UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

O EFEITO RAMAN RESSONANTE E SUA RELAÇÃO COM TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM ALGUNS COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Paulo Sergio Santos
Tese de Doutoramento

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Sala

São Paulo, 1978

À memória de meus avós.

À Silvia,
Verônica e
Mauro, que
souberam amenizar os
momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Oswaldo Sala, não só pela orientação desta tese, mas sobretudo por sua constante dedicação à minha formação científica.

À colega Marcia L.A. Temperini por sua colaboração em diversas etapas deste trabalho e, principalmente, por sua participação em discussões, que foram de grande valia.

Ao colega Henrique E. Toma por sua colaboração, incluindo a sugestão do estudo do composto abordado no capítulo 3 desta tese, bem como por sua participação na análise dos resultados aí obtidos.

Ao sr. Antonio G.M.S. Ayrosa, pelo projeto e construção de diversos equipamentos utilizados neste trabalho, sem os quais não seria possível sua realização,

o autor sinceramente agradece.

ABSTRACT

The Raman resonance effect of the complex $(NH_4)_4Mo_2Cl_8.NH_4Cl.H_2O$, containing the $Mo_2Cl_8^{4-}$ ion, was investigated at both room and liquid nitrogen temperatures. On basis of the obtained results it is shown that the previous explanation given by others authors for the resonance observed with 568.2 nm excitation is not a correct one. A different explanation for this behaviour is suggested, based on the Raman and absorption spectra.

The photostimulated electron transfer in the complex ion $(NH_3)_5Ru^{II}$-pz-Cu^{II} was confirmed trough the investigation of its Raman ressonance effect. The Raman ressonance spectra and the polarization measurements had enabled the characterization of the electronic excited state involved in the transition.

The excitation profiles of ν_1 and $2\nu_1$ of the RuO_4^{2-} ion in aqueous solution were obtained using several exciting radiations. The profiles present a de-enhancement of the pre-resonant Raman intensities in the region of the ion internal transition. This effect was interpreted using the treatment proposed by Stein et al. for the anti-resonance Raman effect.

SUMÁRIO

O efeito Raman ressonante do complexo $(NH_4)_4Mo_2Cl_8.NH_4Cl.H_2O$, contendo o íon $Mo_2Cl_8^{4-}$, foi estudado tanto na temperatura ambiente como na de nitrogênio líquido. Com base nos resultados obtidos mostra-se que a explicação previamente oferecida por outros autores para o aparecimento de ressonância com excitação em 568,2 nm não é correta. É sugerida uma explicação diferente para este comportamento baseada nos espectros Raman e de absorção.

A transferência de elétron fotoestimulada no íon complexo $(NH_3)_5Ru^{II}$-pz-Cu^{II} foi comprovada através do estudo do efeito Raman ressonante. Com base nos espectros Raman obtidos em condições de ressonância e também nas medidas de polarização, o estado eletrônico excitado envolvido foi caraterizado.

Os perfís de excitação para ν_1 e $2\nu_1$ do íon RuO_4^{2-} em solução aquosa foram obtidos usando diversas radiações excitantes. Os perfís mostraram uma desintensificação das intensidades Raman pré-ressonantes na região da transição interna do íon. O efeito foi interpretado usando o tratamento proposto por Stein e col. para o efeito Raman anti-ressonante.

INDICE

Capítulo 1 - Introdução 1

1.1. Introdução histórica ao efeito Raman 1

1.2. Aspectos gerais das teorias do efeito Raman 4

1.2.1. Teoria da polarizabilidade e suas limitações 5

1.2.2. Dispersão da polarizabilidade e ressonância 11

1.2.3. Teoria vibrônica do efeito Raman 15

1.3. Teorias do efeito Raman ressonante 18

1.3.1. Teoria de Albrecht 19

1.3.2. Outras teorias do efeito Raman ressonante 25

1.4. Efeito Raman anti-ressonante 31

1.5. Fator de depolarização no efeito Raman ressonante 36

Referências 42

Capítulo 2 - Efeito Raman ressonante no íon $Mo_2Cl_8^{4-}$ 46

2.1. Introdução 46

2.2. Parte experimental 49

2.3. Resultados e discussão 51

Referências 61

Capítulo 3 - Aplicação do efeito Raman ressonante no estudo do fotocromismo no complexo $(NH_3)_5Ru^{II}$-(μ-pz)Cu^{II} 62

3.1. Introdução 62

3.2. Parte experimental 64

3.3. Resultados e discussão 64

Referências 73

'apítulo 4 - Efeito Raman anti-ressonante do íon RuO_4^{2-} 74
4.1. Introdução 74
4.2. Parte experimental 81
4.3 Resultados e discussão 83
Referências 95

CAPÍTULO 1

Introdução.

1.1. Introdução histórica ao efeito Raman

Procuraremos aqui, sem a pretensão de fazer uma retrospectiva histórica completa do assunto, mostrar alguns estágios do desenvolvimento teórico e experimental do campo que culminaram com o grande interesse que ele desperta hoje.

Prevista teoricamente por Smekal[1], a existência de radiação com frequência modificada no espalhamento foi anunciada primeiramente por Raman[2] em 1928. No mesmo ano Landsberg e Mandelstam[3], quando investigavam o espalhamento de luz em cristais, observaram o mesmo efeito no quartzo.

Pringsheim[4] batizou o novo fenômeno de espalhamento Raman e o espectro formado pelas radiações com frequências modificadas ficou conhecido como espectro Raman.

Após o anúncio da descoberta de Raman muitos pesquisadores se interessaram pelo fenômeno e investigações foram realizadas em vários países, notadamente por Wood nos Estados Unidos, Menzies na Inglaterra, Cabannes e Daure na França, Rasetti na Itália, Scaefer e Kohlrausch na Alemanha, Mizushima no Japão, McLlenan no Canada , e

Placzek e Gross na Russia.

Para se ter uma idéia do interesse despertado pelo efeito Raman logo após sua descoberta, basta dizer que no final de 1928 já haviam sido publicados da ordem de 60 trabalhos.

Imediatamente após a descoberta do efeito Raman vários pesquisadores se detiveram em estudar o efeito da temperatura na intensidade das linhas Raman, ficando então claro que com o aumento da temperatura tem-se um aumento da intensidade das linhas anti-Stokes, diminuição da intensidade das linhas Stokes e um alargamento das linhas.

Do ponto de vista da origem do efeito Raman ressonante, talvez seja interessante destacar aqui que, já em 1935 Ornstein e Went[5] investigaram a dependência da intensidade das linhas Raman como função da frequência da linha excitante.

Krishnan[6] numa recente revisão histórica sobre o efeito Raman classifica o progresso dos estudos feitos no campo em três períodos: 1928 a 1940, 1940 a 1960, e 1960 até o presente.

Durante os primeiros doze anos que se seguiram a descoberta do fenômeno foram publicados cerca de 1800 trabalhos, relacionados a vários aspectos do mesmo. Neste estágio já se observa uma mudança de interesse, de explicações a respeito da origem do fenômeno para uma correlação do efeito com os modos de vibração molecular, e tanto os

físicos como os químicos começaram a perceber a potencialidade do efeito Raman em problemas estruturais e analíticos.

Durante o período de 1940 a 1960 considerável progresso foi feito no estudo dos espectros Raman de cristais e na obtenção de constantes de força, usando o método das matrizes F e G. No caso dos gases, dados mais precisos foram obtidos usando-se o arco de Toronto e celas de múltipla reflexão.

O período de 1960 até o presente é caracterisado pela introdução do laser como fonte de excitação dos espectros Raman. Devido as suas características singulares de monocromaticidade, polarização linear, colimação, alta intensidade específica, o laser causou uma grande transformação no campo, sendo mesmo comum falar-se em termos de um renascimento da espectroscopia Raman nesse período.

Com a introdução do laser muitos efeitos novos dentro da espectroscopia Raman passaram a ser conhecidos, como por exemplo o efeito Raman estimulado, efeito hiper-Raman e o efeito Raman inverso. Por outro lado, alguns efeitos que na era pré-laser eram apenas superficialmente conhecidos puderam ser estudados sistematicamente através da excitação com laser, como é o caso do efeito Raman eletrônico e do efeito Raman ressonante. O efeito Raman eletrônico, reportado pela primeira vez em 1930, por Rassetti[7], só a partir de 1964 passou a ser estudado sistematicamente.

O efeito Raman ressonante, embora já previsto com

considerável detalhe por Placzek[8] no seu magistral tratamento do efeito Raman, só veio realmente a ser estudado, na sua forma rigorosa, nos últimos 15 anos, pois, a maioria das investigações anteriores diziam respeito ao efeito pré-ressonante.

Talvez possamos aqui, no final desta breve introdução histórica, dizer que estamos no presente assistindo a um novo período dentro da espectroscopia Raman. De fato, com a disponibilidade de lasers de corante que permite sintonizar continuamente dentro de quase todo espectro visível e ultravioleta próximo, devemos esperar que a espectroscopia Raman se torne cada vez mais suplementar aos estudos de absorção e fluorescência.

1.2. Aspectos gerais das teorias do efeito Raman

O progresso experimental neste campo da espectroscopia tem sido tão rápido a ponto de, a primeira vista, parecer que os avanços teóricos não o tenham acompanhado.

Acreditamos ser interessante, neste ponto, fazermos uma breve revisão das principais teorias propostas, apontando sempre que possível as principais vantagens e desvantagens das mesmas. Não teremos a pretensão de sermos completos pois, além de excessivamente vasto, o assunto envolve aspectos bastante complexos que não nos julgamos habilitados a discutir.

Qualquer tratamento teórico do efeito Raman começa, quase que necessariamente, com referências a teoria da polarizabilidade de Placzek e esta, por sua vez, já mereceu exame através de vários autores[9]. Do ponto de vista do efeito Raman ressonante acreditamos, contudo, seja interessante analisar alguns pontos específicos dessa teoria, com vistas a sua posterior comparação com outras teorias mais recentes, desenvolvidas especificamente para o efeito Raman ressonante.

1.2.1. A teoria da polarizabilidade e suas limitações

No caso de espalhamento de luz visível por moléculas, a contribuição ao espalhamento é devida somente à polarizabilidade eletrônica α. Do ponto de vista clássico o efeito Raman se origina da dependência paramétrica da polarizabilidade eletrônica com as posições nucleares instantâneas. A teoria clássica da dispersão dos meios dielétricos[10] fornece para α a expressão:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_r f_r \, (\omega_r^{\,2} - \omega_o^{\,2} + i\omega_o \Gamma_r)^{-1} \qquad \text{(I)}$$

onde o índice r refere-se aos diferentes osciladores eletrônicos virtuais na molécula, f_r, ω_r e Γ_r representam respectivamente a força do oscilador, frequência angular e a constante de amortecimento desses osciladores; e e m representam a carga e massa do elétron, sendo ω_o a frequência angular da radiação incidente.

No caso mais geral a polarizabilidade é um tensor $\alpha = (\alpha_{\rho\sigma})$, ρ e σ são coordenadas cartesianas fixas no espaço ou na molécula. Quando a molécula está vibrando, f_r, ω_r e Γ_r variam seus valores periodicamente com a mudança da configuração do esqueleto nuclear. Portanto, temos que considerar α como função da configuração nuclear, ou mais precisamente, das coordenadas normais Q_i.

A idéia básica de Placzek[8], na sua teoria da polarizabilidade é a expansão de α numa série de potências, em torno da configuração de equilíbrio:

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q + (\partial^2\alpha/\partial Q^2)_0 Q^2 + \ldots \qquad (II)$$

A questão mais importante com relação à equação (II) é saber se ela converge ou não, e no caso positivo, saber com que rapidez se dá essa convergência.

O grande sucesso da aplicação da teoria da polarizabilidade ao efeito Raman ordinário nos leva a conclusão que, pelo menos na ausência de ressonância a convergência deve ser boa, pois mesmo os termos quadráticos já podem ser desprezados na maioria dos casos. Esses termos correspondem às harmônicas e bandas de combinação de primeira ordem, que usualmente não são observadas ou aparecem com intensidade muito fraca, no efeito Raman ordinário.

De fato, Placzek[8] impôs certas condições para a validade de sua teoria da polarizabilidade, uma das quais requer que a frequência de excitação deve ser muito menor do

que qualquer frequência de transição eletrônica da molécula. Esta condição exclui explicitamente o caso do efeito Raman ressonante como objeto de sua teoria. Devemos entretanto lembrar que o proprio Placzek previu a existência do efeito Raman ressonante, dando inclusive algumas sugestões para o seu tratamento teórico.

Outra maneira, talvez mais simples, de se perceber a inadequabilidade da teoria de Placzek na região de ressonância é analisar a expressão do momento de transição induzido, obtida a partir de sua teoria:

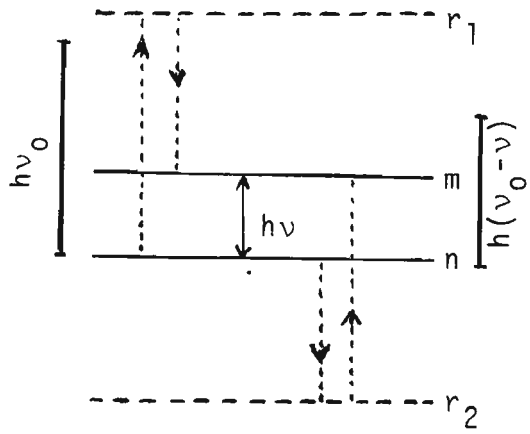
$$\mu_{nm} = \frac{1}{h} \sum_{r} \left[\frac{M_{mr} M_{rn}}{\nu_{rn} - \nu_o} + \frac{M_{mr} M_{rn}}{\nu_{rm} + \nu_o} \right] E \qquad \text{(III)}$$

onde r designa qualquer nível de energia do conjunto completo pertencente à molécula não perturbada, n é o estado inicial e m é o estado final; ν_{rn} e ν_{rm} são as frequências de transições entre os estados n e r e os estados m e r, respectivamente; M_{rn} e M_{mr} são os respectivos momentos de transição e E é o campo elétrico da radiação incidente, de frequência ν_o. A partir dessa expressão podemos perceber que à medida que ν_o se aproxima de ν_{rn}, o termo contendo o fator $(\nu_{rn}-\nu_o)^{-1}$ tende a valores muito grandes, e no limite em que $\nu_{rn}=\nu_o$ o termo tenderia a infinito. Portanto, a medida que nos aproximamos de uma frequência de transição eletrônica da molécula a teoria da polarizabilidade vai perdendo sua validade, pois o momento de transição se torna

dependente da frequência e é necessário, então, o uso da teoria de perturbação dependente do tempo para se obter a expressão para α. Essas teorias mais gerais, válidas inclusive para $\nu_o=\nu_{rn}$ são as teorias do efeito Raman ressonante que analisaremos mais adiante.

Antes de considerarmos especificamente as teorias do efeito Raman ressonante seria conveniente analisar alguns aspectos gerais do efeito Raman, fundamentais para a compreensão daquelas teorias. Um desses aspectos é o papel desempenhado pelos estados intermediários (estados r). Na equação (III) vemos que os numeradores contêm produtos de componentes dos momentos de transição M_{mr} e M_{rn}, envolvendo o estado inicial n, o estado final m e o estado r. Como esses momentos de transição sempre aparecem como produtos, para que o componente do tensor de polarizabilidade seja diferente de zero deve existir no sistema pelo menos um estado r que tenha um momento de transição diferente de zero tanto para o estado inicial como para o estado final. Isto não implica que a transição do estado inicial para o final, associada ao espalhamento Raman, ocorra em dois estágios consecutivos, através do estado intermediário r. O termo "estado intermediário" pode dar a idéia de um estado situado "entre" os estados inicial e final. Na realidade os estados r podem estar situados acima do estado final, abaixo do estado inicial ou entre esses estados, como indicado no

esquema abaixo.



O termo estado intermediário não implica, também que o espalhamento ocorra através de dois processos consecutivos distintos, absorção e emissão. Nesse aspecto a diferenciação entre fluorescência (incluindo Raman fluorescente ou fluorescência ressonante) é importante, pois na fluorescência o processo de dois fotons, envolvendo absorção e re-emissão, pode ser separado em uma "absorção real" seguida de uma "emissão real". O termo "real" significando que o estado excitado intermediário pode ser identificado experimentalmente[11].

No caso do espalhamento Raman essa separação do processo que transforma o foton incidente no foton espalhado é impossível, pois destruiria propriedades essenciais da radiação espalhada, como p.ex. a largura da linha. Em geral, o tempo de vida do estado intermediário na fluorescência é pelo menos 10^{-9} seg., enquanto que no espalhamento é da ordem de 10^{-14} seg. Portanto o termo "estado intermediário" não deve ser entendido, na teoria de espalhamento de luz, nem como um estado entre os estados inicial e final e nem como ocorrência de duas etapas distintas e consecutivas.

Somente num caso limite o espalhamento Raman pode ser separado em dois processos independentes, de emissão e absorção; é no caso de excitação ressonante rigorosa com níveis discretos. Nesse caso, entretanto, estamos na situação de Raman fluorescente (ou fluorescência ressonante) e aí não é mais possível distinguir entre efeito Raman e fluorescência.

Nesse sentido a denominação "estados virtuais" nos parece menos problemática do que o termo "estados intermediários". Note-se que no efeito Raman ordinário o foton incidente não é absorvido, i.e., não há nenhuma exigência que sua energia corresponda a diferença entre dois estados discretos da molécula.

A dependência da polarizabilidade da transição com os estados r aparece porque quantum-mecanicamente se descreve a reação do sistema (molécula) a uma perturbação (radiação) em termos das autofunções e energias de "todos estados possíveis" do sistema (daí a soma sobre r na equação III). A situação com respeito a esses estados virtuais fica diferente, se a energia da radiação incidente se aproxima daquela de uma banda de absorção da molécula. Nesse caso, o campo elétrico produz uma grande perturbação e, como consequência, a equação $H=-\mu E$, onde $\mu=\sum_j e_j r_j$, usada para o Hamiltoniano de perturbação, não é mais válida. Assim sendo, as expressões obtidas a partir dessa equação (como a eq.III) também perdem a validade. Outro ponto importante, no caso da

ressonância, é que o estado excitado r em ressonância com a energia do foton incidente tem uma contribuição predominante, em relação aos outros estados r.

Outro ponto importante, com vistas ao efeito Raman ressonante, diz respeito à equação de dispersão que, como veremos, é de importância fundamental para explicar o fenômeno de ressonância também em outros fenômenos ópticos.

1.2.2. Dispersão da Polarizabilidade e Ressonância

Os denominadores dos componentes da polarizabilidade de transição (III) contêm termos do tipo $(\nu_{rn}-\nu_o)$ e $(\nu_{rm}+\nu_o)$. Portanto, a grandeza do momento de dipolo induzido de transição é, em geral, dependente da frequência de excitação ν_o. Desse modo, a intensidade de espalhamento não dependerá de $(\nu_o \pm \nu_{mn})^4$, pois essa dependência foi obtida para um dipolo cuja amplitude não depende da frequência de oscilação. Somente quando a frequência de excitação for muito menor que as frequências de transições eletrônicas é que a polarizabilidade de transição pode ser considerada como independente de ν_o, e a intensidade de espalhamento segue a lei da quarta potência. Quando a frequência de excitação se aproxima suficientemente de uma frequência de transição eletrônica da molécula, um ou mais componentes da polarizabilidade de transição podem adquirir valores muito grandes comparados com os valores para frequência incidente muito menor que a frequência de transição. O espalhamento Raman

intensificado que resulta é chamado efeito Raman ressonante. Este tipo de intensificação ocorre em muitos outros fenômenos ópticos, como p.ex. na dispersão do índice de refração com a frequência, que no caso de $\nu_o \simeq \nu_{transição}$ causa a chamada dispersão anômala, ou ainda na dispersão óptica rotatória. Podemos entender essas variações nas propriedades ópticas do sistema, quando nos aproximamos da ressonância, com base num modelo clássico bastante simples.

Consideremos uma onda eletromagnética de frequência ν, polarizada na direção x e propagando-se ao longo da direção z, através de um meio onde há absorção dessa radiação. A equação de propagação da onda é dada por:

$$E(z)=E(0)\cos 2\pi\nu\eta z \qquad \text{(IV)}$$

onde η é o índice de refração do meio.

