência de carga adsorbato  $\rightarrow$  metal, neste caso,  $HOMO_{(CN)} \rightarrow Ag$  (LDS).

Para uma mesma radiação excitante: Os valores de potencial de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ) para o modo  $v_{(CN)}$ , seguem a ordem:  $CH_3CN < C_2H_5OH < H_2O$ . Esses resultados podem ser compreendidos considerando-se a natureza das interações solvente-soluto. Assim, a posição do estado doador –  $HOMO_{(CN)}$  – do complexo adsorvido, em relação ao nível de Fermi do metal ( $E_F$ ), é diferente para cada solvente. Conseqüentemente, a condição de ressonância entre a energia da radiação excitante e a transição de transferência de carga adsorbato  $\rightarrow$  metal é obtida para diferentes potenciais aplicados. Como a energia dos estados aceptores próximos ao  $E_F$  da prata aumenta à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, os valores de  $V_{max}$  obtidos sugerem que a energia do  $HOMO_{(CN)}$  em relação ao  $E_F$  segue a seguinte ordem:  $H_2O < C_2H_5OH < CH_3CN$ . Esse comportamento pode ser compreendido em termos das interações de hidrogênio esperada entre os grupos CN e solventes próticos: a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos CN e a água ou etanol tenderia a estabilizar o HOMO do CN. A interação de hidrogênio é mais eficiente em água, pois esta é um ácido mais forte do que o etanol. Portanto, a estabilização é mínima em ACN e máxima em  $H_2O$ .

A figura 13 apresenta um diagrama de energia no qual estão representadas as posições relativas dos estados doadores ( $HOMO_{(CN)}$ ) e aceptores (LDS(a) - Ag) do complexo superficial formado pelo complexo binuclear adsorvido na superficie da prata, de acordo com os resultados obtidos nos perfis de intensificação SERS. Deve-se notar que, quando o potencial aplicado é igual a  $V_{max}$ , a condição de ressonância para cada solvente é obtida.

Figura 13. Diagrama das transições de transferência de carga envolvidas no efeito SERS do complexo  $[Fe_2(CN)_{10}BPE]^{6-}$  adsorvido na superfície do eletrodo de prata. A posição relativa dos estados doadores (HOMO<sub>(CN)</sub>) do complexo em H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e CH<sub>3</sub>CN, assim como a dependência da energia dos estados aceptores do eletrodo de prata (LDS(a)-Ag) próximos à E<sub>F</sub> em função do potencial aplicado, estão também representados no diagrama. As barras verticais, contínua e pontilhada, representam a energia das radiações laser em 632,8 e 782,0 nm, respectivamente.



De acordo com o modelo proposto no Capítulo 1 deste trabalho, a dependência de  $V_{max}$  para com a energia da radiação laser ( $\hbar\omega_L$ ) deve seguir uma equação do tipo:

$$V_{max} = \left(-\frac{1}{a}\right) \hbar \omega_L + V_{ox}$$
 (1), onde:

- a é uma constante que transforma uma diferença de energias em diferenças de potenciais. Seu valor numérico depende do sistema considerado.

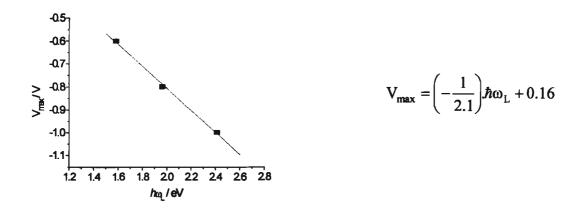
Existem duas maneiras independentes para se obter o valor numérico da constante a. A primeira é através da variação dos perfis experimentais de intensificação SERS (variação do potencial de máxima intensidade SERS (V<sub>max</sub>) em função da energia da radiação excitante). A segunda é através de resultados eletroquímicos e de espectroscopia eletrônica, através da relação:

$$a = \frac{E_{MLCT}}{V_{red} - V_{ox}}$$
 (2),

onde  $E_{MLCT}$  é a energia de transferência de carga metal ligante (Fe(d<sup>6</sup>) $\rightarrow$  BPE ( $\pi$ \*)), e  $V_{red}$  é o potencial de redução do ligante BPE no complexo.

