Instituto de Química
Universidade de São Paulo

***Caracterização do ácido esquárico e materiais
derivados por espectroscopia Raman intensificada
(uso de substratos metálicos SERS de alto
desempenho)***

Antonio Carlos Sant'Ana

Tese de doutorado

Profa. Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini

São Paulo, 05 de outubro de 2005.

nunca estamos sozinhos

muito mais se realiza quando

os objetivos são compartilhados

esta tese dedico à minha esposa

SUMÁRIO

Nesta tese foram utilizadas as espectroscopias de espalhamento Raman intensificado pela superfície (Surface-Enhanced Raman Scattering – SERS) e Raman ressonante para monitorar a adsorção e o comportamento faradáico do ácido esquárico e seus derivados, além de um sal de transferência de carga de esquarato e tetratiofulvaleno e dois copolímeros de esquarato e pirróis. Outro tema desenvolvido neste estudo foi a construção de substratos SERS-ativos de elevado desempenho.

A técnica SERS tem sido campo de grande interesse desde a detecção do espectro Raman de uma única molécula, em 1997. O desenvolvimento de substratos SERS-ativos de elevado desempenho depende da apropriada manipulação de superfícies metálicas nanoestruturadas, o que nos levou a adquirir conhecimento na síntese destes substratos. Colóides e filmes de Ag e Au foram preparados e seu desempenho SERS comparado com a superfície de eletrodos ativados por ciclos de oxidação-redução. A intensificação obtida para esses filmes foi comparável à observada em eletrodos.

O ânion esquarato, produto da dupla desprotonação do ácido esquárico, apresenta substancial delocalização de carga, sendo amplamente usado na síntese de materiais orgânicos condutores. Foram realizadas as caracterizações vibracionais do ácido esquárico, hidrogeno-esquarato e esquarato, além de seu radical, através da técnica SERS. Baseado nos resultados experimentais, um mecanismo de adsorção destas espécies sobre eletrodos de Au e filmes de ilhas de Ag ou Au foi proposto. Os resultados SERS também mostram que o ácido esquárico adsorvido sobre Au é decomposto em um processo catalisado pela superfície metálica, embora estas espécies sejam muito estáveis em solução.

Baseado nos resultados SERS do tetratiofulvaleno e de suas espécies oxidadas, foi realizada a caracterização de um sal de transferência de carga, sintetizado eletroquimicamente, e formado pelo radical-cátion tetratiofulvaleno e o radical-ânion esquarato. Os elevados fatores de intensificação de Raman ressonante e SERS do tetratiofulvaleno impediram a detecção do esquarato no sal de transferência de carga.

Duas poliesquaraínas poli(1-metilpirrol-*co*-ácido esquárico) e poli(1-dodecilpirrol-*co*-ácido esquárico) foram sintetizadas e caracterizadas pelas espectroscopias Raman ressonante, SERS e ressonância paramagnética de spin (EPR). Estes resultados nos levaram a propor uma estrutura polimérica diferente da apresentada pela literatura. Nossos resultados mostraram a presença de um radical orgânico delocalizado, do ânion esquarato protonado e de dicátions similares aos presentes no polipirrol.

SUMMARY

In this Thesis Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and resonance Raman spectroscopy were used for monitoring the adsorption and faradaic behavior of squaric acid and its derived species. In addition, the charge transfer salt of squarate and tetrathiofulvalene and the copolymers of squarate and pyrroles were also studied. Another theme developed in this study was the manufacturing of high performance SERS-active substrates.

SERS technique has been a field of great interest since the detection of a single molecule Raman spectrum in 1997. The development of high performance SERS-active substrates depends on the proper manipulation of nanostructured metal surfaces, and order to acquire know-how in the synthesis of such substrates. Ag and Au island films as well as colloid substrates were prepared and compared with electrode surfaces SERS activated by oxidation-reduction cycles. The enhancement factor obtained for such films is comparable to those observed in electrodes.

The squarate anion, product of the double deprotonation of squaric acid, shows substantial charge delocalization, being largely used in the synthesis of conducting organic materials. The vibrational characterization of squaric acid, hydrogen-squarate, squarate as well as its radical was carried out from the SERS data. Based on the experimental data an adsorption mechanism of such species on Au electrodes and Au or Ag islands was proposed. SERS results also show that squaric acid adsorbed on Au is decomposed in a process catalyzed by the metal surface, although in solution it proves to be a very stable species.

The vibrational characterization of an electrochemically formed charge transfer salt between tetrathiofulvalene radical-cation and squarate radical-anion was done based on the SERS data of tetrathiofulvalene and its oxidation species. The large resonance Raman and

SERS enhancement factors of tetrathiofulvalene preclude the detection of the squarate species in the charge transfer salt.

Two polysquaraines: poly(1-methylpyrrole-*co*-squaric acid) and poly(1-dodecylpyrrole-*co*-squaric acid) were synthesized and characterized by resonance Raman, SERS and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) techniques. The results lead us to propose a polymeric structure different from that present in the literature. Our data showed a delocalized organic radical in the polymeric matrices together with dications similar to those present in polypyrrole and protonated squarate anion.

ÍNDICE

1. Considerações iniciais	1
2. Introdução	2
2.1. A espectroscopia Raman e o efeito SERS	2
2.1.1. O efeito químico	5
2.1.2. O efeito eletromagnético	7
2.1.3. Plasma de superfície e espectros de extinção	11
2.1.4. SERS de uma única molécula	13
2.1.5. Substratos metálicos SERS-ativos	14
2.1.6. Perspectivas	19
2.2. A química do ácido esquárico	21
2.2.1. Oxocarbonos	21
2.2.2. O ácido esquárico	23
2.3. Materiais condutores orgânicos	25
2.3.1. Sais de transferência de carga	25
2.3.2. Polímeros condutores	26
2.4. Referências	28
3. Experimental	34
3.1. Instrumentação	34
3.2. Materiais e sínteses	36
3.2.1. Sínteses das poliesquaraínas	36
3.3. Procedimentos SERS para diferentes substratos	38
3.3.1. SERS em eletrodos	38
3.3.2. SERS em filmes de ilhas metálicas	39

3.3.3. SERS em colóides	43
3.4. Referências	43
4. Resultados e discussões	44
4.1. Desenvolvimento de superfícies SERS-ativas	44
4.1.1. Filmes de ilhas metálicas	44
4.1.1.1. Filmes de ilhas de Au recozidos ao ar	44
4.1.1.2. Filmes de ilhas de Ag recozidos sob atmosfera de N ₂	55
4.1.1.3. Filmes de ilhas de Au recozidos sob atmosfera de N ₂	64
4.1.1.4. Filmes de ilhas de Au construídos por nanolitografia	75
4.1.2. SERS em colóides	77
4.1.3. Conclusões	81
4.2. SERS do ácido esquárico e seus derivados	83
4.2.1. Estudo da adsorção e do processo de oxidação do ácido esquárico	83
4.2.2. Estudo da decomposição do ácido esquárico sobre superfície de Au	94
4.2.3. Conclusões	97
4.3. Caracterização espectroscópica do sal de transferência de carga TTF ^{•+} Sq ^{•-}	98
4.3.1. Conclusões	103
4.4. Caracterização espectroscópica das poliesquaraínas PMPS e PDPS	103
4.4.1. Conclusões	121
4.5. Referências	122

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Medidas do tamanho dos grãos obtidos por XRD (equação de Scherrer) em filmes de Au submetidos a recozimento ao ar em diferentes condições.	47
Tabela 2: Dimensões das ilhas de Au medidas por AFM, em filmes de espessura inicial 10 nm, submetidos a recozimento ao ar. Substrato: vidro.	52
Tabela 3: Intensidade normalizada da banda do CV em função das condições de recozimento dos filmes de ilhas de Ag preparados com espessura de 10 nm.	58
Tabela 4: Intensidade normalizada da banda do CV em função da espessura dos filmes recozidos a 160°C e 50 minutos.	59
Tabela 5: Intensidade normalizada da banda do CV em função do tempo de recozimento para filmes de 20 nm recozidos a 160°C.	59
Tabela 6: Valores calculados para a intensidade SERS normalizada do CV, variando-se as condições de recozimento dos filmes de Au.	66
Tabela 7: Valores calculados para a intensidade SERS normalizada do CV, variando-se a espessura dos filmes de Au.	67
Tabela 8: Valores da intensidade normalizada da banda 1170 cm ⁻¹ do CV obtidos em diferentes substratos SERS otimizados.	76
Tabela 9: Atribuição tentativa dos modos vibracionais das espécies adsorvidas sobre as superfícies SERS-ativas.	91
Tabela 10: Atribuição dos modos vibracionais do TTF adsorvido em eletrodos de Au ou Ag, em diferentes estados de oxidação.	101
Tabela 11: Atribuição tentativa dos espectros Raman ressonante do TTF ^{•+} Sq ^{•-} .	103
Tabela 12: Resultados das análises elementares das poliesquaraínas.	105
Tabela 13: Atribuição tentativa para os espectros Raman do polipirrol.	118
Tabela 14: Atribuição tentativa para os espectros Raman das poliesquaraínas.	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: (A) equilíbrio entre o ácido esquárico e o ânion esquarato; (B) diferentes oxocarbonos na forma de ânions bivalentes: deltato (1), esquarato (2), croconato (3) e rodizonato (4).	21
Figura 2: Representação da fórmula estrutural das moléculas investigadas: tetratiofulvaleno (TTF), ácido esquárico (H_2Sq), poli(1-metilpirrol- <i>co</i> -ácido esquárico) (PMPS) e poli(1-dodecilpirrol- <i>co</i> -ácido esquárico) (PDPS).	27
Figura 3: (A) Síntese dos copolímeros PMPS ($R=CH_3$) e PDPS ($R=C_{12}H_{25}$) a partir da condensação dos monômeros ácido esquárico e pirrol ou 1-dodecilpirrol, respectivamente; (B) etapa anterior à síntese do PDPS, em que foi sintetizado o dodecilpirrol a partir de pirrol e bromododecano.	38
Figura 4: Representação esquemática da cela eletroquímica utilizada nos experimentos SERS.	39
Figura 5: Representação do sistema de recozimento dos filmes finos metálicos.	40
Figura 6: Representação da fórmula estrutural das moléculas de CV e pireno.	42
Figura 7: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro: filme não recozido (a); filme recozido a 400°C por 5 min (b). Difrátograma do vidro utilizado como substrato (c).	45
Figura 8: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro. Filme não recozido (a) e filmes recozidos por 10 min em diferentes temperaturas: 100°C (b); 200°C (c); 300°C (d); 400°C (e).	46
Figura 9: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro, aquecidas por 10 min, variando-se temperatura de recozimento/idade da amostra: 200°C/1dia (a); 200°C/20dias (b); 400°C/1dia (c); 400°C/20 dias (d).	48
Figura 10: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) recozidos em diferentes condições: 100°C por 1h (a) e 300°C por 20 min (b). Os difratogramas estão normalizados pelo pico (111).	49
Figura 11: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) submetido a 400°C por 5 minutos, com um perfil de corte selecionado e histograma das alturas para diferentes ampliações; 400x400 nm (A) e 5x5 μm (B).	50

Figura 12: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) submetido a 300°C por 5 minutos, com um perfil de corte selecionado e histograma das alturas para diferentes ampliações; 400x400 nm (A) e 5x5 µm (B).	50
Figura 13: Micrografias AFM de filmes de Au (10 nm) em ampliação 400x400 nm, com respectivos perfis de corte e histogramas das alturas, em diferentes temperaturas e tempos de recozimento: 200°C/2h (A) e 200°C/3,5h (B).	51
Figura 14: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) não recozido (A) e do vidro (B), em ampliação 400x400 nm, com perfis de corte selecionados e histogramas das alturas.	51
Figura 15: Geometria das partículas metálicas adsorvidas sobre vidro.	52
Figura 16: Espectros de extinção dos filmes finos de Au (10 nm), submetidos à temperatura de 200°C por diferentes tempos: 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e), 25 (f) e 35 min (g) e não submetido ao recozimento (a).	54
Figura 17: Espectros de extinção dos filmes finos de Au (10 nm), submetidos a diferentes temperatura e tempo de recozimento: 300°C/5 min (a); 300°C/10 min (b); 300°C/20 min (c); 400°C/5 min (d).	54
Figura 18: Espectros SERS do CV sobre filmes de Au recozidos em diferentes condições: 200°C, 2h (a); 200°C, 1h (b); 100°C, 1h (c) e filme sem recozimento (d). Substrato: vidro. $\lambda_0 = 632,8$ nm.	55
Figura 19: Espectro Raman do enxofre sólido (a) e espectro SERS do CV adsorvido sobre filme de Ag com 10 nm, recozido a 160°C por 50 min (b). $\lambda_0 = 514,5$ nm.	56
Figura 20: Histograma da intensidade SERS do CV adsorvido sobre filme de ilhas de Ag de 10 nm recozido por 30 min a 200°C. $\lambda_0 = 514,5$ nm	57
Figura 21: Micrografias de AFM, e respectivos histogramas de altura, obtidos de filmes de Ag com espessura de 20 nm, submetidos a diferentes condições de recozimento: não recozido (A), 160°C/30min (B) e 160°C/50min (C).	60
Figura 22: Espectros de extinção dos filmes de Ag nas espessuras de: 10 nm (A) não recozido (a), recozidos a 160°C por 30 min (b), 50 min (c), 90 min (d) e 20 nm (B) não recozido (a), recozidos a 160°C por 30 min (b), 40 min (c), 50 min (d).	61
Figura 23: Histograma das intensidades SERS do CV adsorvido sobre eletrodo de Ag.	62

Figura 24: Espectro Raman do cicloexano (a) e espectro SERS do CV adsorvido sobre filme de ilhas de Ag com espessura 20 nm, recozido a 160°C/50 min (b). $\lambda_0 = 514,5$ nm. 63

Figura 25: Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Ag otimizado: 20 nm, recozido a 160°C por 50 min, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 457,9/488,0/514,5/590,0/647,1/676,4/752,5 nm. 64

Figura 26: Histogramas com curvas de ajuste para intensidades Raman da banda em 1170 cm^{-1} do CV, em 20 pontos diferentes da amostra, com a apresentação de um dos espectros. Em cada experimento foram variadas as condições de recozimento do filme de Au (20 nm): sem recozimento (A), 130°C/60 min (B), 140°C/30 min (C); 140°C/45 min (D); 140°C/60 min (E); idem para amostra-padrão de enxofre, banda em 470 cm^{-1} (F). 65

Figura 27: Espectros de extinção de filmes de Au de espessura 20 nm, submetidos a diferentes condições de recozimento: não recozido (a), 140°C por 30 min (b), 140°C por 45 min (c) e 160°C por 30 min (d). 68

Figura 28: Espectros de extinção de filmes de Au com diferentes espessuras: 5 nm (a), 10 nm (b), 15 nm (c) e 20 nm (d), submetidos à mesma condição de recozimento: 140°C por 45 min. 68

Figura 29: Espectros SERS do CV adsorvido sobre filmes de Au, recozidos a 140°C por 45 min, construídos com diferentes espessuras: 10 nm (A), 15 nm (B), 20 nm (C), 25 nm (D), 30 nm (E), 35 nm (F). 69

Figura 30: Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Au otimizado: 20 nm, recozido a 140°C por 45 min, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 457,9/488,0/514,5/584,0/605,0/647,1/676,4/752,5 nm. 70

Figura 31: Espectro SERS do pireno sobre filme de Au de 20 nm, recozido a 160°C por 1h, na ausência (a) e na presença (b) de uma monocamada de propanotiol. $\lambda_0 = 632,8$ nm. 71

Figura 32: Espectro SERS do CV sobre filme de Au de 20 nm, recozido a 160°C por 1h, na presença (a) e na ausência (b) de um filme de 1-propanotiol sobre o metal. $\lambda_0 = 632,8$ nm. 71

Figura 33: Espectros de extinção dos filmes de Au 20 nm, construídos sobre vidro silanizado, e submetidos a diferentes condições de recozimento: filme sem recozimento (a); 160°C por 20min (b); 160°C por 30min (c) e 160°C por 1h (d). 72

- Figura 34:** Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Au otimizado: 20 nm, recozido a 160°C por 1h, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 514,5/565,0/584,0/605,0/647,1/676,4/752,5nm. 73
- Figura 35:** Micrografias AFM de filmes de Au (20 nm), com respectivos histogramas das alturas: filme não recozido (A) e recozido a 160°C por 1h (B). Substrato: vidro silanizado com MPTMS. 74
- Figura 36:** Micrografia SEM da superfície de um eletrodo de Au ativado por ciclos de oxidação e redução. 75
- Figura 37:** Micrografia SEM de superfície de vidro coberta com partículas de Au e esferas de poliestireno auto-organizadas. 77
- Figura 38:** Espectros de extinção de colóide de Au e CV (concentração deste na suspensão = $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), após diferentes tempos da adição do adsorbato: 5 min (a); 15 min (b); 30 min (c); 1h (d); 3h (e); 5h (f) e 22h (g). 78
- Figura 39:** Espectro de absorção de uma solução $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CV em água (a); espectros de extinção de colóide de Au após 15 min da adição de CV $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (b) e após 5h (c), e espectros de extinção de colóide de Au não agregado (d). 79
- Figura 40:** Espectros de extinção de colóide de Au antes (a) e após diferentes tempos da adição de uma solução saturada de KCl: 10 min (b); 30 min (c); 1h (d); 2h (e). 80
- Figura 41:** Espectros SERS do CV obtidos em suspensão aquosa coloidal de Ag, com concentração de $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ do adsorbato ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, Potência = 20 mW, tempo acumulação = 5s). Espectro denominado (a) foi obtido do mesmo colóide fixado em vidro, exposto por 30 min a solução-mãe aquosa de CV a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. 82
- Figura 42:** Voltamogramas dos eletrodos de Au em soluções aquosas com diferentes pHs, na presença (linha grossa) e ausência do composto (linha fina): $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e 1 mol L^{-1} de HCl (A); $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (*) (B); $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de K_2Sq e $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (C). Eletr. De referência Ag/AgCl. (*). Na ausência do H_2Sq o pH=2.7 foi ajustado com HCl.Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . 85
- Figura 43:** Espectros UVVIS do $\text{Sq}^{\bullet-}$ em solução de acetonitrila (a) e dimetilsulfóxido (b), sintetizado eletroquimicamente em $-0,6\text{V}$ (Ag/AgCl). Concentração do radical menor que 10^{-3} M , cela de 10 mm. 86

- Figura 44:** Espectro EPR do $\text{Sq}^{\bullet-}$ em solução eletrolítica de acetonitrila, obtido por síntese eletroquímica $-0,6\text{V}$ (Ag/AgCl). Concentração do radical menor que 10^{-3} M . (*) dp_{ph}. 86
- Figura 45:** Espectro Raman normal do K_2Sq cristalino e espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de K_2Sq e $1.10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$ de KCl (pH=6,0), em diferentes potenciais. Eletrodo de referência: Ag/AgCl. 88
- Figura 46:** Representação esquemática das diferentes espécies adsorvidas sobre a superfície metálica, com suas respectivas geometrias de adsorção: (A) obtidas durante o processo oxidativo e (B) obtidas para as espécies HSq^- e H_2Sq . 89
- Figura 47:** Espectro Raman normal do H_2Sq cristalino e espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e 1 mol L^{-1} de HCl (pH=0,0), em diferentes potenciais. Espectro SERS in situ obtido em condições similares utilizando-se DCl e D_2O , no potencial de $+0,1\text{ V}$. Eletrodo de referência: Ag/AgCl. 90
- Figura 48:** Espectros infravermelho e Raman normal do ácido esváríco (a) e (b), e do esvarato de potássio (c) e (d), respectivamente. 92
- Figura 49:** Espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e $1.10^{-1}\text{ mol L}^{-1}$ de KCl (pH=2,7), em diferentes potenciais. Eletrodo de referência: Ag/AgCl. 93
- Figura 50:** Espectro SERS in situ do H_2Sq adsorvido em eletrodo de Au, exposto a solução aquosa $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e 1 mol L^{-1} de HClO_4 (pH=0,0), em $0,0\text{ V}$ (a) e espectros SERS ex situ do H_2Sq adsorvido em filmes de ilhas metálicas de Au (b) e Ag (c), ambos expostos a uma solução aquosa $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq (pH=2,7). Espectro Raman normal do sal cristalino Ag_2Sq (d). 94
- Figura 51:** Espectros SERS ex situ das espécies adsorvidas Sq^{2-} (a) e H_2Sq (b) sobre a superfície de eletrodos de Au, exposta por 20 h a soluções-mãe aquosas: $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ K_2Sq (pH=6,0) e $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ H_2Sq (pH=2,7), respectivamente. 96
- Figura 52:** Espectros SERS ex situ da superfície de eletrodos de Au: recentemente ativado (a), imerso por 20 h em água desaerada (b) e imerso por 20 h em solução aquosa saturada com CO (c). 97
- Figura 53:** Espectros SERS in situ do TTF em eletrodo de Au, solução de trabalho: KCl $0,1\text{mol L}^{-1}$ + TTF $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em água/etanol (1:1). $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$. (p.c.a. = potencial de circuito aberto). 100

Figura 54: Espectros SERS ex situ do TTF em eletrodo de Ag (a) e espectros Raman ressonante do TTF sólido (b). $\lambda_0 = 632,8$ nm.	100
Figura 55: Espectros Raman ressonante do $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$ sólido em diferentes radiações excitantes. Espectros padronizados pela banda em 750 cm^{-1} . Em (B) os espectros apresentados em (A) foram ampliados para a observação das bandas menos intensas.	102
Figura 56: Espectros SERS in situ da superfície de um eletrodo de Au, no potencial aplicado de +0,5 V, quando foi adsorvido o radical anion esquarato (a) e após adição do tetratiofulvaleno (b), (c). (*) Os espectros não foram obtidos abaixo de 550 cm^{-1} devido a problemas no espectrômetro.	103
Figura 57: Curva termogravimétrica do PMPS (—) e sua 1ª derivada (—), com perda de massa indicada. Curva obtida utilizando-se ar sintético e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.	106
Figura 58: Curva termogravimétrica do PDPS (—) e sua 1ª derivada (—), com perda de massa indicada. Curva obtida utilizando-se ar sintético e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$.	106
Figura 59: Espectros EPR do PDPS sólido (a), PMPS sólido (b) e de duas frações solúveis do PDPS (solução em clorofórmio), cujas moléculas possuem diferentes tamanhos de cadeia (c) e (d).	107
Figura 60: Estrutura radicalar proposta para as poliesquaraínas.	108
Figura 61: Espectros no infravermelho das poliesquaraínas. Amostras sólidas diluídas em KBr.	109
Figura 62: Espectros infravermelhos do ácido esquárico e do esquarato de potássio. Amostras sólidas diluídas em KBr.	110
Figura 63: Espectros eletrônicos das poliesquaraínas sólidas diluídas em CaSO_4 , obtidos por reflectância difusa.	110
Figura 64: Espectros eletrônicos do PMPS sólido (a) e de uma fração solúvel em metanol (b).	111
Figura 65: Espectros eletrônicos de algumas frações solúveis do PDPS em pentano (a), clorofórmio (b) e (c) e acetona (d) e do polímero sólido (e).	111
Figura 66: Espectros eletrônicos de uma fração do PDPS solúvel em clorofórmio, obtidos em diferentes concentrações: $3 \times 10^{-2}\text{ \%m}$ (a), $10^{-2}\text{ \%m}$ (b), $10^{-3}\text{ \%m}$ (c), $10^{-4}\text{ \%m}$ (d) e $10^{-5}\text{ \%m}$ (e). Cella de quartzo de 10 mm.	112

Figura 67: Espectros Raman do ácido esquárico, do pirrol e de seus derivados.	113
Figura 68: Espectros Raman do pirrol e de alguns de seus derivados utilizados na síntese das poliesquaraínas. $\lambda_0 = 1064$ nm.	114
Figura 69: Espectros Raman das poliesquaraínas no estado sólido. $\lambda_0 = 632,8$ nm.	115
Figura 70: Espectros Raman das poliesquaraínas no estado sólido, submetidas a diferentes ambientes químicos. $\lambda_0 = 632,8$ nm.	116
Figura 71: Espectros Raman de filmes de PP ex situ (dopado) e in situ. Espectros Raman ressonante das poliesquaraínas. $\lambda_0 = 632,8$ nm.	117
Figura 72: Estrutura do PP no estado neutro e dopado: radical-cátion (pólaron) e dicátion (bipólaron).	117
Figura 73: Espectros Raman ressonante do PMPS sólido, 2% m diluído em Na_2SO_4 , nas radiações excitantes indicadas.	119
Figura 74: Espectros Raman ressonante do PDPS sólido, 1% m diluído em Na_2SO_4 , nas radiações excitantes indicadas.	119
Figura 75: Espectros SERS in situ de uma fração solúvel do PDPS em acetonitrila/TEACl/Au. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.	121
Figura 76: Espectros SERS in situ de uma fração solúvel do PDPS em acetonitrila/TEACl/Au. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.	122

1. Considerações iniciais

A motivação inicial deste trabalho foi estudar o comportamento faradáico e de adsorção de espécies moleculares em superfícies metálicas através da técnica SERS, já utilizada durante meu mestrado. Uma das dificuldades que identificamos em estudos anteriores, quando utilizávamos eletrodos metálicos como superfícies SERS-ativas foi a impossibilidade de estudar as interações entre o adsorbato e a superfície sem a interferência dos ânions originados da solução de trabalho. Isso nos motivou a desenvolver substratos SERS, como alternativa aos eletrodos, que possuíssem, além de uma superfície mais limpa, uma maior organização das partículas metálicas que levasse a um significativo ganho de sinal. Este segundo objetivo surgiu de inúmeros trabalhos da literatura que descreviam novos substratos SERS construídos a partir da organização de nanoestruturas metálicas. Nesta tese foram desenvolvidos filmes de ilhas metálicas, que se mostraram úteis na compreensão dos mecanismos de adsorção das moléculas estudadas e apresentaram ganho de sinal comparável ao dos eletrodos.