A equação de atenuação da onda seria (lei de Lambert):

$$I(z)=I(0)e^{-\beta z} \qquad \text{(V)}$$

onde β é o coeficiente de absorção. Usando a forma complexa de (IV) e combinando essas duas equações temos:

$$E(z)=E(0)\exp\{-i2\pi\nu z(\eta-i\beta/4\pi\nu)\} \qquad \text{(VI)},$$

e esta equação pode ser comparada com a expressão generalizada para propagação de uma onda eletromagnética:

$E(z)=E(0)\exp(-i2\pi\nu z\eta^*)$, onde η^* é o índice de refração, definido por: $\eta^*=\eta(1-i\kappa)$, onde κ é o chamado coeficiente de extinção: $\kappa=\beta/4\pi\eta\nu$.

Analogamente pode-se definir uma constante dielétri

ca ε^*: $\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$, notando-se que $\varepsilon^*=(\eta^*)^2=\eta^2(1-\kappa^2)-i2\eta^2\kappa$.

A presença de bandas de absorção moleculares necessariamente conduz à dispersão do índice de refração do meio, sendo bem conhecida a dispersão anômala na região das bandas de absorção. O índice de refração está intimamente relacionado com a polarizabilidade, de tal modo que esta sofre rápidas variações nas vizinhanças das bandas de absorção.

Isso pode ser compreendido considerando-se o seguinte modelo simples, puramente clássico. Uma partícula de massa M e carga q é mantida numa posição de equilíbrio por uma força elástica, com constante de força K. Se um campo elétrico E causar um deslocamento x na posição da partícula, temos que a força de restauração $F=-Kx=-qE$, tal que $x=qE/K$ e o momento induzido será: $qx=q^2E/K$ e, como $\mu=qx=\alpha E$, segue-se que $\alpha=q^2/K$. Quando E varia co-senoidalmente com o tempo e o comprimento de onda $\lambda>>x$, o movimento da partícula é descrito por:

$$M(d^2x/dt^2)+M\gamma(dx/dt)+M\omega_o^2x = qE \qquad \text{(VII)}$$

onde o segundo termo, envolvendo a constante de amortecimento γ, é incluido para levar em conta efeitos de atrito ou de amortecimento; o terceiro termo corresponde a substituir Kx pela solução para um oscilador harmônico de frequência ω_o. Escrevendo $E=E_oe^{i\omega t}$, a solução de (VII) fornece:

$$qx=\mu=(q^2/M)(E/\{\omega_o^2-\omega^2+i\omega\gamma\}) \text{ , onde}$$

$$(q^2/M)(1/\{\omega_o^2-\omega^2+i\omega\gamma\}) = \alpha \quad \text{é a polarizabilidade,}$$

é uma grandeza complexa; fazendo-se a racionalização temos:

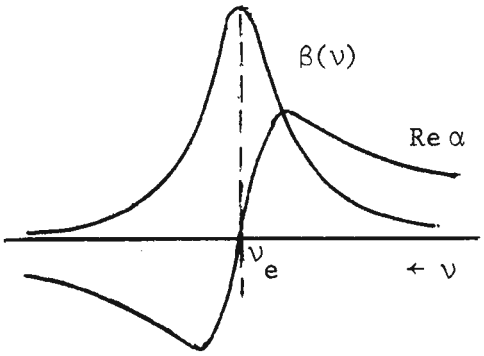
$$\alpha = \frac{q^2}{M}\left[\frac{\omega_o^{\,2}-\omega^2}{(\omega_o^{\,2}-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2} - i\frac{\omega\gamma}{(\omega_o^{\,2}-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}\right]$$

Lembrando que a constante dielétrica está relacionada com α:

$\varepsilon^* = 1+4\pi N\alpha$ (N é o número de osciladores), vem

$$\varepsilon' = \frac{1+4\pi Nq^2}{M}\left[\frac{\omega_o^{\,2}-\omega^2}{(\omega_o^{\,2}-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}\right] \qquad \text{e}$$

$$\varepsilon'' = \frac{4\pi Nq^2}{M}\left[\frac{\omega\gamma}{(\omega_o^{\,2}-\omega^2)^2+\omega^2\gamma^2}\right]$$



Variação da parte real de α (ou da const. dielétrica) na região de absorção.

O resultado geral obtido a partir de um modelo clássico simples confirma o que se verifica experimentalmente, ou seja, a dispersão invariavelmente acompanha a absorção e os dois componentes da constante dielétrica não são independentes. A grande variação da constante dielétrica (ou de α, com ela relacionada) na região de absorção é essencialmente a característica do efeito Raman ressonante.

Outro ponto importante de ser notado é a presença dos chamados "denominadores de ressonância", pois se γ não

for muito grande os denominadores se tornam muito pequenos, para $\omega=\omega_o$. Longe desta condição de ressonância a constante dielétrica (e a polarizabilidade) é praticamente constante, ocorrendo uma dispersão anômala na vizinhança das frequências de ressonância. Esse fenômeno torna-se importante no efeito Raman ressonante

1.2.3. Teoria vibrônica do efeito Raman

No tratamento quantum-mecânico das transições eletrônicas as funções de onda eletrônicas dependem das coordenadas nucleares, e as intensidades dessas transições são dependentes também da excitação vibracional. A variação do momento de transição eletrônico com a excitação vibracional pode ser muito grande, pois em certos casos uma transição proibida pelas regras de seleção puramente eletrônicas (sem considerar as vibrações) pode se tornar permitida quando um modo vibracional de simetria adequada é excitado. Um exemplo típico ocorre no espectro de absorção do benzeno[12]. A molécula de benzeno pertence ao grupo de ponto D_{6h} e as transições permitidas, partindo do estado fundamental A_{1g}, só podem ocorrer para estados excitados cuja simetria seja tal que: $\langle\Psi_e|\mu_\rho|\Psi_f\rangle \neq 0$ $(\rho=x, y, z)$, f e e designando o estado fundamental e excitado, respectivamente. Esta integral só não será necessariamente zero se Ψ_e pertencer a uma representação irredutível do grupo de ponto molecular que

contenha μ_x, μ_y ou μ_z. Para D_{6h} os componentes de μ pertencem às representações irredutíveis $A_{2u}(\mu_z)$ e $E_{1u}(\mu_x,\mu_y)$, e portanto somente transições para estados com simetria A_{2u} e E_{1u} são permitidas.

Na ausência de interação vibrônica esta regra de seleção é obedecida, mas quando ocorre essa interação é a simetria total, $\Gamma = \Gamma_{el.}\Gamma_{vib.}$, que deve ser considerada. Para o benzeno, um estado excitado B_{2u}, em ≈260 nm, se torna ativo através do modo vibracional em 925 cm^{-1}, simetria E_{2g}, pois:

$$\Gamma = B_{2u} \times E_{2g} = E_{1u} \ .$$

De fato, a banda correspondente à transição $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ é observada contendo uma estrutura vibracional que corresponde a um número impar de quanta vibracionais do modo E_{2g} (925 cm^{-1}). Costuma-se dizer que a intensidade dessa banda se origina do seu "caráter proibido". Podemos dizer que a intensidade observada da transição eletrônica proibida (mas vibronicamente permitida) é devida ao "roubo de intensidade" de transições permitidas do tipo E_{1u}, no ultravioleta afastado.

Na linguagem da teoria de perturbação dizemos que há uma mistura das funções de onda dos estados através da vibração, que se comporta como uma perturbação. Essa mistura será tanto maior quanto mais próximos estiverem os estados eletrônicos envolvidos. É importante notar que os mesmos argumentos se aplicam no caso de transições eletrônicas permitidas, as quais podem também ter um "caráter proibido",

ou seja, uma certa fração da sua intensidade pode ser devida ao acoplamento vibrônico.

Albrecht[13] mostrou que a intensidade Raman provém, através da equação de dispersão, do caráter proibido (induzido vibracionalmente) das transições eletrônicas permitidas. Usando teoria de perturbação de primeira ordem, esse autor obteve expressões para os momentos de transição:

$$M_{g\to e}(Q)=M_{g\to e}(0)+\sum_{s}\lambda_{es}(Q)M_{g\to s}(0) \quad , \text{ onde}$$

$$\lambda_{es}(Q)=\sum_{a}(h^{a}_{es}Q_{a}/\Delta E_{es}) \ .$$

Nesta última equação h^{a}_{es} pode ser considerado como uma energia de perturbação por unidade de deslocamento do a-*ésimo* modo normal, devida a mistura das funções de onda dos estados eletrônicos excitados e e s, sob influência da perturbação vibracional (acoplamento vibrônico). Através dessas expressões obtem-se as equações para os elementos de matriz do tensor de polarizabilidade, regras de seleção, expressão para intensidade, etc. O que é importante notar é que a teoria vibrônica de Albrecht leva em consideração explicitamente o papel dos estados eletrônicos excitados na intensidade Raman, mesmo para o efeito Raman ordinário. Em particular, chega-se ao resultado que aquelas vibrações que forem responsáveis pelo caráter proibido das transições eletrônicas permitidas devem aparecer com maior intensidade no efeito Raman.

1.3. Teorias do Efeito Raman Ressonante

A extensão da teoria do efeito Raman para a situação de ressonância foi feita inicialmente por Shorygin[14], baseado numa teoria semi-clássica, e a seguir, usando tratamento quantum-mecânico, por Behringer e Brandmüller[15], Albrecht[13], Mortensen[16], Peticolas e col[17], Jacon[18] e Mingardi e Siebrand[19]. Procuraremos analisar brevemente dentro do grande número de teorias existentes, apenas aquelas que se mostraram mais satisfatórias na análise de resultados experimentais.

Um tratamento semi-clássico do efeito Raman ressonante que leva em conta a estrutura vibrônica dos níveis eletrônicos é devida a Shorygin[14]. Os pontos mais importantes de sua teoria são:

a) longe da ressonância o efeito Raman provém da modulação da amplitude do momento de dipolo induzido.

b) no centro da banda de absorção o efeito Raman provém principalmente da modulação de fase do momento de dipolo induzido.

c) As intensidades Raman na região ressonante e pré-ressonante dependem principalmente do termo $(d\omega_{eg}/dQ_i)_o$ e portanto dependem da inclinação da curva potencial do estado excitado num ponto verticalmente acima do mínimo da curva potencial do estado fundamental.

Segundo esta teoria devemos esperar maior intensi-

ficação das linhas Raman cujos modos normais associados (Q_i) sejam tais que $(d\omega_{eg}/dQ_i)_o$ tenham valores elevados. Isto explicaria, p.ex., porque vibrações de mesma espécie de simetria podem ter intensificações muito diferentes no efeito Raman ressonante.

Albrecht[13], como já vimos anteriormente, desenvolveu uma teoria vibrônica de dois estados, baseando-se no caráter proibido (induzido vibracionalmente) das transições eletrônicas permitidas. Particularmente, no caso do efeito Raman ressonante é esse caráter proibido da banda eletrônica, próxima da frequência de excitação, que determina a simetria das vibrações que são preferencialmente intensificadas por ressonância. A teoria de Albrecht e a teoria de Shorygin prevem a mesma dependência da intensidade Raman com a frequência, nas condições de pré-ressonância, mas a teoria de Albrecht se baseia num modelo mais flexível, sendo dentre as teorias vibrônicas a mais usada. Assim sendo, nos deteremos a seguir no exame dos pontos mais importantes da teoria de Albrecht para o efeito Raman ressonante. Uma discussão detalhada dessa teoria foi apresentada por Albrecht e Tang[20] e analisaremos aqui apenas alguns aspectos que julgamos mais fundamentais.

1.3.1. Teoria de Albrecht

Albrecht partiu da equação de dispersão de Kramers-Heisenberg[10], utilizando a aproximação adiabática de Born-

Oppenheimer[21] para a separação das funções de onda vibracionais e eltrônicas, e ainda a aproximação linear de Herzberg-Teller[22] para o acoplamento vibrônico entre os estados e e f, para chegar à expressão para um elemento do tensor de polarizabilidade:

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{gi,gj} = A' + A + B \qquad \text{, onde}$$

$$A' = \frac{1}{\hbar} \sum_{ev} \frac{\langle g^o|u_\sigma|e^o\rangle\langle e^o|u_\rho|g^o\rangle\langle gj|ev\rangle\langle ev|gi\rangle}{\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_{ev}} + \frac{\sigma \leftrightarrow \rho}{\nu_{ev,gi} + \nu_s + i\Gamma_{ev}}$$

$$A = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ev'} \sum_{ev} \frac{\langle g^o|u_\sigma|e^o\rangle\langle e^o|\partial H/\partial Q|e^o\rangle\langle e^o|u_\rho|g^o\rangle\langle gj|ev'\rangle\langle ev'|Q|ev\rangle\langle ev|gi\rangle}{(\nu_{ev',gi} - \nu_o + i\Gamma_{ev'})(\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_{ev})} + \frac{\sigma \leftrightarrow \rho}{(\nu_{ev',gi} + \nu_s + i\Gamma_{ev'})(\nu_{ev,gi} + \nu_s + i\Gamma_{ev})}$$

$$B = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{fv'} \sum_{ev} \frac{\langle g^o|u_\rho|f^o\rangle\langle f^o|\partial H/\partial Q|e^o\rangle\langle e^o|u_\rho|g^o\rangle\langle gj|fv'\rangle\langle fv'|Q|ev\rangle\langle ev|gi\rangle}{(\nu_{fv',gi} - \nu_o + i\Gamma_{fv'})(\nu_{ev,gi} - \nu_o + i\Gamma_{ev})} + \frac{\sigma \leftrightarrow \rho}{(\nu_{fv',gi} + \nu_s + i\Gamma_{fv'})(\nu_{ev,gi} + \nu_s + i\Gamma_{ev})}$$

Nessa expressão as funções de onda dos estado eletrônicos excitados são representadas por e e f, e a função de onda do estado fundamental, por g; e^o, f^o, g^o representam as funções de onda na posição de equilíbrio Q=0, do estado eletrônico fundamental. Os níveis vibracionais inicial

e final, do estado fundamental são representados por gi e gj, respectivamente, enquanto que os níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados são designados por ev, ev' e fv'. As frequências dos fotons incidente e espalhado são representadas por ν_o e ν_s, respectivamente. $\partial H/\partial Q$ (H é o Hamiltoniano eletrônico) é o operador de acoplamento vibrônico que conecta dois estados vibrônicos do mesmo estado eletrônico (termo A), ou em estados eletrônicos diferentes (termo B). u_σ e u_ρ (onde $\rho,\sigma = x, y, z$) são operadores de momento de dipolo elétrico e Γ_{ev}, $\Gamma_{ev'}$ e $\Gamma_{fv'}$ são constantes de amortecimento.

Os termos A e A' envolvem acoplamento com um único estado eletrônico excitado e o termo A' só se torna importante na ressonância rigorosa, enquanto que o termo A tem valores favoráveis das integrais de recobrimento de Franck-Condon mesmo fora de ressonância. Tanto o termo A como o termo A' requerem que exista um deslocamento nuclear no estado eletrônico excitado, com relação ao estado fundamental, sendo que o termo A é diferente de zero somente para vibrações totalmente simétricas. A razão disto é que a integral $\langle e^o|\partial H/\partial Q|e^o\rangle$, de cujo valor depende o termo A, é nula a menos que $\partial H/\partial Q$, e portanto Q, pertença à representação totalmente simétrica.

Por outro lado o termo B envolve acoplamento vibrônico entre o estado eletrônico (vibrônico) ressonante e outro estado eletrônico excitado. As vibrações que apresentam

maior intensificação ressonante através do termo B são aquelas efetivas em promover o acoplamento vibrônico entre os dois estados eletrônicos excitados e para tanto elas devem possuir qualquer simetria contida no produto direto das representações dos estados eletrônicos que elas conectam. A intensificação depende da grandeza do termo $\partial H/\partial Q$ como também dos valores da força do oscilador para as transições eletrônicas envolvidas ($e \leftarrow g$ e $f \leftarrow g$). Assim sendo, devemos esperar acoplamento vibrônico eficiente entre os dois estados eletrônicos (e e f) para que a intensificação pelo termo B seja significativa.

Os termos A e B podem, em geral, ser distinguidos pelas suas diferentes dependências com a frequência, na região pré-ressonante. Para um termo A, temos:

$$I_i \propto (\nu_o-\nu_i)^4\{(\nu_e^2+\nu_o^2)/(\nu_e^2-\nu_o^2)^2\} = F_A^2 \quad ,$$

onde aparece somente um estado intermediário e, com frequência ν_e.

Para um termo B:

$$I_i \propto 4(\nu_o-\nu_i)^4\{(\nu_e\nu_f+\nu_o^2)/(\nu_e^2-\nu_o^2)(\nu_f^2-\nu_o^2)\}^2 = F_B^2 \quad ,$$

onde dois estados eletrônicos intermediários e e f devem ser levados em consideração, com $\nu_f > \nu_e$

Uma outra consequência da teoria de Albrecht é que quando a dependência com a frequência, da intensidade Raman, é governada por F_A^2, então $I \propto \varepsilon^2$ (onde ε é o coeficiente de extinção da banda de absorção associada com uma transição eletrônica mais baixa), enquanto que se a intensidade for

governada por F_B^2 , então $I \propto \varepsilon$[23-25].

A teoria de Albrecht tem sido aplicada na explicação e previsão de resultados experimentais para inúmeros sistemas, sendo observado em geral uma concordância com as previsões da teoria. O caso da pirazina[26,27], p.ex., pode ser citado em especial, pois seu espectro eletrônico foi bem estudado e permite uma melhor avaliação da teoria. Observou-se que de acordo com a previsão dessa teoria, o modo normal mais efetivo para o acoplamento vibrônico (e portanto mais responsável pelo "caráter proibido" da transição eletrônica) é o que apresenta um efeito Raman ressonante mais intenso.

Um dos pontos básicos dessa teoria é a previsão de que conforme a ressonância é aproximada, a intensidade Raman da vibração que mistura os dois estados eletrônicos deve aumentar relativamente a outras linhas Raman. Esta conclusão baseada apenas em argumentos de simetria não pode explicar porque vibrações de mesma simetria podem ter comportamento tão diferente, quanto à intensidade Raman. Para isto temos que considerar os termos $\partial H/\partial Q$ explicitamente para as diversas coordenadas normais Q de uma dada simetria.

Como já vimos, o termo B de Albrecht envolve o acoplamento vibrônico entre dois estados eletrônicos excitados (um dos quais é o estado ressonante) através de vibrações de simetria adequada. Por outro lado, o acoplamento vibrônico implica numa repulsão dos níveis eletrônicos, sendo

que o nível mais baixo sofre um deslocamento para frequências menores. Pelo fato de somente algumas vibrações causarem esse deslocamento (por acoplamento vibrônico) poderíamos pensar, em princípio, que a frequência eletrônica efetiva que entra no denominador do termo B é diferente para diferentes modos normais. Dessa maneira o denominador de ressonância mostraria o comportamento Raman ressonante diferente para diferentes modos normais, num dado valor de ν_0. Essa observação, feita originalmente por Behringer[28] nos parece uma consequência lógica da seletividade nas vibrações que causam acoplamento vibrônico e, portanto, abaixamento do nível eletrônico ressonante.

Na introdução à teoria de Albrecht salientamos que somente transições eletrônicas permitidas por momento de dipolo elétrico contribuem para o espalhamento Raman e, em particular, a importância do"caráter proibido" dessas transições permitidas. Ultimamente, no entanto, tem sido investigado o comportamento ressonante na região de transições proibidas por dipolo elétrico, e que devem, portanto, a sua intensidade totalmente a um mecanismo vibrônico. Efeitos interessantes (p.ex., o efeito Raman anti-ressonante), que se originam da interferência entre pelo menos dois termos que contribuem ao tensor Raman, foram observados e sua interpretação teórica será vista quando discutirmos o efeito Raman anti-ressonante.

1.3.2. Outras Teorias do Efeito Raman Ressonante

Uma outra teoria vibrônica do efeito Raman ressonante, que vai além da aproximação de Herzberg-Teller (usada por Albrecht), foi proposta por Peticolas e col.[29]. Esta teoria faz uso da "aproximação vertical", ou seja, supõe que praticamente não haja deslocamento das curvas potenciais dos estados eletrônicos fundamental e excitados, e que as funções de onda vibracionais que aparecem nas autofunções vibrônicas Ψ_{ev} são autofunções do estado fundamental.