O gráfico da figura 14 representa a variação do potencial de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ) em função da energia da radiação excitante para os resultados obtidos em etanol. Esse solvente foi escolhido porque o conjunto de dados obtidos em etanol é o mais completo – uma vez que, em acetonitrila, o valor de  $V_{max}$  para 514,5 nm está muito próximo do potencial de redução do complexo, e em água não foi possível obter o valor de  $V_{max}$  em 782,0 nm.

Figura 14. Variação do potencial de máxima intensidade SERS (V<sub>max</sub>) em função da energia da radiação excitante.



Dois resultados interessantes podem ser obtidos a partir do gráfico da figura 14: o primeiro é o valor do parâmetro a = 2,1 eV/V (coeficiente angular) e o segundo é potencial de oxidação  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III} = 0,16\text{V}$  (coeficiente linear). É interessante notar que esse valor está bastante próximo do potencial redox obtido nas medidas eletroquímicas (figura 3).

O valor do parâmetro a pode também ser obtido a partir da equação 2. De acordo

com os espectros SERS da figura 4, podemos estimar o potencial de redução do complexo em torno de -1,0V. Considerando os resultados obtidos nos voltamogramas cíclicos (figura 3) e no espectro eletrônico (figura 2), temos:

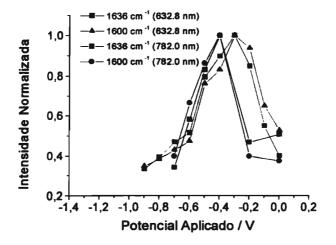
- $E_{MLCT} = 2,58 \text{ eV } (480 \text{ nm})$
- $V_{red} = -1.0V$
- $V_{ox} = 0.22V$

Substituindo esses valores na equação 2, obtemos a = 2,11 eV/V – valor este em excelente acordo com aquele obtido através dos perfis experimentais.

#### A relação entre os perfis SERS dos modos do BPE e a natureza química do solvente

A figura 15 mostra os perfis de intensificação SERS para dois modos vibracionais característicos do ligante BPE, obtidos em 632,8 e 782,0 nm.

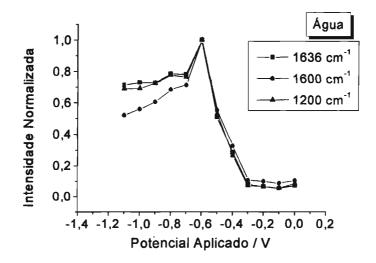
Figura 15. Variação do perfil de excitação SERS com a radiação excitante, para um mesmo solvente (etanol).

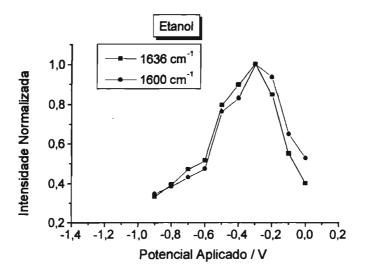


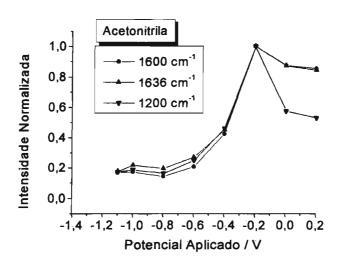
Os valores de potencial de máxima intensidade SERS ( $V_{max}$ ) para os modos do BPE são tanto mais negativos quanto menor a energia da radiação excitante. Esse comportamento é o esperado para um processo de transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato, neste caso Ag(LDS)  $\rightarrow$  LUMO (BPE).

A figura 16 mostra os perfis de intensificação SERS para os modos do ligante BPE, nos diferentes solventes, para  $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$  nm.

Figura 16. Perfis de intensificação SERS para os modos do ligante BPE obtidos em água, etanol e acetonitrila.  $\lambda_{exc.} = 632,8$  nm.