A escolha do ácido esquárico como objeto de estudo ocorreu em função dos estudos prévios de Raman ressonante com oxocarbonos, já realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular pelo Prof. Dr. Oswaldo Sala e pelo Prof. Dr. Paulo Sergio Santos. A elevada delocalização de carga do ânion esquarato torna-o útil na síntese de materiais com propriedades ópticas e condutoras promissoras para usos em dispositivos. A descrição de um novo material condutor, sintetizado a partir do esquarato e do tetratiofulvaleno nos motivou a estudá-lo por SERS. Também nos propusemos a sintetizar duas poliesquaraínas a partir do ácido esquárico e de pirróis substituídos, e realizar suas caracterizações vibracionais, em razão da experiência da Profa. Dra. Marcia L. A. Temperini no estudo de polímeros condutores.

2. Introdução

2.1. A espectroscopia Raman e o efeito SERS

O espalhamento Raman e a absorção no infravermelho são técnicas complementares que permitem a identificação de substâncias químicas a partir de seus espectros vibracionais. O número de bandas, suas frequências e intensidades relativas associadas a cada modo normal de vibração fornecem informações sobre a estrutura, a conformação, o ambiente químico (interações com o solvente, com a superfície ou no interior do retículo cristalino) e a reatividade da espécie molecular em estudo. A absorção no infravermelho é regida pela variação do momento de dipolo intrínseco μ da molécula com o modo normal de vibração Q :

$$\frac{\delta\mu}{\delta Q}$$

enquanto que o espalhamento Raman depende da variação da polarizabilidade α com o modo normal de vibração¹:

$$\frac{\delta\alpha}{\delta Q}$$

A propriedade polarizabilidade está associada a quanto um momento de dipolo ($\mathbf{P}$) pode ser induzido em uma molécula pelo campo elétrico externo ($\mathbf{E}$) da radiação excitante:

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E}$$

A intensidade do espalhamento Raman ($I_{m\ n}$) em função da intensidade da radiação excitante (I_0) é dada pela equação abaixo:

$$I_{m\ n} = kI_0\nu^4 \sum_{i,j} |(\alpha_{ij})_{m\ n}|^2$$

onde ν é a frequência da radiação espalhada, “i” e “j” são as coordenadas espaciais dos elementos do tensor polarizabilidade, “m” e “n” são os estados vibracionais fundamental e excitado e $(\alpha_{ij})_{m\ n}$ são as integrais de momento de transição que rege o espalhamento Raman, onde estão presentes os momentos de transição eletrônico e os termos de acoplamento vibrônico destes estados eletrônicos².

A espectroscopia Raman apresenta uma série de características que a torna conveniente em estudos vibracionais:

- possibilita facilmente a análise de espécies em solução aquosa, pois, diferente da absorção no infravermelho, a água possui baixa secção de choque Raman;
- permite a obtenção de espectros de amostras em qualquer estado de agregação, em uma vasta gama de materiais e de forma não destrutiva;
- permite a obtenção do espectro vibracional na região de baixas frequências, por volta de 50 cm^{-1} , sem necessitar de instrumentação adicional;

Avanços na tecnologia da instrumentação dos espectrômetros Raman têm levado esta técnica a uma posição de destaque. Como exemplos podem ser citados o desenvolvimento de detectores multicanal (CCD), o uso de microscópio óptico acoplado ao espectrômetro e o desenvolvimento de equipamentos de baixo custo, com laser de estado sólido e fibra óptica para o transporte da luz incidente e espalhada. Cabe ressaltar que a espectroscopia Raman ordinária possui baixa secção de choque para o espalhamento da molécula livre³, da ordem de $10^{-30}\text{ cm}^2\text{ molécula}^{-1}\text{ sr}^{-1}$, o que torna a técnica pouco sensível, quando comparada, por exemplo, à absorção no infravermelho ou à fluorescência, que possuem secções de choque superiores em mais de 10 ordens de grandeza^{4,5}. No entanto, efeitos de intensificação como o Raman ressonante (RR) e o espalhamento Raman intensificado pela superfície (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* – SERS) levam ao aumento da sensibilidade da técnica. O efeito Raman ressonante é um acoplamento vibrônico que ocorre quando a energia da radiação excitante se aproxima ou coincide com uma banda de transição eletrônica permitida da espécie em estudo fazendo com que haja um aumento substancial na intensidade das bandas das vibrações envolvidas com o grupo cromofórico⁶. No efeito SERS, a ressonância deve ocorrer entre as energias da excitação e das transições do plasma de superfície das partículas metálicas do substrato. Isto leva a intensificações de sinal da ordem de 10^6 vezes. Aumento ainda maior pode ser verificado em espectros SERS quando o adsorbato em estudo possui transição eletrônica com energia similar à da radiação excitante utilizada. Neste caso, além do SERS, ocorre intensificação por RR e a este efeito denomina-se SERRS (*Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*).

A presença do substrato metálico pode levar, também, à intensificação da absorção no infravermelho. Este fenômeno foi observado por A. Hartstein e col. em 1980⁷ e batizado de SEIR ou SEIRA (*Surface-Enhanced Infra Red Absorption*). Esta técnica pode complementar as informações obtidas nos experimentos SERS, além de permitir o uso dos mesmos substratos metálicos como superfícies ativas em ambas⁸. Porém, os fatores de intensificação SEIRA observados, da ordem de 10^2 , são bem inferiores aos obtidos em experimentos SERS.

O efeito SERS foi descoberto por Fleischmann e col.⁹ em 1974, quando estudaram a piridina adsorvida em eletrodo de prata cuja rugosidade superficial tinha sido aumentada eletroquimicamente através de vários ciclos de oxidação e redução do metal. A intensificação do sinal foi associada ao aumento da área superficial no eletrodo e, portanto, ao aumento do número de moléculas espalhadoras adsorvidas sobre a superfície metálica. Em 1977, dois trabalhos independentes, de Jeanmarie e Van Duyne¹⁰ e de Albrecht e Creighton¹¹, mostraram que o fator de intensificação Raman devido ao aumento da área superficial do eletrodo não justificava a elevação do sinal observada. Cálculos mostraram que a intensificação esperada devido ao aumento de área seria da ordem de 10^2 vezes, enquanto que a intensificação observada era da ordem de 10^6 vezes.

Caracterizado um novo efeito, seguiram-se inúmeros trabalhos que levaram a espectroscopia SERS a tornar-se uma técnica de superfície, pela qual é possível determinar-se a identidade e a orientação dos adsorbatos e seus respectivos sítios moleculares envolvidos na adsorção. A partir dos registros dos espectros SERS de uma única molécula realizados independentemente por Nie, Emory¹² e Kneipp e col.¹³, associados a intensificações do sinal Raman da ordem de 10^{14} , as aplicações analíticas desta técnica tornaram-se relevantes. Espectros de fluorescência já tinham sido obtidos de uma única molécula, mas a relevância do SERS se deve à riqueza de informações que podem ser obtidas em um espectro vibracional.

O espectro SERS, muitas vezes, difere do espectro Raman ordinário da espécie química em fase condensada. A interação da molécula com a superfície produz mudanças nas frequências e intensidades relativas das bandas em razão das alterações em sua

estrutura eletrônica e na simetria molecular. O relaxamento das regras de seleção leva à observação de modos inativos no espectro Raman da molécula. Estas evidências dão origem a um modelo molecular ou químico para a explicação da intensificação observada.

Há, ainda, forte dependência da observação do efeito com a natureza da superfície metálica. Os metais cobre, prata e ouro mostram-se bastante eficientes em experimentos SERS¹⁴, devido apresentarem plasma de superfície na região do visível. Para a ocorrência do efeito faz-se necessária uma rugosidade na superfície metálica da dimensão de dezenas de nanômetros. O efeito, apesar de menos intenso, foi posteriormente observado em outros metais de transição como platina, níquel, cobalto, ródio e outros^{4,15}. A intensificação dos espectros SERS dos adsorbatos moleculares depende de diferentes aspectos relacionados com as propriedades do substrato metálico, levando a um outro modelo para justificar as intensificações observadas, dito eletromagnético. Neste modelo, a intensificação do sinal Raman se deve, principalmente, a efeitos de ressonância, quando há coincidência entre a frequência do plasma de superfície do metal e as frequências das radiações incidente e espalhada. Há várias revisões na literatura envolvendo discussões sobre os diferentes modelos propostos^{16,17} e é aceito que tanto os moleculares¹⁸ quanto os eletromagnéticos^{5,19} estejam envolvidos no efeito SERS, pois nenhum deles isoladamente pode justificar a intensificação do espalhamento Raman, na ordem de grandeza em que é observada.

2.1.1. O efeito químico

A natureza do adsorbato é um importante fator na observação do efeito SERS. Evidências experimentais mostram que a quimissorção da molécula está associada a fenômenos de transferência de carga entre o adsorbato e o substrato metálico, com a formação de um complexo de superfície. A especificidade molecular observada nos experimentos SERS foi ressaltada por Moskovits e DiLella ao observarem que o sinal SERS de moléculas de CO é 2 ordens de grandeza maior que a do N₂, apesar de ambas possuírem aproximadamente a mesma seção de choque Raman no espaço livre²⁰. Neste aspecto, moléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio, que apresentem comportamento de base de Lewis frente ao metal são, particularmente, fortes candidatas a

apresentarem o efeito. Isto permite o uso de complexos metálicos da espécie estudada como padrões espectrais para o estudo da interação química e da geometria de adsorção²¹.

Um modelo inicialmente proposto por Burstein²² e endossado por Otto²³ para explicar esta interação química propunha a rugosidade em escala atômica, com a presença de adátomos metálicos e admoléculas, sendo estes sítios de adsorção particularmente favoráveis ao mecanismo de transferência de carga assistido por fóton. Nestes sítios metálicos ocorreria a formação de um par “elétron-buraco” na superfície metálica, que levaria à transferência ressonante de um elétron do metal para orbitais vazios do adsorbato no estado eletrônico excitado. Quando este elétron voltasse ao metal, recombinando o par “elétron-buraco”, seria criado um fóton Raman quando a molécula permanecesse vibracionalmente excitada. A geração e recombinação dos pares “elétron-buraco” seria o fenômeno responsável pela característica emissão de fundo nos espectros SERS.

Os espectros SERS obtidos in situ em eletrodos ativados podem apresentar curvas de intensidades de bandas em função do potencial aplicado com máximos em diferentes potenciais para diferentes radiações excitantes²⁴. Este perfil de excitação SERS pode ser associado a um mecanismo de transferência de carga envolvendo os estados eletrônicos do metal e do adsorbato, quando a energia do fóton excitante coincide com a da transição eletrônica, em um mecanismo similar ao do efeito RR. Variando o potencial da superfície metálica varia-se a diferença de energia entre os estados eletrônicos do metal e do adsorbato e, portanto, a condição de ressonância pode ser sintonizada.

Lombardi e col.²⁵ propuseram que os orbitais do admetal e do adsorbato se combinariam formando um complexo de superfície e a variação do potencial aplicado em experimentos SERS in situ permitiria transferência de carga, induzida pela radiação, da superfície metálica para os estados excitados desta nova espécie.

Rubim e col.²⁶ desenvolveram uma equação para a explicação deste mecanismo utilizando o formalismo do espalhamento Raman dependente do tempo e interpretaram os espectros SERS em diferentes potenciais aplicados como variações no recobrimento entre os orbitais dos átomos metálicos e da molécula adsorvida assistidas por fóton. Desta forma, com o uso de diferentes radiações excitantes e monitorando-se o potencial em que a

condição de ressonância é máxima, seria possível determinar se o sentido da transferência de carga no sistema em estudo é metal-adsorbato ou adsorbato-metal.

Vários grupos utilizaram o efeito químico para a interpretação dos espectros SERS, como, por exemplo, um trabalho envolvendo cálculo *ab initio* dos estados eletrônicos da pirazina adsorvida em prata, realizado por Otero e col.²⁷. Os espectros SERS obtidos em determinadas condições de potencial aplicado e radiação excitante podem ser associados a uma energia de ressonância compatível com os estados eletrônicos de um complexo de superfície envolvendo dois átomos de prata e o radical ânion da pirazina.

Em um estudo realizado por Sloufova e col.²⁸, foi analisada a contribuição do efeito de transferência de carga nos espectros SERS de um complexo de superfície Ag-2,2'-bipiridina (Ag-bpy) por comparação com os espectros RR e SERRS de um complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. É proposta a formação de um complexo de superfície pela transferência de carga dos orbitais metálicos para o orbital π^* da bpy. É interessante notar que neste sistema foram observadas bandas harmônicas e de combinação do adsorbato nos espectros, que é um fato raro em experimentos SERS.

2.1.2. O efeito eletromagnético

Parte significativa da intensificação observada nos experimentos SERS é devida ao efeito eletromagnético. As teorias relacionadas a este modelo explicam a seletividade do efeito SERS em relação ao metal utilizado como substrato e a razão pela qual há uma dependência da atividade SERS com a rugosidade da superfície metálica. Um dos primeiros modelos gerados para a explicação do fenômeno foi o dipolo-imagem (*imagen field*)²⁹, pelo qual o dipolo elétrico intrínseco da molécula adsorvida levaria ao surgimento de um dipolo induzido na superfície metálica. A soma vetorial de ambos geraria um dipolo maior quando estivessem alinhados à normal da superfície e a resultante seria zero quando estivessem paralelos à superfície. Esta regra de seleção de superfície justificaria a observação preferencial dos modos normais cuja resultante estivesse na direção normal à superfície. Este modelo é válido admitindo-se uma adsorção física da espécie molecular, com esta

muito próxima à superfície (até 2Å), mas não explica intensificações observadas quando esta distância é maior³⁰.

Um modelo mais elaborado foi proposto por Gersten e Nitzan³¹ a partir da teoria clássica do eletromagnetismo, envolvendo três mecanismos de intensificação que atuariam juntos na intensificação do sinal: o dipolo-imagem, a curvatura dos sítios de adsorção nos aglomerados metálicos (*lightning rod effect*) e a ressonância com o plasma de superfície. Considerando-se o mecanismo de ressonância, foram calculadas as energias do plasma de superfície de esferóides de Ag, Cu e Au, com diferentes excentricidades. Os valores obtidos tenderam para a região do visível, com o aumento da excentricidade do esferóide. Este resultado justifica o amplo uso destes metais em experimentos SERS com radiação excitante no visível. Foi obtida uma curva teórica do fator de intensificação em função da energia da radiação excitante, para uma molécula com polarizabilidade de 10 Å^3 , a 5 nm de distância de um hemiesferóide de Ag com semieixo maior que 50 nm e semieixo menor que 10 nm. O valor máximo do fator de intensificação obtido foi de 11 ordens de grandeza, para uma radiação excitante de 2,02 eV (620 nm), que corresponderia ao valor de energia do máximo da banda do plasma de superfície. Neste cálculo não foi considerado o efeito de dipolo-imagem, mostrando que a ressonância com o plasma de superfície e as dimensões e excentricidade da partícula metálica colaboram muito mais para a intensificação do sinal. Este resultado está em concordância com o perfil de excitação SERS da piridina (intensidade SERS x frequência da radiação excitante) em colóides de Au ou Ag agregados, obtido por Blatchford e col.³². Os autores observaram um máximo no perfil de intensificação para as radiações excitantes de comprimentos de onda 676 nm no colóide de Au e 568 nm, no de Ag.

Posteriormente, o perfil de excitação SERS foi obtido para diferentes adsorbatos ou diferentes substratos, como por exemplo: piridina em eletrodos de Au, Ag e Cu por Pettinger e Wetzel³³, ftalazina em colóide de Ag por Moskovits e Suh³⁴, e ftalocianina em filmes de ilhas de Ag sobre vidro por Van Duyne e col.³⁵. Em todos estes trabalhos o máximo de intensificação no perfil SERS foi obtido na região do vermelho, indicando que há um tamanho ideal de aglomerado metálico para o qual a ressonância SERS é máxima.

Endossando esta hipótese, Kneipp e col.³⁶ obtiveram o perfil de excitação SERS do cristal-violeta em colóide de Ag com radiações excitantes no infravermelho próximo (entre 750 e 830 nm) e observaram um aumento na intensificação na direção do visível. O trabalho acima citado de Van Duyne e col.³⁵ mostrou que o aumento da excentricidade das ilhas de Ag está diretamente relacionado com o aumento do fator de intensificação SERS. Lepp e Siiman³⁷, estudando o comportamento SERS de um corante azo em colóide de Ag, mostraram que o máximo do perfil de excitação pode variar em função da banda Raman escolhida e do nível de agregação do colóide de Ag utilizado como substrato.

Em trabalho posterior, Emory e col.³⁸ obtiveram o espectro SERS da rodamina 6G com resolução espacial suficiente para investigar partículas individuais de colóide Ag com dimensões entre 70 e 200 nm. A imagem de cada partícula foi obtida utilizando-se microscopia de força atômica. Os autores mostraram que em uma partícula de 70 nm o máximo do perfil de excitação ocorre em 488 nm, enquanto que para outra partícula de 200 nm isto ocorre com radiação de 647 nm. De fato, isto pode ser associado com diferenças na frequência do plasma de superfície destas partículas.

Uma outra explicação para o aumento da intensificação de sinal é o aprisionamento do adsorbato entre duas estruturas metálicas, separadas por uma distância próxima às dimensões da própria molécula adsorvida. Neste caso, a polarização do campo elétrico da radiação excitante ao longo do eixo interpartículas leva ao acoplamento dos plasmas de superfície de ambas, gerando um intenso campo local responsável pela intensificação observada. Cálculos da intensificação do campo entre duas esferas metálicas e sua relevância para o efeito SERS foram realizados por Aravind e col.³⁹ e, posteriormente confirmadas por Garcia-Vidal e Pendry⁴⁰, ao modelarem moléculas localizadas nos interstícios de partículas de prata. Uma série de trabalhos de Brus e col.^{41,42} propõe que a adsorção da rodamina 6G na junção de duas partículas de Ag é a responsável pelo SERS de uma única molécula. Foram obtidos os espectros SERS de uma única molécula de rodamina 6G em um único aglomerado de prata, com diferentes polarizações da radiação excitante, confirmando que o sinal é muito maior em uma direção preferencial⁴³. Na mesma linha, Jeong e Moskovits⁴⁴ obtiveram o espectro SERS da rodamina 6G adsorvida em nanofios de

prata alinhados paralelamente, utilizando diferentes polarizações para a radiação excitante. Quando a polarização do campo elétrico é paralela aos fios o sinal SERS é baixo, mas quando é perpendicular, ocorre acoplamento entre o plasma de cada fio e o aumento do sinal SERS é observado. Este efeito de polarização foi confirmado pelos autores em experimento no qual moléculas adsorvidas na bifurcação de nanofios de prata com formato de “Y”, apresentaram maior sinal que moléculas na base do Y⁴⁵.

Xu e col.⁴⁶, a partir da teoria eletromagnética clássica, calcularam o campo eletromagnético ao redor de partículas de Au ou Ag, admitindo a existência de regiões metálicas com bordas muito agudas. Este efeito, somado à intensificação devida à intercalação de uma molécula entre duas partículas metálicas, levou a um fator de intensificação máximo de 10^{11} . Devido à raridade destes pontos e à elevada intensificação observada, estes foram associados aos *hot spots*, responsáveis pela obtenção dos espectros SERS de uma única molécula.

Há estudos que correlacionam a presença de estruturas fractais nas superfícies dos substratos com a intensificação do espalhamento Raman dos adsorbatos. O primeiro trabalho que calculou a dimensão fractal de agregados coloidais de ouro utilizados em experimentos SERS foi realizado por Weitz e col.⁴⁷, que também observaram a presença de sítios doadores e aceptores de elétrons, associados a átomos de Au(0) e Au(I), respectivamente. Estruturas fractais são invariantes em função da escala e podem ser associadas à rugosidade superficial das superfícies SERS-ativas como eletrodos metálicos, colóides e filmes de ilhas metálicas. Em uma série de trabalhos teóricos^{48,49} e experimentais^{50,51} de Shalaev e col. investigaram a importância da fractalidade nas superfícies SERS-ativas, sugerindo que flutuações de campo estão presentes em agregados fractais de partículas cujos dipolos individuais sofrem intenso acoplamento. Estes são sítios com intensificações gigantes do campo elétrico, onde as espécies moleculares adsorvidas podem apresentar fatores de intensificação do espalhamento Raman da ordem de 10^{10} vezes. Efeitos óticos não lineares devem ser considerados para justificar estes altos valores de intensificação.

2.1.3. Plasma de superfície e espectros de extinção

A oscilação do plasma em um metal é a excitação coletiva de um gás formado pelos elétrons de condução⁵². Esta onda de excitação ao se propagar em estruturas nanométricas possui uma frequência que depende da geometria e do tamanho destas partículas, sendo denominada plasma de superfície. O plasma de superfície está associado à rugosidade superficial presente nos substratos SERS-ativos. Medidas de absorção de luz pelo plasma de nanopartículas metálicas podem ser obtidas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O aumento no tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda do plasma de superfície do metal para a região espectral de maior comprimento de onda. Para partículas com dimensões que se aproximam do comprimento de onda do fóton incidente, efeitos provenientes do espalhamento Mie devem ser considerados. A soma das contribuições da absorção e do espalhamento Mie resulta no chamado espectro de extinção. Esta teoria foi desenvolvida por Mie a partir da solução das equações de Maxwell para partículas esféricas^{53,54}. Nos espectros de extinção (para partículas maiores que 50 nm) a contribuição do espalhamento Mie na região do vermelho e principalmente do infravermelho próximo, passa a ser relevante³². Cabe ressaltar que o espalhamento Mie e a absorção são fenômenos independentes, sendo esta última a responsável pela intensificação SERS³¹.

A teoria de Mie explica adequadamente o desvio da banda de extinção para o vermelho com o aumento do tamanho das partículas, bem como o surgimento de duas bandas de absorção do plasma em elipsóides como oblatos e prolatos. Para explicar a diferença observada nas intensidades relativas destas duas bandas Fornasiero e Grieser⁵⁵ fizeram uso da teoria excitônica, resolvendo o problema para agregados de partículas e utilizando mecanismos de acoplamento de dipolos. Vários trabalhos teóricos de Schatz e col. apresentam os espectros de extinção, calculados a partir da teoria de Mie, acrescida dos termos envolvendo o acoplamento dos dipolos (DDA – *discrete dipole approximation*), para diferentes nanopartículas de prata ou ouro, como agregados lineares de nanoesferas⁵⁶, esferóides e prismas⁵⁷, ou ainda, estruturas ordenadas bidimensionais de nanoesferas metálicas⁵⁸. Mais recentemente eles obtiveram experimentalmente o espectro do plasma de

superfícies de pares isolados de nanodiscos de prata, utilizando um microscópio óptico no modo *dark field*, e mostraram que, quando a polarização da radiação incidente é paralela ao eixo interpartículas, é possível observar-se efeitos de confinamento de plasma e desvio da banda para o vermelho⁵⁹. Este efeito, que corresponde ao surgimento de um campo elétrico muito intenso no espaço entre as duas partículas metálicas, torna-se maior quanto menor for a distância entre elas, devido ao maior acoplamento entre seus plasmas.

Nos primeiros trabalhos de SERS já havia sido usado como substrato, estruturas metálicas construídas por micrografia. Por esta técnica Liao e col.⁶⁰ construíram uma grade de nanopartículas de prata e observaram no perfil de excitação SERS – da banda do estiramento CN em HCN adsorvido – um desvio para o vermelho com o aumento da excentricidade das estruturas metálicas. Estes autores também verificaram, para o mesmo sistema Ag/HCN, um deslocamento do máximo do perfil SERS para o vermelho com o aumento da constante dielétrica do meio.