O Hamiltoniano molecular é separado em três partes:

$H_M = H_e + H_v + H_{ev}$, onde $H_e = H_e^o$, sendo as soluções de H_e^o (isto é, para Q=0) consideradas conhecidas,

$(H_e^o - E_e^o)\Phi_e^o = 0$,

$H_v = T_N + (\partial^2 E_e/\partial Q^2)Q^2/2$ é o Hamiltoniano nuclear,

$\{H_v - (v+1/2)\hbar\Omega\}\chi_{gv} = 0$,

e o termo $H_{ev} = (\partial H_e/\partial Q)_o$ é o operador de perturbação.

As funções de onda de ordem zero (sem perturbação) usadas para fazer o cálculo usando teoria de perturbação , são produtos de autofunções de H_e e H_v , ou seja,

$\Psi_{ev} = \Phi_e^o \chi_{gv}$ e $E_{ev} = E_e^o + (v+1/2)\hbar\Omega$.

Portanto, também nesta teoria a aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada. Usando, nesta teoria, o Hamiltoniano molecular H_M definido acima, e utilizando-se a teoria de perturbação dependente do tempo de 3a. ordem, onde o Hamiltoniano de perturbação é tomado como $H_{ev}+H_{eR}$ (interação ele

trônica-vibracional + interação elétron-radiação), é possível calcular a intensidade Raman. Vemos, portanto, que o tratamento de Peticolas e col. consiste em levar em conta o acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos desde o início, pois o Hamiltoniano de acoplamento vibrônico já é incluido no Hamiltoniano de interação radiação-molécula, que conjuntamente definem o Hamiltoniano de perturbação. Na teoria de Albrecht o acoplamento vibrônico é introduzido posteriormente através da expansão do momento de transição $M_{eg}(Q)$ via perturbação de Herzberg-Teller. O cálculo através da teoria de Peticolas e col. quando desenvolvida com teoria de perturbação até 2a. ordem fornece um termo do tipo A (da teoria de Albrecht), enquanto que o cálculo até 3a. ordem fornece:

$$\alpha = M_e^o M_s^o h_{es} \sum_v \sum_u \frac{\langle j|u\rangle\langle u|Q|v\rangle\langle v|i\rangle}{\hbar^2(\nu_{ui}-\nu_o+i\Gamma_u)(\nu_{vi}-\nu_o+i\Gamma_v)} ,$$

onde M_e^o e M_s^o são os momentos de transição puramente eletrônicos para transições entre o estado fundamental e os estados e e s, respectivamente; h_{es} é o operador de acoplamento vibrônico entre os estados e e s ; i e j são as funções de onda vibracionais do estado inicial e final, do estado fundamental; v é uma função de onda vibracional do estado eletrônico excitado e, e u é uma função de onda vibracional do estado excitado s. Esta expressão é semelhante à do termo B de Albrecht e de fato se reduz à equação deste

termo quando se faz a soma em u para o estado não ressonante s.

Na teoria de Peticolas não há, entretanto, a restrição que $e \neq s$, e o termo diagonal (e=s) fornece a contribuição de 3a. ordem para o termo A' (espalhamento envolvendo um único estado excitado):

$$A' = (M_e^o)^2 h_{ee} \sum_{vu}\sum \frac{\langle j|v'\rangle\langle v'|Q|v\rangle\langle v|i\rangle}{\hbar^2(\nu_{v'i}-\nu_o+i\Gamma_u)(\nu_{vi}-\nu_o+i\Gamma_v)} ,$$

onde agora v e v' são diferentes níveis vibracionais de e, e $h_{ee}=\langle e|\partial H/\partial Q|e\rangle$ é o termo que dá a dependência da energia do estado excitado com a coordenada normal Q.

A importância do termo A' é que ele não se anula fora da ressonância, enquanto que a contribuição de 2a. ordem se anula.

Quando se considera as diversas teorias do efeito Raman ressonante é particularmente importante deixar claro se o modelo usado é um modelo adiabático ou não adiabático. Nesse particular existe considerável falta de clareza na literatura, sendo os termos adiabático e não adiabático usados em contextos bem diferentes. Ballhausen e Hansen[30] tentaram, recentemente, esclarecer o significado desses termos no sentido em que são normalmente empregados na espectroscopia vibrônica. Assim sendo, nos restringiremos aqui a uns poucos pontos que nos parecem fundamentais para se compreender o significado de aproximação "adiabática" ou "não adiabática"

nas teorias do efeito Raman ressonante. Em todas teorias do efeito Raman e, em particular, do efeito Raman ressonante, faz-se uso da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, que nos permite escrever: $\Psi(r,Q)=\Theta(r,Q)\Phi(Q)$. Esta aproximação (Born-Oppenheimer) é uma dentre as várias aproximações adiabáticas possíveis. O que caracteriza a aproximação adiabática é que a dependência das coordenadas eletrônicas está contida em somente uma das funções do produto.

Outro aspecto da questão diz respeito ao mecanismo do acoplamento vibrônico entre os estados (geralmente considerados como estados de Born-Oppenheimer). Esse mecanismo pode ser o mecanismo de Herzberg-Teller, que é um mecanismo adiabático, válido para acoplamento vibrônico fraco, tal que a expansão do Hamiltoniano eletrônico possa ser feita só até o termo linear, $(\partial H/\partial Q)_0$. Quando um tipo de acoplamento não adiabático (portanto, mais completo que o de Herzberg-Teller) é levado em conta, temos então uma teoria não adiabática do ponto de vista que o acoplamento é tratado além dos limites da teoria de Herzberg-Teller para acoplamento vibrônico. Isso porém não implica que a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer tenha sido abandonada. Nesse particular, a teoria de Albrecht é uma teoria adiabática de acoplamento vibrônico. Por outro lado, Mingardi e col.[31] analisaram a influência de termos não adiabáticos no acoplamento vibrônico, e constatando sua importância desenvolveram uma teoria inclu

ndo os termos não adiabáticos. Garozzo e Galluzzi[32], comparando as diversas teorias para o efeito Raman, verificaram que a teoria de Peticolas e col. leva em conta não somente o acoplamento adiabático de Herzberg-Teller mas, também, o acoplamento não adiabático (chamado de acoplamento de Born-Oppenheimer, por Mingardi e Orlandi[31]). Esses autores mostraram ainda que a teoria de Peticolas é totalmente equivalente a formulação de Mingardi e Siebrand, desenvolvida para levar em conta explicitamente esses termos não adiabáticos de acoplamento. Por outro lado, quando as separações entre os estados eletrônicos envolvidos no acoplamento é grande, de tal modo que a aproximação adiabática de Herzberg-Teller seja suficiente, a teoria de Peticolas e a de Albrecht se mostram equivalentes; caso contrário, a teoria de Peticolas é mais correta. Outro aspecto da comparação entre as teorias diz respeito ao deslocamento das curvas potenciais; se esse deslocamento for nulo ou muito pequeno a teoria de Peticolas é aplicável e se mostra em geral superior a de Albrecht, pois contém correções não adiabáticas. Para grandes deslocamentos, entretanto, a teoria de Peticolas não é aplicável na ressonância, o que era de se esperar, pois nesta teoria o caráter vertical dos estados é explicitamente considerado.

Outro aspecto relacionado com efeitos não adiabáticos que também podem ocorrer, diz respeito à aproximação

adiabática de Born-Oppenheimer, em si. No caso de acoplamento vibrônico a hipótese de separação das funções de onda eletrônicas e nucleares deixa de ser válida quando os estados que interagem estão suficientemente próximos, em energia. Nesses casos, a amplitude de espalhamento apresenta valores maiores que aqueles previstos pela teoria adiabática.

A aproximação de Born-Oppenheimer perde totalmente sua validade no caso do efeito Jahn-Teller, que pode ser considerado um caso extremo de acoplamento vibrônico, no qual os estados acoplados são degenerados. Nesse caso, o método de perturbação não é mais válido e as funções de onda vibrônicas tem que ser determinadas por diagonalização direta do Hamiltoniano[33]. Os modos normais responsáveis pela distorsão da curva potencial são os que devem apresentar maior atividade no efeito Raman ressonante. Isso foi observado no caso dos íons esquarato e croconato[34].

Recentemente, Hong[35-38] numa série de publicações desenvolveu um novo método, baseado numa formulação de função de Green, que se aplica tanto para acoplamento vibrônico fraco como forte sendo, em princípio, uma teoria mais geral do que as anteriores. Por ser uma teoria bastante recente, não é possível saber-se ainda até que ponto ela reproduz melhor os dados experimentais, comparativamente a outras teorias. Por outro lado, envolve aspectos formais, baseados no uso da função de Green, com os quais ainda não estamos familia-

rizados. Apenas registramos aqui o aparecimento desta recente teoria, com o objetivo de chamar a atenção para sua existência.

1.4. Efeito Raman Anti-Ressonante

Em geral, diversas frequências de absorção podem contribuir para a amplitude de espalhamento, e os termos correspondentes, na expressão para a intensidade Raman, dependendo dos seus sinais e fases, podem interferir construtiva ou destrutivamente. Esta superposição de diferentes termos sempre ocorre, seja na região não ressonante ou na pré-ressonante. Também pode ocorrer na região ressonante quando existir uma mistura de um nível em ressonância com outro pré-ressonante. Os numeradores das expressões do tensor de espalhamento também são importantes no caso do efeito anti-ressonante. Esses numeradores são produtos da forma $M_{rn}M_{mr}$, onde M_{rn} e M_{mr} são elementos de matriz do momento de dipolo elétrico para as transições $r \leftarrow m$ e $n \leftarrow r$, sendo m, r, n os estados inicial, intermediário e final, respectivamente.

Para diferentes estados r esses produtos podem tomar valores bem distintos e, em particular, seus componentes podem ter sinais opostos. Como consequência, certas bandas de absorção podem se tornar "inativas" no efeito Raman ressonante e, eventualmente, ao invés de intensificação ressonante pode ocorrer uma desintenficação ou cancelamento da in

tensidade Raman, ou seja, um efeito Raman anti-ressonante.

A influência da contribuição de sucessivos estados ressonantes ao tensor Raman foi examinado por Friedman e Hochstrasser[39], que mostraram que a forma do perfil de excitação é influenciado por efeitos de interferência. A interferência pode ocorrer entre níveis de modos vibracionais diferentes, de um mesmo estado eletrônico[40], ou entre diferentes estados eletrônicos[41].

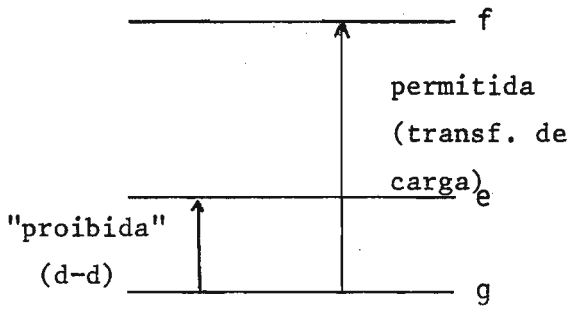
No caso de interferência entre dois estados eletrônicos diferentes que contribuem para um mesmo elemento do tensor Raman, podemos ter duas situações. Para modos totalmente simétricos, que derivam sua intensidade de termos do tipo A, uma transição eletrônica fracamente permitida pode causar um máximo no perfil de excitação. Isto é interpretado como resultado da interferência entre um estado de energia mais baixa e, fracamente permitido, e um estado de energia mais alta s, altamente permitido:

$$I \propto (A_e+A_s)^2 = A_e^2+A_s^2+2A_eA_s \ .$$

Neste caso, mesmo uma transição "proibida" singlet-triplet[42] pode causar um máximo pronunciado no perfil de excitação, na região de absorção da transição de energia mais baixa ("proibida"). Este caso seria de interferência construtiva, mas dependendo dos valores e sinais de A_e e A_s pode ocorrer a interferência destrutiva.

Outra situação que pode ocorrer corresponde à inter

ferência entre dois estados um dos quais deriva sua intensidade de um termo A e o outro de um termo B. Um exemplo típico corresponde aos casos estudados por Stein e col.[41], que investigaram o comportamento Raman anti-ressonante de alguns complexos centro simétricos. Esses complexos estudados possuem uma banda de absorção de baixa energia, correspondente à transição proibida por regra de La Porte (transição d-d) e uma banda de transferência de carga, altamente permitida, que ocorre em energias maiores (V. esquema).



Como a transição de energia mais baixa é muito fraca, ela não conduz a ressonância rigorosa através do termo A_e (termo A do estado e), mas deriva sua intensidade de uma mistura vibrônica (mecanismo de Herzberg-Teller), através de um termo B_e. Por outro lado, a transição de transferência de carga, altamente permitida, pode derivar sua intensidade de um termo A_f. A intensidade Raman é então proporcional a $(A_f+B_e)^2$ e dependendo dos valores de A_f^2, B_e^2 e $2A_fB_e$, bem como do sinal desse último termo, poderemos ter interferência construtiva ou destrutiva. Nos casos estudados por Stein e col. foram observados mínimos no perfil de excitação dos modos totalmente simétricos (interferência destrutiva) em frequências que correspondem

às transições eletronicamente proibidas.

No Cap. 4 desta tese analisaremos o comportamento Raman anti-ressonante do íon RuO_4^{2-}, discutindo então mais detalhadamente alguns aspectos do trabalho de Stein e col., e aqui nos limitaremos aos aspectos gerais dessa teoria, já mencionados.

Há um aspecto, entretanto, que gostariamos de chamar a atenção. Na expressão para o termo B, da teoria de Albrecht, aparece explicitamente no numerador o termo $\langle e^o | u_\rho | g^o \rangle$, que nos casos estudados por Stein e col. corresponde ao momento de transição da transição d-d. Se essa transição eletrônica for considerada rigorosamente proibida, tal que a integral acima seja zero, o termo $B_e=0$ e não teríamos o efeito anti-ressonante. É importante, então, frisar que a transição "proibida" que dá origem ao efeito Raman anti-ressonante pode ser muito fraca, mas não pode ter um momento de transição puramente eletrônico nulo. Um tratamento mais rigoroso do que o de Stein e col. foi apresentado por Zgierski[43].

Recentemente, Korenowski e col.[44] estudaram o comportamento Raman ressonante do benzeno na região da transição eletrônica $^1B_{2u}$ proibida. Foi possível verificar que estados eletrônicos estritamente proibidos por dipolo elétrico podem contribuir para a intensidade Raman de modos totalmente simétricos. Em particular, a intensidade Raman

para o modo a_{1g} (992 cm^{-1}) do benzeno, na região da transição eletronicamente proibida $^1B_{2u}$, provem de duas fontes principais. Uma delas é a contribuição pré-ressonante de uma transição eletrônica altamente permitida, no ultravioleta afastado, e a outra é devida a contribuição da estrutura vibracional do estado $^1B_{2u}$. Efeitos de interferência causam a existência de uma série de máximos e mínimos no perfil de excitação e na curva de dispersão do fator de depolarização.

Finalmente, com relação a efeitos de interferência do efeito Raman ressonante, gostaríamos de citar o trabalho de Friedman e col.[45], que estudaram a relação entre o perfil de excitação e a curva de absorção para Br_2 isolado em matriz de argônio. Esses autores verificaram uma diferença substancial tanto na forma como na posição de pico, entre o perfil de excitação e a curva de absorção. Por outro lado, cálculos recentes[46] para o Br_2 na região do contínuo mostram que existem efeitos de interferência substanciais entre os estados B e $^1\pi_{1u}$, para o modo fundamental. Friedman e col. chamam então a atenção que o efeito de interferência entre diversos estados eletrônicos pode resultar em perfis de excitação que diferem significativamente dos espectros de absorção, e segundo eles, muitos resultados devem ser reexaminados levando em conta este fato.

1.5. Fator de Depolarização no Efeito Raman Ressonante

Além da intensificação de determinadas bandas, quando a frequência de excitação se aproxima de uma frequência de transição eletrônica da molécula, o efeito Raman ressonante se reflete numa mudança de regras de seleção e fenômenos de polarização, que se tornam diferentes daqueles observados para o efeito Raman ordinário. Isto está relacionado com o fato de que o tensor de polarizabilidade tem propriedades de simetria diferentes, dependendo da excitação ser próxima ou afastada de uma banda de absorção eletrônica. No caso do efeito Raman ressonante, o tensor tem uma simetria menor, o que significa que transições inativas no efeito Raman ordinário podem se tornar ativas, além do que o fator de depolarização pode adquirir valores diferentes daqueles previstos para o efeito Raman ordinário.

O tensor de polarizabilidade contém nove elementos $\alpha_{\rho\sigma}$, cada um dos quais pode, em princípio, ser medido independentemente num sistema orientado (monocristal). Para amostras onde as moléculas estão orientadas ao acaso, o tensor tem três invariantes rotacionais, que podem ser definidos de várias maneiras. A maneira mais usual consiste em defini-los através de uma parte isotrópica: $\bar{\alpha}^2=(\sum_{\rho=\sigma}\alpha_{\rho\sigma})^2/9$, uma anisotrópica simétrica:

$$\gamma_s^2=\frac{1}{2}\sum_{\rho\sigma}(\alpha_{\rho\rho}-\alpha_{\sigma\sigma})^2+\frac{3}{4}\sum_{\rho\sigma}(\alpha_{\rho\sigma}+\alpha_{\sigma\rho})^2 \quad ,$$

e uma anisitrópica anti-simétrica:

$$\gamma_{as}^{2} = \frac{3}{4} \sum_{\rho\sigma} (\alpha_{\rho\sigma} - \alpha_{\sigma\rho})^{2}$$

Os valores relativos desses invariantes se refletem nas propriedades de polarização da luz espalhada. Se o feixe incidente é linearmente polarizado numa direção perpendicular à direção de observação, a intensidade da luz espalhada que é polarizada paralelamente à polarização incidente é dada por: $I = K(45\alpha^{2}+4\gamma_{s}^{2})$, onde K é uma constante que depende do arranjo experimental. A intensidade da componente perpendicular é dada por: $I = K(3\gamma_{s}^{2}+5\gamma_{as}^{2})$.

O fator de depolarização, ρ, é definido como:

$$\rho = I_{\perp}/I_{/\!/} = (3\gamma_{s}^{2}+5\gamma_{as}^{2})/(45\alpha^{2}+4\gamma_{s}^{2}) .$$

No caso do espalhamento Raman ordinário, o tensor é simétrico, isto é, $\alpha_{\rho\sigma}=\alpha_{\sigma\rho}$, e $\gamma_{as}^{2}=0$ e portanto $\rho \leqslant 3/4$. Se o tensor deixar de ser simétrico, ou seja $\gamma_{as}^{2} \neq 0$, então ρ pode ser maior do que 3/4, uma situação que é chamada de polarização anômala. Esse termo também se aplica a valores de ρ menores que 3/4, mas que ainda excedem o valor esperado de ρ para um tensor simétrico.

Se o tensor não for simétrico são necessárias medidas de polarização circular para determinar todos os três invariantes do tensor de polarizabilidade. Ou seja, para determinar as magnitudes relativas de $\bar{\alpha}^{2}$, γ_{s}^{2} e γ_{as}^{2} precisamos determinar, além de ρ, o chamado coeficiente de reversão P. O coeficiente de reversão é definido como a relação

entre a intensidade espalhada contrarotatória e a intensidade espalhada corotatória com a luz circularmente polarizada incidente, num arranjo de espalhamento direto (0°):

$$P=I_{contra}/I_{co}=6\gamma_s^2/(45\alpha^2+\gamma_s^2+5\gamma_{as}^2) \geqslant 0 \quad .$$

No caso de efeito Raman ressonante, dependendo da simetria molecular, o tensor de polarizabilidade é anti-simétrico para certas espécies de simetria. Estas informações podem ser obtidas a partir das matrizes do tensor de polarizabilidade apresentadas por McClain[47]. Alguns casos especiais podem ser citados, como:

a) modos não totalmente simétricos, onde $\alpha=0$, $\rho=\frac{3}{4}+\frac{5}{4}\frac{\gamma_{as}^2}{\gamma_s^2}$. Neste caso teremos polarização normal ($\rho=3/4$) se $\gamma_{as}^2=0$; polarização anômala ($\rho>3/4$) se $\gamma_{as}^2\neq 0$, ou polarização inversa ($\rho=\infty$) se $\gamma_{as}^2\neq 0$ e $\gamma_s^2=0$. A polarização inversa pode, obviamente, ser considerada um caso especial de polarização anômala.

b) modos totalmente simétricos, onde $\alpha=0$. Se $\gamma_{as}^2=0$ temos $\rho=3/\{45(\alpha^2/\gamma_s^2)+4\}$, o que corresponde ainda a polarização normal e dependendo do valor da relação $\infty\geqslant\alpha^2/\gamma_s^2>0$, nos dá $0\leqslant\rho<3/4$. Se $\gamma_{as}^2\neq 0$, a fórmula geral deve ser aplicada, resultando polarização anômala somente se $\gamma_{as}^2>27\alpha^2/4$.