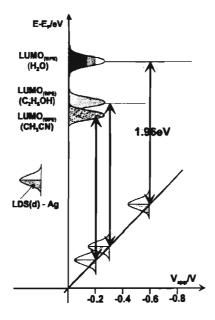






Para uma mesma radiação excitante, temos que os valores do potencial de máxima intensidade SERS (V<sub>max</sub>) para os modos do ligante BPE seguem a ordem: H<sub>2</sub>O < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH < CH<sub>3</sub>CN. Esses resultados podem ser compreendidos considerando-se que, em soluções de solventes não próticos – como a acetonitrila – ocorre uma solvatação preferencial da parte hidrofóbica do complexo, isto é, o ligante BPE. Assim, o LUMO do BPE é mais estabilizado por um solvente como a acetonitrila do que pela água. Considerando os resultados obtidos nos perfis SERS para os modos do BPE, podemos então propor o seguinte diagrama de energia para o complexo superficial Ag/[Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>BPE]<sup>6-</sup>:

Figura 17. Diagrama de energia mostrando a variação da posição do estado doador Ag(LDS) com o potencial aplicado, e as posições relativas do LUMO do BPE nos diferentes solventes.



## C. CONCLUSÕES

- i) O íon complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub> BPE]<sup>6</sup> adsorve na superfície da prata através da interação eletrônica entre os grupos CN e níveis receptores de elétrons na superfície metálica.
- ii) O sistema eletrônico do complexo é deslocalizado, e a redução do complexo promove a ocupação de estados receptores de elétrons no ligante ponte BPE e nos íons Fe<sup>II</sup>.
- iii) Dois processos independentes de transferência de carga assistidos por fótons foram identificados para o complexo adsorvido: uma transferência de carga metal  $\rightarrow$  adsorbato, envolvendo estados doadores próximos a  $E_F$  e estados aceptores do adsorbato, (LDS(Ag)  $\rightarrow$   $\pi^{\bullet}_{(BPE)}$ ), responsável pela intensificação dos modos

- vibracionais do ligante azoaromático; e uma transferência de carga adsorbato  $\rightarrow$  metal, envolvendo estados aceptores próximos a  $E_F$  (HOMO<sub>(CN)</sub>  $\rightarrow$  LDS(Ag)), responsável pela intensificação do modo  $\nu_{(CN)}$ .
- iv) A energia dos estados eletrônicos do complexo, envolvidos nos processos de transferência de carga, varia com o tipo de interação solvente-soluto. Como consequência, os valores de máxima intensidade SERS obtidos variam de acordo com a natureza química do solvente. Esses resultados refletem os diferentes sítios de solvatação para solventes próticos e apróticos.
- v) Os resultados obtidos confirmam o modelo proposto para o mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS, como sendo um tipo de efeito Raman ressonante modulado pelo potencial aplicado ao eletrodo.

## D. REFERÊNCIAS

<sup>1.</sup> Mineo, Y.; Itoh, K. J. Phys. Chem. 1991, 95 (6) 2451.

<sup>2. (</sup>a) Sobocinski, R.L.; Pemberton, J.E. Langmuir 1992, 8, 2049. (b) Joa, S.L.; Pemberton,

J.E. Langmuir 1992, 8, 2301. (c) Pemberton, J.E.; Joa, S.L. J. Electroanal. Chem. 1994,

<sup>378, 149. (</sup>d) Pemberton, J.E.; Joa, S.L.; Shen, A.J.; Woelfel, K.J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 3683.

<sup>3.</sup> Chang, Y.C.; Chen, T.T. Chin. J. of Phys. 1996, 34, 1352.

<sup>4.</sup> Rubim, J.C.; Temperini, M.L.A., Corio, P.; Sala, O.; Jubert, A.H.; Chacon-Villalba, M.E.; Aymonino, P.J. J. Phys. Chem. 1995, 99, 345.

<sup>5.</sup> Temperini, M.L.A.; Rubim, J.C.; Sala, O.; Jubert, A.H.; Villalba, M.E.C.; Aymonino, P.J.