Em trabalhos experimentais mais recentes Félidj e col.⁶¹ obtiveram os espectros de extinção de nanopartículas de ouro em arranjos ordenados na forma de grade quadrada, construídos por nanolitografia, variando as dimensões e as geometrias das estruturas metálicas. Foi observado um desvio para o vermelho na banda do plasma em função do aumento da excentricidade das partículas, em concordância com os espectros teóricos obtidos anteriormente⁶². Grades de nanopartículas de prata, construídas por nanolitografia, foram investigadas por Gotschy e col.⁶³. Eles verificaram a intensificação da banda do plasma, com a diminuição da distância entre as partículas, devido ao maior acoplamento entre os plasmas individuais.

Podemos concluir que a tendência ao desvio para o vermelho da frequência da banda do plasma de superfície em sistemas de nanopartículas, cujas propriedades são adequadas para a realização de experimentos SERS, coincide com a observação do máximo do perfil SERS na região do vermelho, obtido por diferentes autores, para diferentes sistemas. Estas propriedades adequadas são: elevada excentricidade, dimensões entre 50 e 100 nanômetros, proximidade entre as partículas metálicas da ordem de angstroms e fractalidade. O controle

sobre estas propriedades permite, portanto, a construção de substratos SERS-ativos com elevado desempenho.

2.1.4. SERS de uma única molécula

Após os primeiros resultados obtidos em 1997, por Nie, Emory¹² e Kneipp e col.¹³, o número de trabalhos envolvendo SERS de uma única molécula, sofreu um grande crescimento, principalmente pela potencial aplicação desta técnica na química analítica. Neste aspecto, o desenvolvimento da química de sistemas nanoestruturados permitiu a busca de um substrato metálico cujas propriedades ópticas e químicas pudessem ser controladas, visando o aumento da sensibilidade da técnica e da reprodutibilidade dos experimentos. No trabalho de Nie e Emory foram investigadas nanopartículas do colóide de prata imobilizadas sobre vidro, caracterizadas por AFM (*Atomic Force Microscopy*). Eles obtiveram os espectros SERS de uma única molécula de rodamina 6G, adsorvida sobre partícula coloidal de Ag. Conseguiram obter os espectros com resolução espacial suficiente para investigar cada partícula metálica individualmente. Utilizaram radiação excitante no visível (laser de Ar: $\lambda = 514,5$ nm), que pode ter acrescentado um efeito adicional do Raman ressonante do adsorbato no fator de intensificação. Foram observadas mudanças na intensidade relativa e frequência das bandas, bem como, a necessidade de tomada de um grande número de espectros para que o sinal fosse observado. Kneipp e col. utilizaram microscopia confocal Raman para obter os espectros SERS de uma única molécula de cristal-violeta, adsorvida em uma suspensão coloidal de prata, utilizando radiação excitante no infravermelho próximo (Ti: safira $\lambda = 850$ nm). Neste trabalho é interessante ressaltar o comportamento estatístico em um histograma, envolvendo a intensidade do sinal Raman, que apresentou três máximos cujos valores eram múltiplos entre si. Estes foram associados à coleta do espectro de uma, duas ou três moléculas do adsorbato no volume investigado. Neste trabalho também foram observados a variação no padrão espectral e um grande número de espectros que não apresentavam sinal. Este fenômeno foi posteriormente denominado *blinking* e associado à reconstrução da superfície (metal e adsorbato), pela exposição ao laser^{64,65}.

Aroca e col.^{66,67} obtiveram os espectros SERRS de uma única molécula de corantes das classes azo e perileno, adsorvidos na forma de filmes de Langmuir-Blodgett sobre filmes de ilhas de prata. Por esta técnica chegaram a uma densidade superficial de apenas uma molécula por micrômetro quadrado. Foram observadas pequenas variações na frequência das bandas do adsorbato, juntamente com o fenômeno do *blinking* e a ausência da fluorescência (característica dos filmes com maior densidade molecular). Estas observações foram tomadas como evidências do sinal SERS de uma única molécula.

Brus e col. também obtiveram o espectro SERS de uma única molécula de rodamina 6G adsorvida sobre partículas coloidais de prata. Eles propuseram que a intensificação observada é devida a diferentes fatores, como o Raman ressonante do adsorbato, mas o fator preponderante seria a presença de sítios onde a molécula está presente entre duas nanopartículas metálicas. Além disso, seria necessária a adsorção química, envolvendo interação do adsorbato com elétrons balísticos presentes em partículas de prata excitadas opticamente^{41,42}. Flutuações no sinal SERS da rodamina 6G, acompanhadas da elevação de um fundo de emissão, devido à reconstrução do par elétron-buraco, indicariam uma cinética de adsorção-dessorção⁴³. Estas considerações não são consensuais, Andersen e col. estudaram o *blinking* no fundo de emissão SERS e consideraram este fenômeno independente da natureza do adsorbato⁶⁸.

2.1.5. Substratos metálicos SERS-ativos

Os primeiros trabalhos que relataram a observação do efeito SERS foram realizados em eletrodos de prata ativados por ciclos de oxidação e redução do metal⁹⁻¹¹. Eletrodos ativados são ainda muito utilizados em experimentos SERS para os mais variados sistemas. Entre as vantagens do uso de eletrodos está a possibilidade de estudar-se o comportamento faradáico de adsorbatos ou propriedades relacionadas à interação da molécula com o metal, que sejam sensíveis ao potencial aplicado como conformação, transferência de carga e competição pela superfície⁶⁹.

Desde a descoberta do efeito, foi feito largo uso de colóides metálicos como substrato alternativo para o SERS³². Normalmente, o colóide de Ag, Au ou Cu recém preparado não é SERS-ativo e necessita de ser ativado pela agregação, de maneira que estruturas com dimensões entre 50 e 200 nm sejam formadas e mantidas relativamente estáveis durante a tomada dos espectros. Isto pode ser feito com o próprio adsorbato ou, muitas vezes, com um haleto. A diminuição da estabilidade do colóide gerada na agregação impõe o uso deste substrato logo após sua ativação. A presença de um ânion na superfície metálica, em especial o cloreto, foi várias vezes proposta como necessária para a estabilização dos sítios SERS-ativos, tanto em colóides quanto em eletrodos ativados e, até mesmo, para uma maior intensificação do sinal⁷⁰. Um estudo sistemático da morfologia de diferentes colóides de prata e cobre, sintetizados por diferentes rotas e agregados em diferentes condições, foi realizado por Sánchez-Cortés e col.^{71,72}. Utilizando microscopia eletrônica, os autores observaram diferentes padrões de agregação em função do ânion utilizado e otimizaram os substratos, de forma a favorecer a intensificação do sinal SERS, para serem utilizados com radiações excitantes no visível (514,5 nm) ou no infravermelho próximo (1064 nm). Recentemente, vários grupos têm se preocupado com a fixação das partículas metálicas coloidais em um substrato, antes da adsorção da molécula em estudo. Isto é importante em razão do controle sobre a proximidade entre as partículas, a partir de sua densidade superficial. Uma monocamada de partículas metálicas com tamanho adequado e com um distanciamento entre si da ordem do tamanho de uma molécula do adsorbato leva a uma maior interação eletromagnética entre elas, aumentando o número de sítios SERS-ativos⁷³. Estes substratos ampliam o uso da técnica por permitirem a obtenção de uma superfície com rugosidade mais uniforme e estável, que possa ser utilizada com diferentes adsorbatos sem que ocorra alteração significativa na estrutura das partículas metálicas.

Filmes de ilhas metálicas também se mostraram eficientes como substratos SERS-ativos⁷⁴. Estes podem ser construídos a partir da deposição de vapor metálico sobre um substrato em câmara de vácuo e recozimento térmico do filme formado. Diferentes condições podem interferir na qualidade do sinal SERS obtido com estas superfícies, como: taxa de deposição, temperatura e tempo de recozimento do filme e espessura. Estes

substratos são muito sensíveis a efeitos térmicos e, por isso, a densidade de potência da radiação excitante sobre a amostra deve ser baixa o suficiente para não destruí-la. Moskovits e Dilella estudaram o efeito SERS em filmes de prata de espessura 5 nm, construídos à temperatura de 11 K e observaram que quando estes eram aquecidos a 150 K sofriam reconstrução e aumentavam sua atividade catalítica na decomposição de determinados adsorbatos²⁰. Schlegel e Cotton⁷⁵ construíram filmes de ilhas de prata de 5 nm, em temperatura ambiente, e investigaram a intensificação do sinal SERS em função da taxa de deposição do metal. Observaram que quanto menor estas taxas, mais a energia do plasma metálico tendia para a região do verde, sendo estas superfícies mais adequadas ao uso de radiação excitante com comprimento de onda nesta região.

Van Duyne e col.³⁵ construíram filmes de ilhas de prata de diferentes espessuras (1,8 a 16 nm) e investigaram os efeitos do recozimento a 600 K sobre a morfologia das ilhas e a intensificação SERS. As estruturas metálicas formadas, caracterizadas por AFM possuíam a forma de oblatos com diferentes tamanhos e razões de aspecto. Os espectros de extinção mostraram um desvio para o vermelho em função do aumento da excentricidade da partícula. Os fatores de intensificação medidos para os filmes recozidos foram menores que os dos filmes não submetidos a recozimento. Posteriormente, vários autores investigaram a influência das condições de preparo destes filmes sobre os espectros SERS. Semin e Rowlen⁷⁶ mostraram que o recozimento de filmes de prata de 5 nm a 70°C conduzia a uma maior intensificação SERS. Stöckle e col.⁷⁷ mostraram que é possível o controle da distribuição de tamanhos das ilhas metálicas de prata utilizando pressões maiores na câmara de vácuo e temperaturas de recozimento ao redor de 200°C. Constantino e col. construíram filmes de ilhas de prata sobre substrato de vidro, mantido a 200°C durante a deposição do vapor metálico. Com esta superfície conseguiram o espectro SERS de uma única molécula para diferentes corantes⁶⁶.

Existem várias outras formas de preparar o substrato metálico para que apresente atividade SERS, já que é suficiente uma rugosidade superficial onde as nanoestruturas metálicas possuam elevada dispersão de tamanhos. Um simples ataque de uma superfície de prata ou cobre com uma substância oxidante como o ácido nítrico (*etching*) pode torná-

la SERS-ativa⁷⁸. Porém, com o desenvolvimento de técnicas de manipulação de nanopartículas, foi possível a construção de substratos com propriedades ópticas e químicas controladas de modo a aumentar a sensibilidade, a reprodutibilidade e a seletividade da técnica.

Van Duyne e col.^{79,80} desenvolveram um substrato SERS construído por nanolitografia utilizando mascaramento com esferas poliméricas com diâmetro entre 300 e 800 nm. A formação de uma monocamada auto-organizada destas esferas sobre vidro, seguida da deposição de um filme metálico e posterior remoção do material polimérico por dissolução com tolueno, resultou na formação de ilhas metálicas correspondentes ao material que estava nos interstícios das esferas. As ilhas de formato piramidal se formaram em uma geometria hexagonal e o espaçamento entre elas pôde ser controlado pelo diâmetro da esfera polimérica⁸¹. O material monodisperso obtido pode ser construído sobre vidro, silício ou sobre o próprio eletrodo metálico liso⁸². Estes eletrodos metálicos ativados por litografia com esferas poliméricas mostraram-se muito mais estáveis em potenciais negativos extremos do que os eletrodos ativados por ciclos de oxidação-redução. Neste caso, normalmente ocorrem alterações das estruturas metálicas em escala nanométrica e conseqüente perda do sinal SERS, que foi evitado nos eletrodos modificados. Uma outra alternativa para a construção de eletrodos nanoestruturados utilizando-se esferas de poliestireno foi proposta por Abdelsalam e col.⁸³ A partir da auto-organização das esferas de poliestireno (diâmetro = 600 nm) sobre um filme de ouro com 200 nm de espessura, foi preenchido o interstício entre as esferas eletroquimicamente, a partir de uma solução aquosa de Au^{3+} . As esferas foram, então, removidas por dissolução em tetraidrofurano. O eletrodo assim obtido apresentou estabilidade e intensificação SERS maiores que o eletrodo ativado por ciclos de oxidação-redução.

A manipulação de nanopartículas por via úmida é outra área cujo desenvolvimento recente tem colaborado no desenvolvimento de novos substratos SERS. A fixação de nanopartículas metálicas em suspensão sobre a superfície de vidro funcionalizado é uma técnica bastante utilizada e permite um controle adequado da distribuição de partículas sobre o substrato e, conseqüentemente, da interação entre elas. Natan e col. possuem uma

série de trabalhos em que buscam a síntese de colóides de prata e ouro com o controle da dispersão de tamanhos das partículas⁸⁴ e a fixação destas, de forma organizada, sobre vidro^{73,85}. Eles verificaram a eficiência da funcionalização de vidros, com diferentes silanos com grupamentos tiol ou amino, para o controle da adsorção das partículas⁸⁶. Em trabalho mais recente⁸⁷, os mesmos autores fixaram partículas coloidais de ouro, de diâmetro 12 nm (*seed*), sobre vidro funcionalizado e o metal catalisou a redução não eletroquímica de prata sobre as partículas, com posterior recobrimento com vapor de prata. Esta técnica permitiu o controle do tamanho das partículas formadas e da distância entre elas, levando a um substrato com elevada reprodutibilidade.

Halas e col. sintetizaram nanopartículas metálicas com elevada monodispersão, recobrimo com prata ou ouro nanoesferas de sílica monodispersas, previamente funcionalizadas com grupos amino (*nanoshells*)^{88,89}. Utilizando-se o método de Stöber⁹⁰, para a síntese de nanoesferas de sílica, com elevado controle sobre o diâmetro, e realizando um controle eficiente da espessura da camada metálica depositada, foi possível a construção de *nanoshells* otimizadas para a radiação excitante em 514,5 nm⁹¹. Estas estruturas foram formadas por nanoesferas de sílica com diâmetro de 75 nm, cobertas com uma camada metálica de 5 e 7 nm de espessura.

Como observado anteriormente, podemos afirmar que o perfil de excitação SERS (intensidade SERS x frequência da radiação excitante) tem seu máximo deslocado para o vermelho quanto maior é o tamanho médio das partículas metálicas SERS-ativas³⁸. Sánchez-Cortés e col. observaram que partículas coloidais maiores (da ordem de 100 nm), apresentavam melhor sinal SERS quando utilizavam radiação excitante de 1064 nm⁷². Halas e col. obtiveram espectros SERS da p-mercaptoanilina, também com a radiação excitante em 1064 nm, utilizando como substrato *nanoshells* com esferas de sílica de 170 nm cobertas com uma camada de ouro de 20 nm⁹². Sauer e col. utilizaram a mesma radiação excitante para a obtenção dos espectros SERS de algumas aminas aromáticas adsorvidas sobre filmes finos de ouro, prata e cobre com espessuras entre 200 e 300 nm⁹³.

A estrutura nanométrica dos substratos metálicos utilizados em experimentos SERS induz uma maior capacidade catalítica nestas superfícies. Por isso, algumas contaminações

são bastante comuns em eletrodos e filmes de prata ou ouro, quando manipulados ao ar, como a presença de carbono amorfo⁹⁴ (bandas largas em 1300 e 1600 cm^{-1}), ou espécies orgânicas formadas por carbono e hidrogênio⁹⁵ (banda larga em 2900 cm^{-1}). Superfícies de ouro apresentam com maior frequência contaminação por CO (banda em 2150 cm^{-1}). Estudos mostraram que moléculas de CO_2 do ar podem ser a fonte de carbono destas contaminações⁹⁶, bem como o próprio adsorbato⁶⁹. Kudelski e Pettinger obtiveram os espectros SERS de carbono amorfo depositado sobre eletrodos de ouro e prata e mostraram que este material em pequenas quantidades pode apresentar sinal intenso devido sua adsorção nos *hot spots*⁹⁷. Os substratos metálicos também podem conter óxidos na superfície quando expostos ao ar. A baixa velocidade de formação destes óxidos em superfícies de ouro e prata permite a realização de experimentos SERS ao ar, desde que o substrato tenha sido recém preparado. Substratos construídos com metais mais reativos como cobre, ferro ou cobalto devem ser manipulados na ausência de O_2 , sendo mais comum seu uso em eletrodos, que podem ser protegidos pela solução e permitem a redução eletroquímica dos óxidos. A construção de monocamadas de alquil-tióis ou alquilaminas sobre os substratos metálicos pode evitar tanto a decomposição do adsorbato quanto a formação de contaminantes, mas desfavorece a adsorção de substâncias polares, além de comprometer uma maior intensificação do sinal do adsorbato por efeitos de transferência de carga.

Neste trabalho investigamos diferentes substratos SERS-ativos numa tentativa de obtermos superfícies metálicas organizadas que sejam mais estáveis e apresentem maiores fatores de intensificação e maior reprodutibilidade.

2.1.6. Perspectivas

A observação do espectro SERS de uma única molécula deu impulso ao uso desta técnica como ferramenta analítica na investigação de temas envolvendo detecção de traços de substâncias. Desta forma, a técnica SERS pode ser útil para monitorar agentes poluentes no meio ambiente ou estudar determinada substância presente em meio biológico. Outra importante propriedade do efeito SERS, que torna a técnica bastante conveniente nestes

estudos, é sua capacidade de diminuir a fluorescência presente em vários sistemas de interesse. Além disso, a alta sensibilidade da técnica permite que, no limite de detecção de uma única molécula, sejam obtidos espectros em soluções com concentrações da ordem de 10^{-10} mol L⁻¹. Vários poluentes ambientais já foram investigados em experimentos SERS, como: HPAs⁹⁸, compostos organofosforados⁹⁹ e pesticidas clorados¹⁰⁰. Moléculas de interesse biológico foram amplamente investigadas em experimentos SERS, tendo sido estudadas no limite de uma única molécula as bases do DNA¹⁰¹, o citocromo-c¹⁰² e a hemoglobina¹⁰³. Koo e col. obtiveram espectros Raman de nucleotídeos de DNA, em nível de uma única molécula, pela combinação dos efeitos SERS e CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*)¹⁰⁴.

O desenvolvimento de novos materiais é uma área de pesquisa que vem, recentemente, sofrendo intenso crescimento e a caracterização destes sistemas por SERS ganha relevância ao permitir o estudo das interações químicas. Lefrant e col. estudaram por SERS a transformação química em nanotubos de carbono¹⁰⁵ e efeitos de transferência de carga em compósitos de polianilina e fulerenos e de polianilina e nanotubos de carbono¹⁰⁶.

Nos últimos anos, o grande número de trabalhos que investigaram as origens do efeito SERS permitiu uma melhor compreensão do fenômeno. No contexto destas investigações, Pettinger e col. obtiveram espectros SERS em superfícies não rugosas pelo aumento do campo eletromagnético local com uma ponta de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*)¹⁰⁷. Esta nova técnica foi chamada de TERS (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) e se mostrou promissora no estudo da interação da molécula com o campo elétrico aplicado¹⁰⁸, permitindo a obtenção de espectros sobre superfícies lisas de monocristais de Au(111) e Pt(110), com elevada intensificação e resolução espacial na escala de nanômetros¹⁰⁹. Watanabe e col. realizaram experimentos TERS com rodamina 6G e obtiveram os espectros Raman por microscopia de campo próximo, com resolução espacial subnanométrica, no nível de uma única molécula¹¹⁰.

O desenvolvimento de novos substratos SERS com elevado desempenho vem ganhando importância na pesquisa de vários grupos, objetivando uma maior aplicabilidade da técnica nos mais diversos campos. A construção de substratos nanoestruturados, com o

controle sobre as dimensões e geometria das partículas, tem levado a uma maior sensibilidade e reprodutibilidade nos experimentos SERS. As diferentes técnicas de tratamento químico da superfície têm permitido a construção de substratos mais estáveis e seletivos em relação às moléculas de interesse.

2.2. A química do ácido esquárico

2.2.1. Oxocarbonos

Oxocarbonos são espécies cíclicas formadas basicamente por carbono e oxigênio. Os oxocarbonos apresentam-se como diácidos na forma neutra e seus ânions possuem fórmula geral $C_nO_n^{2-}$ ($n = 3, 4, 5, 6$). A substituição dos átomos de oxigênio por átomos de enxofre, selênio, radicais orgânicos, etc, gera uma família de substâncias denominada pseudo-oxocarbonos^{111,112,113}. Os ânions croconato e rodizonato ($n = 5$ e $n = 6$, respectivamente) foram sintetizados no século XIX, o ânion esquarato ($n = 4$) foi sintetizado por Cohen e col. em 1959¹¹⁴ e o deltato ($n = 3$) por Eggerding e West¹¹⁵ em 1976 (figura 1).

Figura 1: (A) equilíbrio entre o ácido esquárico e o ânion esquarato; (B) diferentes oxocarbonos na forma de ânions bivalentes: deltato (1), esquarato (2), croconato (3) e rodizonato (4).

Os elevados valores das constantes de dissociação dos ácidos oxocarbônicos foram interpretados como uma evidência da estabilização por ressonância dos ânions correspondentes. Para o íon croconato¹¹² os valores de pK_1 e pK_2 são, respectivamente, 0,8 e 2,2. Uma evidência da estrutura de ressonância do ânion croconato foi obtida por Hirata e col.¹¹⁶ ao observarem no espectro infravermelho a ausência da banda atribuída ao estiramento C=O na região de 1700 cm^{-1} . Trabalhos posteriores¹¹⁷ atribuíram aromaticidade decrescente para estes ânions a partir do deltato, sendo este o único considerado, realmente aromático. Os demais ânions, apesar de essencialmente serem considerados não-aromáticos, possuem elevada conjugação.

Os oxocarbonos possuem características peculiares, tais como: planaridade, elevada simetria, sistemas pi-deslocalizados e espectros eletrônicos singulares por apresentarem efeito Jahn-Teller, que as tornam atrativas como sondas em investigações espectroscópicas e como ligantes na química de complexos¹¹¹. Na forma de ânions geram sais iônicos coloridos com diferentes cátions metálicos e podem coordenar com metais de transição. Santos e col. vêm trabalhando com vários oxocarbonos^{118,119} e seus derivados de enxofre^{120,121} em estudos envolvendo o efeito Jahn-Teller e o comportamento Raman ressonante destas espécies e seus derivados^{122,123}. O efeito Jahn-Teller nos oxocarbonos é devido à dupla degenerescência do primeiro estado eletrônico excitado destas moléculas. Em função disto seus espectros Raman for a da ressonância apresentam bandas atribuídas a modos não totalmente simétricos com intensidade igual ou maior às dos modos totalmente simétricos. Esta peculiaridade é perdida nos espectros dos complexos metálicos formados a partir destes compostos devido ao abaixamento da simetria da molécula¹²⁴.

O comportamento eletroquímico dos oxocarbonos foi estudado por vários grupos. Patton e West¹²⁵ realizaram a síntese eletroquímica de radicais-ânions do esquarato, croconato e rodizonato, em diclorometano, e caracterizaram as espécies formadas por ressonância paramagnética de elétron (Electron Paramagnetic Resonance - EPR). Fabre e col. obtiveram os espectros eletrônicos dos ânions-radicais do esquarato, croconato, rodizonato¹²⁶ e pseudo-oxocarbonos¹²⁷ gerando-os eletroquimicamente em dimetilformamida. A oxidação do ácido crocônico em eletrodo de Pt(111), em meio aquoso

ácido, realizada por Carbó e col.¹²⁸, mostrou que ocorre decomposição a monóxido de carbono em circuito aberto, com a adsorção desta espécie na superfície metálica. A presença do CO adsorvido pôde ser verificada por espectroscopia no infravermelho (Fourier Transform Infrared - FTIR) in situ. Com o potencial aplicado formou-se um intermediário de oxidação abaixo de 0,4 V e apenas na janela de potencial de 0,4 a 0,6 V ocorreu a formação de CO. A presença do radical ânion não pôde ser detectada em meio aquoso. Em trabalho posterior Carbó e col.¹²⁹ estudaram a oxidação de oxocarbonos em eletrodos de platina modificados com adátomos de bismuto e selênio e estudaram os produtos de decomposição formados em 0,4 V. Os estudos eletroquímicos envolvendo, em especial, o ácido esquárico serão detalhados no tópico seguinte.

2.2.2. O ácido esquárico

O ácido esquárico (3,4-diidroxi-3-ciclobuten-1,2-diona – H₂Sq) é um ácido forte¹¹² (pK₁ = 0,5 e pK₂ = 3,5), que possui no estado sólido uma estrutura supramolecular envolvendo fortes ligações de hidrogênio¹³⁰. Esta espécie desperta grande interesse em função da peculiar estrutura eletrônica de seu ânion esquarato, que apresenta elevada deslocalização de carga. Esta propriedade foi recentemente investigada através de RMN e difração de Raios-X, em trabalhos que colaboraram para as discussões sobre a aromaticidade desta espécie^{131,132}. A química de coordenação do esquarato é bastante estudada¹³³, sendo possível sua complexação com íons metálicos como ligante bidentado ou em ponte^{134,135}, ou ainda a formação de polímeros inorgânicos quando ligado em ponte pelos 4 átomos de oxigênio^{124,136}.