Os tipos de polarização mencionados podem ser previstos, como já dissemos, considerando-se as formas do tensor de espalhamento para as respectivas vibrações numa dada simetria[47]. Por exemplo, no grupo de ponto C_{4v} o tensor de polarizabilidade para um modo A_2 contém somente os elementos

α_{xy} e α_{yx}, que são iguais em grandeza, mas de sinais opostos, $\alpha_{xy}=-\alpha_{yx}$. Consequentemente $\alpha=0$, $\gamma_s^2=0$ e $\gamma_{as}^2=\frac{3}{4}(\alpha_{xy}-\alpha_{yx})^2 = 3\alpha_{xy}^2 > 0$, e portanto temos polarização inversa.

Um mecanismo através do qual ocorre o espalhamento Raman anti-simétrico é a mistura vibrônica de estados eletrônicos excitados através modos vibracionais cuja representação contém componentes rotacionais, e cujas formas do tensor de espalhamento são anti-simétricas[47]. Esses modos, como já vimos, ganham intensidade Raman através do termo B. Os espectros Raman ressonante das porfirinas exemplificam esse efeito, sendo que as heme proteinas forneceram a primeira evidência de polarização anômala de linhas Raman[48].

Uma outra situação em que o espalhamento Raman anti simétrico pode ocorrer é quando estiver envolvida uma variação no momento angular eletrônico, como é o caso das transições permitidas por dipolo magnético [8]. Tais transições causam uma rotação do vetor campo elétrico. O espectro Raman eletrônico polarizado de monocristais de $CeCl_3$ forneceram a primeira evidência direta de anti-simetria no tensor de espalhamento[49].

No caso de espécies onde o estado fundamental é degenerado, é possível que algumas vibrações induzam a um espalhamento anti-simétrico[50]. O efeito foi observado recentemente no íon $IrCl_6^{2-}$ [51], que mostra polarização anômala quan

do excitado na região de transferência de carga Cl→Ir; fora desta região os valores de ρ são normais.

Finalmente, podemos citar o caso de moléculas opticamente ativas, que mostram efeitos de polarização adicionais que se originam numa diferença de resposta a luz circularmente polarizada a esquerda ou a direita. O efeito é chamado de atividade óptica Raman e seu tratamento teórico tem despertado bastante interesse[52-54].

Nesta tese procuramos abordar sistemas onde a natureza da transição eletrônica potencialmente ativa em causar efeito Raman ressonante é bastante diferente de um composto para outro. Assim sendo, estudamos aqui:

1- O íon $Mo_2Cl_8^{4-}$, que recentemente vem recebendo grande atenção no que diz respeito ao seu espectro eletrônico. Esta espécie só é estável no estado sólido, tornando-se então importante obter evidências experimentais se a passagem da pré-ressonância para a ressonância se dá de maneira contínua ou descontínua.

2- O complexo $(NH_3)_5Ru^{II}$(μ-pirazina)Cu^{II}, com o objetivo de confirmar através do efeito Raman ressonante a existência de fotocromismo por transferência de elétrons, anteriormente sugerida com base em estudos fotoquímicos. É pois uma situação peculiar, onde a banda de absorção do composto pode ser "extinguida" em certas condições experimentais.

3- O íon RuO_4^{2-}, que nos despertou interesse por seu espectro de absorção conter duas bandas intensas e vizinhas, atribuidas a uma transição interna e a uma transição de transferência de carga. O carater "proibido" da transição interna cria então a possibilidade de um efeito Raman anti-ressonante, fenômeno até agora verificado com detalhe somente para complexos centro-simétricos.

REFERÊNCIAS

1- A. Smekal, Die Naturwiss., 11 (1923) 875.

2- C.V. Raman e K.S. Krishnam, Nature, 121 (1928) 501.

3- G. Landsberg e L. Mandelstam, Z.Physik, 50 (1928) 769 e Die Naturwiss., 16 (1928) 557.

4- P. Pringsheim, Die Naturwiss., 16 (1928) 567.

5- L.S. Ornstein e J.J. Went, Physica, 2 (1935) 391.

6- R.S. Krishnam, The Raman Effect, ed. A. Anderson, M. Dekker Inc. N.Y. 1971.

7- F. Rasetti, Z. Phys., 66 (1930) 646.

8- G. Placzek, Handbuch der Radiologie, Vol.6 (1934).

9- L.A. Woodward, Raman Spectroscopy, ed.H.A. Szymanski, Plenum Press, N.Y. (1970) e ref. aí citadas.

10- H.A. Kramers e W. Heisenberg, Z.Physik, 31 (1925) 681.

11- W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, Clarendon Press, Oxford, 1954.

12- J.N. Murrell e J.A. Pople, Proc.Phys.Soc.(London), 69A (1956) 245.

13- A.C. Albrecht, J.Chem.Phys. 34 (1961) 1476.

14- P.P. Shorygin, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 12 (1948) 576.

15- J. Behringer e J. Brandmüller, Z. Elektrochim. 60 (1956) 643.

16- O.S. Mortensen, J.Mol.Spectry., 39 (1971) 48.

17- W.L. Peticolas, L. Nafie, P. Stein e B. Fanconi, J.Chem.Phys. 52 (1970) 1576.

18- M. Jacon, Advances in Raman Spectroscopy, Vol.I, ed.Mathieu, Heyden and Son, London, 1973.

19- M. Mingardi e W. Siebrand, Chem.Phys. Lett., 24 (1974) 492.

20- J. Tang e A.C. Albrecht, Raman Spectroscopy, ed. H.A.Szymanski, Plenum Press, N.Y. 1970.

21- M. Born e R. Oppenheimer, Ann.Phys. 84 (1927) 457.

22- G.Herzberg e E. Teller, Z.Phys.Chem., 21B (1933) 410.

23- R.E. Hester, Raman Spectroscopy, Ed.H.A. Szymanski, Plenum Press, N.Y. 1970.

24- J.A. Koningstein e B.G. Jakubinek, J.Raman Spectrosc. 2 (1974) 317.

25- O.S. Mortensen, J.Mol.Spectry., 39 (1971) 48 e Mol.Phys. 22 (1971) 179.

26- A.H. Kalantar, E.S. Franzosa e K.K. Innes, Chem.Phys. Lett. 17 (1972) 335.

27- K. Kaya, N. Mikami, Y. Udagawa e M. Ito, Chem.Phys. Lett., 13 (1972) 221.

28- J. Behringer, Mol. Spectry., 2 (1974) 100.

29- W.L. Peticolas, L.Nafie, P. Stein e B. Fanconi, J.Chem.Phys., 52 (1970) 1576.

30- C.J. Ballhausen e A.E. Hansen, Ann.Rev.Phys.Chem., 23 (1972) 15.

31- M. Mingardi e W. Siebrand, J.Chem.Phys. 62 (1975) 1074. e G.Orlandi e W. Siebrand, *ibid.* 58 (1973) 4513.

32- M. Garozzo e F. Galluzzi, J.Chem.Phys. 64 (1976) 1720.

33- M. Tsuboi e A.Y. Hirakawa, J.Mol.Spectry.,56 (1975) 146.

34- M.Iigima, Y. Udagawa, K. Kaya e M. Ito, Chem.Phys., 9 (1975) 229.

35- H.K. Hong, J.Chem.Phys., 67 (1977) 801.

36- H.K. Hong, J.Chem.Phys., 67 (1977) 813.

37- H.K. Hong, J.Chem.Phys., 68 (1978) 1170.

38- H.K. Hong, J.Chem.Phys., 68 (1978) 1253.

39- J. Friedman e R.M. Hochstrasser, Chem.Phys.Lett. 32 (1975) 414.

40- R. Liang, O.Schnepp e A. Warshel, Chem.Phys.Lett., 44 (1976) 394.

41- P. Stein, V. Miskowski, W.H. Woodruff, J.P. Griffin, K.G. Werner, B.P. Gaber e T.G. Spiro, J.Chem.Phys., 64 (1976) 2159.

42- L.Rinai, M.E. Heyde, H.C. Heller e D. Gill, Chem.Phys. Lett., 10 (1971) 207.

43- M.Z. Zgierski, J.Raman Spectroc., 6 (1977) 53.

44- G.M. Korenowski, L.D. Ziegler e A.C. Albrecht, J.Chem.Phys., 68 (1978) 1248.

45- J.M. Friedman, D.L. Rousseau e V.E. Bondybey, Phys.Rev.Lett., 37 (1976) 1610.

46- P. Baierl, W. Kiefer, P.F. Williams e D.L. Rousseau, a ser publicado.

47- W.M. McClain, J.Chem.Phys., 55 (1971) 2789.

48- T.G. Spiro e T.C. Strekas, Proc.Natl.Acad.Sci.USA, 69 (1972) 2622.

49- A. Kiel, T. Damen, S.P.S. Porto, S. Singh e F. Varsanyi, Phys.Rev., 178 (1969) 1518.

50- M.S. Childs, H.C. Longuet-Higgins, Philos.Trans.R.Soc. London, 254 (1961) 259.

51- H. Hamaguchi, I. Harada e T. Shimanouchi, Chem.Phys. Lett., 32 (1975) 103.

52- P.W Atkins e L.D. Barron, Mol.Phys., 16 (1969) 453.

53- L.D. Barron e A.D. Buckingham, Mol.Phys.,20 (1970) 1111.

54- L.D. Barron, J.Chem.Soc.(A), (1971) 2899.

CAPÍTULO 2

Efeito Raman ressonante no íon $Mo_2Cl_8^{4-}$.

2.1. Introdução

Espécies com ligação metal-metal desde há muito tempo despertam o interesse dos químicos, que tem procurado sintetizar novas espécies contendo essa ligação, como também caracteriza-las através de diferentes técnicas.

Entre essas técnicas se destaca a espectroscopia Raman, como pode ser notado pelo grande número de compostos contendo ligação metal-metal onde a existência de tal ligação foi evidenciada por essa técnica. Na verdade, a primeira espécie com ligação metal-metal a ser caracterizada foi o íon Hg_2^{2+} em solução, através do espectro Raman obtido por Woodward[1].

As ligações metal-metal se caracterizam por apresentar uma ordem de ligação alta, principalmente aquelas envolvendo os metais mais pesados, e isto se reflete numa ligação bastante polarizável. Portanto não é de se estranhar que as linhas Raman associadas ao estiramento metal-metal sejam muito intensas, resultando daí a grande utilidade da espectroscopia Raman para caracterizar essas ligações.

Dentre as inúmeras espécies contendo ligação metal-metal, o íon $Mo_2Cl_8^{4-}$ tem despertado grande interesse, ten

do sido objeto de vários trabalhos teóricos e experimentais nos últimos anos[2-6].

Em particular, o espectro Raman deste íon, na forma de seu sal de amônio, foi obtido originalmente por Angell e col.[7]. Clark e Franks[8] reinvestigaram o composto, dando diferente interpretação do espectro.

Do ponto de vista do efeito Raman ressonante é importante discutir alguns aspectos relacionados com o espectro de absorção eletrônico do composto. O íon $Mo_2Cl_8^{4-}$ não é estável em solução, tendo sido estudado no estado sólido na forma de vários sais (NH_4^+, Cs^+, K^+, etc.). O espectro de absorção desses sais mostra uma banda intensa no visível, centrada em aproximadamente 19000 cm^{-1}. Com base em diversos trabalhos teóricos e experimentais[2-6] e ainda em comparação com o íon isoletrônico e isoestrutural $Re_2Cl_8^{2-}$ [2], essa banda foi atribuida à transição $\delta^* \leftarrow \delta$ ($2b_{1u} \leftarrow 2b_{2g}$), que é uma transição permitida por dipolo elétrico, com uma força de oscilador calculada de 0,22 para uma distância Mo-Mo de 2,11 A.

Devido a disponibilidade de uma série de linhas de lasers na região de 19000 cm^{-1} e pelo fato da transição em questão ser totalmente permitida, o íon despertou interesse do ponto de vista do efeito Raman ressonante.

Assim, já nos espectros obtidos por Angell e col.[7] e por Clark e Franks[8], usando a linha em 514,5 nm do laser

de Ar^+, foi constatada a presença de harmônicas de alta ordem da frequência de estiramento ν_1(Mo-Mo).

Num trabalho mais recente Clark e Franks[9] fizeram um estudo bastante completo do íon na forma de seus vários sais (NH_4^+, K^+, Cs^+, Rb^+, en^+), obtendo os espectros Raman para diversas radiações excitantes. Apesar deste estudo ser bastante detalhado, existem alguns pontos altamente relevantes na interpretação dos espectros Raman ressonantes que ao nosso ver mereceram uma reinvestigação.

Os mencionados autores explicaram o aparecimento de um espectro Raman ressonante excitado pela radiação 568,2 nm como devido à população, em temperatura ambiente, de estados vibracionalmente excitados, com energia maior do que a diferença entre a origem do estado eletrônico excitado, responsável pela ressonância, e a energia da radiação excitante.

Se esta hipótese fosse verdadeira, a intensidade das linhas Raman deveria ser bastante sensível a um abaixamento da temperatura da amostra, que afetaria a população destes níveis vibracionalmente excitados.

Assim, resolvemos estudar o comportamento das intensidades Raman das bandas correspondentes a vibração fundamental do estiramento Mo-Mo e sua primeira harmônica, do íon $Mo_2Cl_8^{4-}$ na forma do sal de amônio. Tanto os espectros Raman como os de absorção foram obtidos a temperatura ambi

ente e de nitrogênio líquido, e com base nos resultados obtidos uma interpretação diferente foi sugerida.

2.2. Parte experimental

O composto $(NH_4)_5Mo_2Cl_9.H_2O$, que para maior clareza deveria ser formulado como $(NH_4)_4Mo_2Cl_8.NH_4Cl.H_2O$, foi preparado como descrito na literatura[10], pela reação de Mo_2Ac_4 com solução aquosa saturada de HCl a 0^oC. Verificamos ser importante fazer a reação num sistema fechado, que evite a diminuição da concentração de HCl do meio, pois caso contrário ocorre considerável hidrólise do produto.

Os espectros Raman foram obtidos usando-se para excitação diversas linhas de um laser de Ar^+, de um laser de Kr^+ (ambos modêlo 165 da Spectra-Physics) e de um laser de corante (modêlo 375 da Spectra-Physics). O laser de corante foi utilizado com Rhodamine 6G e bombeado pelo laser de Ar^+.

A utilização do laser de corante apresentou problemas devido a fluorescência do corante que é emitida juntamente com a radiação laser. Como a amostra estudada estava na forma de pó compactado a quantidade de radiação refletida diretamente na fenda de entrada do espectrômetro era relativamente grande, fazendo com que aparecessem linhas de fluorescência sobrepostas ao espectro Raman. Este problema foi satisfatoriamente resolvido aumentando-se o caminho óptico do feixe de laser e utilizando-se um sistema de diafragmas e de

prismas, conforme é esquematizado na figura 2.1.

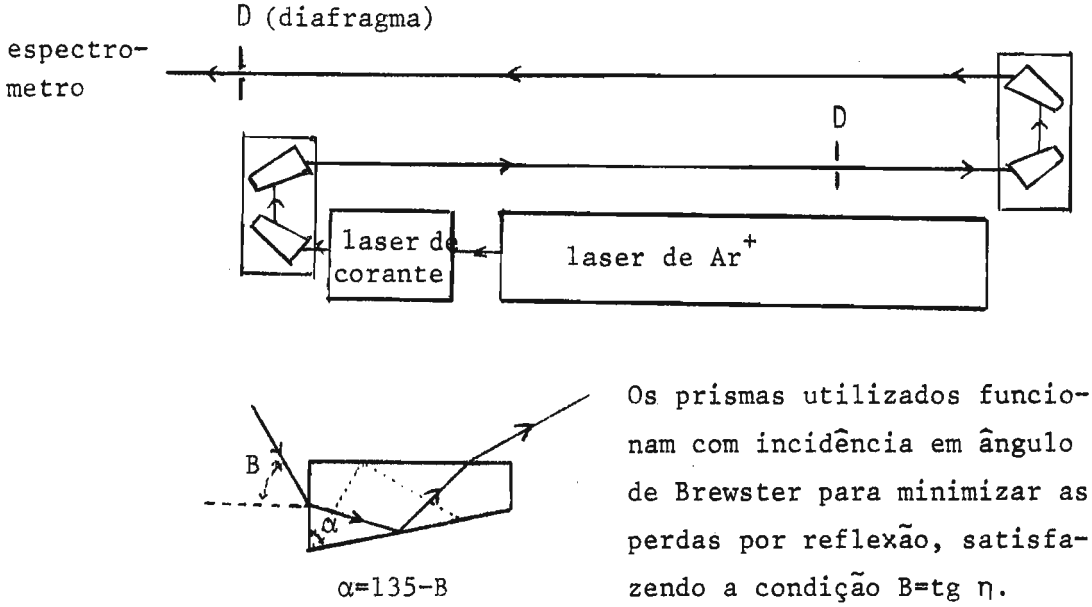


Figura 2.1. Arranjo experimental para eliminação da fluorescência do laser de corante nos espectros Raman.

Os espectros Raman foram obtidos num espectrometro Jarrell-Ash 25-300. Para os espectros em temperatura ambiente utilizou-se uma cela giratória, afim de minimizar a decomposição térmica da amostra. Uma cela Raman convencional para nitrogênio líquido foi empregada para a obtenção dos espectros em baixa temperatura.

Após diversas tentativas escolheu-se Na_2SO_4 como padrão interno para as medidas de intensidades relativas. Preparou-se uma mistura homogênea do composto com o padrão na proporção molar de 1:200, respectivamente. Esta proporção

foi achada empiricamente como conveniente tanto para a excitação na região de ressonância como fora dela.

As intensidades foram obtidas através de medidas de área, empregando-se um planímetro. Para a obtenção do perfil de excitação não foi necessário correção de sensibilidade espectral do espectrômetro, absorção da amostra, etc., pois as linhas Raman estudadas são bastante próximas de linhas do padrão usadas para obter as intensidades relativas.

Os espectros de absorção no visível, em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Cary 17, com a amostra na forma de pasta com Nujol e de pastilha com KCl.

2.3. Resultados e discussão

Clark e Franks[9], a partir dos espectros de reflectância difusa de diversos sais do íon $Mo_2Cl_8^{4-}$, acharam como valor aproximado para o máximo de absorção da banda intensa que aparece no visível 19000 cm^{-1}. Esses autores apresentaram um diagrama de níveis de energia, que reproduzimos na figura 2.2, mostrando o nível 1-0,0 situado a 17897 cm^{-1} do nível 0-0,0 e a posição relativa da radiação excitante 568,2 nm (17599 cm^{-1}). Os mencionados autores explicaram o aparecimento de ressonância Raman por excitação em 568,2 nm como devido a população de níveis vibracionalmente excitados do estado eletrônico fundamental, em temperatura ambiente.

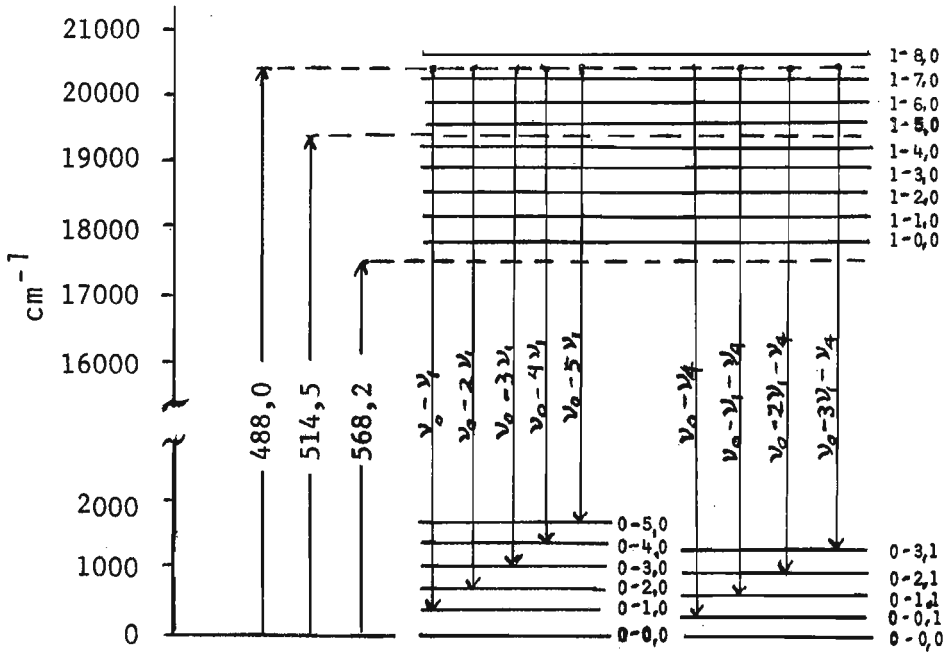


Figura 2.2. Posição relativa de linhas laser com a estrutura vibracional da banda eletrônica na região de 19000 cm^{-1}.