J. Raman. Spec. 1991, 22, 301.

<sup>6.</sup> Flanagan, J.B.; Margel, S.; Bard, A.J.; Anson, F.C. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4248.

<sup>7.</sup> Abu-Eittah, R.; Hamed, M.M.; Mohamed, A.A. Int. J. Quantum Chem. 1991, 39, 211.

<sup>8.</sup> McMahon, J.J.; Babcock, G.T. Spectrochim. Acta 1982, 38A(11), 1115.

<sup>9.</sup> Hester, R.E., Matousek, P., Moore, J.N.; Parker, A.W.; Toner, W.T.; Towrie, M. Chem. Phys. Letters 1993, 208, 471.

<sup>10.</sup> Hamagushi, H.; Urano, T.; Tasumi, M. Chem. Phys. Letters 1984, 106, 153.

<sup>11.</sup> Yang, W.; Hulteen, J.; Schatz, G.C.; Van Duyne, R.P. J. Chem. Phys. 1996, 104, 4313.

## **CONCLUSÕES**

Em nosso trabalho de doutorado nos dedicamos ao estudo do efeito SERS em sistemas eletroquímicos em termos da participação do mecanismo de transferência de carga na intensificação total observada. Desenvolvemos um modelo para o mecanismo químico de transferência de carga assitido por fótons, de maneira a explicar a variação do potencial de máxima intensificação SERS (V<sub>max</sub>) com a energia da radiação excitante. O modelo permite também o uso da expressão para o espalhamento Raman no domínio do tempo para o cálculo de perfis de excitação SERS (intensidade SERS versus potencial aplicado ao eletrodo) de moléculas adsorvidas em interfaces eletroquímicas. Nesse modelo, considera-se que o processo de adsorção química de uma molécula no eletrodo envolva uma interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida, dando origem a um complexo superficial estabilizado eletroquimicamente. Conceitualmente, o complexo superficial pode ser dividido em dois subsistemas. O primeiro seria a superficie metálica, a qual funciona como uma fonte de elétrons que, por interação com a luz, podem fluir para ou a partir do adsorbato. Discutimos, porém, principalmente o segundo subsistema - o adsorbato. No desenvolvimento deste modelo, assumimos que apenas os estados eletrônicos doadores e aceptores da superficie são dependentes do potencial eletroquímico aplicado. Assim, mantida a radiação constante, a variação do potencial aplicado permite excitar processos de transferência de carga envolvendo estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi (E<sub>F</sub>) e diferentes estados eletrônicos localizados no adsorbato. A observação fundamental, na qual está baseada o modelo proposto, é que a intensidade Raman atinge seu máximo quando a energia do laser incidente está em ressonância com a energia da banda de transferência de carga superficie-adsorbato. Este aspecto do efeito químico é portanto devido a um mecanismo Raman ressonante. As teorias para o efeito Raman ressonante estão bem estabelecidas, tanto na perspectiva de estados estacionários quanto na perspectiva do formalismo do tempo. Assim, para que este mecanismo seja válido, o efeito químico para a intensificação SERS deve seguir os já bem estabelecidos princípios da teoria Raman ressonante.

A espectroscopia Raman ressonante pode ser descrita como uma espectroscopia eletrônica, modulada pelos modos vibracionais. Conforme foi apresentado neste trabalho, o efeito SERS é também, pelo menos em parte, um fenômeno de natureza eletrônica.

Informações a respeito da estrutura do estado eletrônico excitado envolvido no processo de transferência de carga estão, portanto, contidas nas intensidades dos modos vibracionais.

A expressão para o efeito Raman ressonante segundo o formalismo do tempo foi então modificada, de modo a conter como variável independente o potencial aplicado ao eletrodo. Através da expressão, foi possível calcular os perfis de excitação SERS, utilizando dados de medidas eletroquímicas e de espectroscopia eletrônica. Informações estruturais a respeito do estado eletrônico excitado são fornecidas pelos valores dos parâmetros  $\Delta_k$  utilizados no ajuste dos perfis de excitação. Apesar das aproximações feitas, notamos um bom ajuste das curvas calculadas em relação às experimentais, o que sustenta o modelo de transferência de carga proposto.