O ácido esquárico e suas espécies desprotonadas hidrogeno-esquarato (HSq⁻) e esquarato (Sq²⁻), são de particular interesse para uso como síntons (unidades geradoras de uma supermolécula) na química supramolecular^{137,138} ou na síntese de estruturas com elevada deslocalização de carga como as esquaraínas¹³⁹. Estes compostos são formados por um grupo aceptor de elétrons C₄O₂ 1,3-substituído, cercado por dois grupos doadores de elétrons numa conformação doador-aceptor-doador, que permite elevado grau de

transferência de carga intramolecular¹⁴⁰. As esquaraínas apresentam propriedades ópticas interessantes como fotocondutividade e elevada absorção no vermelho ou infravermelho próximo. Estas propriedades possibilitam a aplicação destes compostos em xerografia ou na confecção de lasers de diodo. Quando a esquaraína não é centrossimétrica podem surgir propriedades ópticas não-lineares¹⁴¹.

O mecanismo de oxidação eletroquímica do ácido esquárico, em meio aquoso, foi reportado por Sazou e Kokkinidis¹⁴², que propuseram a perda de um elétron pela espécie aniônica, que daria origem a um radical ânion. Esta nova espécie poderia sofrer nova oxidação, originando uma espécie neutra, a ciclobutantetrone (Sq):

O equilíbrio, por último apresentado, representa a hidratação da ciclobutantetrone que levaria à formação do octaidroxíciclobutano (Sq.4H₂O). Em meio aquoso os dois processos oxidativos acontecem praticamente juntos, com um único pico no voltamograma, enquanto que na oxidação eletroquímica em solventes não aquosos dois picos são distintos. O primeiro deles é atribuído à formação do radical Sq^{•-}, caracterizado pelo aparecimento de coloração rósea na solução de trabalho^{126,143} e pelo sinal que apresenta no espectro de ESR¹²⁵.

Feliu e col. estudaram o comportamento eletroquímico do ácido esquárico em meio aquoso e ácido, em eletrodos de platina monocristalino¹⁴⁴ e policristalino¹⁴⁵, através de voltametria cíclica e FTIR in situ. Foi observado que o adsorbato decompõe a monóxido de carbono mesmo em circuito aberto, pelo efeito catalítico da superfície de platina. Em trabalho posterior¹⁴⁶ os mesmos autores observaram em espectros FTIR in situ, a presença de bandas de carbonila e associaram-nas ao ânion esquarato adsorvido à superfície metálica pelos átomos de oxigênio.

A atribuição vibracional do esquarato foi realizada por Ito e West¹⁴⁷, que obtiveram os espectros Raman e infravermelho do esquarato de potássio. A atribuição vibracional do ácido esquárico foi inicialmente proposta por Baglin e Rose¹⁴⁸. Trabalhos posteriores,

utilizando ferramentas de cálculo *ab initio* refinaram esta atribuição inicial^{149,150}. A atribuição da espécie hidrogenoesquarato foi realizada por Lopes e col.¹⁵¹ a partir do sal hidrogenoesquarato de potássio. No entanto, não havia na literatura a atribuição dos espectros Raman do radical-ânion ou de qualquer uma destas espécies adsorvidas em substratos metálicos. Neste trabalho de doutorado foram estudados pela técnica SERS o comportamento faradáico do ácido esquárico e seus derivados e suas interações com a superfície do eletrodo. A partir destes resultados foi possível realizar-se a atribuição vibracional das diferentes espécies adsorvidas.

Nesta tese foram, também, investigados alguns materiais sintetizados a partir do ácido esquárico: um sal de transferência de carga com o tetratiofulvaleno e dois copolímeros envolvendo anéis de esquarato e pirróis N-substituídos.

2.3. Materiais condutores orgânicos

2.3.1. Sais de transferência de carga

As pesquisas em condução elétrica por substâncias moleculares sofreram grande avanço na década de 70, inicialmente com a descoberta de um sal de transferência de carga formado a partir do tetratiofulvaleno (TTF) e do tetracianoquinodimetano (TCNQ)¹⁵² e, posteriormente, com a descoberta da condução em poliacetileno¹⁵³. No sal TTF/TCNQ, as moléculas se arranjam com os planos dos anéis em paralelo, ocorrendo deslocalização dos elétrons π na direção da pilha (π -stacking), de forma que a condução nesta direção é favorecida¹⁵⁴. Este material foi muito estudado, podendo-se destacar os trabalhos de SERS do TTF^{155,156}, SERS do TTF/TCNQ¹⁵⁷ e estudos Raman ressonante do TTF/TCNQ^{158,159}.

Posteriormente, vários trabalhos mostraram ser possível o aumento da condutividade em materiais que tinham como base moléculas de tetratiofulvaleno modificado¹⁶⁰. Entre estas se destacam o bis(etilenodioxí)-tetratiofulvaleno (BEDO-TTF) e o bis(etilenoditiol)-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF), cujos materiais derivados apresentaram propriedades de supercondução^{161,162}.

Um sal de transferência de carga com propriedades condutoras foi sintetizado eletroquimicamente por Farnia e col.¹⁶³, a partir do radical ânion do esquarato e do radical cátion do tetratiofulvaleno. Neste material a condução eletrônica se deu na direção do empilhamento dos anéis (π -stacking), como nos demais materiais condutores obtidos com o TTF. Nesta tese, este sal de transferência de carga foi investigado através da técnica SERS.

2.3.2. Polímeros condutores

Propriedades semicondutoras em polímeros conjugados foram investigadas desde o início da década de 70^{164,165}. Porém, o avanço da pesquisa nesta área foi enorme após a descoberta realizada por MacDiarmid e col. em 1977, de que tratando-se poliacetileno com espécies doadoras ou aceptoras de carga era possível aumentar-se drasticamente a condutividade eletrônica do polímero¹⁵³. Os autores deste trabalho citavam um processo, denominado dopagem, em que ocorria a adição ou a retirada de carga da cadeia polimérica, com a conseqüente formação de radicais livres, radicais íons e/ou espécies iônicas. Estas espécies seriam as responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do polímero. Os polímeros condutores podiam apresentar condutividade elétrica que correspondesse à de isolantes ou condutores, dependendo do nível de dopagem a que eram submetidos. Esta descoberta levou os autores a ganharem o Prêmio Nobel de Química em 2000.

Há várias famílias de polímeros condutores já estudadas, tais como: poliacetilenos, polianilinas, polipirróis, politiofenos e poliparafenilenovinilenos. Dentre estas, a dos poliacetilenos tem sido a que alcançou maiores valores de condutividade, comparáveis à do cobre (10^5 S/cm), e, na temperatura ambiente, superiores à obtida com os sais de transferência de carga¹⁶⁰. No entanto, a estabilidade e a processabilidade destes materiais ainda são objetos de intensa investigação.

Na busca de um polímero condutor com elevada condutividade, Brocks e Tol¹⁶⁶, usando cálculo *ab initio*, calcularam a diferença de energia entre a banda de valência e a de condução (*band gap*) de copolímeros formados a partir de estruturas doadoras e aceptoras de carga e com elevada conjugação, como: esquarato, parafenilenovinileno e grupos amina.

Estes copolímeros, baseados no esquarato intercalado, são denominados poliesquaraínas. Diferentes cálculos mostraram que seria pequena a energia do *band gap* de uma poliesquaraína contendo esquarato e amina. Posteriormente, Ajayaghosh e col. sintetizaram diferentes poliesquaraínas a partir do ácido esquárico e de pirróis substituídos¹⁶⁷, e outras que continham adicionalmente estruturas de fenilenovinileno substituído intercaladas aos pirróis e esquarato^{168,169}. Ajayaghosh cita, em um trabalho de revisão¹⁷⁰, uma série de copolímeros do tipo doador-aceptor baseados no uso de corantes orgânicos, como as esquaraínas, que apresentam uma pequena distância entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e com isso favorecem o surgimento de pequeno *band gap* no polímero formado. Duas poliesquaraínas, sintetizadas a partir do ácido esquárico e de pirróis substituídos foram caracterizadas por espectroscopia Raman nesta tese. A representação das moléculas presentes nos materiais condutores, investigados por espectroscopia Raman neste trabalho, estão representados na figura 2.

Figura 2: Representação da fórmula estrutural das moléculas investigadas: tetratiofulvaleno (TTF), ácido esquárico (H₂Sq), poli(1-metilpirrol-*co*-ácido esquárico) (PMPS) e poli(1-dodecilpirrol-*co*-ácido esquárico) (PDPS).

O polipirrol foi estudado neste trabalho pela semelhança entre sua estrutura, em seus possíveis estados de oxidação, e a observada nas poliesquaraínas PDPS e PMPS. O polipirrol é conhecido por suas propriedades condutoras desde a década de 70. Uma série de trabalhos de Street e col., na década de 80, investigou formas de dopagem¹⁷¹, propriedades ópticas e espécies transportadoras de carga neste material^{172,173}. Eles verificaram a presença de radicais-cátions e dicátions na cadeia polimérica, também chamados pólaron e bipólaron, respectivamente, e a eles atribuíram a responsabilidade pelo transporte de carga no polímero dopado. Furukawa e col.¹⁷⁴, utilizando espectroeletróquímica, caracterizaram o polipirrol por UVVIS e Raman em diferentes estados de oxidação. O comportamento eletroquímico do polipirrol foi investigado utilizando-se a técnica SERS^{175,176} e há vários trabalhos que discutem o nível de dopagem e de oxidação deste polímero em sínteses eletroquímicas monitoradas por SERS^{177,178}.

2.4. Referências

-
- ¹ Sala O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora UNESP: São Paulo, 1995.
 - ² Clark R.J.H.; Dines T.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 131-158.
 - ³ Nestor J.R.; Lippincott E.R. *J. Raman Spectrosc.* **1973**, 1, 305-318.
 - ⁴ Tian Z.Q.; Ren B.; Wu D.Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9463-9483.
 - ⁵ Kneipp K.; Kneipp H.; Itzkan I.; Dasari R.R.; Feld M.S. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2957-2975.
 - ⁶ Clark R.J.H.; Dines T.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 131.
 - ⁷ Hartstein A.; Kirtley J.R.; Tsang J.C. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 201-204.
 - ⁸ Johnson E.; Aroca R. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9325-9330.
 - ⁹ Fleischmann M.; Hendra P.J.; McQuillan A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163-166.
 - ¹⁰ Jeanmarie D.L.; Van Duyne R.P. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 84, 1-20.
 - ¹¹ Albrecht M.G.; Creighton J.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215-5217.
 - ¹² Nie S.; Emory S.R. *Science* **1997**, 275, 1102.
 - ¹³ Kneipp K.; Wang Y.; Kneipp H.; Perelman L.T.; Itzkan I.; Dasari R.R.; Feld M.S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667.
 - ¹⁴ Pettinger B.; Wenning U.; Wetzl H. *Surface Sci.* **1980**, 101, 409-416.
 - ¹⁵ Mrozek M.F.; Wasileski S.A.; Weaver M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12817-12825.
 - ¹⁶ *Surface Enhanced Raman Scattering*; Chang, R.K.; Furtak T.E., Eds.; Plenum Press: New York, 1982.
 - ¹⁷ de Faria D. L. A.; Temperini M. L. A.; Sala O. *Química Nova* **1999**, 22, 541-552.
 - ¹⁸ Otto A.; Mrozek I.; Grabhorn H.; Akemann W. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4, 1143-1212.

- ¹⁹ Moskovits M.; *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 783-825.
- ²⁰ Ref. 14, Moskovits M., p. 262.
- ²¹ Sant'Ana A.C.; Alves W.A.; Santos R.H.A.; Ferreira A.M.D.; Temperini M.L.A. *Polyhedron* **2003**, 22, 1673-1682.
- ²² Burstein E.; Chen Y.J.; Chen C.Y.; Lundquist S.; Tossatti E. *Solid State Commun.* **1979**, 29, 567-570.
- ²³ Otto A.; Billmann J.; Eickmans J.; Ertürk U.; Pettenkofer C. *Surface Sci.* **1984**, 138, 319-338.
- ²⁴ Billmann J.; Otto A. *Solid State Commun.* **1982**, 44, 105-107.
- ²⁵ Lombardi J.R.; Birke R.L.; Sanchez L.A.; Bernard I.; Sun S.C. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 240-247.
- ²⁶ Rubim J.C.; Corio P.; Ribeiro M.C.C.; Matz M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15765-15774.
- ²⁷ Arenas J.F.; Soto J.; Tocón I.L.; Fernández D.J.; Otero J.C.; Marcos J.I. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 7207-7216.
- ²⁸ Sloufova I.S.; Vlckova B.; Snoeck T.L.; Stufkens D.J.; Matejka P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3551-3559.
- ²⁹ King F.W.; Van Duyne R.P.; Schatz G.C. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 4472-4481.
- ³⁰ Ref. 14, Schatz G.C., p. 36.
- ³¹ Gersten J.; Nitzan A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 3023-3037.
- ³² Blatchford J.R.; Campbell J.R.; Creighton J.A. *Surface Sci.* **1982**, 120, 435-455.
- ³³ Ref. 14, Pettinger B.; Wetzal H., p. 297.
- ³⁴ Moskovits M.; Suh J.S. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5526-5530.
- ³⁵ Van Duyne R.P.; Hulteen J.C.; Treichel D.A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2101-2115.
- ³⁶ Kneipp K.; Kneipp H.; Seifert F. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 519-524.
- ³⁷ Lepp A.; Siiman O. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3494-3502.
- ³⁸ Emory S.R.; Haskins W.E.; Nie S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8009-8010.
- ³⁹ Aravind P.K.; Nitzan A.; Metiu H. *Surf. Sci.* **1981**, 110, 189-204.
- ⁴⁰ Garcia-Vidal F.J.; Pendry J.B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1163-1166.
- ⁴¹ Michaels A.M.; Nirmal M.; Brus L.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932-9939.
- ⁴² Michaels A.M.; Jiang J.; Brus L.E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11965-11971.
- ⁴³ Jiang J.; Bosnick K.; Maillard M.; Brus L.E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9964-9972.
- ⁴⁴ Jeong D.H.; Zhang Y.X.; Moskovits M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12724-12728.
- ⁴⁵ Moskovits M.; Jeong D.H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 91-95.
- ⁴⁶ Xu H.; Aizpurua J.; Käll M. *Physical Review E* **2000**, 62, 4318-4324.
- ⁴⁷ Weitz D.A.; Lin M.Y.; Sandroff C.J. *Surface Science* **1985**, 158, 147-164.
- ⁴⁸ Markel V.A.; Shalaev V.M.; Stechel E.B.; Kim W.; Armstrong R.L. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 2425-2436.
- ⁴⁹ Shalaev V.N.; Poliakov E.Y.; Markel V.A. *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 2437-2449.
- ⁵⁰ Markel V.A.; Shalaev V.M.; Zhang P.; Huynh W.; Tay L.; Haslett T.L.; Moskovits M. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 10903-10909.
- ⁵¹ Drachev V.P.; Bragg W.D.; Podolskiy V.A.; Safonov V.P.; Kim W.; Ying Z.C.; Armstrong R.L.; Shalaev V.M. *J. Opt. Soc. Am. B* **2001**, 18, 1896-1903.
- ⁵² Kittel C.; *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.

- ⁵³ Mie G. *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- ⁵⁴ Van de Hulst H. C.; *Light Scattering by Small Particles*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1957.
- ⁵⁵ Fornasiero D.; Grieser F. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 3213-3217.
- ⁵⁶ Lazarides A.A.; Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 460-467.
- ⁵⁷ Kelly K.L.; Coronado E.; Zhao L.L.; Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.
- ⁵⁸ Zhao L.L.; Kelly K.L.; Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7343-7350.
- ⁵⁹ Gunnarsson L.; Rindzevicius T.; Prikulis J.; Kasemo B.; Käll M.; Zou S.; Schatz G.C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1079-1087.
- ⁶⁰ Liao P.F.; Bergman J.G.; Chemla D.S.; Wokaun A.; Melngailis J.; Hawryluk A.M. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 82, 355-359.
- ⁶¹ Félidj N.; Aubard J.; Lévi G.; Krenn J.R.; Salermo M.; Lamprecht B.; Leitner A.; Aussenegg F.R. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 75419-1/9.
- ⁶² Félidj N.; Aubard J.; Lévi G. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 1195-1208.
- ⁶³ Gotschy W.; Vonmetz K.; Leitner A.; Aussenegg F.R. *Appl. Phys. B* **1996**, 63, 381-384.
- ⁶⁴ Kudelski A.; Pettinger B. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 76-79.
- ⁶⁵ Wang Z.J.; Rothberg L.J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 3387-3391.
- ⁶⁶ Constantino C.J.L.; Lemma T.; Antunes P.A.; Aroca R. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3674-3678.
- ⁶⁷ Goulet P.J.G.; Pieczonka N.P.W.; Aroca R.F. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 1918-1923.
- ⁶⁸ Andersen P.C.; Jacobson M.L.; Rowlen K.L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2148-2153.
- ⁶⁹ Sant'Ana A.C.; Santos P.S.; Temperini M.L.A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 571, 247-254.
- ⁷⁰ Otto A.; Bruckauer A.; Chen Y.X. *J. Mol. Struct.* **2003**, 661-662, 501-514.
- ⁷¹ Sánchez-Cortés S.; García-Ramos J.V.; Morcillo G. *J. Coll. Interf. Sci.* **1994**, 167, 428-436.
- ⁷² Sánchez-Cortés S.; García-Ramos J.V.; Morcillo G.; Tinti A. *J. Coll. Interf. Sci.* **1995**, 175, 358-368.
- ⁷³ Grabar K.C.; Freeman R.G.; Hommer M.B.; Natan M.J. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 735-743.
- ⁷⁴ Chen C.Y.; Davoli I.; Ritchie G.; Burstein E. *Surf. Sci.* **1980**, 101, 363-366.
- ⁷⁵ Schlegel V.L.; Cotton T.M. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 241-247.
- ⁷⁶ Semin D.J.; Rowlen K.L. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 4324-4331.
- ⁷⁷ Stöckle R.M.; Deckert V.; Fokas C.; Zenobi R. *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 1577-1583.
- ⁷⁸ Cao Y.; Li Y. *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 540-546.
- ⁷⁹ Jensen T.R.; Schatz G.C.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2394-2401.
- ⁸⁰ Jensen T.R.; Durval M.L.; Kelly K.L.; Lazarides A.A.; Schatz G.C.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9846-9853.
- ⁸¹ Jensen T.R.; Malinsky M.D.; Haynes C.L.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10549-10556.
- ⁸² Dick L.A.; McFarland A.D.; Haynes C.L.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 853-860.
- ⁸³ Abdelsalam M.E.; Bartlett P.N.; Baumberg J.J.; Cintra S.; Kelf T.A.; Russell A.E. *Electroch. Comm.* **2005**, 7, 740-744.

- ⁸⁴ Brown K.R.; Natan M.J. *Langmuir* **1998**, *14*, 726-728.
- ⁸⁵ Freeman R.G.; Grabar K.C.; Allison K.J.; Bright R.M.; Davis J.A.; Guthrie A.P.; Hommer M.B.; Jackson M.A.; Smith P.C.; Walter D.G.; Natan M.J. *Science* **1995**, *267*, 1629-1632.
- ⁸⁶ Grabar K.C.; Allison K.J.; Baker B.E.; Bright R.M.; Brown K.R.; Freeman R.G.; Fox A.P.; Keating C.D.; Musick M.D.; Natan M.J. *Langmuir* **1996**, *12*, 2353-2361.
- ⁸⁷ Mulvaney S.P.; He L.; Natan M.J.; Keating C.D. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 163-171.
- ⁸⁸ Oldenburg S.J.; Jackson J.B.; Westcott S.L.; Halas N.J. *Appl. Phys. Lett* **1999**, *75*, 2897-2899.
- ⁸⁹ Jackson J.B.; Halas N.J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2743-2746.
- ⁹⁰ Stöber W.; Fink A.; Bohn E. *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- ⁹¹ Jackson J.B.; Westcott S.L.; Hirsch L.R.; West J.L.; Halas N.J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 257-259.
- ⁹² Oldenburg S.J.; Westcott S.L.; Averitt R.D.; Halas N.J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4729-4735.
- ⁹³ Sauer G.; Brehm G.; Schneider S. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 568-576.
- ⁹⁴ Tsang J.C.; Demuth J.E.; Sanda P.N.; Kirtley J.R. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 54-57.
- ⁹⁵ Mahoney M.R.; Howard M.W.; Cooney R.P. *Chem. Phys. Lett*, **1980**, *71*, 59-63.
- ⁹⁶ Otto A. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 593-598.
- ⁹⁷ Kudelski A.; Pettinger B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 356-362.
- ⁹⁸ Vo-Dinh T., in: *Photonic Probes of Surfaces*, Halevi P. ed.; Elsevier: New York, 1995, p. 65.
- ⁹⁹ Alak A.M.; Vo-Dinh T. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2149-2153.
- ¹⁰⁰ Alak A.M.; Vo-Dinh T. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 333-337.
- ¹⁰¹ Koo T.W.; Chan S.; Sun L.; Su X.; Zhang J.W.; Berlin A.A. *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 1401-1407.
- ¹⁰² Delfino I.; Bizzarri A.R.; Cannistraro S. *Biophys. Chem.* **2005**, *113*, 41-51.
- ¹⁰³ Xu H.X.; Bjerneld E.J.; Kall M.; Borjesson L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4357-4360.
- ¹⁰⁴ Koo T.; Chan S.; Berlin A.A. *Optics Lett.* **2005**, *30*, 1024-1026.
- ¹⁰⁵ Lefrant S.; Baltog I.; Baibarac M.; Mevellec J.Y.; Chauvet O. *Carbon* **2002**, *40*, 2201-2211.
- ¹⁰⁶ Baibarac M.; Baltog I.; Lefrant S.; Mevellec J.Y.; Chauvet O. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *415*, 141-155.
- ¹⁰⁷ Pettinger B.; Picardi G.; Schuster R.; Ertl G. *Electrochem.* **2000**, *68*, 942-949.
- ¹⁰⁸ Pettinger B.; Picardi G.; Schuster R.; Ertl G. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 293-299.
- ¹⁰⁹ Pettinger B.; Ren B.; Picardi G.; Schuster R.; Ertl G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 96101.
- ¹¹⁰ Watanabe H.; Hayazawa N.; Inouye Y.; Kawata S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5012-5020.
- ¹¹¹ Seitz G.; Imming P. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1227-1260.
- ¹¹² West R.; *Oxocarbons*, Academic Press: London, 1980.
- ¹¹³ De Oliveira L.F.C.; Mutarelli S.R.; Gonçalves N.S.; Santos P.S. *Química Nova* **1992**, *15*, 55-61.