Assim, partindo do nível 0-1,0 a excitação com a radiação 568,2 nm já seria suficiente para ultrapassar a origem do estado eletrônico excitado, o que explicaria o espectro Raman ressonante obtido.

Se esta hipótese fosse verdadeira, deveríamos esperar que na região de ressonância, em baixa temperatura, houvesse um considerável decréscimo nas intensidades da banda de estiramento Mo-Mo e de suas harmônicas. Nossos resultados, como pode ser visto pelos espectros na figura 2.3, não mostram diminuição de intensidade, nem para ν_1 nem para $2\nu_1$,

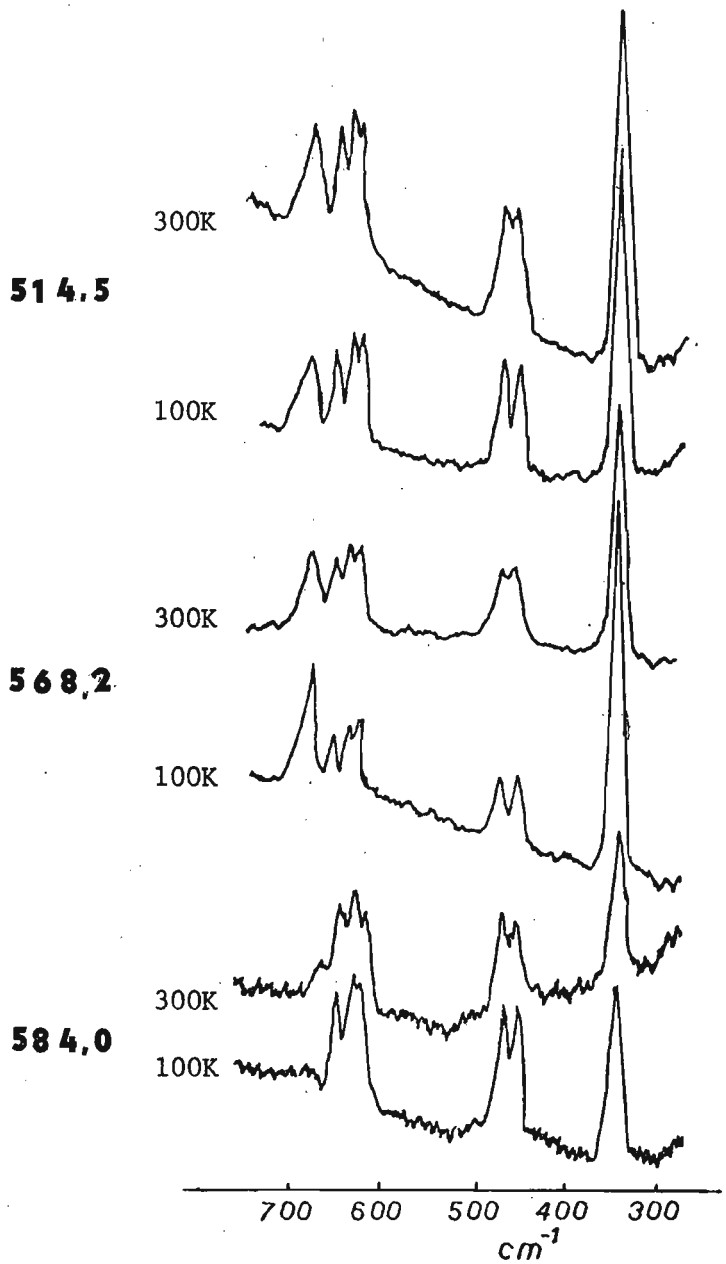


Figura 2.3. Espectros Raman a 100 K e 300 K para as radiações excitantes indicadas (nm).

quando se passa da temperatura ambiente para a de nitrogênio líquido. Pelo contrário, observa-se um aumento de intensidade para excitação em 568,2 nm. Nossa explicação para o efeito observado é baseada na variação do espectro de absorção com a temperatura, como veremos a seguir.

Os espectros de absorção, em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, foram obtidos para esclarecer o comportamento das intensidades Raman nessas temperaturas. Na figura 2.4 os espectros de absorção são comparados com a relação de intensidades Raman a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido para diversas linhas excitantes.

Em baixa temperatura observa-se um decréscimo da contribuição de bandas quentes, no lado de comprimentos de onda longos da banda de absorção, o que explica o cruzamento das curvas, considerando-se que a força total do oscilador é invariante com a temperatura. Este ponto de cruzamento, embora difícil de ser determinado com exatidão devido ao diferente espalhamento nas duas temperaturas, está localizado aproximadamente em 580 nm. A curva de relação de intensidades Raman em temperatura de nitrogênio líquido para temperatura ambiente (figura 2.4) cruza a linha R=1,0 em 580 nm, permitindo assim localizar mais precisamente o ponto de cruzamento entre as curvas de absorção.

Uma possível explicação para o aumento observado nas intensidades de ν_1 e de $2\nu_1$ quando se abaixa a tempera

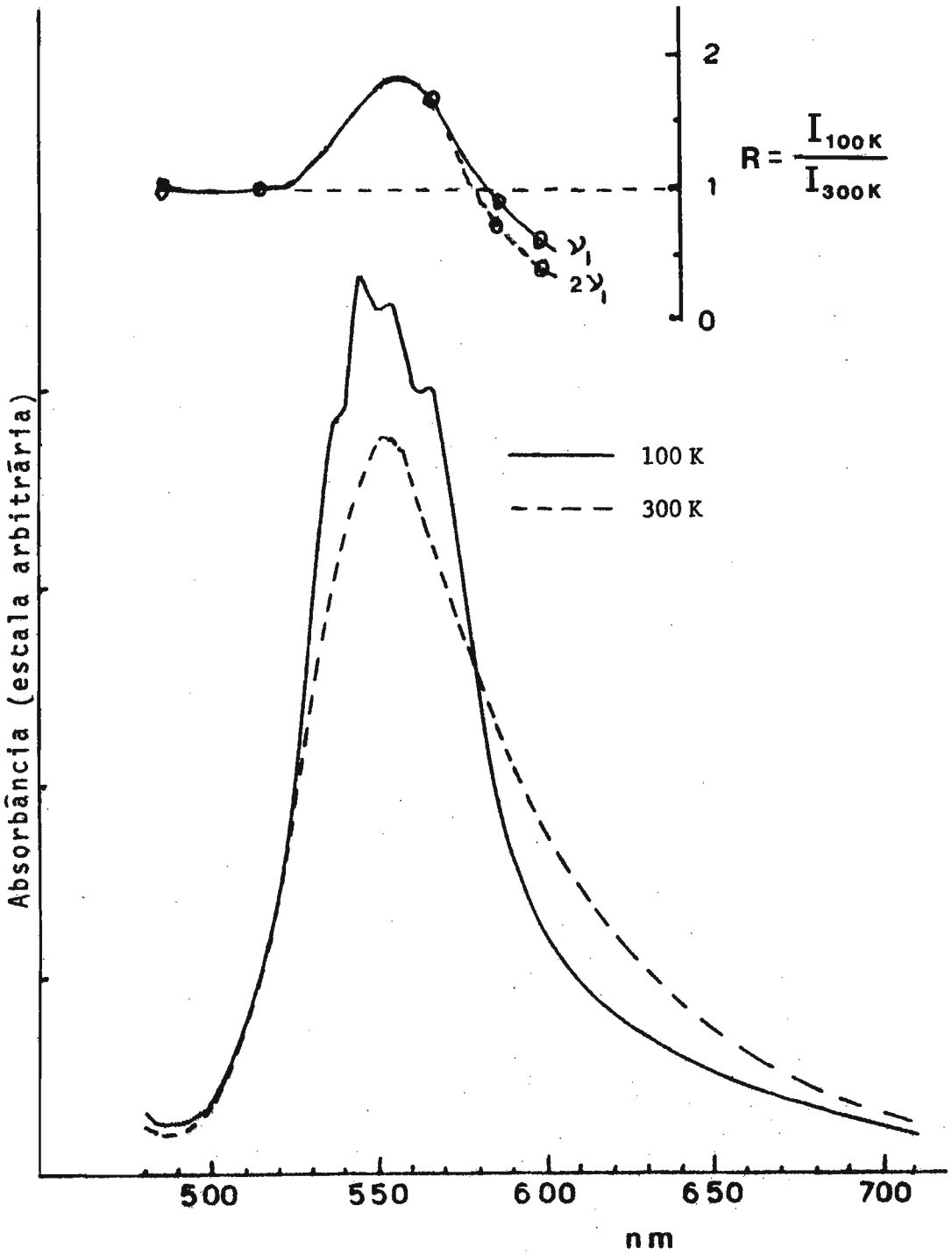


Figura 2.4. Espectros de absorção a 100 e 300 K, e razão de intensidades Raman (R) a estas temperaturas. Os pontos experimentais correspondem à posição das linhas excitantes.

tura, no espectro excitado por 568,2 nm, pode ser dada considerando a relação entre o efeito Raman ressonante e o espectro de absorção da substância, relação esta que já mereceu a atenção de outros autores[11,12]. Os espectros de absorção, fig.2.4, mostram que a substância apresenta maior absorção em baixa temperatura nas vizinhanças de 568 nm. Portanto, pode-se esperar em baixa temperatura uma maior intensificação por ressonância, no espectro excitado com radiação desse comprimento de onda. Por outro lado, nos espectros excitados pelas radiações em 584 e 598 nm as frequências espalhadas caem numa região onde o coeficiente de absorção é maior em temperatura ambiente, donde a maior intensificação do efeito Raman ressonante nessa temperatura.

Esses resultados mostram que a explicação previamente sugerida por Clark e Franks por si só não é válida.

Na figura 2.5 são apresentados os perfis de excitação para ν_1 e $2\nu_1$, na região de 457,9 até 647,1 nm. Devido a não dispormos de linhas de laser na região do máximo de absorção os perfis não são completos, não permitindo discutir a respeito de haver ou não deslocamento de seus máximos com relação ao máximo de absorção.

Outro ponto que consideramos importante notar no presente estudo é a observação de ressonância mesmo excitando-se com radiações de comprimento de onda maior do que 568,2 nm. De fato, pudemos obter espectros que ainda acusavam a presen

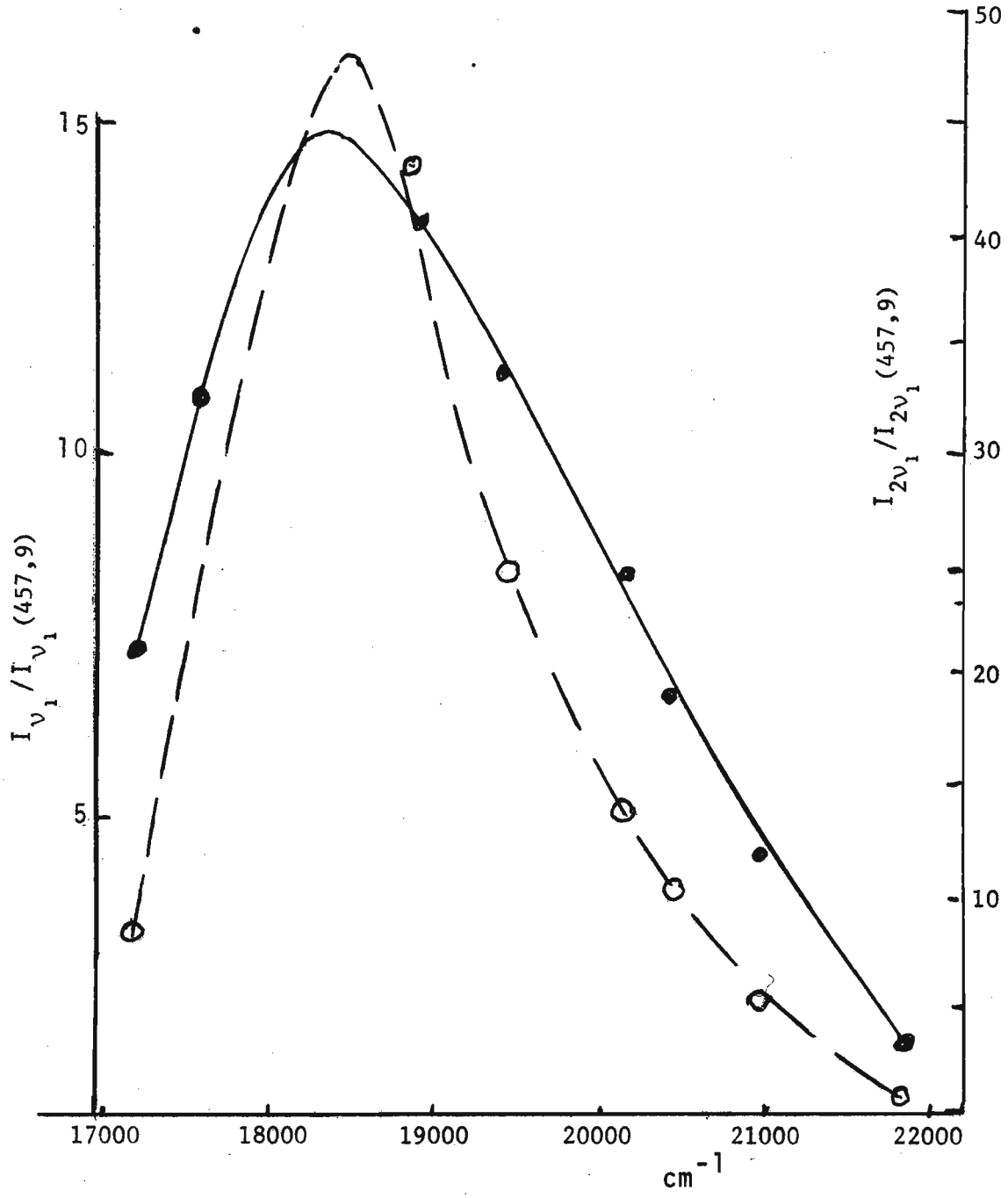


Figura 2.5. Perfil de excitação para ν_1 (——) e $2\nu_1$(— — —) com valores normalizados para intensidade com excitação em 457,9 nm (21839 cm^{-1}).

ça de $2\nu_1$, mesmo excitando-se com radiação em 615 nm. Investigações recentes[5,6] sobre os espectros de absorção e de fluorescência do íon $Mo_2Cl_8^{4-}$ discutem a possibilidade de atribuir o pequeno aumento de absorção que ocorre na região de 17200 e 17800 cm^{-1}, no espectro de monocristal de $K_4Mo_2Cl_8.2H_2O$ com polarização, à transição $^3A_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Por outro lado, como o acoplamento spin-órbita no Mo é pequeno, esta transição proibida por spin deve ser muito fraca e portanto, do ponto de vista do efeito Raman ressonante, não seria suficiente para explicar o comportamento discutido no presente trabalho

Isto mostra, ao nosso ver, que um diagrama tal como o apresentado na figura 2.2 não é conveniente para a representação do sistema de níveis de energia do íon na forma de um sólido. Deveríamos esperar, segundo o esquema apresentado, uma mudança brusca nas características do espectro Raman quando a linha excitante deixasse de ultrapassar o ponto que Clark e Franks chamam de origem da transição eletrônica.

Na verdade, essa esperada mudança de comportamento deveria, segundo esse diagrama, ocorrer já com a excitação em 568,2 nm. O fato de não ter sido observada é que levou esses autores a pensar em população de níveis vibracionalmente excitados. A observação de espectros Raman ressonantes com excitação tão afastada da origem do estado excitado apresentado no diagrama em questão mostra a inviabilidade

do mesmo.

Em resumo, a questão pode ser colocada em termos de uma transição brusca ou contínua do efeito Raman ressonante para um efeito pré-ressonante. No presente caso, de amostra no estado sólido, essa transição apresentou um caráter contínuo.

Esta mudança das características do espalhamento só é observada de uma maneira descontínua no caso de gases, quando se passa da região de níveis discretos para a região do contínuo[13]. No caso do I_2, p.ex., a excitação dentro dos níveis discretos resulta em Raman fluorescente, enquanto que a excitação no contínuo nos leva ao Raman ressonante. O ponto de transição entre um efeito e o outro é bem definido e, em certas condições, é possível obter um espectro onde os componentes Stokes tem características de Raman fluorescente e os componentes anti-Stokes tem características de Raman ressonante. No caso de sistemas condensados (líquidos ou sólidos) essa descontinuidade nos parece improvável, devido a alta densidade de estados e ao alargamento mútuo dos níveis por perturbações intermoleculares.

Essa questão, apesar do interesse do ponto de vista do mecanismo do efeito Raman ressonante, não tem merecido a devida atenção. No entanto, o aparecimento de harmônicas com excitação no limite de comprimentos de onda longos da banda de absorção foi já observado na pirazina sólida[14]. Nesse tra

balho os autores obtiveram os espectros Raman da pirazina sólida, na temperatura de 4,2 K, usando excitação em 5145 A e 3371 A. A banda 0-0 correspondente à absorção de maior comprimento de onda está localizada em aproximadamente 3300 A. O espectro Raman obtido com excitação em 3371 A mostrou grande intensificação de ν_5(920 cm^{-1}) quando comparado com o espectro obtido com excitação em 5145 A, além de mostrar a presença de $2\nu_5$ com razoável intensidade. Os autores sugeriram que o aparecimento da harmonica represente um estágio intermediário entre um efeito Raman pré-ressonante e um efeito Raman rigoroso. Infelizmente, em estado de vapor a excitação com 3371 A induziu intensa fluorescência na pirazina[14], não permitindo testar essa passagem de pré para ressonância.

O que observamos no presente estudo poderia ser interpretado nesses termos, embora acreditemos que seja necessário investigar um maior número de substâncias para testar essa hipótese de maneira mais definitiva. Entretanto pode-se já prever que um modelo para os níveis de energia como o usado no diagrama da figura 2.2 não é adequado para representar a situação de um íon ou molécula no estado sólido, onde a rigor deve-se falar em níveis de energia do cristal e não da molécula.

REFERÊNCIAS

1 L.A. Woodward; Phil.Mag. 18 (1934) 823.

2 C.D. Cowman e H.B.Gray; J.Am.Chem.Soc. 95 (1973) 8177.

3 F.A. Cotton, B.A.Frens e T.R.Webb; J.Am.Chem.Soc. 95 (1973) 4431.

4 J.G. Norman e H.J. Kolari; J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 33.

5 P.E.Fanwick, D.S.Martin, F.A.Cotton e T.R. Webb; Inorg. Chem. 16 (1977) 2103.

6 W.C. Trogler, E.I. Solomon e H.B. Gray; Inorg.Chem. 16 (1977) 3031.

7 C.L. Angell, F.A. Cotton, B.A. Frenz e T.R. Webb; J.Chem.Soc.Chem.Commun. 399 (1973).

8 R.J.H. Clark e M.L. Franks; J.Chem.Soc.Chem.Commun. 316 (1974).

9 R.J.H. Clark e M.L. Franks; J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 2691.

10 J.V. Brencic e F.A. Cotton; Inorg.Chem. 8 (1969) 2698.

11 W.Kiefer e H.J. Bernstein; Molec.Phys. 23 (1972) 31.

12 O.S. Mortensen; Molec.Phys. 2 (1971) 179.

13 H.J. Bernstein; "Advances in Raman Spectroscopy" vol.1 Ed. J.P.Mathieu - Heyden & Son Ltd. Londres (1973).

14 I. Suzuka, N.Mikami, Y. Udakawa, K. Kaya e M. Ito; J.Chem.Phys. 57 (1972) 4500.

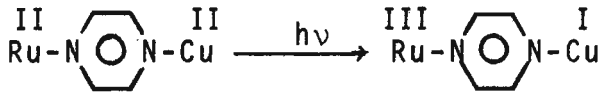
CAPÍTULO 3

Aplicação do efeito Raman ressonante no estudo do fotocromismo no complexo $(NH_3)_5Ru^{II}$(μ-pirazina)Cu^{II}.