Um dos sistemas estudados foi o íon complexo [Ru(bipy)₂viol]<sup>+</sup> adsorvido em eletrodo de prata. Como a energia da transição de transferência de carga metal → adsorbato varia com o potencial aplicado, observamos, nesse sistema, a possibilidade de se alcançar os diferentes estados eletrônicos excitados do adsorbato – intensificando seletivamente os diferentes cromóforos com um único comprimento de onda. Assim, através da variação do potencial aplicado ao eletrodo é possível modular a transição de transferência de carga Ag → complexo, de modo a envolver cada um dos diferentes cromóforos.

Verificamos também que os espectros SERS são determinados pelas mesmas relações de simetria e *overlap* de funções de onda que regem os mecanismos de intensificação Raman ressonante. Portanto, na discussão das regras de seleção para o efeito SERS, deve-se considerar o efeito de múltiplos estados excitados e acoplamento vibrônico, enfatizando as relações de simetria e *overlap* das funções de onda vibracionais. Assim, podemos considerar que duas importantes relações de simetria governam as intensidades SERS. A primeira impõe que o mínimo da superfície de energia potencial do estado eletrônico excitado deve ter um deslocamento em relação à superfície potencial do estado fundamental, Δ<sub>ij</sub>, ao longo de *modos vibracionais totalmente simétricos* (termo A de Albrecht ou mecanismo de Franck-Condon). A segunda relação de simetria se deve ao acoplamento de funções de onda eletrônicas e vibracionais. Essa violação da aproximação de Born-Oppenheimer permite que *modos vibracionais não totalmente simétricos* sejam intensificados, e é conhecido como termo B de Albrecht ou mecanismo de Herzberg-Teller.

Os resultados obtidos para os ciano complexos Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>BPE(CN)<sub>10</sub> e Fe(phen)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>

demonstram a influência decisiva da natureza química do solvente e eletrólito suporte para a espectroscopia SERS de espécies em interfaces eletroquímicas. De fato, a natureza da interação solvente - soluto ou eletrólito - soluto pode determinar a ligação à superfície e, portanto, o espectro Raman observado. Pode-se portanto obter a intensificação seletiva de modos vibracionais específicos de uma determinada espécie em estudo. Verificamos também que a energia dos estados eletrônicos do complexo, envolvidos nos processos de transferência de carga varia com o tipo de interação solvente-soluto. Como consequência, os valores de máxima intensidade SERS obtidos variam de acordo com a natureza química do solvente.

Foi possível, portanto, verificar a dependência das intensidades SERS de adsorbatos para com a energia da radiação excitante, potencial aplicado, tipo de eletrólito e solvente. A partir do estudo do processo de transferência de carga entre a superfície e os complexos foi possível, em alguns casos, mapear os níveis de energia das moléculas adsorvidas com relação ao nível de Fermi do metal.

# Curriculum Vitae

## INFORMAÇÕES PESSOAIS

Nome: Paola Corio

Data e local de nascimento: 31 de dezembro, 1970 - São Paulo – Brasil

## FORMAÇÃO

Colégio Dante Alighieri
 primário, ginasial, colegial, 1977 - 1987.

- Instituto de Química Universidade de São Paulo
   Bacharelado em Química, 1988 1991.
- Instituto de Química Universidade de São Paulo Mestrado 1992-1994.

Orientador: Professor Dr. Joel C. Rubim

Exame de qualificação para passagem direta de mestrado à doutorado: 01/11/94.

• Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Doutorado em Físico Química – a ser obtido em Outubro de 1998.

Tese: "A CONTRIBUIÇÃO DO MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA PARA O EFEITO SERS EM INTERFACES ELETROQUÍMICAS."

Orientador: Professor Dr. Joel C. Rubim.

## Experiência Internacional

• Department of Chemistry and Biochemistry

University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada.

Doutorado sanduíche no Materials and Surface Science Group sob a supervisão do

Professor Dr. Ricardo Aroca (Novembro /1995 a Abril /1996).