- ¹¹⁴ Cohen S.; Lacher J.R.; Park J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3480.
- ¹¹⁵ Eggerding D.; West R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3641-3644.
- ¹¹⁶ Yamada K.; Mizuno N.; Hirata Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1958**, 31, 543-549.
- ¹¹⁷ Campos-Vallette M.; Figueroa K.A.; Puebla C. *Spectrosc. Lett.* **1988**, 21, 303-312.
- ¹¹⁸ Ribeiro M.C.C.; De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *Chem. Phys.* **1997**, 217, 71-81.
- ¹¹⁹ Gonçalves N.S.; De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *Spectrochim Acta* **1994**, 50A, 263-269.
- ¹²⁰ Mutarelli S.R.; Santos P.S. *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 347-352.
- ¹²¹ Gonçalves N. S.; Noda L. K.; Neto A.M.P.; Santos P.S.; Mutarelli S.R.; Sala O. *J. Mol. Struct.* **2003**, 645, 185-191.
- ¹²² De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *J. Mol. Struct.* **1991**, 263, 59-67.
- ¹²³ De Oliveira, L.F.C.; Lopes J.G.D.; Barone P.M.V.B.; Ribeiro M.C.C.; Santos P.S. *J. Mol. Struct.* **1999**, 510, 97-105.
- ¹²⁴ Santos P.S.; Amaral J.H.; De Oliveira L.F.C. *J. Mol. Struct.* **1991**, 243, 223-232.
- ¹²⁵ Patton E.V.; West R. *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2652-2654.
- ¹²⁶ Carré B.; Paris J.; Fabre P.L.; Jourdainaud S.; Castan P.; Deguenon D.; Winner S. *Bull Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 367-374.
- ¹²⁷ Fabre P.L.; Dumestre F.; Soula B.; Galibert A.M. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2697-2705.
- ¹²⁸ Carbó R.; Albalat R.; Claret J.; Orts J.M.; Rodes A.; Pérez J.M. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 404, 161-169.
- ¹²⁹ Carbó R.; Albalat R.; Claret J. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 449, 193-208.
- ¹³⁰ Semmingsen D.; Hollander F.J.; Koetzle T.F. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4405-4412.
- ¹³¹ Quiñonero D.; Garau C.; Frontera A.; Ballester P.; Costa A.; Deya P.M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 433-438.
- ¹³² Ranganathan A.; Kulkarni G.U. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7813-7819.
- ¹³³ De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *J. Mol. Struct.*, **1991**, 245, 215-220.
- ¹³⁴ Santos P.S.; Sala O.; Noda L.K.; Gonçalves N.S. *Spectrochim. Acta* **2000**, 56A, 1553-1562.
- ¹³⁵ De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *J. Mol. Struct.* **1992**, 269, 85-96.
- ¹³⁶ Robl C.; Kuhs W.F. *J. Solid State Chem* **1988**, 75, 15-20.
- ¹³⁷ Mathew S.; Paul G.; Shivasankar K.; Choudhury A.; Rao C.N.R. *J. Mol. Struct.* **2002**, 641, 263-279.
- ¹³⁸ Lopes J.G.S.; de Oliveira L.F.C.; Edwards H.G.M.; Santos P.S. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35, 131-139.
- ¹³⁹ Law K. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449-486.
- ¹⁴⁰ Bigelow R.W.; Freund H.J. *J. Chem. Phys.* **1986**, 107, 159-174.
- ¹⁴¹ Tran K.; Scott G.W.; Funk D.J.; Moore D.S. *J. Phys. Chem US* **1996**, 100, 11863-11869.
- ¹⁴² Sazou D.; Kokkinidis G. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 397-403.
- ¹⁴³ Farnia G.; Sandonà G.; Marcuzzi F. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 348, 339-354.
- ¹⁴⁴ Albalat R.; Claret J.; Orts J.M.; Feliu J.M. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 334, 291-307.
- ¹⁴⁵ Rodes A.; Pérez J.M.; Orts J.M.; Feliu J.M.; Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352, 345-352.

- ¹⁴⁶ Rodes A.; Orts J.M.; Pérez J.M.; Feliu J.M.; Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 421, 195-204.
- ¹⁴⁷ Ito M.; West R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2580-2583.
- ¹⁴⁸ Baglin F.G.; Rose C.B. *Spectrochim. Acta* **1970**, 26A, 2293-2304.
- ¹⁴⁹ Lunelli B.; Giorgini M.G.; Negri F.; Orlandi G. *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 23-39.
- ¹⁵⁰ Torii H.; Tasumi M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 334, 15-27.
- ¹⁵¹ Lopes J.G.S.; De Oliveira L.F.C.; Santos P.S. *Spectrochim. Acta* **2001**, 57A, 399-404.
- ¹⁵² Coleman L.B.; Cohen M.J.; Sandman D.J.; Yamagish F.G.; Garito A.F.; Heeger A.J. *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125-1132.
- ¹⁵³ Shirakawa H.; Louis E.J.; MacDiarmid A.G.; Chiang C.K.; Heeger A.J. *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- ¹⁵⁴ Miller L.L.; Mann K.R. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 417-423.
- ¹⁵⁵ Sandroff C.J.; Weitz D.A.; Chung J.C.; Herschbach D.R. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2127-2133.
- ¹⁵⁶ Nie S.; Yu N. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 489-495.
- ¹⁵⁷ Girlando A.; Sandonà G. *Surf. Sci.* **1985**, 160, 87-102.
- ¹⁵⁸ Kuzmany H.; Stolz H.J. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1977**, 10, 2241-2252.
- ¹⁵⁹ Van Duyne R.P.; Cape T.W.; Suchanski M.R.; Siedle A.R. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 739-743.
- ¹⁶⁰ Bryce M.R. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 355-390.
- ¹⁶¹ Bryce M.R. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 11-23
- ¹⁶² Coronado E.; Galan-Mascaros J.R.; Gomez-Gracia C.J.; Laukhin V. *Nature* **2000**, 408, 447-449.
- ¹⁶³ Farnia G.; Marcuzzi F.; Meneghetti M.; Sandonà G. *Adv. Materials* **2000**, 12, 1610-1614.
- ¹⁶⁴ Breitenb M.; Heckner K.H. *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 43, 267-286.
- ¹⁶⁵ Messina R.; Sarazin C.; Yu L.T.; Buvet R. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1976**, 73, 919-921.
- ¹⁶⁶ Brocks G. Tol A. *Synth. Met.* **1996**, 76, 213-216.
- ¹⁶⁷ Chenthamarakshan C.R.; Eldo J.; Ajayaghosh A. *Macromol.* **1999**, 32, 251-257.
- ¹⁶⁸ Ajayaghosh A.; Eldo J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 2595-2598.
- ¹⁶⁹ Eldo J.; Ajayaghosh A. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 410-418.
- ¹⁷⁰ Ajayaghosh A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 181-191.
- ¹⁷¹ Scott J.C.; Pfluger P.; Krounbi M.T.; Street G.B. *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 2140-2145.
- ¹⁷² Bredas J.L.; Scott J.C.; Yakushi K.; Street G.B. *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 1023-1025.
- ¹⁷³ Kaufman J.H.; Colaneri N.; Scott J.C.; Street G.B. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1005-1008.
- ¹⁷⁴ Furukawa Y.; Tazawa S.; Fujii Y.; Harada I. *Synth. Met.* **1988**, 24, 329-341.
- ¹⁷⁵ Fujita W.; Ishioka T.; Teramae N.; Haraguchi H. *Chem. Lett.* **1994**, 5, 933-936.
- ¹⁷⁶ Liu Y.; Hwang B.; Jian W.; Santhanam R. *Thin Solid Films* **2000**, 374, 85-91.
- ¹⁷⁷ Liu Y.; Hwang B. *Synth. Met.* **2000**, 113, 203-207.
- ¹⁷⁸ Chen F.; Shi G.; Fu M.; Qu L.; Hong X. *Synth. Met.* **2003**, 132, 125-132.

3. Experimental

3.1. Instrumentação

Os espectrômetros Raman utilizados neste trabalho foram: a) um MicroRaman da Renishaw, mod.: System 3000, com rede de difração de 1800 linhas/mm detector do tipo CCD (*charge coupled device*), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH-2, com objetiva 50x e com as radiações excitantes disponíveis 632,8 nm, de um laser He-Ne da Spectra Physic, mod.: 127, e as 488,0 nm e 514,5 nm, de um laser de Ar da Omnicrome, mod.: 543R-AP-A01; b) um FT-Raman da Bruker, mod.: RFS 100, com laser Nd:YAG, $\lambda = 1064\text{ nm}$ e detector de Ge, refrigerado com N_2 líquido; c) um Jobin-Yvon U-1000, com duplo monocromador, detecção por fotomultiplicadora, tendo disponível para uso as radiações excitantes de um laser de Ar (linhas: 457,9nm, 488,0nm, 514,5nm), um de Kr (linhas: 647,1nm, 676,4nm, 752,5nm), ambos modelo Innova 90 - Coherent, e um laser de corante com Rodamina 6G, (linhas entre 530 e 620nm) modelo 599 - Coherent.

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), com detectores do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível) e cela de PbS (infravermelho próximo). Para a tomada de espectros foram usadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 5 ou 10 mm. Os espectros dos filmes finos metálicos foram obtidos por transmitância, utilizando-se vidro como substrato. Os espectros infravermelhos foram obtidos em interferômetro da Bomem, mod.: BM-100, com divisor de feixe de KBr, detector DTGS e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras dos compostos no estado sólido foram preparadas em pastilhas com KBr.

As medidas eletroquímicas foram realizadas nos potenciostato-galvanostatos EG&G mods.: PAR-263 ou PAR-273 (Princeton Applied Research). As medidas de pH das soluções foram realizadas em um Digimed, mod.: DM-20. Os resultados de ressonância Paramagnética de elétrons (Electron Paramagnetic Resonance – EPR) foram obtidos em um Bruker EMX Instrument, mod.: ER-200, operando na frequência em banda X, à temperatura ambiente e utilizando-se tubos de quartzo ou plástico, para as amostras líquidas

ou sólidas, respectivamente. Foi utilizado DPPH (α,α' -difenil- β -picril-hidrazina) como frequência calibrante ($g = 2,0036$).

Os filmes finos metálicos foram crescidos em uma câmara de vácuo da Edwards, mod.: Scancoat Six Sputter Coater, contendo uma balança de quartzo da Edwards, mod.: FTM6.

As imagens de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM) foram obtidas em um Scanning Probe Microscope da Digital Instruments, mod.: NanoScope IIIA (IFUSP), no modo contato intermitente, utilizando-se pontas de silício com raio de curvatura de 20 nm. As imagens foram manipuladas sem correções no programa WSxM. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning electron Microscopy* – SEM) foram obtidas em um microscópio Philips mod.: SEM 515 (EP-USP) e em um microscópio JEOL, mod.: FEG-SEM JSM 6330F (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS).

As análises de difração de raios-X (*X-Ray Diffraction* – XRD) dos filmes finos metálicos foram realizadas no LNLS (linha XRD-2,) com $\lambda=1,69702\text{\AA}$ (7306 eV), em geometria de reflexão θ - 2θ . Os difratogramas obtidos entre $39^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ possuem maior resolução, do que os obtidos em intervalos maiores de ângulos, para serem usados nos cálculos de tamanho de grão. As amostras foram armazenadas em condições ambiente.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um Shimadzu mod.: TGA-50, utilizando-se fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As medidas de espalhamento de luz foram realizadas em um Brookhaven mod.: ZetaPALS. As medidas de condutividade foram realizadas com o material na forma de pó, pelo método de duas pontas, usando um analisador de impedância Autolab mod.: PGSTAT30 (Ecochemie) com módulo FRA. Foi imposto um potencial DC de 0,0 V, com modulação de 5 mV (rms) numa faixa de frequências de 10 kHz a 1 MHz. As análises elementares foram realizadas na central analítica do IQUSP em um aparelho Perkin-Elmer, Elementar Analyser CHN, mod.: 2400, para determinação de porcentagem de C, N e H, com precisão de aproximadamente 0,01%. Os espectros de RMN foram realizados utilizando os aparelhos Varian INOVA 300 MHz e Bruker mod.: AC-200 MHz.

3.2. Materiais e sínteses

Os seguintes materiais, utilizados em diferentes estudos nesta tese, foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem purificações adicionais: ácido esquárico, tetratíofulvaleno, pireno, 1-propanotiol, 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTMS), 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTMS), tetraetoxissilano (TEOS), pirrol, 1-metilpirrol, 1-bromobutil, brometo de tetrabutilamônio, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, citrato de sódio e boroidreto de sódio (NaBH_4). O cristal-violeta (CV) utilizado foi recristalizado com acetato de etila e acetona (10:1). Os alvos de Ag e Au utilizados na confecção dos filmes finos possuíam pureza 99,99% e foram adquiridos da Degusa.

3.2.1. Sínteses das poliesquaraínas

As sínteses dos copolímeros PMPS e PDPS e do monômero 1-dodecilpirrol estão descritas abaixo e esquematicamente representadas na figura 3. As sínteses das poliesquaraínas foram acompanhadas utilizando um cromatógrafo a gás mod.: HP 6890 e cromatografia em camada delgada analítica (Merck). A purificação em coluna cromatográfica foi efetuada utilizando-se sílica gel da Acros (200-400 mesh). Nos resultados das análises de NMR os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em partes por milhão em relação ao TMS (tetrametilsilano), utilizado como padrão interno. A multiplicidade dos sinais está colocada entre parênteses (sl=singlete largo, t=triplete e tap=triplete aparente) e as constantes de acoplamento estão apresentadas em Hertz.

Síntese do poli(1-metilpirrol-co-ácido esquárico) – (PMPS)¹

Em um balão equipado com um condensador de refluxo azeotrópico foram carregados 20 mL de 1-butanol, 10 mL de benzeno, 0,405 g (5mmol) de 1-metilpirrol e 0,57 g (5 mmol) de ácido esquárico sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi agitada e refluxada por 24 h com remoção azeotrópica de água. A solução viscosa azul obtida foi filtrada. O material sólido foi recolhido e lavado com benzeno e metanol. Sua caracterização foi efetuada por espectroscopia Raman ressonante, EPR, UVVIS e FTIR. Das soluções resultantes da lavagem a última solução metanólica foi recolhida por conter uma fração

solúvel do polímero (com menor tamanho de cadeia) e foi utilizada na caracterização eletrônica do material.

Síntese do poli(1-dodecilpirrol-co-ácido esquárico) – (PDPS)¹

Em um balão equipado com um condensador de refluxo azeotrópico foram carregados 20 mL de 1-butanol, 10 mL de benzeno, 1,18 g (5mmol) de 1-dodecilpirrol e 0,57 g (5 mmol) de ácido esquárico sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi agitada e refluxada por 24 h com remoção azeotrópica de água. A solução viscosa azul obtida foi filtrada. O material sólido foi recolhido e lavado com pentano, clorofórmio e acetona. Sua caracterização foi efetuada por espectroscopia Raman ressonante, EPR, UVVIS e FTIR. Frações solúveis do polímero foram recolhidas durante a lavagem do material sólido. Por apresentarem menores tamanhos de cadeia foram utilizados na caracterização eletrônica do polímero.

Síntese do 1-dodecilpirrol²

Previamente, o composto 1-dodecilpirrol foi sintetizado em uma reação de alquilação por catálise em transferência de fase: Uma solução 50%*m* de hidróxido de sódio (5mL) foi adicionada a uma solução de pirrol (0,67g = 10 mmol), 1-bromobutil (1,5g = 11mmol) e brometo de tetrabutilamônio (0,32g = 1mmol) em diclorometano (10 mL) sob resfriamento externo. A mistura foi agita e refluxada por 20 h. A mistura resultante foi diluída em água e extraída com diclorometano. O extraído foi lavado com HCl 2M, água, solução de salmoura e seco com MgSO₄. O solvente foi removido a vácuo em temperatura inferior a 40°C e o líquido marrom obtido foi destilado a pressão reduzida para a obtenção do 1-dodecilpirrol. O material destilado foi purificado em coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila, 9:1). A caracterização do 1-dodecilpirrol foi efetuada por ressonância magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance – NMR) e cromatografia gasosa. Os dados de NMR obtidos foram: ¹H NMR (300 MHz, TMS, CDCl₃) δ: 0,88 (tap, 3H); 1,25 (sl, 20 H); 3,85 (tap, 2H); 6,12 (t, 2H, *J* = 2,1 Hz); 6,63 (t, 2H, *J* = 2,1 Hz).

Os resultados das análises elementares das poliesquaraínas serão apresentados nas discussões dos resultados.

Figura 3: (A) Síntese dos copolímeros PMPS ($R=\text{CH}_3$) e PDPS ($R=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) a partir da condensação dos monômeros ácido esquárico e pirrol ou 1-dodecilpirrol, respectivamente; (B) etapa anterior à síntese do PDPS, em que foi sintetizado o dodecilpirrol a partir de pirrol e bromododecano.

3.3. Procedimentos SERS para diferentes substratos

3.3.1. SERS em eletrodos

Os espectros SERS das espécies adsorvidas na superfície metálica de eletrodos ativados eletroquimicamente foram obtidos tanto *ex situ* quanto *in situ*. Neste trabalho utilizou-se a denominação de solução de trabalho para aquela utilizada nos experimentos SERS *in situ*, onde a adsorção é induzida pela aplicação de um potencial, e de solução-mãe a utilizada nos experimentos SERS *ex situ*, onde a imersão do eletrodo SERS-ativado ou dos filmes finos metálicos, permite que se forme uma monocamada automontada do adsorbato na superfície metálica.

Nos experimentos SERS em eletrodo de prata ou ouro, a ativação foi efetuada através de ciclos de oxidação e redução do metal, utilizando-se como solução de trabalho KCl aquoso na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em célula eletrolítica confeccionada em teflon, com três eletrodos, sendo o referência Ag/AgCl (figura 4). Para a ativação da prata os ciclos foram realizados entre $-0,2$ a $+0,2 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 35 mV s^{-1} , e para o ouro entre $-0,3 \text{ V}$ a $+1,2 \text{ V}$, a 100 mV s^{-1} . Após a ativação foi efetuada a troca da solução de trabalho por outra contendo o adsorbato, na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o potencial foi aplicado a partir do potencial de circuito aberto. Os eletrodos de trabalho foram confeccionados em Ag ou Au policristalinos, embutidos em teflon, possuindo área aproximada de 7 mm^2 . Os eletrodos foram polidos com lixa de carbeto de silício de 1000 mesh.

Figura 4: Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos experimentos SERS.

3.3.2. SERS em filmes de ilhas metálicas

Na obtenção dos filmes de ilhas metálicas, nanoestruturados por mascaramento com esferas poliméricas³ foram utilizadas esferas de poliestireno, com diâmetro médio de 590 nm. As esferas foram depositadas sobre vidro gotejando a suspensão sobre o substrato e deixando secar o solvente (*drop coat*)⁴. Posteriormente, as esferas auto-organizadas sobre o vidro foram recoberta com uma camada de Ag ou Au de 50 nm, por deposição do vapor metálico de forma a preencher os interstícios entre as mesmas. O vapor metálico foi obtido

por bombardeamento de um alvo do respectivo metal com plasma de argônio, sob pressão de 10^{-1} mm Hg. Após a deposição o polímero foi dissolvido em tolueno, restando sobre o substrato apenas o metal que entrou em contato com o vidro. O filme metálico nanoestruturado foi, então, exposto à solução-mãe.

Os filmes de ilhas metálicas de Ag ou Au obtidos por recozimento térmico foram construídos pela deposição de vapor metálico sobre placas de vidro de 1 cm^2 , obtidas de lâminas de microscópio. Estas foram tratadas com solução concentrada de hidróxido de sódio ou silanizadas com MPTMS ou APTMS, para melhorar a aderência do metal. A silanização foi realizada expondo-se as placas de vidro à solução etanólica 10 %v, durante 12h. Os filmes metálicos foram submetidos a recozimento térmico para a formação de estruturas metálicas na forma de ilhas. Inicialmente, o procedimento de recozimento do filme foi realizado ao ar, em mufla convencional, sob temperatura de 100 a 400°C . Posteriormente, este procedimento foi realizado em um forno constituído de uma placa de latão polida, aquecida por intermédio de uma resistência (fio Ni-Cr enrolado sobre mica). O conjunto era inserido em um recipiente de vidro e mantido sob atmosfera de nitrogênio durante o aquecimento para minimizar-se a formação de óxidos metálicos (figura 5). O acompanhamento da temperatura de recozimento foi realizado através de termopar do tipo T, acoplado a indicador digital de temperatura, ambos da marca Iope.

Figura 5: Representação do sistema de recozimento dos filmes finos metálicos.

Para a otimização das condições envolvidas na construção dos filmes finos de ilhas metálicas e para o levantamento do perfil SERS, foi utilizado como adsorbato o cristal-violeta. As superfícies SERS em estudo foram expostas durante 30 minutos a uma solução aquosa de cristal-violeta na concentração de 10^{-3} mol/L⁻¹. Ao final deste tempo a superfície foi lavada com água deionizada e seca sob fluxo de nitrogênio e, então, os espectros SERS foram obtidos. No estudo das propriedades químicas das superfícies metálicas foram utilizados como adsorbato o cristal-violeta, que é um sal polar e o pireno, que é uma molécula mais apolar (figura 6). Nos estudos da atividade catalítica do substrato metálico, os filmes de ilhas metálicas foram protegidos por uma monocamada de 1-propanotiol, expondo-se o substrato metálico a uma solução etanólica 10 %v, para evitar a decomposição do adsorbato.

Os filmes de ilhas metálicas foram otimizados a partir do sinal SERS do CV. Para a prata foi utilizada a radiação excitante 514,5 nm (laser de argônio) e para o ouro foi utilizada a radiação excitante de 632,8 nm (laser de hélio/neônio). Para evitar-se a reconstrução térmica da superfície metálica foi utilizada uma densidade de potência do laser de $50 \mu\text{W } \mu\text{m}^{-2}$, diminuída, mais ainda, desfocando-se o feixe do laser entre 30% e 100%. Foram realizadas duas tomadas com tempo de acúmulo de 20 segundos para cada espectro para verificar a estabilidade da amostra durante as tomadas de dados. Estes cuidados foram necessários devido ao uso de um microscópio Raman na obtenção dos espectros, o que resulta em uma densidade de potência elevada na amostra (área do foco $\cong 1 \mu\text{m}$, para lente 50x). Na obtenção do perfil SERS dos filmes finos metálicos foi utilizado um espectrógrafo Jobin-Yvon, no qual a área do laser sobre a amostra era de 2 a 3 ordens de grandeza maior que a obtida na microscopia Raman. Isto permitiu o uso de uma potência de 10 mW para todas as linhas laser utilizadas, sem o comprometimento das superfícies dos filmes metálicos.

Figura 6: Representação da fórmula estrutural das moléculas de CV e pireno.

Nos estudos de otimização das condições de recozimento dos filmes metálicos foi utilizada uma amostra de enxofre como padrão externo, obtendo-se os espectros nas mesmas condições de acumulação, potência e foco utilizadas para a amostra em estudo, e com isso a intensidade da banda do cristal-violeta observada em 1170 cm^{-1} foi normalizada (I_{1170}) utilizando a seguinte equação:

$$I_{1170} = I_{1170\text{ (CV)}} / I_{470\text{ (enxofre)}}$$

onde $I_{470\text{ (enxofre)}}$ corresponde à intensidade absoluta da banda do enxofre, observada em 470 cm^{-1} e $I_{1170\text{ (CV)}}$ à intensidade absoluta da banda do CV, observada em 1170 cm^{-1} nos experimentos SERS, ambas em contagens por segundo.

De forma semelhante, no levantamento do perfil SERS dos filmes de Au (variação da intensidade X radiação excitante), a intensidade da banda em 1170 cm^{-1} do CV foi normalizada pela intensidade Raman da banda em 802 cm^{-1} do cicloexano (padrão externo), cujo espectro foi obtido nas mesmas condições utilizadas para a amostra, de forma que:

$$I_{1170} = I_{1170\text{ (CV)}} / I_{802\text{ (cicloexano)}}$$

onde $I_{802\text{ (cicloexano)}}$ corresponde à intensidade absoluta da banda do cicloexano observada em 802 cm^{-1} e $I_{1170\text{ (CV)}}$ à intensidade absoluta da banda do CV observada em 1170 cm^{-1} nos

experimentos SERS, ambas em contagens por segundo. O enxofre não pode ser utilizado como padrão no levantamento do perfil SERS por possuir transições eletrônicas na região do visível e apresentar Raman ressonante. Os experimentos de levantamento do perfil SERS foram realizados no espectrômetro da Jobin Yvon e, portanto, os valores da intensidade normalizada I_{1170} não são comparáveis com os obtidos nos experimentos de otimização do substrato, nos quais foi utilizado o espectrômetro da Renishaw, com microscópio óptico acoplado.

3.3.3. SERS em colóides

O colóide de Au utilizado nos experimentos SERS foi preparado segundo procedimento de Frens⁵, pela mistura de 50 mL de uma solução aquosa $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de HAuCl₄.3H₂O, aquecida até a ebulição, com 0,5 mL de uma solução aquosa 1 %m de citrato de sódio. O aquecimento foi realizado sob refluxo. O volume da solução aquosa de citrato de sódio foi variado para a obtenção de colóides com diferentes tamanhos, de 0,16 a 1,00 mL, no entanto, foi a primeira síntese que permitiu obter-se uma suspensão estável por maior período de tempo. A função do citrato é tanto de redutor do Au³⁺ quanto de estabilizador da partícula coloidal, pela sua adsorção ao metal.

3.4. Referências

-
- ¹ Chenthamarakshan C.R.; Eldo J.; Ajayaghosh A. *Macromol.* **1999**, 32, 251-257.
² Wang N.; Teo K.; Anderson H.J. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 4112-4116.
³ Dick L.A.; McFarland A.D.; Haynes C.L.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 853-860.
⁴ Denkov N.D.; Velev O.D.; Kralchevsky P.A.; Ivanov I.B.; Yoshimura H.; Nagayama K. *Nature* **1993**, 361, 26.
⁵ Frens G. *Nature Phys. Sci.* **1973**, 241, 20-22.

4. Resultados e discussões

4.1. Desenvolvimento de superfícies SERS-ativas

Nesta tese foram comparadas as propriedades de alguns substratos SERS, obtidos por diferentes métodos. Foram utilizados eletrodos ativados eletroquimicamente, colóides em suspensão aquosa, filmes de ilhas metálicas obtidos por recozimento térmico e filmes de ilhas metálicas obtidos por nanolitografia com esferas poliméricas.

Os resultados mostraram que nos estudos SERS, as informações que cada tipo de substrato metálico fornece podem ser complementares devido às diferenças observadas em suas propriedades ópticas e químicas.