3.1. Introdução

O complexo binuclear $(NH_3)_5Ru^{II}$(μ-pirazina)Cu^{II} despertou ultimamente bastante atenção, devido às investigações de Durante e Ford[1], que demonstraram a existência de fotocromismo por transferência de elétron nesse composto em solução aquosa.

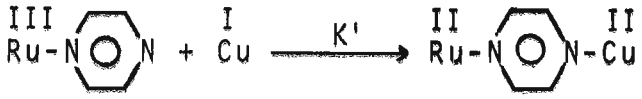
O complexo apresenta no seu espectro de absorção uma banda intensa em ca. 508 nm, atribuida à transição de transferência de carga metal-ligante. A fotólise por "flash" do complexo[1,2] produz um "descoramento" transiente dessa banda em 508 nm, com rendimento quântico de aproximadamente 0,2[1], seguindo-se uma regeneração do material de partida. Por outro lado, o complexo $(NH_3)_5Ru^{III}$(μ-pirazina)Cu^{I} é praticamente incolor[1-3], e esse fato sustenta a atribuição do descoramento transiente a um processo de transferência eletrônica fotoestimulada, segundo a equação:



(3,I)

seguido pela regeneração do complexo inicial, de acordo com as reações de óxido-redução:

e/ou (3,II)



Como a banda de absorção intensa que aparece no espectro de absorção de complexos de Ru(II)-pirazina é atribuida a transferência de carga do metal para a pirazina[4], é de se esperar uma intensificação ressonante de bandas Raman desse cromóforo, Ru(II)-pirazina, quando se excitar nessa banda de absorção no visível. No caso dos complexos Ru(III)-pirazina, os mesmos não apresentam absorção no visível e, consequentemente, os espectros Raman excitados no visível não devem apresentar intensificação porressonância.

Assim, o estudo do efeito Raman ressonante no complexo $(NH_3)_5$-Ru^{II}(μ-pirazina)Cu^{II} seria de grande valia para confirmar o mecanismo proposto para o fotodescoramento do complexo, bem como para caraterizar os estados envolvidos na transição de transferência de carga envolvida. O interesse em se estudar o efeito Raman ressonante nesse complexo pode ser melhor entendido se levarmos em conta o mecanismo proposto, que implica na "extinção" da banda de absorção em 508 nm e, consequentemente, numa diminuição das intensidades intensificadas por ressonância Raman, conforme o complexo de Ru(II) (colorido) se transforme no complexo de Ru(III) (in

color). Foi com esse objetivo específico que este complexo foi estudado no presente trabalho.

3.2. Parte experimental

Soluções aquosas do complexo (ca. 8.10^{-5}M) foram preparadas, em atmosfera de argônio, misturando-se solução aquosa (ca. 8.10^{-5}M) de $(NH_3)_5Rupz^{2+}$ com excesso de uma solução aquosa (ca.0,33M) de $CuSO_4$, para assegurar a formação completa do complexo binuclear.

O espectro de absorção no visível foi obtido através de um espectrofotômetro Cary 14. Os espectros Raman foram obtidos num espectrômetro Jarrell-Ash 25-300. Foram utilizadas as radiações excitantes em 476,5, 488,0 e 514,5 nm de um laser de Ar^+ e 568,2 e 647,1 nm de um laser de Kr^+. O íon SO_4^{2-} foi utilizado como padrão interno para as medidas de intensidade, através de sua banda em 980 cm^{-1}. Uma cela rotatória para líquidos (ca. 1500 rpm) foi utilizada na obtenção dos espectros Raman, sendo que nos casos dos espectros obtidos com a amostra estática, a mesma cela foi utilizada (sem rotação).

3.3. Resultados e discussão

Os espectros Raman obtidos, na região de 250 a 1650 cm^{-1}, são mostrados na figura 3.1, onde a banda em 980 cm^{-1}, devida ao modo de estiramento totalmente simétrico do SO_4^{2-}, serve como padrão interno para as medidas de intensidade.

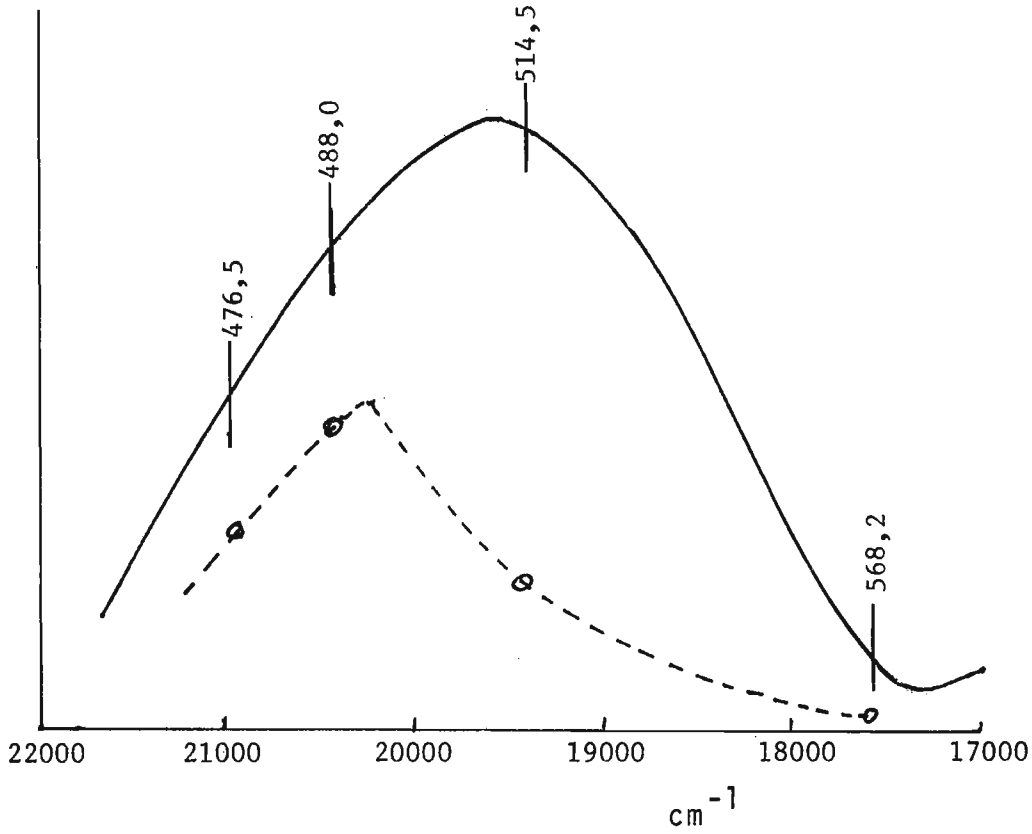


Figura 3.2. A curva em linha cheia representa a curva de absorção (escala arbitrária), estando indicadas as posições relativas das radiações excitantes (nm). A curva interrompida representa o perfil de excitação para o modo de def. C-H no plano (1088 cm^{-1}). A diferença entre as frequências dos picos é da ordem da metade da frequência vibracional.

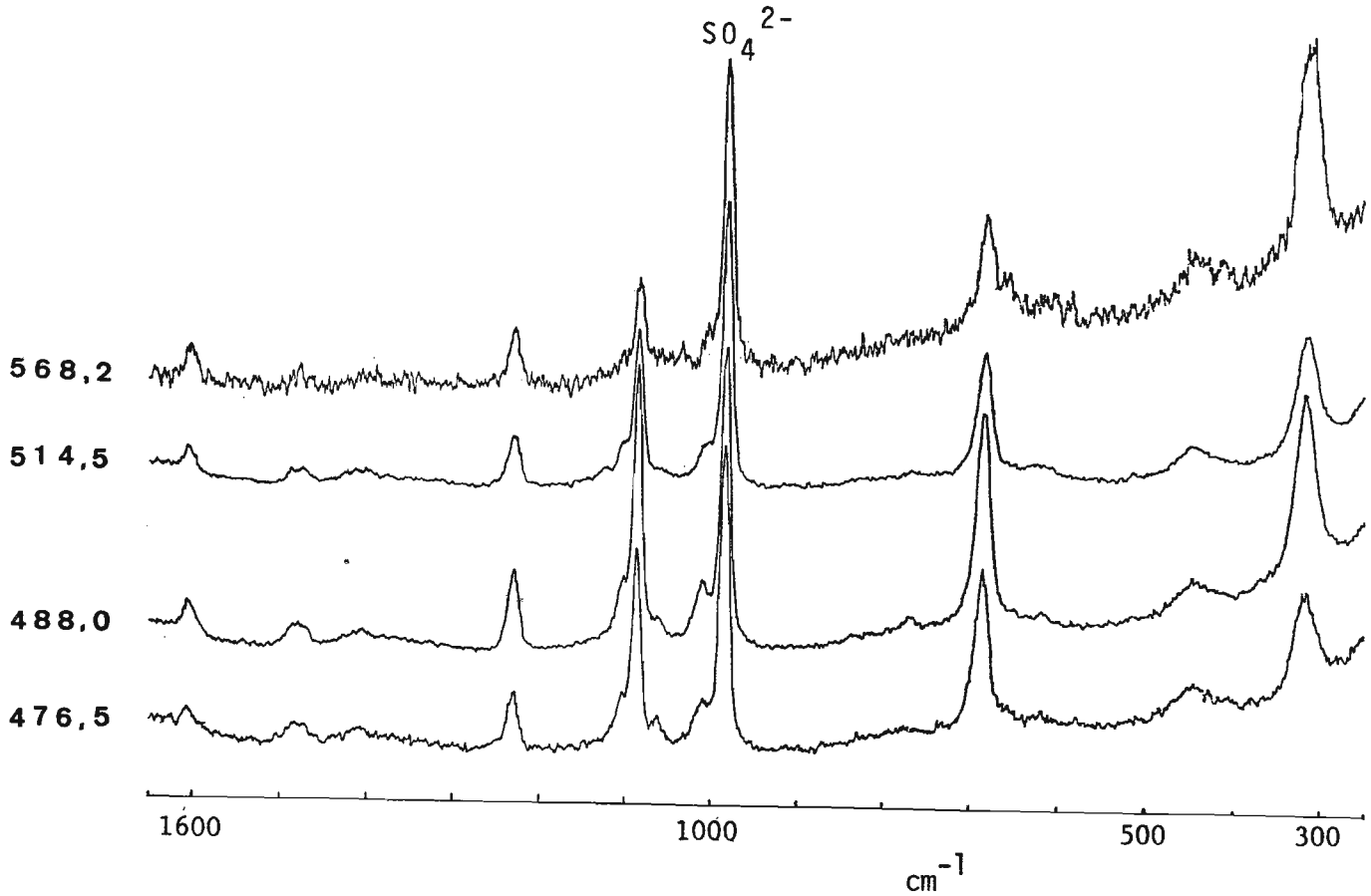


Figura 3.1. Variação da intensidade Raman com a radiação excitante.

Comparando-se os espectros obtidos com os de compostos contendo a ligação Ru-pz[5], verifica-se que as bandas observadas devem pertencer exclusivamente ao esqueleto Ru-pz.

Uma atribuição tentativa das bandas observadas foi feita através da comparação com as frequências da pirazina livre[6], levando-se em conta, também, que as bandas intensificadas por ressonância devem pertencer ao esqueleto Ru-pz, pois é aí que se localizam, principalmente, os elétrons responsáveis pela transferência de carga. A atribuição feita é a seguinte: 1605 e 1016 cm^{-1}- estiramento do anel; 1234 e 1088 cm^{-1}- deformação C-H no plano; 687 cm^{-1}- deformação do anel no plano; 318 cm^{-1}- estiramento Ru-N.

Como se pode notar na figura 3.1, o máximo de intensificação ressonante ocorre com excitação em 488,0 nm. Na figura 3.2 é mostrada a posição das linhas excitantes, em relação à curva de absorção do composto. Observa-se que o máximo de intensificação, excitação em 488,0 nm (20490 cm^{-1}), ocorre numa frequência deslocada em relação a do pico de absorção (19700 cm^{-1}). Esse efeito do deslocamento do pico do perfil de excitação, em relação ao pico de absorção, já foi previamente estudado[10]. Devido a impossibilidade de usar maior número de rediações excitantes na região dos picos, não iremos discutir esse deslocamento mais quantitativamente.

As medidas de polarização no Raman mostram que só as vibrações totalmente simétricas sofreram intensificação.

De acordo com a teoria de acoplamento vibrônico de

Albrecht e Hutley[7] para o efeito Raman ressonante, quando ocorre uma interação vibrônica envolvendo um único estado eletrônico excitado, somente as vibrações totalmente simétricas devem ser intensificadas por ressonância (termo A de Albrecht). No caso de ocorrer acoplamento vibrônico entre dois estados excitados, então a intensificação por ressonância pode ocorrer com qualquer modo de simetria cuja representação esteja contida no produto direto das representações dos dois estados eletrônicos excitados envolvidos.

Numa simetria C_{2v} os orbitais $d\pi$ ocupados de maior energia do Ru(II) se transformam como $b_1(d_{xz})$, $a_2(d_{xy})$ e $b_2(d_{yz})$. Os dois orbitais não ocupados mais baixos da pirazina (π^*) se transformam como b_2 e a_2. Transições para o orbital $a_2(\pi^*)$ foram excluidas com base em diversos estudos de complexos de Ru(II) com N-heterocíclicos, onde se levou em conta o fato de que esse orbital tem um nodo através da posição para[4]. Além disso, o orbital de maior energia $b_2(\pi^*)$ pode deixar de ser considerado por razões energéticas[4]. Deixando de lado as transições $A_2 \leftarrow A_1$ que não são permitidas por momento de dipolo elétrico numa simetria C_{2v}, Ford e col.[4] propuseram que duas transições poderiam ser responsáveis pela banda de transferência de carga no espectro de absorção no visível, desses complexos. Essas transições seriam, uma delas, a partir do estado fundamental $\left[b_1^2(d_{xz})a_a^2(d_{xy})b_2^2(d_{yz})\right]$, de simetria A_1, para o estado $\left[b_1^2(d_{xz})a_2^2(d_{xy})b_2(d_{yz})b_2(\pi^*)\right]$, também de simetria A_1, e a outra transição seria do estado

fundamental para o estado excitado $b_1^2(d_{xz})a_2(d_{xy})b_2^2(d_{yz})b_2(\pi^*)$, de simetria B_1.

Portanto, considerando-se os dois estados eletrônicos excitados, que acabamos de descrever, existiriam as seguintes possibilidades para o mecanismo de intensificação ressonante das bandas Raman:

1- acoplamento vibrônico entre os estados excitados de simetria A_1 e B_1, situação que conduziria a intensificação por ressonância somente dos modos vibracionais de simetria b_1 , pois $A_1 \times B_1 = b_1$.

2- participação de um único estado eletrônico excitado, que em princípio poderia ser o de simetria A_1 ou o de simetria B_1. Em qualquer dos casos, esperaríamos que somente vibrações totalmente simétricas apresentassem intensificação.

O fato de que somente vibrações totalmente simétricas tenham apresentado intensificação por ressonância no espectro Raman do complexo estudado pode ser tomado como evidência de que um único estado excitado está envolvido na transição de transferência de carga metal-ligante, que é responsável pelo efeito Raman ressonante.

Por razões de simetria, a transição de $b_2(d_{yz})$ para $b_2(\pi^*)$ deve ser preferida em relação a de $a_2(d_{xy})$ para $b_2(\pi^*)$, pois na primeira os orbitais estão dirigidos na direção de máximo recobrimento[8]. Dessa maneira o estado eletrônico excitado responsável pelo efeito Raman ressonante seria, mais provavelmente, o de simetria A_1.

Recentemente, um uso semelhante do efeito Raman ressonante foi feito na elucidação de transições de transferência de carga em complexos de tris(diimina)ferro(II)[9].

Como já dissemos anteriormente, a transferência de elétron fotoestimulada, no complexo Ru(II)-pz-Cu(II), produz a espécie Ru(III)-pz-Cu(I), que não apresenta absorção no visível. Quando usamos a cela rotatória estamos renovando continuamente a amostra na área de incidência do laser e, consequentemente, temos sempre uma quantidade apreciável do complexo de Ru(II) sendo excitado. Entretanto, se usarmos a cela sem rotação iremos produzir uma saturação do efeito fotoestimulado e, consequentemente, na área de incidência do laser teremos praticamente só o complexo de Ru(III)-pz-Cu(I), pois a constante cinética para regeneração do complexo original é favoravelmente baixa. Logo, devemos esperar que os espectros Raman obtidos com a cela em rotação e estacionária sejam, respectivamente, devidos aos complexos de Ru(II) e de Ru(III). Isto pode ser visto claramente através dos espectros C e D da figura 3.3, que se referem aos espectros Raman do complexo obtidos com a cela em rotação e estacionária, respectivamente. Como se pode notar, através da figura, tem-se essencialmente um desaparecimento das linhas Raman intensificadas por ressonância, quando a cela não é girada.

É importante notar aqui que as significativas variações de intensidade das linhas Raman são perfeitamente reversíveis, pois foram notadas numa série de espectros obti

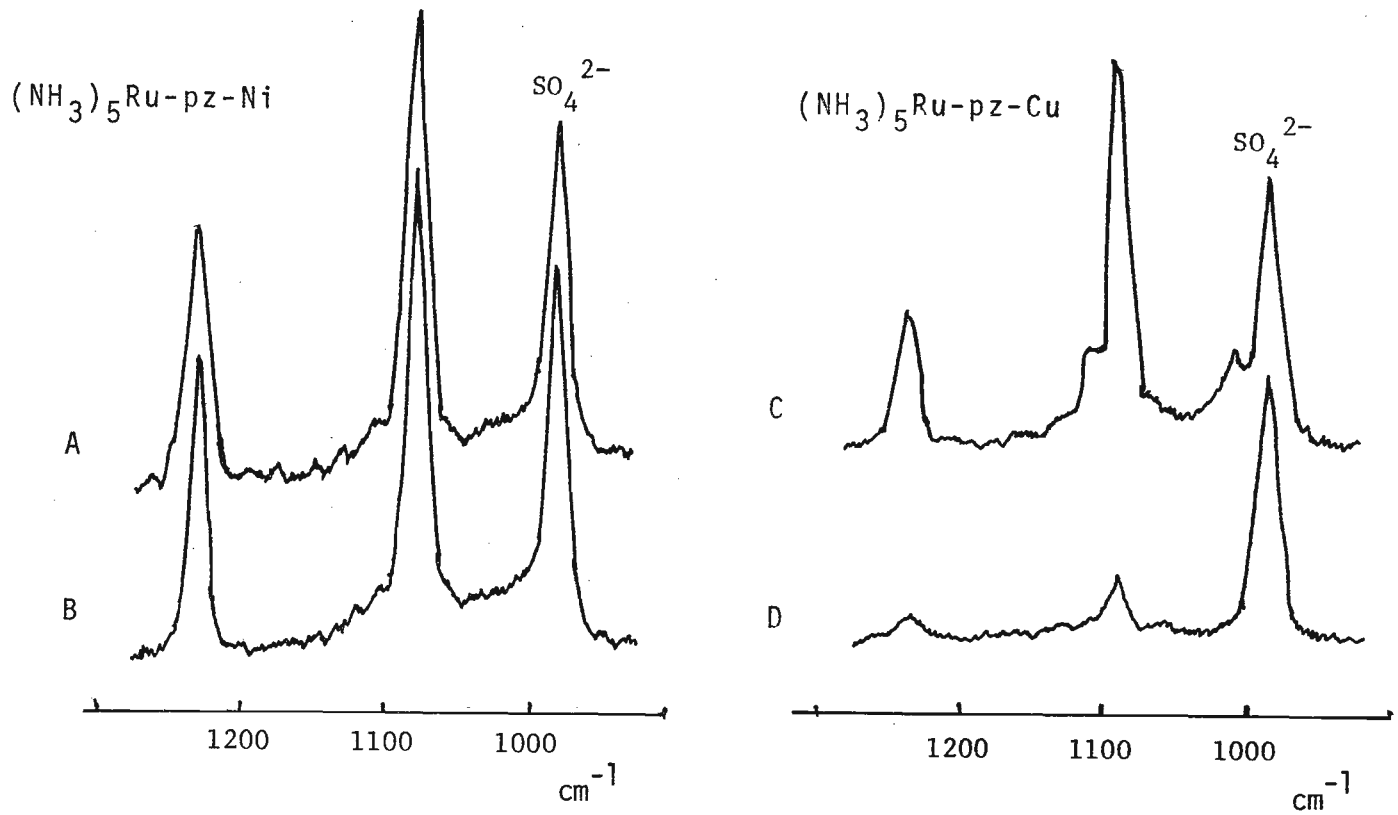


Figura 3.3. Espectros Raman, com excitação em 514,5 nm, obtidos com a cela em rotação (A e C) e com a cela parada (B e D).

dos com a cela, alternadamente, em rotação e parada, na região de 900 a 1300 cm^{-1}. Nessa série de espectros notou-se que as intensidades das linhas Raman caiam sensivelmente ao se parar a cela rotatória e voltavam praticamente à intensidade original com a rotação da cela. Esse ciclo foi repetido inúmeras vezes, comprovando que qualquer processo irreversível que porventura ocorresse deveria ser desprezivel, ou pelo menos não poderia por si só explicar o comportamento descrito.