Agência Financiadora: CNPq.

## AUXÍLIOS RECEBIDOS

 Instituto de Química - Universidade de São Paulo Estágio de iniciação científica, 1991.

Agência Financiadora: FAPESP (91/0042-4).

 Instituto de Química - Universidade de São Paulo Mestrado 1992-1994.

Agência Financiadora: FAPESP (91/4140-0).

• Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Doutorado: 1994-1998.

Agência financiadora: FAPESP (94/2997-0).

• Department of Chemistry and Biochemistry

University of Windsor, Windsor, Ontario, Canada.

Doutorado sanduiche (Novembro /1995 a Abril /1996).

Agência Financiadora: CNPq.

 Participação no Congresso XVth International Conference on Raman Spectroscopy, realizado em Pittsburgh, USA no período 11 a 16 de agosto de 1996.
 Reserva Técnica de Doutorado FAPESP.

## ATIVIDADES DE MONITORIA

- Química Analítica Quantitativa IV, sob a supervisão do Prof. Dr. Joel Camargo Rubim (2º semestre de 1996).
- 2. Termodinâmica e Cinética Química, sob a supervisão da Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini (1º semestre de 1997).
- 3. Físico Química II, sob a supervisão da Profa. Dra. Susana I. C. de Torresi (2º semestre de 1997).

## **PUBLICAÇÕES**

- J.C. Rubim, M.L.A. Temperini, P. Corio, O. Sala, A.H. Jubert, M.E. Chacon-Vilalba,
   P.J. Aymonino (1995) Surface-enhanced Raman spectroscopic (SERS and FT-SERS) investigation of the binuclear complex ion [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>L]<sup>6</sup> (L= 4,4'-bipyridine and pyrazine) adsorbed on silver and gold electrodes. *J. Phys. Chem.*, 99, 345-355.
- P. Corio, J.C. Rubim (1995) A surface-enhaced Raman spectroscopic study of the adsorption and reduction of [M(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> complexes (M = Co, Ni) on a silver electrode.
   J. Phys. Chem., 99, 13217-13223.
- 3. J.C. Rubim, P. Corio, M.C.C. Ribeiro, M. Matz (1995) The contribution of resonance Raman scattering to the surface-enhanced Raman effect on electrode surfaces. A description using the time dependent formalism. *J. Phys. Chem.*, 99, 15765-15774.
- 4. R. Aroca, P. Corio, J.C. Rubim (1996) Surface enhanced vibrational spectroscopy of 1,2-bis(4-pyridil) ethane. J. Braz. Chem. Soc. 7(6), 461-469.
- 5. P. Corio, J.C. Rubim (1997) Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Electrode Surfaces as a Tool to Characterise LUMOs of Inorganic Complexes with Two Different Ligands. The Case of the Ion Complex [Ru(bipy)<sub>2</sub>viol]<sup>+</sup>. *J.Raman Spectrosc.* 28, 235-241.
- 6. R. Aroca, P. Corio, J.C. Rubim (1997) Surface Enhanced Vibrational Spectra of trans-1,2-bis-(4-pyridil) Ethylene and Its Fe Complex. *Annali di Chimica*, <u>87</u>(1-2), 1-7.
- P. Corio, J.C. Rubim, R. Aroca (1998) On the Contribution of the Herzberg-Teller Mechanism in the Surface Enhanced Raman Intensities of Iron Phthalocyanine Adsorbed on a Silver Electrode. *Langmuir*, 14 (15), 4162-4168.
- 8. P. Corio, M.L.A. Temperini, J.C. Rubim, P.S. Santos (1998) The effects of solvent and electrolyte in the surface enhanced Raman spectrum of iron (II) bis (1,10)

- phenanthroline) dicyano. Evidences for the formation of strong *ion-pairs*. submetido ao *Spectrochim Acta*.
- 9. P. Corio, M.L.A. Temperini, P. S. Santos and J. C. Rubim (1998) The contribution of the charge-transfer mechanism to the surface enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex [Fe<sub>2</sub>(BPE)(CN)<sub>10</sub>]<sup>6</sup> adsorbed on a silver electrode in different solvents submetido à *Langmuir*.

#### CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

- 1. P. Corio, J.C. Rubim (1994) Estudo SERS da interação eletrônica do complexo  $[Co(bpy)_3]^{2^+}$  com a superficie de um eletrodo de prata. XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica /IX Simp. Bras. Eletroq. Eletroanal. Águas de Lindóia. Brasil.
- R. Aroca, P. Corio and J.C. Rubim (1996) Surface Enhanced Vibrational
   Spectroscopy of 1,2 –bis (4-pyridyl) ethane. Workshop on Modern Aspects of
   Vibrational Spectroscopy. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 8 a 11 de
   julho de 1996 São Paulo, Brasil.
- 3. P. Corio, J.C. Rubim (1996) A SERS study of the ion complex [Ru(bipy)<sub>2</sub>viol]<sup>+</sup> adsorbed on a silver electrode. "XVth International Conference on Raman Spectroscopy", August 11-16, 1996, Pittsburgh, USA. p.700-701.
- 3. R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S.M.L. Agostinho (1998) Efeito do dodecilsulfato de sódio (SDS) na interfase eletroquímica do Cw/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. XIII Congresso Iberoamericano de Eletroquímica. Viña del Mar, Chile.
- 4. P. Corio, J.C.Rubim (1998) The contribution of the charge transfer mechanism to the surface enhanced Raman scattering of the ion complex [Fe<sub>2</sub>(BPE)(CN)<sub>10</sub>]<sup>6</sup> adsorbed on a silver electrode. XVI<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy, 6 -11 Setembro, 1998, Cape Town, South Africa.

5. P.Corio, M.L.A.Temperini, J.C.Rubim, P.S.Santos (1998) - The effects of solvent and electrolyte in the surface enhanced Raman spectrum of iron (II) bis (1,10 phenantroline) dicyano. XVI<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy, 6-11 Setembro, 1998, Cape Town, South Africa.

#### Conferências Nacionais

- P. Corio, J.C. Rubim (1990) Efeito do estado de aglomeração de partículas de prata na intensificação do espalhamento Raman da piridina.
   Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Brasil.
- P. Corio, J.C. Rubim (1992) Estudo do efeito SERS da 2,2'-bipiridina adsorvida em eletrodo de prata. 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, Brasil.
- 3. P. Corio, J.C. Rubim (1993) Efeito SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) do Complexo [Co(bpy)3]<sup>2+</sup> em Eletrodo de Prata. 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, Brasil.
- P. Corio, J.C. Rubim (1995) Comportamento espectroeletroquímico (SERS) do ion complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>BPE]<sup>6</sup> adsorvido em eletrodo de prata. 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, Brasil.
- 5. P. Corio, M.C.C. Ribeiro, M. Matz, J.C. Rubim (1995) Cálculo de perfis de excitação SERS através da expressão de espalhamento Raman no domínio do tempo. 18<sup>s</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Caxambu, Brasil.
- 6. P. Corio, J.C. Rubim (1996) Efeito SERS do ion complexo [Ru(bipy)<sub>2</sub>viol]<sup>+</sup> adsorvido em eletrodo de prata. Evidência para dois sítios de transferência de carga. 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Brasil.

- 7. P. Corio, J.C.Rubim, R. Aroca (1997) A Contribuição do Mecanismo de Transferência de Carga no efeito SERS de Metaloftalocianinas Adsorvidas em Eletrodo de Prata. 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Brasil.
- 8. K. Provazi, P. Corio, S.I.C. de Torresi (1998) Preparação e caracterização de sais de C<sub>60</sub> por intercalação eletroquímica em meio aquoso. 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Brasil.
- 9. P. Corio, J.C.Rubim (1998) Estudo SERS do ion complexo [Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>10</sub>BPE]<sup>6</sup>adsorvido em eletrodos de prata em diferentes solventes. 21<sup>a</sup> Reunião Anual da
  Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Brasil.

São Paulo, 1998.