4.1.1. Filmes de ilhas metálicas

Foram construídos filmes de ilhas metálicas de Ag ou Au, por deposição do vapor metálico sobre substrato de vidro, com posterior recozimento térmico. A temperatura e o tempo de recozimento foram otimizados para a maximização da intensidade SERS de um adsorbato molecular. Estes substratos mostraram bom desempenho em experimentos SERS, com alta reprodutibilidade dos espectros e elevada intensificação do sinal, sendo a superfície mais homogênea que a obtida em eletrodos ativados.

4.1.1.1. Filmes de ilhas de Au recozidos ao ar

Nos primeiros experimentos o recozimento foi realizado em uma mufla com um termopar acoplado. As temperaturas utilizadas foram de 100, 200, 300 e 400°C. Como os filmes ficavam expostos ao ar durante o processo, a formação de óxidos metálicos levou à utilização apenas de filmes de ouro. Estas superfícies foram caracterizadas por XRD, AFM e espectroscopia eletrônica. A obtenção dos difratogramas de raios-X não foi possível em aparelhos convencionais devido à pequena espessura do filme (10 a 20 nm), sendo necessária a utilização da linha XRD-2 do LNLS. Na figura 7 são apresentados os difratogramas de duas amostras, em que se observa o aumento da cristalinidade do metal (intensificação dos picos) em função do recozimento térmico do filme de Au.

Figura 7: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro: filme não recozido (a); filme recozido a 400°C por 5 min (b). Difratomograma do vidro utilizado como substrato (c).

Segundo a equação de Scherrer¹, a diminuição da meia largura dos picos pode ser associada ao aumento do tamanho dos grãos. Este tamanho foi estimado tomando como base a meia largura do pico (111) por ser este o mais intenso:

$$t = 0,9 \lambda / \epsilon \cos (\theta_B)$$

onde:

t = tamanho dos grãos

λ = comprimento de onda dos raios X

ϵ = meia largura à meia altura do pico de difração

θ_B = ângulo de Bragg em radianos

Cabe ressaltar que nesta tese são denominados “grãos” os cristalitos metálicos que, por sua vez, formam as estruturas maiores, denominadas “ilhas”. As dimensões destas ilhas foram investigadas por AFM. Os tamanhos dos grãos, obtidos de cada amostra, foram calculados através de seus difratogramas e são apresentados na tabela 1. Estes cálculos mostraram um aumento progressivo do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de recozimento dos filmes.

Na figura 8 o pico (111) pode ser observado para algumas amostras estudadas, submetidas a diferentes temperaturas e mesmo tempo de recozimento. Nesta figura é visível a diminuição da meia largura dos picos com o aumento da temperatura de recozimento. A grande intensidade dos picos das amostras recozidas a 300 e 400°C (figura 8-e,d) indica uma cristalinidade muito maior do que a observada nas amostras recozidas até 200°C (figura 8-a,b).

Figura 8: Difratogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro. Filme não recozido (a) e filmes recozidos por 10 min em diferentes temperaturas: 100°C (b); 200°C (c); 300°C (d); 400°C (e).

Tabela 1: Medidas do tamanho dos grãos obtidos por XRD (equação de Scherrer) em filmes de Au submetidos a recozimento ao ar em diferentes condições.

Temperatura de recozimento / °C	Tempo de recozimento / min	Espessura do filme / nm	Idade do filme/ dias	Tamanho de grão/ nm *
não recozido	não recozido	10	2	4,9
100	10	10	2	5,5
100	30	10	2	5,8
100	60	10	2	7,2
200	5	10	2	6,2
200	10	10	2	6,7
200	20	10	2	6,9
200	40	10	2	7,2
300	5	10	2	12,0
300	10	10	2	13,3
300	20	10	2	14,2
400	5	10	2	13,7
400	10	10	2	14,4
Amostras recozidas e envelhecidas				
200	10	10	20	11,5
200	20	10	20	9,1
200	30	10	20	14,2
200	30	15	20	12,4
200	30	20	20	12,4
300	30	10	20	13,1
400	10	10	20	14,2

Desvios estimados em $\pm 0,1$ nm.

Foi também realizado um estudo sobre a estabilidade destas superfícies metálicas com o tempo. Para isto foram obtidos os difratogramas de amostras preparadas 20 dias antes das tomadas de dados da XRD (figura 9). A análise dos picos sugere que existe uma dinâmica nestas superfícies que leva ao aumento da cristalinidade com a idade do filme e, conseqüentemente, ao aumento do tamanho dos grãos (tabela 1). Este efeito é mais crítico para as amostras recozidas a 200°C (figura 9-a,b) do que as obtidas em 300 e 400 °C (figura 9-c,d), já que em temperaturas maiores a cristalinidade obtida pelo recozimento foi elevada. A reconstrução do filme observada mostra, portanto, que as estruturas metálicas obtidas por

recozimento, quando ainda apresentam regiões amorfas, não são estáveis ao longo do tempo. Os espectros SERS do CV (molécula teste), obtidos com os substratos apresentados na tabela 1, não apresentaram boa razão sinal/ruído para temperaturas de recozimento de 300 e 400°C. Isto deve estar relacionado à diminuição da rugosidade em nível atômico das estruturas metálicas (diretamente ligada ao aumento da cristalinidade), que é também observada nas amostras mais amorfas submetidas ao envelhecimento. Esta deve ser a causa da perda progressiva da atividade SERS destas superfícies, quando guardadas por grandes períodos de tempo, em temperatura ambiente.

Figura 9: Difratomogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) sobre vidro, aquecidas por 10 min, variando-se temperatura de recozimento/idade da amostra: 200°C/1dia (a); 200°C/20dias (b); 400°C/1dia (c); 400°C/20 dias (d).

Os difratogramas apresentados na figura 10 mostram que as proporções entre as diferentes faces do cristal mudam com o recozimento. A face (111) é mais abundante quando o aquecimento é mais brando. Este dado deve ser levado em consideração no efeito SERS, pois é sabido que diferentes faces cristalinas podem apresentar fatores de intensificação diversos, dependendo do sistema em estudo². Não foi feito, no entanto, um estudo sistemático sobre esta propriedade neste trabalho.

Figura 10: Difratogramas das amostras de filmes finos de Au (10 nm) recozidos em diferentes condições: 100°C por 1h (a) e 300°C por 20 min (b). Os difratogramas estão normalizados pelo pico (111).

Os filmes de Au submetidos a recozimento foram, caracterizados por AFM e as micrografias obtidas são apresentadas nas figuras 11 a 14, juntamente com alguns perfis de corte selecionados e os histogramas das alturas. Os histogramas foram montados a partir das alturas medidas em cada *pixel* da imagem. A variação média da altura das ilhas foi obtida dos histogramas, pela medida da meia largura à meia altura da curva apresentada. A resolução utilizada em cada tomada foi de 512 x 512 *pixels*.

Figura 11: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) submetido a 400°C por 5 minutos, com um perfil de corte selecionado e histograma das alturas para diferentes ampliações; 400x400 nm (A) e 5x5 μm (B).

Figura 12: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) submetido a 300°C por 5 minutos, com um perfil de corte selecionado e histograma das alturas para diferentes ampliações; 400x400 nm (A) e 5x5 μm (B).

Figura 13: Micrografias AFM de filmes de Au (10 nm) em ampliação 400x400 nm, com respectivos perfis de corte e histogramas das alturas, em diferentes temperaturas e tempos de recozimento: 200°C/2h (A) e 200°C/3,5h (B).

Figura 14: Micrografias AFM de um filme de Au (10 nm) não recozido (A) e do vidro (B), em ampliação 400x400 nm, com perfis de corte selecionados e histogramas das alturas.

As estruturas metálicas observadas por AFM são oblato^{3,4}, com as dimensões laterais x e y aproximadamente iguais e a altura z com dimensão menor (figura 15).

Figura 15: Geometria das partículas metálicas adsorvidas sobre vidro.

As dimensões destas ilhas metálicas e suas razões de aspecto (x/z), calculadas a partir de vários perfis de corte, são apresentadas na tabela 2. Cabe ressaltar que a resolução em altura (z) nas medidas de AFM é maior que a resolução lateral (x , y), devido à curvatura da ponta, tipicamente da ordem de 20-30 nm, que para estruturas com tamanho semelhante ou menor resulta em imagens com problemas de convolução de ponta. Outro inconveniente é que o zero apresentado nos histogramas de altura sofre influência da rugosidade do próprio vidro (figura 14-B). Os valores elevados dos desvios nas medidas se devem à polidispersão no tamanho das ilhas, que pode ser também verificada nas imagens.

Tabela 2: Dimensões das ilhas de Au medidas por AFM, em filmes de espessura inicial 10 nm, submetidos a recozimento ao ar. Substrato: vidro.

Amostra	Temperatura de recozimento °C	Tempo de recozimento min	Altura das ilhas = z (hist.) nm	Altura das ilhas = z (p.c.) nm	Largura das ilhas = x (p.c.) nm	Razão de aspecto x/z (p.c.)
Filme de Au	Não recozido	Não recozido	20 ± 5	20 ± 5	$(4 \pm 2).10$	$2,0 \pm 0,9$
Filme de Au	200	120	15 ± 5	20 ± 5	$(6 \pm 2).10$	3 ± 1
Filme de Au	200	210	35 ± 5	30 ± 5	$(9 \pm 2).10$	$3,0 \pm 0,8$
Filme de Au	300	5	$(8 \pm 3).10 *$	$(6 \pm 2).10$	$(20 \pm 5).10$	3 ± 1
Filme de Au	400	5	$(9 \pm 3).10 *$	$(7 \pm 2).10$	$(24 \pm 3).10$	3 ± 1
Vidro	—	—	10 ± 5	10 ± 5	$(2 \pm 1).10$	—

(*) Valores obtidos nos histogramas correspondentes às imagens com maior ampliação por apresentarem um número mais representativo de ilhas metálicas; hist. = histograma e p.c. = perfil de corte

Nas figuras 11-A e 12-A os histogramas de altura não se aproximaram de uma gaussiana devido ao pequeno número de ilhas. Os valores de altura obtidos dos histogramas são mais confiáveis (quando se aproximam de uma gaussiana) do que os obtidos pelos perfis de corte, porque representam toda a imagem e não apenas pontos selecionados. Vários perfis de corte foram realizados em cada imagem para a obtenção dos valores de altura e largura das ilhas com uma estimativa dos desvios. Nas figuras 11 a 14 apenas um deles foi representado como exemplo.

Comparando as dimensões das ilhas metálicas obtidas por XRD e AFM pode-se concluir que por estas técnicas estamos observando estruturas diferentes. Os valores obtidos por XRD são menores, devido à maior resolução desta técnica, correlacionada ao pequeno comprimento de onda dos raios-X. As estruturas detectadas por XRD são grãos cristalinos que formam as ilhas metálicas maiores observadas por AFM. No entanto, por ambas as técnicas foi possível verificar-se o aumento no tamanho das partículas metálicas com o aquecimento do filme.

As razões de aspecto calculadas pelas medidas de AFM (tabela 2) mostram uma tendência de crescimento com a temperatura, mas uma análise mais precisa não é possível devido aos elevados valores dos desvios das medidas.

Os espectros de extinção destes filmes mostram que em condições brandas de temperatura (200°C) ocorre o desvio da banda do plasma de superfície para o vermelho com o aumento do tempo de recozimento (figura 16). Este comportamento é conhecido e há diferentes explicações na literatura, como, um maior acoplamento entre os campos elétricos de cada partícula³ ou o aumento da razão de aspecto⁴.

A banda do plasma de superfície nos espectros de extinção dos filmes obtidos em condições mais extremas de recozimento (300 e 400°C, figura 17), mostra um desvio para o azul, que é citado na literatura e atribuído a uma diminuição na razão de aspecto das ilhas metálicas, devido à tendência delas se tornarem mais esféricas^{3,4}. Como já citado anteriormente, os elevados valores dos desvios das razões de aspecto calculadas por AFM (tabela 2) impossibilitam uma avaliação precisa desta tendência nas amostras analisadas neste trabalho.

Figura 16: Espectros de extinção dos filmes finos de Au (10 nm), submetidos à temperatura de 200°C por diferentes tempos: 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e), 25 (f) e 35 min (g) e não submetido ao recozimento (a).

Figura 17: Espectros de extinção dos filmes finos de Au (10 nm), submetidos a diferentes temperatura e tempo de recozimento: 300°C/5 min (a); 300°C/10 min (b); 300°C/20 min (c); 400°C/5 min (d).

Para verificar-se o desempenho destas superfícies metálicas em experimentos SERS foi utilizado o cristal violeta como adsorbato, devido ao elevado sinal apresentado⁵. Na figura 18 são mostrados resultados preliminares dos espectros SERS do cristal violeta adsorvido sobre filmes finos de Au submetidos a diferentes condições de recozimento. Estes espectros foram obtidos com potência de laser de $50 \mu\text{W} \mu\text{m}^{-2}$ e com o feixe desfocado em 30%. Pode-se observar um aumento na intensidade do sinal com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento. Nestas condições, a elevada razão sinal/ruído do sinal SERS do CV e a boa reprodutibilidade em diferentes pontos da amostra revelam que esta superfície SERS-ativa possui elevado desempenho. O aumento da contagem de fundo (linha base) nestes espectros é característica das superfícies SERS-ativas⁶, e o aumento da intensidade neste fundo também é indicativo do aumento da atividade SERS.

Figura 18: Espectros SERS do CV sobre filmes de Au recozidos em diferentes condições: 200°C, 2h (a); 200°C, 1h (b); 100°C, 1h (c) e filme sem recozimento (d). Substrato: vidro. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.

Comparando-se os espectros SERS do CV da figura 18-a,b, com os dados da tabela 2, pode-se inferir que as ilhas metálicas com dimensões entre 50 e 100 nm, são estruturas mais adequadas para a realização dos experimentos SERS do que aquelas originalmente formadas nos filmes não recozidos e nos recozidos a 300 e 400°C.

4.1.1.2. Filmes de ilhas de Ag recozidos sob atmosfera de N₂

Estes estudos preliminares foram indicativos de que era necessário otimizar a construção destes substratos com o objetivo de aumentar a intensificação SERS. Foi, então, construído um sistema de aquecimento para efetuar-se o recozimento dos filmes em atmosfera controlada e com um melhor controle sobre a temperatura de recozimento dos filmes. Este sistema consistiu de uma plataforma de latão, aquecida por uma resistência variável, com controle de temperatura por termopar e o conjunto foi mantido dentro de um tubo de vidro submetido à purga com N₂ para minimizar a formação de óxidos durante o recozimento (ver figura 5, na seção 3.3.2). Na figura 19 são apresentados os espectros típicos do enxofre e do CV obtidos nas condições padrão

Figura 19: Espectro Raman do enxofre sólido (a) e espectro SERS do CV adsorvido sobre filme de Ag com 10 nm, recozido a 160°C por 50 min (b). $\lambda_0 = 514,5$ nm.

Inicialmente, foram construídos filmes de Ag, com espessura de 10 nm, submetidos a diferentes temperaturas (75 a 250°C) e tempos de recozimento (10 a 60 min). Cada filme foi exposto a uma solução aquosa de CV na concentração de 10^{-3} mol L⁻¹, por 30 min. Após este período os filmes foram lavados com água deionizada para que restassem apenas as moléculas adsorvidas diretamente sobre o metal. Todas as condições de tomada de espectros que pudessem colaborar para a intensidade como: tempo de acumulação, potência do laser, janela do detector e foco, foram padronizadas e uma amostra de enxofre foi utilizada como padrão externo para obter-se a intensidade normalizada da banda do CV adsorvido, observada em 1170 cm⁻¹ (I_{1170} , ver item 3.3.2).

Para cada filme metálico foram obtidos 20 espectros em diferentes pontos da superfície e, com estes dados foram montados histogramas para a obtenção dos valores médios das intensidades normalizada I_{1170} , com os respectivos valores de desvio. Um histograma é mostrado como exemplo na figura 20.

Figura 20: Histograma da intensidade SERS do CV adsorvido sobre filme de ilhas de Ag de 10 nm recozido por 30 min a 200°C. $\lambda_0 = 514,5$ nm.

Os valores de I_{1170} obtidos dos histogramas das amostras, submetidas a diferentes condições de recozimento, são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Intensidade normalizada da banda do CV em função das condições de recozimento dos filmes de ilhas de Ag preparados com espessura de 10 nm.

Temperatura/°C	Tempo de recozimento/min	I_{1170} *
Sem recozimento	--	0,1
75	10	0,1
75	30	0,1
75	60	0,3
160	10	3,7
160	20	3,3
160	30	2,5
160	40	2,8
160	50	4,8
160	60	4,0
200	5	2,7
200	15	3,1
200	30	3,2
20	60	3,4
250	5	3,2
250	15	1,2
250	30	3,6

* Desvio estimado em $\pm 15\%$

A partir destes dados foi escolhida a temperatura de 160°C e o tempo de recozimento de 50 minutos para os filmes posteriormente preparados, admitindo-se que estas condições de recozimento foram adequadas para a obtenção de um substrato com melhor resposta SERS. Fixando-se estas condições foi, então variada a espessura dos filmes de prata e, novamente, obtidos os valores de I_{1170} . Os resultados são apresentados na tabela 4:

Tabela 4: Intensidade normalizada da banda do CV em função da espessura dos filmes recozidos a 160°C e 50 minutos.

Espessura / nm	I₁₁₇₀ *
10	4,8
15	2,2
20	7,3
25	3,5
30	1,8
35	0,3

* Desvio estimado em $\pm 15\%$

Pelos dados apresentados, admitindo-se que a espessura de 20 nm apresentou um melhor desempenho SERS, foi realizado novo estudo fixando-se esta espessura e a temperatura de 160°C e variando-se o tempo de recozimento. Os dados obtidos são apresentados na tabela 5, onde se pode observar que o tempo de recozimento de 50 minutos manteve-se adequado para a construção destas superfícies.

Tabela 5: Intensidade normalizada da banda do CV em função do tempo de recozimento para filmes de 20 nm recozidos a 160°C.

Tempo de recozimento / min	I₁₁₇₀ *
20	2,9
30	3,3
40	3,7
50	6,9
60	6,5
75	6,9

* Desvio estimado em $\pm 15\%$

Uma vez otimizadas as condições para a obtenção do melhor sinal SERS do CV, estes filmes foram caracterizados por AFM e espectroscopia eletrônica.

As micrografias de AFM de dois filmes finos de Ag com espessura de 20 nm recozidos a 160°C por 30 e 50 minutos e de um filme não recozido, são apresentadas na figura 21, junto aos histogramas de onde se obteve a altura média das ilhas metálicas.

Figura 21: Micrografias de AFM, e respectivos histogramas de altura, obtidos de filmes de Ag com espessura de 20 nm, submetidos a diferentes condições de recozimento: não recozido (A), 160°C/30min (B) e 160°C/50min (C).

As dimensões laterais (x, y) e a altura média (z) das ilhas metálicas medidas pelas secções de corte das imagens (não mostradas), bem como as razões de aspecto calculadas são:

- filme não recozido: $x = y = (4 \pm 2) \cdot 10 \text{ nm}$; $z = (2 \pm 1) \cdot 10 \text{ nm}$; $r = 2 \pm 1$;
- filme recozido por 30 min: $x = y = (20 \pm 5) \cdot 10 \text{ nm}$; $z = (6 \pm 2) \cdot 10 \text{ nm}$; $r = 3 \pm 1$;
- filme recozido por 50 min: $x = y = (15 \pm 5) \cdot 10 \text{ nm}$; $z = (5 \pm 1) \cdot 10 \text{ nm}$; $r = 3 \pm 1$;

onde $r = x/z$ é a razão de aspecto calculada para cada um dos dois filmes estudados. Apesar dos valores das razões de aspecto estarem próximos, os desvios das medidas são grandes, devido à grande dispersão no tamanho das estruturas, além dos efeitos de convolução de ponta nas medidas no plano x-y. A tendência de aumento da razão de aspecto com o recozimento, quando comparada à do filme não recozido, pode ser um fator relevante para a intensificação do sinal, como já observado nos filmes de Au apresentados anteriormente. Nos histogramas, as alturas médias das partículas e os desvios foram obtidos no intervalo compreendido entre as barras que delimitam a meia largura à meia altura. As diferenças morfológicas entre os substratos das figuras 21-B e C devem ser responsáveis pelo maior sinal SERS do CV do filme recozido a 160°C por 50 min, o que indica que há um número maior de ilhas de Ag com dimensões adequadas para os experimentos SERS nesta amostra.

Os espectros eletrônicos dos filmes de Ag foram obtidos na região do visível e infravermelho próximo para duas espessuras diferentes de filme (10 e 20 nm), fixando-se a temperatura de recozimento em 160°C e variando-se o tempo de recozimento (figura 22).

Figura 22: Espectros de extinção dos filmes de Ag nas espessuras de: 10 nm (A) não recozido (a), recozidos a 160°C por 30 min (b), 50 min (c), 90 min (d) e 20 nm (B) não recozido (a), recozidos a 160°C por 30 min (b), 40 min (c), 50 min (d).

Pode-se observar o surgimento de uma banda do plasma de superfície com o máximo entre 400 e 500 nm, à medida que o filme é aquecido. Nos espectros dos filmes de espessura 10 nm (figura 22-A), esta banda sofre deslocamento para o vermelho quando o recozimento é mais brando e para o azul à medida que os tempos de recozimento aumentam. A assimetria desta banda mostra a existência de outra banda na região de 600 nm, que se assemelha ao comportamento observado anteriormente nos filmes de ilhas de Au, sugerindo o crescimento das partículas metálicas no filme. Para os filmes de Ag com espessura de 20 nm estas bandas estão menos resolvidas, mas, nas mesmas condições de recozimento os valores de absorbância são maiores na região do vermelho, justificando o maior sinal SERS do CV observado nos filmes com esta espessura.

Para a realização de um estudo comparativo os espectros SERS ex situ do cristal violeta foram obtidos da superfície de eletrodos de Ag, após ativação em KCl aquoso, sem a presença do adsorbato e nas mesmas condições de acumulação dos experimentos anteriores. O histograma das medidas de intensidade SERS do cristal violeta é apresentado na figura 23.

Figura 23: Histograma das intensidades SERS do CV adsorvido sobre eletrodo de Ag.

A intensidade normalizada I_{1170} dos espectros SERS do CV obtida para a superfície do eletrodo de Ag foi de 7 ± 2 (desvio de 30% obtido da meia largura à meia altura de uma curva gaussiana ajustada aos dados do histograma da figura 23). O valor médio desta intensidade é comparável ao melhor valor obtido para os filmes finos de Ag otimizados, no entanto, a dispersão nos valores de intensidade é muito maior, levando ao dobro do valor do desvio. Pode-se afirmar, portanto, que a superfície do eletrodo de Ag é mais heterogênea que a dos filmes de ilhas de Ag, possuindo uma maior dispersão nos tamanhos de partículas metálicas, com uma menor densidade de sítios SERS-ativos. Para uma melhor compreensão dos efeitos de ressonância com o plasma de superfície nos experimentos SERS foi obtido o perfil de excitação de um filme de Ag recozido nas condições otimizadas utilizando-se novamente o CV como adsorbato. Para a normalização da intensidade SERS foi utilizado o cicloexano como padrão externo por este não apresentar nenhum efeito de intensificação por Raman ressonante nas radiações excitantes utilizadas. Os espectros típicos do CV e do cicloexano obtidos nestes experimentos são apresentados na figura 24.

Figura 24: Espectro Raman do cicloexano (a) e espectro SERS do CV adsorvido sobre filme de ilhas de Ag com espessura 20 nm, recozido a 160°C/50 min (b). $\lambda_0 = 514,5$ nm.

O perfil SERS obtido (figura 25) mostrou um máximo para a intensidade da banda 1170 cm^{-1} do CV quando foi utilizada a radiação excitante de comprimento de onda $647,1\text{ nm}$ (ver seção 2.3.2). É interessante notar que a otimização das condições de construção do filme foi realizada a partir do sinal SERS da mesma banda do CV, utilizando-se a radiação excitante $514,5\text{ nm}$ e, apesar disso, o máximo do perfil foi obtido no vermelho. Isto mostra que o tamanho ideal das ilhas leva à intensificação do sinal SERS para todas as radiações excitantes, não sendo necessário realizar a otimização do substrato utilizando a radiação correspondente ao pico do perfil SERS.

Figura 25: Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Ag otimizado: 20 nm, recozido a 160°C por 50 min, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 457,9/488,0/514,5/590,0/647,1/676,4/752,5 nm.