Acreditamos, portanto, que as alterações reversíveis nas intensidades das bandas Raman se originam essencialmente do fotocromismo por transferência de elétron, reportado anteriormente por Durante e Ford.

No caso do complexo análogo, $(NH_3)_5Ru^{II}(\mu\text{-pz})Ni^{II}$, que apresenta uma banda de absorção intensa em 493 nm, sabe-se que não há o fotodescoramento observado no caso do complexo de Cu(II). Assim, devemos esperar que os espectros Raman obtidos com a cela girando ou parada sejam essencialmente iguais. Isso é mostrado nos espectros A e B da figura 3.3, onde estão reproduzidos os espectros Raman (900-1300 cm^{-1}) do complexo de Ni(II) com a cela, respectivamente, girando e parada. Esses espectros são essencialmente equivalentes, a menos de alguma pequena decomposição fotoquímica irreversível. Essas observações confirmam a explicação proposta para a variação das intensidades Raman no caso do complexo de Cu(II).

Resumindo, quando se usa a cela fixa o processo de transferência de elétron fotoestimulada (3,I) pode se tornar quase saturado, formando o complexo de Ru(III)-pz, que não apresenta efeito Raman ressonante na região estudada e cujas linhas Raman (na concentração em questão) devem ser muito fracas para serem observadas. A reação de volta (3,II), cuja constante de velocidade foi reportada como sendo $k_{obs} = 7,8\times10^{3}\ seg^{-1}$ a $25^{o}C$, Cu(II) =0,33M e Ru $=1,4\times10^{-5}M$, é muito lenta para competir eficientemente com o processo fotoestimulado. A difusão do material através da área exposta ao feixe do laser pode ser responsável por uma lenta regeneração gradual do material nessa região, contribuindo assim para a existência de uma intensidade residual das bandas Raman. Com a cela em rotação a reação de volta pode regenerar o material de partida durante o período de rotação da cela (ca. 0,04 seg) e isto explica porque a saturação não é observada com a cela em rotação.

É interessante chamar a atenção para a possibilidade, através do uso de celas de rotação ultra-rápida (ca.10^{5}-10^{6} rpm, para o presente caso), de se conseguir ultrapassar as velocidades de reações opostas e chegar-se novamente a um regime de saturação.

REFERÊNCIAS

1- V.A. Durante e P.C. Ford, J.Am.Chem.Soc.,97 (1975) 6898.

2- M.S. Pereira e J.M. Malin, Inorg.Chem., 13 (1974) 386.

3- H.E. Toma e C. Creutz, resultados não publicados obtidos no Brookhaven National Lab., N.Y.

4- P.C. Ford, D.F. Rudd, R.Gaunder e H. Taube, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 1187.

5- T.C. Strekas e T.G. Spiro, Inorg. Chem.,15 (1976) 974.

6- R. Lord, A. Marston e F. Miller, Spectrochim.Acta, 9 (1957) 113; J.D. Simmons e K.K. Innes, J.Mol.Spectrosc. 14 (1967) 190.

7- A.C. Albrecht e M.C. Hutley, J.Chem.Phys. 55 (1971) 4438.

8- P.Day e N. Sanders, J.Chem.Soc., (1967) 1536.

9- R.J.H. Clark, P.C. Turtle, D.P. Strommen, B. Streusand, J. Kincaid e K. Nakamoto, Inorg.Chem., 16 (1977) 84.

10- M.L.A. Temperini, Tese de Doutoramento, I.Q.U.S.P. (1977).

CAPÍTULO 4

Efeito Raman anti-ressonante do íon RuO_4^{2-}.

4.1. Introdução

a- Teoria do efeito Raman anti-ressonante.

O efeito Raman anti-ressonante tem, ultimamente, merecido particular atenção, tanto experimental como teoricamente[1-7].

A maioria das teorias do efeito Raman ressonante considera implicitamente que a contribuição para a ressonância provém de um único estado eletrônico, embora este possa estar vibronicamente acoplado com um estado não ressonante de maior energia. Recentemente, tem sido investigados sistemas cujo comportamento só pode ser explicado considerando explicitamente a influência direta de mais de um estado eletrônico no espalhamento.

Quando duas ou mais transições eletrônicas influenciam a intensidade Raman de um mesmo modo vibracional, a interferência entre essas contribuições individuais pode conduzir a uma intensificação maior do que a esperada para um efeito Raman ressonante proveniente da contribuição de uma única transição eletrônica, ou a uma desintensificação das bandas Raman quando se varia a frequência de excitação. Este último caso é o chamado efeito Raman anti-ressonante.

Em trabalho recente sobre o efeito Raman anti-ressonante de alguns íons complexos de metais de transição, Stein e col.[1] dão uma explicação teórica desse efeito. Este fenômeno já havia sido constatado em sólidos e várias teorias foram desenvolvidas para explicá-lo[8-12].

Resumiremos a seguir os aspectos mais importantes do tratamento proposto por Stein e col.[1], pois fizemos uso do mesmo para a interpretação dos nossos resultados experimentais para o íon RuO_4^{2-}. Esses autores estudaram o comportamento das intensidades Raman variando a frequência excitante através de bandas atribuidas à transições internas do metal em complexos centro-simétricos de metais de transição.

Verificando que as intensidades Raman do modo de estiramento metal-ligante totalmente simétrico apresentavam mínimos, ao invés de máximos, quando a frequência excitante coincidia com a da transição *d-d* (formalmente proibida), esses autores interpretaram o efeito considerando a dispersão do espalhamento Raman, causada por efeitos de interferência.

Esta interferência seria entre pares de termos que contribuem para o tensor de espalhamento, que no caso seria uma interferência destrutiva. Tanto nos casos estudados por Stein e col. como no presente caso do íon RuO_4^{2-}, os dois termos correspondem a uma transição interna do metal e a uma transição de transferência de carga. Se $\underline{x}$ representa a contribuição do tensor devida a transição de transferência de carga (permitida eletrônicamente) e $\underline{y}$ representa a contri -

buição da transição *d-d* (proibida eletronicamente mas permitida vibronicamente), a intensidade Raman seria dada pelo quadrado do tensor de espalhamento:

$$I \propto R^2 = (x+y)^2 = x^2+2xy+y^2 \quad ,$$

e a interferência destrutiva corresponderia a condição:

$$I \propto R^2 < x^2 \ , \text{ ou seja, } \ 2|x| > |y| \ .$$

As contribuições para um elemento do tensor Raman, como pode ser visto nas equações da página 20 (Cap. 1), contêm termos complexos. As partes imaginárias se originam de forças de amortecimento e as partes reais se originam de forças dispersivas. Embora a intensidade Raman, proporcional ao produto do tensor Raman pelo seu complexo conjugado, não contenha termos cruzados entre a parte real e a imaginária, quando vários termos contribuem para um elemento do tensor podem ocorrer efeitos de interferência tanto entre as partes reais como entre as partes imaginárias.

Para haver uma interferência apreciável é necessário que as amplitudes de espalhamento devidas aos estados e e f sejam comparáveis. No caso de complexos de metais de transição, e em particular no caso dos centro-simétricos, estudados por Stein e col., onde e é um estado *d* ressonante e f é um estado de transferência de carga (de energia mais alta), é razoável esperar essa interferência. Pois, a transição interna (proibida) corresponde a uma amplitude de espalhamento pequena e a transição de transferência de carga (permiti

da - que daria grande amplitude de espalhamento por excitação na região de sua frequência) contribue com pequena amplitude na região de excitação com frequência correspondente à transição interna (teria só contribuição pré-ressonante).

Stein e col. consideraram a intensidade Raman, na frequência correspondente a transição *d-d*, como proveniente da contribuição do termo A (importante quando a transição em questão envolve um momento elétrico de transição apreciável) para o estado de transferência de carga f, e do termo B (responsável pelo acoplamento vibrônico entre o estado ressonante e outros estados excitados) com contribuição principalmente do estado *d* do metal, e. As intensidades seriam, portanto, proporcionais a $(A_f+B_e)^2$.

Desde que nenhuma estrutura vibrônica foi observada, nem no espectro de absorção nem no perfil de excitação dos complexos estudados por Stein e col., esses autores em vez de considerar a soma para todos estados vibrônicos explicitamente, nas expressões de Albrecht, tomaram, como aproximação, a soma de integrais de Frank-Condon como uma constante para cada estado vibrônico e usaram uma única constante de amortecimento para caraterizar a envoltória vibrônica de cada estado eletrônico.

Com estas aproximações escreveram para as contribuições A_f e B_e:

$$A_f=(-1/h^2)a_f\left[\frac{1}{(\nu_f-\nu_o+i\Gamma_f)^2}+\frac{1}{(\nu_f+\nu_o+i\Gamma_f)^2}\right] \quad , \quad (4,I)$$

$$B_e=(-1/h^2)\left[\frac{b_e}{(\nu_f-\nu_e)}\;\frac{1}{(\nu_e-\nu_o+i\Gamma_e)}+\frac{1}{(\nu_e+\nu_o+i\Gamma_e)}\right.$$

$$\left.-\frac{1}{(\nu_f-\nu_o+i\Gamma_f)}-\frac{1}{(\nu_f+\nu_o+i\Gamma_f)}\right], \quad (4,II)$$

onde

$$a_f = \varepsilon_f\langle f^o|\partial H/\partial Q|f^o\rangle F_A \quad ,$$

$$b_e = (\varepsilon_e\varepsilon_f)^{1/2}\langle f^o|\partial H/\partial Q|e^o\rangle F_B \quad .$$

Os termos F_A e F_B representam as somas das integrais de Frank-Condon, das equações de Albrecht; ν_e e ν_f são as frequências da transição interna e da transferência de carga, respectivamente; Γ_e e Γ_f são as constantes de amortecimento que representam a largura das envoltórias vibrônicas dos estados e e f ; $\langle g|\mu_\sigma|f\rangle\langle f|\mu_\rho|g\rangle$ e $\langle g|\mu_\sigma|f\rangle\langle e|\mu_\rho|g\rangle$ são substituidas pelas absortividades ε_f e $(\varepsilon_e\varepsilon_f)^{1/2}$.

Usando esse esquema de cálculo e introduzindo parametros experimentais adequados, Stein e col obtiveram perfís calculados que representam bastante bem os perfis experimentais para diversos complexos centro-simétricos, PdX_4^{2-} (X= Cl, Br ou I) e $Co(en)_3^{3+}$, que apresentam anti-ressonância.

b- O íon RuO_4^{2-}.

Ao contrário de outros tetroxoanions de metais de transição, como MnO_4^-, MnO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, ReO_4^{2-}, ReO_4^-, etc., o íon RuO_4^{2-} mereceu relativamente pouca atenção, tanto no que diz respeito a sua Química em solução aquosa como em relação as suas propriedades espectroscópicas. Mercer e Farrar [13], reconhecendoa escassez de dados e, em particular, de dados termodinâmicos sobre compostos de Ru, investigaram as reações de formação de RuO_4, RuO_4^-, RuO_4^{2-}, etc., obtendo entre outros dados calores de formação de vários compostos de Ru.

O íon RuO_4^{2-} é estável em soluções aquosas com pH suficientemente altos e na ausência de impurezas que possam provocar sua redução. Na quase totalidade dos métodos de preparação propostos para o íon RuO_4^{2-} parte-se de rutênio metálico ou de compostos de rutênio em estados de oxidação mais baixos e promove-se a oxidação através de fusão com KOH e KNO_3, ou KOH e $KClO_3$, ou ainda, com Na_2O_2. Em todos esses casos forma-se inicialmente o perrutenato, que quando colocado em solução aquosa fortemente alcalina é reduzido instantaneamente ao rutenato:

$$2RuO_4^- + 2OH^- \longrightarrow 2RuO_4^{2-} + H_2O + O_2 \quad .$$

No que diz respeito a suas propriedades espectroscópicas, a falta de dados experimentais é ainda maior. No caso do espectro de absorção eletrônico do íon em solução aquosa, o mesmo foi obtido por diversos autores[14-16], que tinham como objetivo a dosagem espectrofotométrica de Ru. O espec

tro apresenta na região do visível-ultravioleta duas bandas de absorção em aproximadamente 463 nm e 376 nm, que foram atribuidas tentativamente por Jørgensen[17,18] à transição d-d e à transição de transferência de carga, respectivamente.

Comparando-se os espectros eletrônicos do íon RuO_4^{2-} com os de outros complexos tetraédricos de metais de transição, nota-se uma diferença bastante significativa. Enquanto que em outros complexos a banda atribuida a transição de transferência de carga apresenta uma absortividade bem maior que a devida a transição d-d, no caso do RuO_4^{2-} a banda em 463 nm, atribuida por Jørgensen à transição d-d, tem uma absortividade maior que a da banda de transferência de carga. Não encontramos nenhuma discussão dessa atribuição e nenhum outro estudo envolvendo a discussão do espectro eletrônico do RuO_4^{2-}.

No que diz respeito ao seu espectro vibracional, há alguns estudos tanto em solução aquosa como na forma do seu sal de bário[19-22]. Os resultados experimentais publicados não são concordantes nem nos valores das frequências vibracionais, nem nas atribuições feitas. No caso particular do $BaRuO_4$ encontra-se em diversos trabalhos a atribuição de uma banda de impureza como sendo do composto. Evidentemente os cálculos de constantes de força[23] publicados com base nesses resultados ficam comprometidos.

4.2. Parte experimental

Para a preparação das soluções aquosas de rutenato, após diversas tentativas usando vários métodos, seguimos as orientações de Mercer e Farrar[13]. Assim, rutênio metálico finamente pulverizado foi suspenso em solução 3M de KOH e sob forte agitação introduziu-se bromo, gota a gota. A solução alaranjada escura obtida foi filtrada para eliminar o excesso de rutênio que não reagiu. É importante que a solução se mantenha fortemente alcalina durante todo o decurso da preparação, pois, como já foi mencionado, somente nessas condições as soluções de rutenato são estáveis. Desse modo, a solução deve ser mantida de forma que a absorção de CO_2 do ar seja a menor possível.

A formação do rutenato foi acompanhada espectrofotometricamente, pois estudos anteriores[16] mostram que numa solução de rutenato puro (isenta de perrutenato) a relação das absorbâncias em 463 e 376 nm deve ser aproximadamente 2.

Também foram preparados os sais de bário e de estrôncio; nesses casos gotejou-se solução de um sal solúvel de Ba (ou de Sr) na solução de rutenato alcalino, sob agitação. Aqui é ainda mais crítico evitar-se a absorção de CO_2 pela solução fortemente alcalina de rutenato, caso contrário, os rutenatos de Ba ou de Sr precipitados se apresentam altamente contaminados pelos respectivos carbonatos. Essas preparações foram efetuadas em sistema com passagem contínua de N_2

e conseguiu-se amostras praticamente isentas de carbonato.

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento já descrito anteriormente. A solução aquosa utilizada para a obtenção dos espectros Raman era ca. 10^{-2} M em RuO_4^{2-}, 3 M em OH^- e 0,5 M em NO_3^- (padrão interno). Para minimizar o aquecimento da amostra pela radiação do laser utilizou-se cela giratória selada a fogo. Foram utilizadas as radiações excitantes 457,9, 476,5, 488,0 e 514,5 nm de um laser de Ar^+ e 530,9, 576,4, 647,1 e 676,4 nm de um laser de Kr^+. As intensidades da banda em 820 cm^{-1} (est. Ru-O) e de sua primeira harmônica, 1640 cm^{-1}, foram medidas em relação a intensidade da banda em 1050 cm^{-1} do íon NO_3^-. As intensidades foram medidas através das áreas das bandas, com o uso de um planimetro.

O fator de depolarização da banda em 820 cm^{-1} foi medido para as diversas radiações excitantes, utilizando-se uma lâmina de meia onda antes da amostra e um polaroide analisador e um "scrambler" entre a amostra e a fenda do espectrometro. O fator de depolarização foi obtido girando-se o polaroide analisador de 90°. O fator de depolarização da linha do NO_3^- (padrão), em 1050 cm^{-1}, serviu de contrôle da eficiência do método.

O espectro de absorção na região do visível e ultravioleta (700-200 nm) do íon rutenato em solução aquosa fortemente alcalina foi registrado num espectrofotometro Cary 17. Os espectros obtidos antes da exposição da amostra ao

laser e após a exposição se mostraram praticamente idênticos.

No caso do $BaRuO_4$ e $SrRuO_4$ obtivemos os espectros infravermelho e Raman, sendo no infravermelho utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer 180 (4000-180 cm^{-1}), empregando-se a técnica de pasta com Nujol. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se cela giratória para sólidos.

4.3. Resultados e discussão

Os espectros Raman obtidos utilizando-se diversas radiações excitantes são mostrados na figura 4.1.

As intensidades relativas para ν_1 e $2\nu_1$, normalizadas para o valor com excitação em 647,1 nm são mostradas na tabela abaixo:

	647,1	568,2	530,9	514,5	496,5	488,0	476,5	457,9
ν_1	1,0	2,7	6,9	10,9	13,5	11,7	10,6	8,1
$2\nu_1$	1,0	9,5	15,9	34,8	47,7	40,0	31,0	17,7

Utilizando-se as equações (4,I) e (4,II) calculamos, com um programa de computação, o perfil de excitação teórico.

Na figura 4.2 comparamos o perfil teórico, para ν_1, com os pontos experimentais. Na figura 4.3 são mostradas separadamente as contribuições das partes reais e imaginárias dos termos A_f e B_e ($Re(A_f)$, $Im(A_f)$, $Re(Be)$, $Im(B_e)$), que contribuem para a intensidade Raman.

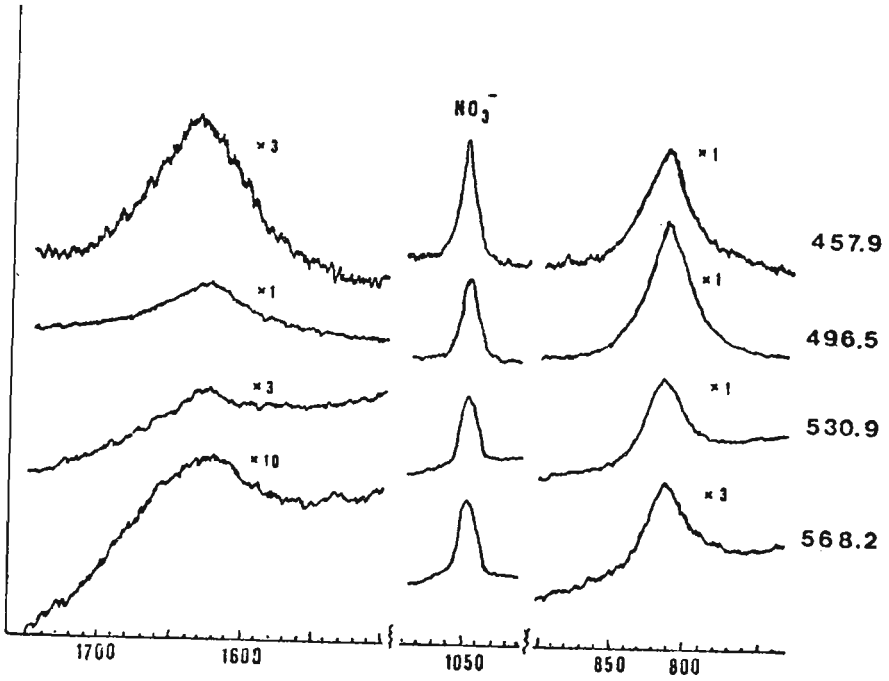


Figura 4.1. Bandas Raman (ν_1 e $2\nu_1$) do íon RuO_4^{2-} excitadas pelas radiações indicadas.