4.1.1.3. Filmes de ilhas de Au recozidos sob atmosfera de N₂

Foi realizada a otimização dos filmes de Au de forma semelhante aos filmes de Ag, porém utilizando-se a linha 632,8 nm como radiação excitante. Inicialmente, foram construídos os filmes sobre vidro com uma espessura fixa de 20 nm e variou-se a temperatura (130 a 180°C) e o tempo de recozimento (30 a 60 min). Para cada filme foram obtidos os espectros SERS da banda 1170 cm⁻¹ do CV em pelo menos 20 pontos diferentes da superfície. A intensidade média desta banda foi obtida a partir da construção de um histograma com a intensidade medida em cada amostra e da obtenção de uma curva gaussiana de ajuste (figura 26).

Figura 26: Histogramas com curvas de ajuste para intensidades Raman da banda em 1170 cm⁻¹ do CV, em 20 pontos diferentes da amostra, com a apresentação de um dos espectros. Em cada experimento foram variadas as condições de recozimento do filme de Au (20 nm): sem recozimento (A), 130°C/60 min (B), 140°C/30 min (C); 140°C/45 min (D); 140°C/60 min (E); idem para amostra-padrão de enxofre, banda em 470 cm⁻¹ (F).

A intensidade média absoluta foi normalizada utilizando-se uma amostra padrão de enxofre, cujo espectro Raman foi obtido nas mesmas condições de acumulação, potência e foco que os espectros SERS. Do espectro do enxofre também foi obtida uma média para o número de contagens da banda em 470 cm^{-1} (figura 26-F). Os resultados destes experimentos são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores calculados para a intensidade SERS normalizada do CV, variando-se as condições de recozimento dos filmes de Au.

Condições de recozimento	Espessura do filme / nm	Intensidade média absoluta / cps *	Intensidade média normalizada **, I_{1170}
sem recozimento	20	20 ± 2	0,1
130°C, 60 min	20	$(57 \pm 3).10$	1,3
140°C, 30 min	20	$(94 \pm 9).10$	2,1
140°C, 45 min	20	$(32 \pm 2).10^2$	7,2
140°C, 60 min	20	$(48 \pm 9).10$	1,1
160°C, 30 min	20	$(100 \pm 8).10$	2,3
160°C, 45 min	20	$(197 \pm 8).10$	4,4
160°C, 60 min	20	$(16 \pm 3).10^2$	3,6
180°C, 30 min	20	$(7 \pm 2).10^2$	1,7
180°C, 45 min	20	$(94 \pm 5).10$	2,1
enxofre		$(44 \pm 3).10$	

(*) Intensidades médias e respectivos erros obtidos das gaussianas ajustadas nos histogramas; (**) desvios estimados em 10%.

Foi observado um máximo na intensidade SERS quando o filme foi recozido a 140°C por 45 min. Na tabela 7 são apresentadas as intensidades SERS normalizadas para filmes de diferentes espessuras, modificados nas mesmas condições de recozimento.

Tabela 7: Valores calculados para a intensidade SERS normalizada do CV, variando-se a espessura dos filmes de Au.

Condições de recozimento	Espessura do filme / nm	Intensidade média absoluta / cps *	Intensidade média normalizada I_{1170}
140°C, 45 min	10	$(22 \pm 2).10$	0,5
140°C, 45 min	15	$(107 \pm 5).10$	2,4
140°C, 45 min	20	$(32 \pm 2).10^2$	7,2
140°C, 45 min	25	$(29 \pm 3).10$	0,7
140°C, 45 min	30	$(47 \pm 6).10$	1,1
140°C, 45 min	35	$(20 \pm 2).10$	0,5
Enxofre		$(44 \pm 3).10$	

(*) Intensidades médias e respectivos erros obtidos das gaussianas ajustadas nos histogramas; (**) Desvios estimados em 10%.

O máximo da intensidade SERS foi obtido para o filme de espessura 20 nm. Este resultado é semelhante ao obtido com os filmes de Ag, indicando que para Ag e Au esta quantidade de metal sobre o vidro satisfaz duas condições necessárias para a formação do substrato SERS com elevado desempenho, que são: a formação de ilhas metálicas de tamanho adequado, próximas o suficiente para que ocorra o acoplamento dos plasmas de superfície. Na figura 27 são apresentados os espectros de extinção destes filmes de Au.

Considerando-se que quanto menor a energia da banda do plasma, maior o tamanho de partícula⁷, e que a largura da banda do plasma esta associada a uma maior distribuição de tamanhos das ilhas metálicas, os resultados indicam que, apesar de otimizados, estes filmes não puderam ser construídos, através do método de recozimento térmico, com monodispersão de tamanho. Na figura 27 pode-se observar, também, um desvio para o vermelho no máximo da banda do plasma de superfície, quando o recozimento é feito em condições mais brandas e um desvio para o azul em temperaturas e tempos de recozimento maiores, como já verificado anteriormente.

Na figura 28 são apresentados os espectros de extinção dos filmes de Au de diferentes espessuras submetidos às mesmas condições de recozimento. Os valores crescentes de absorbância são devidos à maior espessura do filme metálico, e não às transições

eletrônicas efetivas do plasma. Deve-se notar o alargamento da banda na região do vermelho para todas as espessuras.

Figura 27: Espectros de extinção de filmes de Au de espessura 20 nm, submetidos a diferentes condições de recozimento: não recozido (a), 140°C por 30 min (b), 140°C por 45 min (c) e 160°C por 30 min (d).

Figura 28: Espectros de extinção de filmes de Au com diferentes espessuras: 5 nm (a), 10 nm (b), 15 nm (c) e 20 nm (d), submetidos à mesma condição de recozimento: 140°C por 45 min .

Na figura 29 são apresentados os espectros SERS do CV obtidos dos mesmos filmes apresentados na tabela 7. O máximo do sinal SERS é evidenciado nos filmes de 20 nm de espessura.

Figura 29: Espectros SERS do CV adsorvido sobre filmes de Au, recozidos a 140°C por 45 min, construídos com diferentes espessuras: 10 nm (A), 15 nm (B), 20 nm (C), 25 nm (D), 30 nm (E), 35 nm (F).

O perfil SERS do CV, obtido com o filme de ilhas de Au otimizado foi realizado e os resultados são apresentados na figura 30. Da mesma forma que a Ag, o filme de ilhas de Au mostrou um máximo de intensidade SERS para a radiação excitante de comprimento de onda 647,1 nm. A conclusão também é semelhante, isto é, a frequência do plasma de superfície no vermelho pode ser associada a partículas que se apresentam mais eficientes na intensificação do sinal Raman do adsorbato.

Figura 30: Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Au otimizado: 20 nm, recozido a 140°C por 45 min, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 457,9/488,0/514,5/584,0/605,0/647,1/676,4/752,5 nm.

Para verificar-se a resposta do substrato a diferentes adsorbatos, estes filmes foram utilizados na obtenção dos espectros SERS do pireno, por ser esta uma molécula menos polar que o CV. Porém, o surgimento de intensa banda em 2130 cm^{-1} , atribuída ao estiramento CO de moléculas de monóxido de carbono, indicou a decomposição do pireno catalisada pelo ouro (figura 31-a). Isto também foi verificado para outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como benzo(a)pireno e antraceno (não mostrado). Uma solução encontrada na literatura para a proteção destas superfícies⁸ foi, após o recozimento do filme, deixá-lo imerso em uma solução etanólica de 1-propanotiol, para a formação de uma monocamada auto-organizada protetora. A exposição deste filme modificado a uma solução aquosa saturada de pireno (aprox. 10^{-4} mol L⁻¹) permitiu a obtenção do espectro SERS sem a decomposição catalítica do adsorbato (figura 31-b).

Figura 31: Espectro SERS do pireno sobre filme de Au de 20 nm, recozido a 160°C por 1h, na ausência (a) e na presença (b) de uma monocamada de propanotiol. $\lambda_0=632,8$ nm.

Na figura 32 são apresentados os espectros SERS do CV sobre um filme de Au na presença e na ausência de uma monocamada de 1-propanotiol.

Figura 32: Espectro SERS do CV sobre filme de Au de 20 nm, recozido a 160°C por 1h, na presença (a) e na ausência (b) de um filme de 1-propanotiol sobre o metal. $\lambda_0=632,8$ nm.

Pode-se observar que o filme de Au modificado por 1-propanotiol não permitiu a obtenção do sinal SERS do CV. Destes resultados pode-se afirmar que, com a coordenação dos átomos de enxofre ao metal, as terminações alquílicas tornaram o substrato mais hidrofóbico, favorecendo a adsorção de substâncias apolares, como o pireno, e dificultando a adsorção das mais polares, como o CV.

Uma dificuldade encontrada ao trabalhar-se com estes filmes foi a baixa aderência do metal ao substrato de vidro. Para a solução deste problema foram construídos e otimizados novos filmes de Au, silanizando-se o vidro com 3-mercaptopropil-trimetoxisilano, para melhorar a aderência do metal⁹. Isto exigiu uma nova otimização das condições de recozimento, realizada de forma semelhante às anteriores. As condições ótimas se mostraram ligeiramente diferentes das obtidas anteriormente, sendo obtido o melhor sinal SERS quando o filme foi recozido a 160°C por 1h. Os espectros de extinção de diferentes filmes, obtidos em diferentes tempos de recozimento, são apresentados na figura 33.

Figura 33: Espectros de extinção dos filmes de Au 20 nm, construídos sobre vidro silanizado, e submetidos a diferentes condições de recozimento: filme sem recozimento (a); 160°C por 20min (b); 160°C por 30min (c) e 160°C por 1h (d).

Estes espectros são semelhantes aos da figura 27, podendo-se observar o alargamento da banda do plasma, em relação ao espectro do filme não recozido, e o desvio para o vermelho no filme otimizado.

O perfil SERS do CV nos filmes de Au construídos sobre vidro sinalizado foi obtido. Estes resultados são apresentados na figura 34, onde é possível observar-se um máximo em 647,1 nm e é notável a semelhança com os demais perfis SERS do CV obtidos anteriormente.

Figura 34: Espectro de extinção (curva cheia) do filme de Au otimizado: 20 nm, recozido a 160°C por 1h, e perfil de excitação (curva tracejada) da banda em 1170 cm^{-1} do CV, radiações excitantes em: 514,5/565,0/584,0/605,0/647,1/676,4/752,5nm.

Estes filmes de ilhas de Au, construídos sobre vidro silanizado, foram caracterizados por AFM e as micrografias obtidas são apresentadas na figura 35.

Figura 35: Micrografias AFM de filmes de Au (20 nm), com respectivos histogramas das alturas: filme não recozido (A) e recozido a 160°C por 1h (B). Substrato: vidro silanizado com MPTMS.

Dos histogramas e dos perfis de corte (não mostrados), podem ser obtidas as seguintes medidas das dimensões das estruturas metálicas:

- filme não recozido, $x = y = (6 \pm 2) \cdot 10 \text{ nm}$; $z = (2 \pm 1) \cdot 10 \text{ nm}$; $r = 3 \pm 2$.
- filme recozido (160°C/1h), $x = y = (15 \pm 5) \cdot 10 \text{ nm}$; $z = (6 \pm 2) \cdot 10 \text{ nm}$; $r = 2 \pm 1$.

Estes valores indicam o crescimento das estruturas metálicas, que coalescem em estruturas maiores, mas não se pode inferir sobre mudanças nas razões de aspecto devido a polidispersão do tamanho das ilhas e a baixa resolução lateral da técnica AFM.

A intensificação SERS do CV adsorvido nestes filmes foi comparada com a observada em um eletrodo de Au ativado por ciclos de oxidação-redução. A intensidade normalizada da banda do CV (I_{1170}) obtida com este substrato, nas mesmas condições experimentais utilizadas com os filmes de ilhas de Au, foi de 30 ± 6 . Lembramos que o valor obtido de I_{1170} para os filmes de ilhas de Au nestas mesmas condições experimentais

foi de 7,2 (tabela 6). Esta diferença pode ser explicada pela análise da micrografia obtida por SEM da superfície do eletrodo ativado, apresentada na figura 36.

Figura 36: Micrografia SEM da superfície de um eletrodo de Au ativado por ciclos de oxidação e redução.

A imagem da superfície do eletrodo de Au mostra que as nanopartículas metálicas estão mais desordenadas que nos filmes de ilhas de Au. No eletrodo, a espessura da camada amorfa de metal que se forma é bem maior, apesar da técnica SEM não permitir estimá-la, e por isso o número de sítios SERS-ativos no foco do laser é maior do que no filme fino. Como a dispersão de tamanhos é muito grande, a reprodutibilidade dos espectros SERS em eletrodo é inferior. Desta forma, pode-se afirmar que os filmes de ilhas de Au são superfícies muito mais organizadas, com menor dispersão no tamanho das partículas e, apesar de menos espessos, permitem que um número razoável de sítios SERS-ativos esteja no foco do laser.

Um resumo dos dados obtidos para as diferentes superfícies, até aqui estudadas são apresentados na tabela 8. Os valores dos desvios envolvidos nas medidas da intensidade

SERS do CV são maiores nos eletrodos de Ag ou Au do que nos filmes de ilhas de Ag ou Au, mostrando que os ciclos de oxidação e redução produzem superfícies SERS-ativas menos organizadas, que levam a uma menor reprodutibilidade dos espectros obtidos.

Tabela 8: Valores da intensidade normalizada da banda 1170 cm^{-1} do CV obtidos em diferentes substratos SERS otimizados.

Substrato	I_{1170}
Filme de ilhas de Ag sobre vidro	7 ± 1 ($\delta = 15\%$)
Eletrodo de Ag	7 ± 2 ($\delta = 30\%$)
Filme de ilhas de Au sobre vidro	$7,2 \pm 0,7$ ($\delta = 10\%$)
Eletrodo de Au	30 ± 6 ($\delta = 20\%$)

δ = desvio relativo

4.1.1.4. Filmes de ilhas de Au construídos por nanolitografia

Uma outra forma de construir-se filmes de ilhas metálicas, utilizada neste trabalho, foi a nanolitografia por mascaramento com esferas poliméricas, desenvolvida por Van Duyne e col.¹⁰. Utilizando-se esferas de poliestireno com 590 nm de diâmetro e cobrindo-as com um filme de 50 nm de vapor de Ag, com posterior remoção das mesmas, foram obtidas superfícies com ilhas metálicas distribuídas de forma organizada (figura 37).

Pode-se observar a ocorrência do empacotamento das esferas de forma organizada, com cada esfera sendo cercada por outras seis e a mesma geometria pode ser observada nas ilhas de metal formadas após a remoção do material polimérico. Cobrindo-se as esferas poliméricas com duas espessuras diferentes de Ag: 20 e 50 nm e utilizando-se o CV como molécula teste, foram obtidos os valores da intensidade SERS normalizada da banda do adsorbato em 1170 cm^{-1} (I_{1170}). Os valores obtidos foram de 0,8 para o filme de 20 nm e de 5,4 para o filme de 50 nm. Estes valores mostraram-se abaixo dos obtidos para as superfícies otimizadas por recozimento térmico (7,3 - ver tabela 4), mas são indicativos da elevada capacidade de intensificação do sinal Raman nestes substratos. A superfície não foi homogênea devido à dificuldade de obter-se grandes regiões do substrato com uma monocamada das esferas poliméricas (em vários pontos da amostra existem camadas

sobrepostas), bem como à não remoção completa das esferas (a ausência de defeitos no filme metálico depositado em algumas regiões da amostra dificultou a penetração do solvente para a dissolução do polímero). Esta heterogeneidade da superfície impossibilitou estimar-se o valor dos desvios nas intensidades normalizadas da banda SERS do substrato.

Figura 37: Micrografia SEM de superfície de vidro coberta com partículas de Au e esferas de poliestireno auto-organizadas.

4.1.2. SERS em colóides

K. Kneipp e col. obtiveram o perfil de excitação do CV em colóides de Au na região das linhas do laser de titânio-safira (750 a 830 nm) e observaram um aumento da intensificação SERS na direção do menor comprimento de onda¹¹. Estes resultados estão em concordância com nossos experimentos e indicam que há um tamanho ideal de partículas, de modo que estas apresentem frequência de plasma adequada para que ocorra a ressonância com a radiação excitante.

Na figura 38 são mostrados os espectros de extinção em Au coloidal obtidos em função do tempo. O CV utilizado como adsorbato induziu a agregação do colóide levando ao surgimento de nova banda de plasma na região do vermelho (690 nm). Com o tempo esta banda foi tornando-se mais larga e seu máximo foi deslocando-se para o infravermelho, indicando um aumento no tamanho das partículas.

Figura 38: Espectros de extinção de colóide de Au e CV (concentração deste na suspensão = 10^{-5} mol L⁻¹), após diferentes tempos da adição do adsorbato: 5 min (a); 15 min (b); 30 min (c); 1h (d); 3h (e); 5h (f) e 22h (g).

Na figura 39 são apresentados os espectros obtidos do colóide com diferentes níveis de agregação junto com os espectros de uma solução aquosa de CV e da suspensão coloidal não agregada, utilizada neste experimento. A banda do CV, presente em 580 nm (figura 39-a), não sofreu deslocamento de frequência durante a agregação (figura 39-c,d). Se compararmos este resultado com o máximo do perfil SERS do CV em filmes de ilhas de Au em 647,1 nm, podemos afirmar que a ressonância envolvida na intensificação SERS deve-se, majoritariamente, ao plasma de superfície do metal, sendo minoritária uma possível contribuição por efeito Raman ressonante devido à molécula do CV.

A agregação do colóide induzida por cloreto apresentou resultado semelhante para os espectros de extinção do plasma de superfície, mostrando a diminuição progressiva da banda em 550 nm, o alargamento da banda em 700 nm e seu desvio para o vermelho, com o aumento do tamanho dos agregados (figura 40).

Figura 39: Espectro de absorção de uma solução 10^{-5} mol L $^{-1}$ de CV em água (a); espectros de extinção de colóide de Au após 15 min da adição de CV 10^{-5} mol L $^{-1}$ (b) e após 5h (c), e espectros de extinção de colóide de Au não agregado (d).

Figura 40: Espectros de extinção de colóide de Au antes (a) e após diferentes tempos da adição de uma solução saturada de KCl: 10 min (b); 30 min (c); 1h (d); 2h (e).

A banda do plasma de superfície, observada em 700 nm no espectro de extinção do colóide agregado, aparece apenas como um ombro em todos os espectros obtidos dos filmes de ilhas de Ag e Au. Por outro lado, a banda em 550 nm dos filmes de ilhas de Au é larga, indicando que a dispersão de tamanhos das estruturas formadas nestes filmes é grande. A banda em 700 nm pode ser associada às partículas cujo tamanho é mais favorável ao efeito SERS, já que tanto os perfis SERS do CV, por nós obtidos em filmes de Au e Ag, como os realizados em colóides de Ag e Au⁷, mostram um máximo nesta região espectral. A presença desta banda como um ombro nos espectros dos filmes finos indica que o número de partículas que apresenta frequência de plasma nesta região espectral é pequeno. É importante ressaltar que, além do tamanho das partículas, outras propriedades das estruturas metálicas são importantes para o surgimento de um elevado fator de intensificação SERS, como o acoplamento entre os dipolos elétricos, diretamente relacionado à distância entre as partículas¹², e fatores geométricos, como razão de aspecto¹³ e fractalidade¹⁴.

O melhor substrato SERS deve ser aquele que possua o maior número possível de partículas monodispersas, com tamanho e geometria e distância entre partículas adequadas. Este deve apresentar uma banda de plasma de superfície por volta de 700 nm, para

radiações excitantes no visível, que deve ser fina e intensa, indicando a monodispersividade do material. Os nossos resultados dos filmes de Ag e Au (AFM e UV-VIS-NIR), mostram ser difícil obter um material monodisperso pela modificação da superfície por recozimento térmico. O uso dos colóides possui o inconveniente de que a cinética de agregação, uma vez iniciada, não pode ser interrompida e a banda do plasma de superfície, em 700 nm, torna-se cada vez mais larga, indicando progressivo aumento na dispersão de tamanhos das partículas. Interferência na cinética de agregação não é uma estratégia definitiva, já que interações do próprio adsorbato com a superfície metálica podem desestabilizar o sistema. Competição pela superfície envolvendo substâncias oriundas da síntese do colóide e que estão adsorvidas na superfície das partículas e as moléculas do adsorbato que se deseja estudar podem levar a uma agregação muito rápida das partículas. Técnicas de separação como eletroforese capilar ou filtração em membranas nanoporosas não permitem uma separação efetiva de grandes quantidades de material monodisperso, oriundo de colóides.

Em um trabalho em colaboração com a Dra. Daniela Zanchet (LNLS), foi investigado o desempenho como superfície SERS-ativa de um colóide de Ag formado por nanopartículas triangulares, estabilizadas com citrato, com dimensões laterais da ordem de 60 nm e espessura de 10 nm, que apresentavam o máximo da banda do plasma de superfície em 640 nm. Estas partículas metálicas foram fixadas sobre vidro funcionalizado, com uma densidade superficial menor que uma monocamada. Os espectros SERS do CV neste substrato foram obtidos com boa razão sinal/ruído e a banda normalizada do CV (I_{1170}) foi calculada em 3 ± 1 , que é comparável aos obtidos com filmes finos (ver tabela 9). Quando à suspensão coloidal foi adicionada uma solução aquosa de CV, de forma a obter-se uma concentração do CV da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹, ocorreu rápida agregação das partículas coloidais, mostrando a necessidade de fixação destas partículas em um substrato sólido para estabilização das estruturas metálicas frente ao adsorbato. Foi adicionada solução aquosa de CV à mesma suspensão coloidal para obter-se uma concentração final de 10^{-10} mol L⁻¹, não ocorrendo, desta forma, agregação do colóide. Foram, então, obtidos os espectros SERS do CV utilizando-se microscopia Raman confocal, sendo o volume investigado de $2 \cdot 10^{-14}$ L (20 fL) e a concentração de CV neste volume de $2 \cdot 10^{-24}$ mol. Os espectros SERS do CV obtidos nestas condições (figura 41) podem ser atribuídos ao de uma única molécula.

Figura 41: Espectros SERS do CV obtidos em suspensão aquosa coloidal de Ag, com concentração de 10^{-10} mol L $^{-1}$ do adsorbato ($\lambda_0 = 632,8$ nm, Potência = 20 mW, tempo acumulação = 5s). Espectro denominado (a) foi obtido do mesmo colóide fixado em vidro, exposto por 30 min a solução-mãe aquosa de CV a 10^{-3} mol L $^{-1}$.

Apesar da baixa razão sinal/ruído destes espectros, a presença das bandas do CV em 1170 e 1370 cm $^{-1}$ em alguns espectros pode ser verificada. A ausência do sinal na maioria dos espectros obtidos também é típica destes experimentos, sendo denominada *blinking*.

4.1.3. Conclusões

Os filmes de ilhas de Ag ou Au apresentaram intensificações do sinal Raman da mesma ordem de grandeza dos eletrodos ativados por ciclos de oxidação-redução, indicando que são superfícies adequadas para experimentos SERS. Devido possuírem propriedades químicas diferentes, como a ausência de ânions adsorvidos na superfície de filmes de ilhas metálicas e a presença destes na superfície dos eletrodos ativados, estes dois tipos de substratos podem trazer informações complementares no estudo de moléculas adsorvidas.

Nos filmes de ilhas metálicas, as mudanças nas razões de aspecto, não puderam ser consideradas como um fator de relevância na intensificação do sinal, pois sua variação foi relativamente pequena e os valores dos desvios obtidos foram muito grandes, devido à imprecisão nas medidas de AFM. No entanto, o controle do tamanho das ilhas metálicas mostrou-se essencial para a obtenção de um bom substrato SERS. Outro fator relevante, que pode ser inferido tanto das propriedades dos filmes obtidos por recozimento térmico, quanto dos experimentos com partículas coloidais fixas em vidro, é o distanciamento entre as partículas, que está diretamente ligado ao acoplamento dos plasmas individuais induzido pelo campo elétrico da radiação excitante. Quando foram utilizadas partículas coloidais fixas em um substrato de vidro, as amostras com baixa densidade de partículas metálicas apresentaram menor intensificação do que aquelas onde as partículas estavam mais próximas (imagens não mostradas). Um maior controle sobre estes dois fatores (tamanho e distanciamento entre as partículas) é imprescindível para a construção de substratos SERS-ativos de elevado desempenho. Estas propriedades devem ser preservadas durante a exposição ao adsorbato.

A perda de sinal nos filmes de ilhas metálicas, quando temperaturas de recozimento muito elevadas foram utilizadas, pode estar relacionada ao elevado tamanho das ilhas formadas e ao maior distanciamento entre elas. Reentrâncias e concavidades presentes na superfície das ilhas (rugosidade da partícula metálica) também podem ser sítios particularmente adequados para a intensificação do campo elétrico¹⁵ e, possivelmente, devem se tornar mais raras nos filmes de ilhas metálicas à medida que a temperatura de recozimento aumenta, colaborando para a perda do sinal SERS.