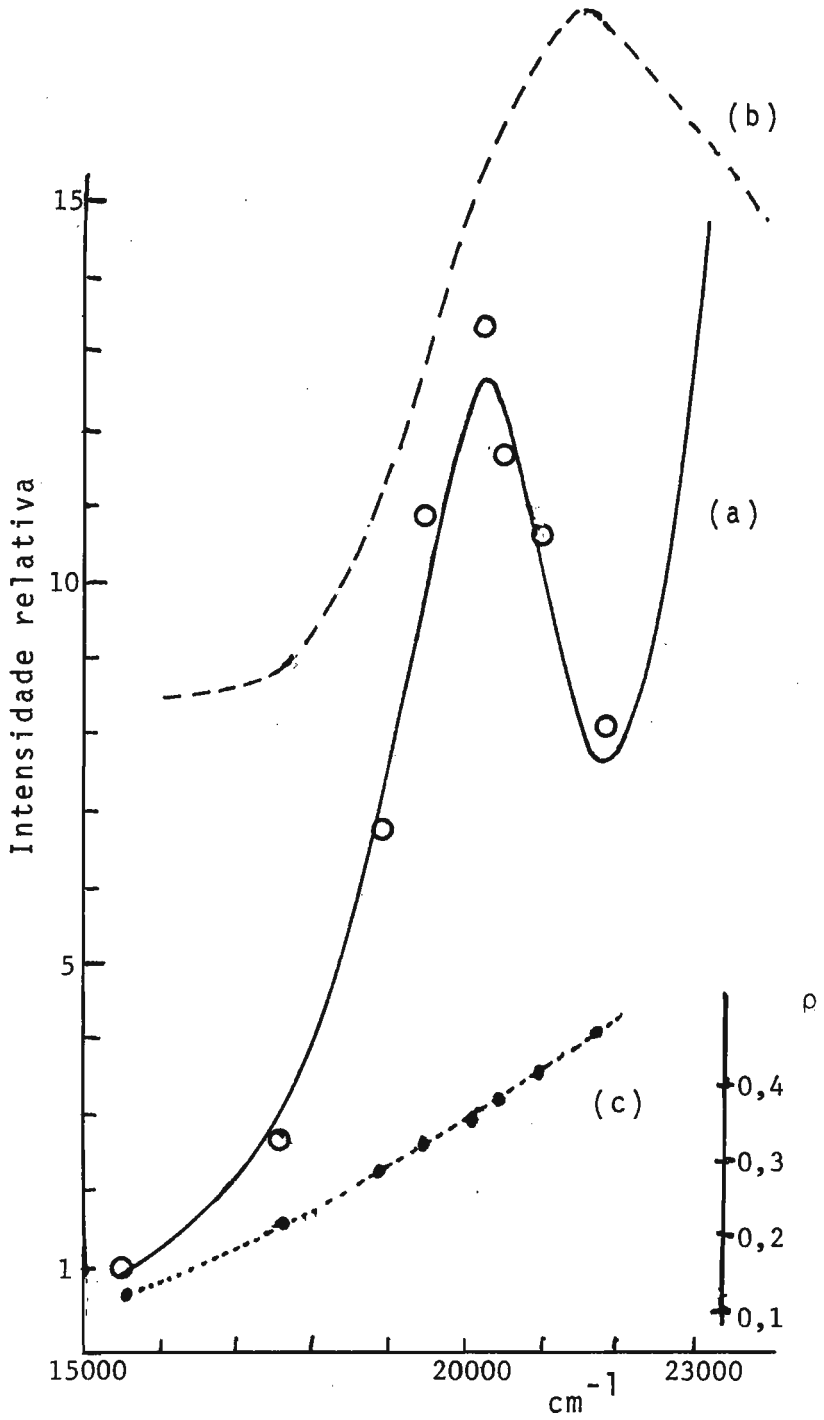


Figura 4.2. (a):perfil de excitação para ν_1 (normalizado em 15500 cm^{-1}); (b) curva de absorção (escala arbitrária)(- - -); (c):variação do fator de depolarização para ν_1 (.....).

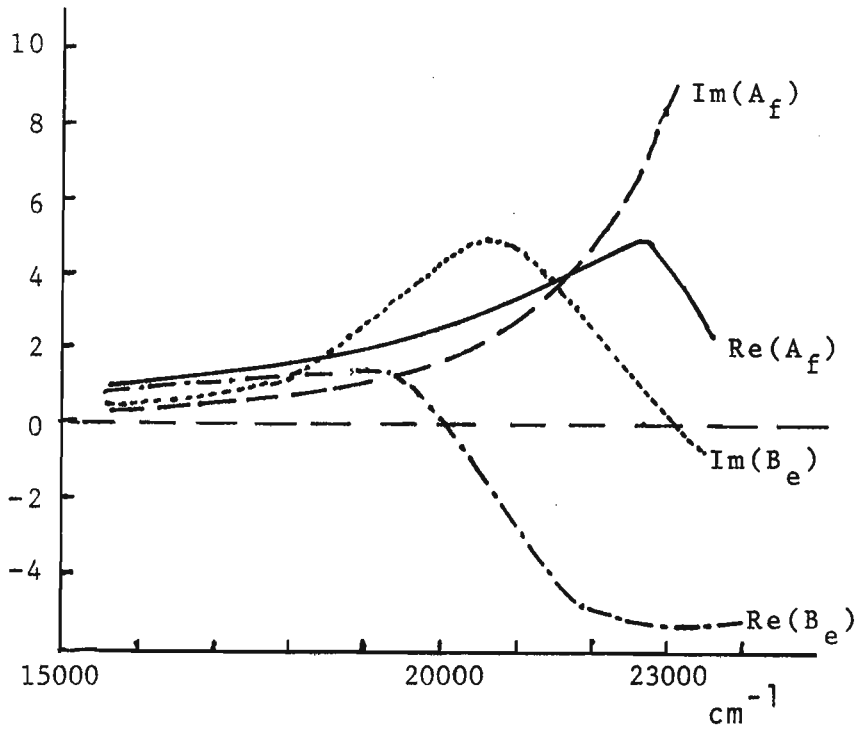


Figura 4.3. Parte real e imaginária de A_f e B_e, eq. (4,I) e (4,II).

Como pode ser visto pelo perfil de excitação (fig. 4.2), quando a frequência de excitação se aproxima da banda de absorção em 463 nm (transição interna) a intensidade Raman diminui, atingindo um mínimo próximo a esse valor, voltando a aumentar novamente, para frequências mais altas. Não foi possível comprovar experimentalmente esse aumento para o lado de frequências altas, por não dispormos de radiação laser de comprimento de onda menor de 457,9 nm.

Este comportamento, que caracteriza o efeito Raman anti-ressonante, pode ser entendido com base na atribuição proposta para as transições eletrônicas em 463 e 376 nm, no presente caso.

Antes de considerarmos a situação do íon RuO_4^{2-}, no que diz respeito às transições eletrônicas responsáveis pelo efeito anti-ressonante, seria interessante analisar os resultados obtidos por Stein e col.[1] para espécies centro-simétricas. Esses resultados mostram que, quando os perfis de excitação para várias bandas Raman de um mesmo complexo são obtidos, o comportamento é completamente diferente para modos normais totalmente simétricos e não totalmente simétricos. Enquanto que os modos totalmente simétricos dos complexos investigados apresentavam invariavelmente mínimos na frequência de transição interna, os outros modos vibracionais estudados apresentavam um comportamento pré-ressonante normal, a medida que a frequência de excitação se aproximava da frequência da transição de transferência de carga nesses complexos. Resumindo, no caso dos complexos centro-simétricos a anti-ressonância foi observada somente para os modos totalmente simétricos (a_{1g}), enquanto que os outros modos apresentavam o comportamento pré-ressonante esperado.

No caso do íon RuO_4^{2-}, nas condições em que foram obtidos os espectros Raman em solução (10^{-3} M), somente foi

possível observar a banda em 820 cm^{-1} e suas harmônicas, não sendo, portanto, possível discutir o comportamento dos diferentes modos vibracionais. A banda em 820 cm^{-1} pode ser atribuida com certeza à espécie a_1, pela sua polarização e intensidade, mesmo fora da condição de ressonância.

A manifestação da anti-ressonância para modos totalmente simétricos está de acordo com as observações de Stein e col.

Essa diferença de comportamento entre modos totalmente simétricos e não totalmente simétricos pode ser entendida se levarmos em conta que os modos totalmente simétricos derivam sua intensidade de termos do tipo A, de Albrecht, sendo a contribuição de termos do tipo B muito pequena, pois esses modos são em geral pouco eficientes para promover o acoplamento vibrônico entre dois estados eletrônicos. Como a transição interna envolve um momento de transição eletrônico pequeno é de se supor que a intensidade dos modos totalmente simétricos provenham de sua pré-ressonância com a transição de transferência de carga, através de um termo do tipo A. Essa contribuição, por sua vez, deve ser pequena na frequência correspondente a da transição interna e, como já vimos, a contribuição do termo B para modos totalmente simétricos é muito pequena.

Desse modo temos duas contribuições de grandezas comparáveis e se elas comparecem com sinais contrários temos a

manifestação da anti-ressonância. Para os modos não totalmente simétricos, a intensidade deriva exclusivamente de termos tipo B, devido a possibilidade deles promoverem acoplamento vibrônico, e essa contribuição é agora mais importante que no caso de modos totalmente simétricos, sendo nula a contribuição do termo A. Assim, não existe a possibilidade de interferência entre os dois termos e, portanto, não se verifica a anti-ressonância.

Embora tenha sido feito várias referências aos casos estudados por Stein e col., devemos ter em mente que existem diferenças essenciais quanto a natureza do composto aqui estudado e os complexos centro-simétricos estudados por aqueles autores. No caso do RuO_4^{2-}, de simetria tetraédrica, devido a ausência de centro de simetria podemos esperar que haja um caráter de orbital p pronunciado, nos orbitais d do metal (orbitais d-p), o que faz com que a regra de La Porte seja relaxada e consequentemente as transições "d-d" não sejam mais rigorosamente proibidas. Isso explica porque complexos tetraédricos tem, em geral, valores de ε muito maiores que complexos octaédricos. Entretanto, a mistura de caráter de estados eletrônicos através de acoplamento vibrônico pode também ocorrer no caso de complexos não centro-simétricos.

No caso de complexos octaédricos, o acoplamento vibrônico é em geral o responsável pela observação de bandas "d-d" com intensidade mensurável, enquanto que nos complexos tetraédricos o acoplamento vibrônico pode ser responsável por um

aumento adicional das intensidades das transições "d-d", que mesmo na ausência de acoplamento vibrônico não são mais proibidas pela regra de La Porte.

Os valores utilizados para os parametros em (4,I) e (4,II) para se obter a melhor concordância entre o perfil de excitação teórico e os pontos experimentais foram:

$\Gamma_f = 1700\ cm^{-1}$, $\Gamma_e = 1800\ cm^{-1}$, $a_f = 1800$,
$b_e = 850$, $\nu_f = 25500\ cm^{-1}$ e $\nu_e = 20700\ cm^{-1}$.

Para obter as equações 4,I e 4,II, Stein e col. substituiram os momentos de transição, das transições eletrônicas envolvidas, pelos valores de ε das respectivas bandas de absorção. Ao nosso ver, ao invés das absortividades molares deveriam ser usadas as forças do oscilador, somente se justificando o uso de ε nos casos em que as bandas possuam larguras comparáveis. Outro ponto importante a ser notado é que nas equações não são propriamente os valores de ε_e e ε_f que entram como parâmetros ajustáveis, mas sim, b_e e a_f, que são produtos das absortividades com integrais de acoplamento vibrônicos. No entanto, os citados autores discutem os valores utilizados de a_f e b_e em termos de ε_f e ε_e, e não temos condições de saber até que ponto tal aproximação é válida. Nessas condições o mais correto, talvez, fosse considerar a_f e b_e simplesmente como parâmetros empíricos ajustáveis que permitiriam reproduzir o perfil experimental. Apenas para fazer um tratamento paralelo ao de Stein, para os complexos centro-

simétricos, tentaremos aqui justificar nossos valores utilizados de a_f e b_e em termos das absortividades molares.

Nossos valores de a_f (1800) e b_e (850) corresponderiam a ε_f= 1800 l mol^{-1} cm^{-1} e ε_e= 400 l mol^{-1} cm^{-1}, enquanto que os valores experimentais são respectivamente ε_f' = 1000 l mol^{-1} cm^{-1} e ε_e' = 2000 l mol^{-1} cm^{-1}, o que corresponde a considerar somente 20% da intensidade da transição interna e 80% a mais da intensidade da transição de transferência de carga. Devido à grande proximidade entre os dois estados excitados envolvidos nessa transição podemos esperar, em princípio, que haja um acoplamento vibrônico bastante eficiente, e desse modo, um "roubo" da intensidade da banda de transferência de carga por parte da banda "d-d". Os valores usados nos cálculos corresponderiam a parte puramente eletrônica da transição (sem o acoplamento vibrônico), sendo portanto muito menor para a transição interna e muito maior para a transição de transferência de carga. Isso, ao nosso ver, serve apenas como uma racionalização dos valores utilizados, pois não temos outros meios de comprovar qual a contribuição vibrônica na intensidade da banda "d-d".

Quanto aos demais parâmetros utilizados, temos Γ_f= 1700 cm^{-1} e Γ_e=1800 cm^{-1}, que são valores comparáveis às meias-larguras experimentais, aproximadamente 2000 e 2200 cm^{-1}, respectivamente.

Quanto às frequências de transição, ν_f e ν_e, supondo que os picos de absorção correspondam a transições 1←0,

para ambas bandas de absorção, os valores ε_f=25500 cm^{-1} e ε_e=20700 cm^{-1} são razoáveis para as correspondentes transições 0-0.

A observação de anti-ressonância na região da banda de absorção em 463 nm confirma, de certa forma, a atribuição dessa banda como uma transição interna. Como já dissemos, o carater formalmente proibido da transição "d-d" deixa de existir, neste caso, mas alguns componentes de um orbital molecular podem possuir um centro de inversão inerente, enquanto que os orbitais moleculares da molécula como um todo não o possuem[24].

Na figura 4.2 (c) mostramos a curva de dispersão do fator de depolarização para ν_1. Com os dados disponiveis não é possível oferecer uma explicação definitiva para a origem da dispersão observada, pois existem várias possibilidades a serem consideradas. Primeiramente, devido à proximidade dos valores das frequências ν_1 e ν_3 (ca. 820 e 800 cm^{-1}, no espectro Raman do $BaRuO_4$ sólido), a dispersão observada pode na verdade ser um reflexo da contribuição de ν_3, a medida que ν_1 se extingue por anti-ressonância. Ou seja, quando estamos longe da frequência de transição interna, onde se dá a anti-ressonância para ν_1, a intensidade desta é muito maior que a de ν_3 (que pode estar inclusive "dentro da banda ν_1" com intensidade muito baixa). Nessa região (647,1 nm) o fator de depolarização apresenta um valor baixo, próximo do que se esperaria para um modo totalmente simétrico numa si

metria T_d ($\rho \simeq 0$). A medida que nos aproximamos da região de anti-ressonância a intensidade de ν_1 diminui, enquanto que a de ν_3 se mantém, pois esta não apresenta anti-ressonância e, consequentemente, o valor de ρ medido conteria uma contribuição apreciável da intensidade de ν_3, desviando-se cada vez mais do valor esperado para um modo totalmente simétrico. Esta possibilidade nos parece bastante razoável, tanto pela proximidade de ν_1 e ν_3, como pelo fato de que em solução as bandas são mais largas, além de que a anti-ressonância é observada só para modos totalmente simétricos.

Por outro lado, a dispersão do fator de depolarização no efeito Raman anti-ressonante foi prevista teoricamente[25], mas somente com os dados disponiveis no presente estudo, não podemos chegar a uma conclusão definitiva.

Finalmente, gostaríamos de chamar a atenção para alguns pontos relacionados com a observação do efeito Raman anti-ressonante em complexos tetraédricos. Recentemente o espectro Raman do íon $[Co(NCS)_4]^{2-}$ foi investigado[26], observando-se, quando a frequência excitante atinge a região da frequência da transição d-d, um máximo ao invés de um mínimo, como no caso de anti-ressonância. O resultado foi explicado em termos do carater d-p acentuado que faz com que a transição interna não seja mais formalmente proibida (como mostra o elevado valor de $\varepsilon \simeq 1800\ l\ cm^{-1}\ mol^{-1}$).

Entretanto, o espectro Raman[27] da espécie tetraédri-

ca $FeBr_4^-$ (onde as mesmas observações feitas para o ion $[Co(NCS)_4]^{2-}$ são válidas), mostrou um efeito de anti-ressonância quando a frequência excitante atinge a região da transição interna. Os resultados obtidos[28] para os íons tetraédricos $CoCl_4^{2-}$ e $CoBr_4^{2-}$ também indicam a existência de anti-ressonância para o modo totalmente simétrico, quando a frequência de excitação atinge a região da transição interna.

Desse modo, acreditamos que o fato de uma transição interna não ser mais formalmente proibida (como é o caso de complexos tetraédricos com alto grau de covalência) não implica na impossibilidade de existir anti-ressonância.

De fato, a condição necessária para a manifestação desse efeito de interferência é a contribuição de mais de uma transição eletrônica para um mesmo elemento do tensor de espalhamento. Essa condição é necessária mas não suficiente, pois é preciso também que numa dada frequência tenhamos contribuições comparáveis e de sinais contrários.

REFERÊNCIAS

1- P.Stein, V.Miskowski, W.H.Woodruff, J.P.Griffin, K.G.Werner, B.P.Gaber e T.G.Spiro, J.Chem.Phys., 64 (1976) 2159.

2- M.Z.Sgierski, J.Raman Spectrosc., 6 (1977) 53.

3- L.Rimai, M.E. Heyde,H.C.Heller e D.Gill, Chem.Phys. Lett., 10 (1971) 207.

4- J.Friedman e R.M.Hochstrasser, Chem.Phys.Lett., 32 (1975) 414.

5- M.Ohta e M.Ito, J.Chem.Phys., 65 (1976) 29.

6- R.Liang, O.Schnepp e A.Warshel, Chem.Phys.Lett. 44 (1976) 394.

7- G.M.Korenowski,L.D.Ziegler e A.C.Albrecht, J.Chem.Phys. 68 (1978) 1248.

8- B.Bendow e J.L.Birman, Phys.Rev.(B) 1 (1970) 1678.

9- B.Bendow, Phys.Rec.(B), 4 (1971) 552.

10- B.Bendow, Phys.Rev.(B), 2 (,970) 5051.

11- J.M.Ralston,R.L.Wadsack e R.K.Chang, Phys.Rev.Lett., 25 (1970) 814.

12- Y.Oka e T.Kushida, J.Phys.Soc.Japan, 33 (1972) 1372.

13- E.E.Mercer e D.T.Farrar, Can.J.Chem., 47 (1969) 581.

14- E.D.Marshall e R.R.Rickard, Anal.Chem.,22 (1950) 795.

15- R.E.Connick e C.R. Hurley, J.Amer.Chem.Soc. 74 (1952) 5012.

16- J.L.Woodhead e J.M.Fletcher, J.Chem.Soc.,(1961) 5039.

17- C.K.Jørgensen, Prog.Inorg.Chem.,12 (1970) 101.

18- C.K.Jørgensen, Adv.Chem.Phys. 5 (1963) 33.

19- W.P.Griffith, J.Chem.Soc. (1966) 1467.

20- B.Jezowska-Trzebiatowska, J.Hanuza e M.Bałuka, Acta Phys.Pol.A, 38 (1970) 563.

21- F.Gonzalez-Vilchez e W.P.Griffith, J.Chem.Soc.,Dalton Trans., (1972) 1416.

22- W.P.Griffith,J.Chem.Soc., (1968) 1663.

23- A.Müller e B.Krebs, J.Mol.Spectry.,24 (1967) 180.

24- C.J.Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw Hill, N.Y. 1962.

25- G.M.Korenowski, L.D.Ziegler e A.C.Albrecht, J.Chem.Phys. 68 (1978) 1248.

26- Y.M.Bosworth, R.J.Clark e P.C.Turtle, J.Chem.Soc.Dalton Trans., (1975) 2027.

27- R.J.H.Clark e P.C. Turtle, J.ChemSoc.Faraday Trans., (1976) 1885.

28- G.Chottard e J.Bolard, Chem.Phys.Lett.,33 (1975) 309.