A complementação deste trabalho deverá buscar um substrato metálico que apresente as propriedades citadas. As partículas nanoestruturadas sintetizadas por via úmida são mais promissoras por permitirem um controle adequado sobre tamanho e forma. No entanto, sua instabilidade na suspensão é delicada, não sendo possível seu uso para qualquer sistema de interesse. Faz-se necessária a fixação destas partículas em um substrato sólido, com uma densidade superficial adequada, de forma que as propriedades ópticas, diretamente relacionadas ao tamanho e forma, sejam mantidas. A monodispersão de tamanho nas nanopartículas metálicas permitirá uma melhor desempenho. Nanoestruturas metálicas que

permitem preparar este tipo de substrato vêm sendo sintetizadas a partir da confecção de nanoesferas monodispersas de sílica¹⁶, que após funcionalização da superfície com grupos amino ou tióis, são recobertas com finas camadas de Au ou Ag (tipicamente 10 a 20 nm). Estas estruturas, denominadas *nanoshells*, vêm sendo estudadas como substratos SERS¹⁷ e sua síntese mostra-se adequada para um efetivo controle do tamanho das partículas.

4.2. SERS do ácido esquárico e seus derivados

4.2.1. Estudo da adsorção e do processo de oxidação do ácido esquárico

O estudo da adsorção do ácido esquárico e de seu comportamento faradáico foi monitorado através da técnica SERS. Na figura 42 são apresentados os voltamogramas cíclicos do ácido esquárico em eletrodo de ouro e em meio aquoso com diferentes pHs, em condições semelhantes às utilizadas durante os experimentos SERS.

Os picos anódicos irreversíveis observados nos voltamogramas em +0,76 V (pH=6,0), +0,78 V (pH=2,7) e +0,84 V (pH=0,0) podem ser atribuídos à oxidação do Sq^{2-} a $\text{Sq.4H}_2\text{O}^{18}$ (ver seção 1.2.2). Nos três pHs utilizados ocorreu uma inibição na oxidação do Au em função da presença da adsorção do composto, que pode ser verificada pela diminuição ou ausência da onda de redução do metal. Nas soluções com pH de 2,7 ou 6,0 foi possível, ocasionalmente, observar-se uma furtiva cor rósea. Esta pode estar associada com a formação da espécie radicalar $\text{Sq}^{\bullet-}$, que é instável em soluções aquosas, mas já foi sintetizada em solventes apróticos e caracterizada por voltametria cíclica¹⁹, UVVIS²⁰ e EPR²¹. Esta formação é de difícil observação em meio aquoso devido ao pequeno tempo de vida do radical neste meio.

Figura 42: Voltamogramas dos eletrodos de Au em soluções aquosas com diferentes pHs, na presença (linha grossa) e ausência (linha fina): $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e 1 mol L^{-1} de HCl (A); $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (*) (B); $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de K_2Sq e $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (C). Eletr. De referência Ag/AgCl. (*). Na ausência do H_2Sq o pH=2.7 foi ajustado com HCl. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Nas figuras 43 e 44 são mostrados os espectros UVVIS e EPR, respectivamente, deste radical em meio orgânico.

Figura 43: Espectros UVVIS do $\text{Sq}^{\bullet-}$ em solução de acetonitrila (a) e dimetilsulfóxido (b), sintetizado eletroquimicamente em $-0,6\text{V}$ (Ag/AgCl). Concentração do radical: menor que $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, cela de 10 mm.

Figura 44: Espectro EPR do $\text{Sq}^{\bullet-}$ em solução eletrolítica de acetonitrila, obtido por síntese eletroquímica $-0,6\text{V}$ (Ag/AgCl). Concentração do radical: menor que $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (*) dpph.

Os espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície de um eletrodo de Au em solução aquosa de Sq^{2-} , pH=6,0 foram obtidos em diferentes potenciais e são apresentados na figura 45. Para a caracterização das espécies adsorvidas foi usada a regra de ouro do SERS, pela qual as bandas intensificadas podem ser atribuídas à porção da molécula diretamente ligada à superfície²².

O espectro obtido em 0,0 V apresenta intensa banda em 1610 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ ^{23,24}, cuja intensidade relativa é maior que a da banda correspondente no espectro Raman do K_2Sq sólido. Esta intensificação sugere que o ânion Sq^{2-} está adsorvido na superfície metálica pelos átomos de oxigênio. Nos espectros obtidos em +0,4 V e +0,6 V é possível que se forme sobre a superfície a espécie radicalar. No entanto, os espectros obtidos nestes potenciais foram muito semelhantes ao obtido em 0,0 V, indicando que os espectros do ânion Sq^{2-} e do radical $\text{Sq}^{\bullet-}$ são similares. Isto é esperado, pois a estrutura de ambos é muito próxima devido à elevada delocalização de carga envolvida. Em +0,9 V, o aparecimento de bandas intensas em 1339 e 1483 cm^{-1} , atribuídas aos modos de deformação O–H, bem como uma nova banda em 1056 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento C–C, indicam que a espécie octaidroxíciclobutano ($\text{Sq.4H}_2\text{O}$) foi formada, tornando-se a espécie predominante na superfície. O espectro obtido em +0,8 V não pode ser atribuído à espécie $\text{Sq}^{\bullet-}$, pois as bandas observadas em 1334 e 1471 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de deformação O–H e a banda em 1562 cm^{-1} ao modo de estiramento C=C. Entretanto, este espectro foi atribuído a um intermediário de reação formado durante a oxidação do $\text{Sq}^{\bullet-}$ a $\text{Sq.4H}_2\text{O}$, e que contém ligações do tipo C=C e O–H. A presença das bandas atribuídas a este intermediário de reação no espectro obtido em potencial +0,9 V sugere que neste potencial não ocorreu a conversão completa à espécie $\text{Sq.4H}_2\text{O}$ na superfície do eletrodo. Cabe ressaltar que nos espectros in situ nenhuma banda foi observada na região espectral de 1800 e 3200 cm^{-1} , para qualquer potencial aplicado.

Figura 45: Espectro Raman normal do K_2Sq cristalino e espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa $2.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de K_2Sq e $1.10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (pH=6,0), em diferentes potenciais. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

No esquema da figura 46-A são representadas as espécies presentes sobre o eletrodo e suas geometrias de adsorção, propostas segundo os resultados SERS obtidos.

Os espectros SERS in situ da superfície de um eletrodo de Au em solução aquosa de H_2Sq , pH=0,0 ajustado com HCl, foram obtidos em diferentes potenciais e são apresentados na figura 47.

Figura 46: Representação esquemática das diferentes espécies adsorvidas sobre a superfície metálica, com suas respectivas geometrias de adsorção: (A) obtidas durante o processo oxidativo e (B) obtidas para as espécies HSq⁻ e H₂Sq.

O espectro obtido em +0,1 V apresenta intensas bandas em 1313 e 1481 cm⁻¹, as quais podem ser atribuídas a modos de deformação O–H^{25,26}. Estas bandas não são observadas no espectro Raman normal do H₂Sq cristalino (figura 47). Sendo modos fracos no Raman, suas intensificações indicam uma mudança na estrutura da molécula adsorvida. Esta pode ser explicada pela adsorção do H₂Sq à superfície metálica de forma indireta, através da interação dos grupos O–H com os ânions Cl⁻ adsorvidos. Para a confirmação desta hipótese foi realizado um experimento nas mesmas condições utilizando-se D₂O e DCl (figura 47). A banda mais intensa em 1481 cm⁻¹ (H₂Sq) deslocou-se para 1380 cm⁻¹ (D₂Sq), confirmando sua atribuição para um modo envolvendo o grupo O–H. As bandas em 1570 e 1604 cm⁻¹ (D₂Sq), atribuídas aos modos de estiramento C=C e C=O, respectivamente, não sofreram deslocamento significativo. Em +0,5 V há uma duplicação das bandas atribuídas aos modos de dobramento O–H, e novas bandas em 1332 cm⁻¹ (ombro) e 1467 cm⁻¹ foram atribuídas à espécie HSq⁻. O aumento observado da banda em 1599 cm⁻¹, atribuída ao

modo de estiramento C=O, pode ser devido à interação da porção carbonila do HSq^- com a superfície. Em +1,0 V, a presença das bandas em 1036, 1319, 1460, 1488 e 1600 cm^{-1} sugere que as espécies HSq^- e H_2Sq ainda predominam sobre a superfície. Estes resultados confirmam que em pH baixo e neste potencial as espécies Sq^{2-} e $\text{Sq} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ não estão presentes.

Figura 47: Espectro Raman normal do H_2Sq cristalino e espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2Sq e 1 mol L^{-1} de HCl (pH=0,0), em diferentes potenciais. Espectro SERS in situ obtido em condições similares utilizando-se DCl e D_2O , no potencial de +0,1 V. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Na tabela 9 são apresentadas as frequências características das bandas das espécies adsorvidas e suas respectivas atribuições.

Tabela 9: Atribuição tentativa dos modos vibracionais das espécies adsorvidas sobre as superfícies SERS-ativas.

H ₂ Sq adsorvido via C=O	H ₂ Sq adsorvido via O–H	D ₂ Sq adsorvido via O–D	HSq [–] adsorvido via O–H	Sq ^{2–} adsorvido via C≡O	Sq ^{•–} adsorvido via C≡O	Sq.4H ₂ O adsorvido via O–H	Atribuição [23-26]
728			724				respiração anel
	1020		1011				v (C–C)
				1023	1026		v (C≡C)
	1031		1042			1056	v (C–C)
				1292	1295		v (C≡C)
	1265						v (C–O)
	1313		1335			1339	δ (O–H)
	1481/1494	1380*	1467/1472			1483	δ (O–H) / * δ (O–D)
1560	1551	1570	1563				v (C=C)
	1597	1604	1595				v (C=O) a.
				1610	1615		v (C≡O)
1760/1768							v (C=O) s.

(*) Ácido esquárico deuterado

Os espectros infravermelhos dos compostos cristalinos K₂Sq e H₂Sq (figura 48) reforçam a atribuição realizada para as bandas dos modos de deformação do grupo O–H. O ácido esquárico no estado cristalino é caracterizado pela formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas, que resultam em elevada delocalização de carga e um espectro infravermelho com uma banda larga em 1330 cm^{–1}, atribuída à deformação de ângulo O–H. Esta banda é muito fraca no espectro Raman normal do composto sólido e está ausente nos espectros infravermelho e Raman do K₂Sq.

Figura 48: Espectros infravermelho e Raman normal do ácido esvárico (a) e (b), e do esquarato de potássio (c) e (d), respectivamente.

O comportamento do sistema observado em pH=2,7 foi, significativamente, diferente. A presença das bandas em 1055, 1338 e 1482 cm⁻¹, devidas à espécie Sq.4H₂O, observadas no potencial de +1,0 V (figura 49), indicam que o processo oxidativo está ocorrendo em potenciais mais positivos. Os espectros SERS em -0,7 V e +0,9 V foram escolhidos para ilustrar que a adsorção das espécies H₂Sq (1313 e 1492 cm⁻¹) e HSq⁻ (1331 e 1467 cm⁻¹) ocorre em toda esta faixa de potencial através da interação entre os grupos O-H e os ânions Cl⁻ adsorvidos. Em potenciais mais positivos (+0,9 V) a intensidade relativa das bandas de deformação O-H, atribuídas à espécie HSq⁻ (1467 e 1331 cm⁻¹) sofrem intensificação, indicando a desprotonação do H₂Sq. Isto mostra que esta etapa é um possível caminho de reação no processo oxidativo.

Figura 49: Espectros SERS in situ das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de Au em solução aquosa 2.10^{-3} mol L $^{-1}$ de H₂Sq e 1.10^{-1} mol L $^{-1}$ de KCl (pH=2,7), em diferentes potenciais. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Estes resultados SERS mostram que quando o pH da solução aumenta, o processo oxidativo ocorre em potenciais menos positivos. Comparando estes processos oxidativos em três diferentes pHs, pode-se concluir que a espécie que sofre oxidação é o ânion Sq²⁻. Estes resultados são coerentes com os anteriores, quando foi observado que os picos de oxidação nos voltamogramas deslocam-se para potenciais mais positivos na medida em que diminui a presença dos ânions Sq²⁻ na solução eletrolítica (menor pH).

Para comprovar a dependência da geometria de adsorção com a natureza do ânion adsorvido e do substrato, foram obtidos os espectros SERS in situ de uma superfície de Au exposta a uma solução aquosa de H₂Sq, em pH=0,0 ajustado com HClO₄, no potencial de 0,0 V e o espectro SERS ex situ de filmes de ilhas metálicas de Au ou Ag, expostas a uma solução aquosa de H₂Sq (pH=2,7), apresentados na figura 49. O ânion ClO₄⁻ foi escolhido por sua menor capacidade de recobrir a superfície do metal do que a apresentada pelo ânion Cl⁻. Neste espectro, a presença de uma banda muito intensa em 1768 cm $^{-1}$, atribuída ao modo do estiramento simétrico C=O ^{25,26} (figura 50-a), indicou que a adsorção ocorreu

através da porção carbonila do H₂Sq. Esta mesma banda foi observada nos espectros SERS ex situ do H₂Sq em filmes de ilhas metálicas (figuras 50-b e 50-c). Estes espectros SERS são semelhantes ao espectro Raman normal obtido do sal cristalino Ag₂Sq (figura 50-d), bem como aos espectros Raman dos complexos do esquarato com metais de transição, nos quais o modo da carbonila se torna muito intenso²⁷. A observação de uma banda em 338 cm⁻¹ no espectro SERS do H₂Sq em filme de ilha de Ag e no espectro Raman do Ag₂Sq, pode ser atribuída ao estiramento Ag–O²⁸, sendo isto outra evidência de que a adsorção da espécie em estudo ocorre pela carbonila.

Figura 50: Espectro SERS in situ do H₂Sq adsorvido em eletrodo de Au, exposto a solução aquosa $2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂Sq e 1 mol L⁻¹ de HClO₄ (pH=0,0), em 0,0 V (a) e espectros SERS ex situ do H₂Sq adsorvido em filmes de ilhas metálicas de Au (b) e Ag (c), ambos expostos a uma solução aquosa $2 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂Sq (pH=2,7). Espectro Raman normal do sal cristalino Ag₂Sq (d).

Estes resultados indicam que a interação das espécies H_2Sq e HSq^- com a superfície metálica ocorre através da carbonila. A presença das bandas em 1333 e 1468 cm^{-1} , observadas nos espectros de ilhas de Au com intensidade fraca (figura 50-b), indica que embora a adsorção ocorra preferencialmente pela carbonila, ela também é possível através das hidroxilas da molécula. Na figura 46-B são representadas as geometrias de adsorção propostas para cada uma das espécies citadas.

Em resumo, os resultados dos experimentos SERS in situ mostraram que a presença das bandas atribuídas aos modos de deformação O–H pode ser correlacionada com a adsorção indireta das espécies H_2Sq ou HSq^- através do ânion Cl^- adsorvido. Por outro lado, a presença da banda ao redor de 1760 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento simétrico C=O deve-se à adsorção do H_2Sq sobre sítios metálicos livres de Cl^- . A adsorção das espécies desprotonadas Sq^{2-} ou $\text{Sq}^{\bullet-}$ pode ser associada à presença da banda em $1610\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$.

4.2.2. Estudo da decomposição do ácido esquárico sobre superfície de Au

A adsorção seguida de decomposição do H_2Sq sobre eletrodo de Pt em meio aquoso ácido foi monitorada por voltametria cíclica e FTIR²⁹⁻³¹. Um proeminente pico em cerca de $+0,7\text{ V}$ (Ag/AgCl, KCl saturado), devido à oxidação de CO a CO_2 foi observado nos voltamogramas, levando à hipótese de que o monóxido de carbono é um produto da adsorção com deposição do H_2Sq . No entanto, nos voltamogramas obtidos do eletrodo de Au em solução aquosa ácida de H_2Sq (figura 42), nenhum pico pôde ser observado próximo deste valor de potencial, sugerindo que este processo não é favorecido sobre superfície de Au. Para investigarmos a adsorção com deposição das espécies H_2Sq e Sq^{2-} sobre superfície de Au através da técnica SERS, o eletrodo ativado foi imerso por 20 h em uma solução aquosa contendo cada uma destas espécies, na concentração de $2.10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ (figura 51).

O espectro SERS ex situ da espécie Sq^{2-} é similar ao espectro in situ em $0,0\text{ V}$ desta mesma espécie (figura 45), sugerindo que sua adsorção ocorre sobre a superfície metálica

através dos átomos de oxigênio. No caso da espécie H_2Sq (figura 51-b), o espectro ex situ é diferente dos seus espectros in situ obtidos entre $-0,7$ e $+0,9$ V (figura 49). No espectro ex situ, a ausência das bandas atribuídas aos modos de deformação O–H do H_2Sq , bem como a presença das bandas em 1042 , 1335 , 1472 , 1563 e 1595 cm^{-1} , devidas ao ânion HSq^- , indicam a predominância desta última espécie sobre a superfície. Este padrão espectral sugere que a adsorção da espécie HSq^- ocorre através de ambos os grupos carbonila e hidroxila. A adsorção através da hidroxila só ocorre devido à presença do ânion Cl^- adsorvido, remanescente do procedimento de ativação do eletrodo.

Figura 51: Espectros SERS ex situ das espécies adsorvidas Sq^{2-} (a) e H_2Sq (b) sobre a superfície de eletrodos de Au, exposta por 20 h a soluções-mãe aquosas: $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ K_2Sq ($\text{pH}=6,0$) e $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ H_2Sq ($\text{pH}=2,7$), respectivamente.

A presença da banda em $2130\text{--}2140$ cm^{-1} , observada em ambos os espectros ex situ (figura 51), pode ser atribuída à formação de monóxido de carbono, que é uma indicação da decomposição do adsorbato, o que também foi observado sobre a superfície de platina²⁹⁻³¹. Esta banda foi observada nos experimentos ex situ devido ao longo tempo de exposição do eletrodo de Au à solução-mãe, sugerindo que fatores cinéticos devem ser

considerados durante a decomposição do H_2Sq e suas espécies derivadas sobre superfícies de Au.

Para confirmar-se esta hipótese foram obtidos os espectros de um eletrodo de Au recém ativado (figura 52-a) e após ficar imerso por 20 h em água (figura 52-b) e de outro eletrodo de Au ativado e imerso por 20 h em uma solução aquosa saturada com CO (figura 52-c). No espectro deste último, a banda em 2120 cm^{-1} é muito semelhante àquelas observadas em $2130\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$, nos espectros ex situ apresentados na figura 51, permitindo atribuí-las ao CO adsorvido que se origina da decomposição sobre o eletrodo das espécies Sq^{2-} ou H_2Sq . Também foram observadas bandas atribuídas a carbono amorfo (ca. 1300 e 1600 cm^{-1}) e hidrocarbonetos (ca. 2900 cm^{-1}), que podem ser atribuídas à redução do CO, confirmando as propriedades redutoras destas superfícies SERS-ativas³².

Figura 52: Espectros SERS ex situ da superfície de eletrodos de Au: recentemente ativado (a), imerso por 20 h em água desaerada (b) e imerso por 20 h em solução aquosa saturada com CO (c).

4.2.3. Conclusões

A regra de seleção de superfície²², que estabelece um aumento na intensidade relativa das bandas cujo modo vibracional origina momento de dipolo perpendicular à superfície, traz evidência adicional sobre a geometria de adsorção. Utilizando-se essas regras e variando-se as condições experimentais foi possível inferir sobre a adsorção o comportamento faradáico do ácido esquárico e das espécies derivadas. Nos espectros SERS em filmes de ilhas metálicas (figura 50), o aparecimento da banda em 1760-1770 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento simétrico C=O, sugere que as duas carbonilas estão interagindo com a superfície. Porém, no espectro SERS ex situ do ânion HSq^- (figura 51-b), a presença da banda em 1595 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento assimétrico C=O, sugere que a adsorção desta espécie ocorre por apenas uma das carbonilas, com a outra apontando para fora da superfície (v. fig. 46-B). Tal geometria de adsorção, compatível com a regra de seleção de superfície e a simetria dos modos vibracionais, confirma a interpretação prévia, baseada na intensidade relativa das bandas.

O uso de filmes de ilhas metálicas mostrou que a adsorção das espécies protonadas H_2Sq e HSq^- ocorre preferencialmente através das carbonilas, enquanto que na superfície dos eletrodos ativados, onde estão presentes ânions Cl^- , a adsorção destas espécies se dá através das hidroxilas, pela interação eletrostática com a superfície.

Outro resultado relevante, obtido a partir da exposição prolongada de eletrodos de Au ativados às soluções-mãe, é a instabilidade do ácido esquárico e do esquarato quando adsorvidos sobre superfícies SERS-ativas de Au, sendo que possuem elevada estabilidade quando em solução. Isto demonstra a elevada capacidade catalítica das superfícies SERS-ativas de Au, que é devida às dimensões nanométricas e à baixa cristalinidade das partículas metálicas.

Um dos pontos importantes desse estudo é mostrar que a técnica SERS, para alguns sistemas, dá informações mais precisas sobre as espécies adsorvidas que as espectroscopias no infravermelho, como se pode observar pela comparação dos resultados obtidos para o ácido esquárico e seus derivados e os resultados publicados nas referências 29 e 30.

4.3 Caracterização espectroscópica do sal de transferência de carga $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$

A síntese eletroquímica do $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$ foi realizada em acetonitrila, utilizando-se eletrodos de platina ou ouro, em um potencial fixo de +0,5 V³³, de modo que as espécies radicalares dos dois reagentes estivessem presentes, como pode ser verificado no esquema abaixo:

Potenciais cotados em relação ao eletrodo de calomelano (KCl sat.)

Para a interpretação dos espectros Raman ressonante do $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$ foram obtidos os espectros SERS in situ do TTF na superfície de eletrodo de Au (figura 53).

Os espectros SERS in situ do TTF apresentam um conjunto de bandas entre 450 e 510 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C–S e entre 1400 e 1520 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=C cujo valor é indicativo dos diferentes estados de oxidação do adsorbato³⁴. A atribuição destas bandas é apresentada na tabela 10.

Na figura 54-a é apresentado o espectro SERS ex situ do TTF em eletrodo de Ag. Diferentes estados de oxidação foram verificados pela observação das bandas na região de 450 a 510 cm^{-1} (tabela 10). A banda larga observada em 1507 cm^{-1} , apesar de não resolvida, pode ser atribuída ao estiramento C=C, para as diferentes espécies presentes. Na figura 54-b é apresentado o espectro Raman ressonante do TTF sólido na mesma radiação utilizada nos experimentos SERS. As bandas em 466 e 1513 cm^{-1} podem ser atribuídas à espécie neutra ($\text{TTF}^{0,0}$).

Figura 53: Espectros SERS in situ do TTF em eletrodo de Au, solução de trabalho: KCl $0,1\text{mol L}^{-1}$ + TTF $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em água/etanol (1:1). $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$. (p.c.a. = potencial de circuito aberto).

Figura 54: Espectros SERS ex situ do TTF em eletrodo de Ag (a) e espectros Raman ressonante do TTF sólido (b). $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$.

As bandas destacadas nos espectros SERS das figuras 53 e 54 mostram a presença de espécies de TTF adsorvidas, que apresentam números de oxidação variando entre 0,0 e +1,0, sendo esta última considerada um cátion-radical.

Tabela 10: Atribuição dos modos vibracionais do TTF adsorvido em eletrodos de Au ou Ag, em diferentes estados de oxidação³⁴.

Espécies	In situ em eletrodo de Au		Ex situ em eletrodo de Ag
	ν (C–S)	ν (C=C)	ν (C–S)
TTF ^{0,0}	466	1515	467
TTF ^{+0,5}	487	1455	485
TTF ^{+0,7}		1486	
TTF ^{+1,0}	502	1420	504

Os espectros Raman ressonante do sal de transferência de carga TTF^{•+}Sq^{•-} são apresentados na figura 55-A. As duas bandas observadas em 509 e 1419 cm⁻¹ sofreram relevante intensificação, de modo que as demais bandas só podem ser observadas ampliando-se os espectros como na figura 55-B.

Estes resultados possibilitam atribuir nos espectros Raman ressonante do TTF^{•+}Sq^{•-} sólido (figura 55) as bandas em 511 e 1420 cm⁻¹, aos estiramentos C–S e C=C, respectivamente, da espécie radicalar TTF^{•+}. As bandas menos intensas observadas não podem ser atribuídas ao radical esquarato (ver tabela 9), sendo possível atribuí-las todas ao radical TTF^{•+} (tabela 11).

Figura 55: Espectros Raman ressonante do $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$ sólido em diferentes radiações excitantes. Espectros padronizados pela banda em 750 cm^{-1} . Em (B) os espectros apresentados em (A) foram ampliados para a observação das bandas menos intensas.

Tabela 11: Atribuição tentativa³⁵ dos espectros Raman ressonante do TTF^{•+}Sq^{•-}.

Número de onda / cm ⁻¹	Atribuição ³⁴⁻³⁶
305	ν (C–S)
509	ν (C–S), TTF ^{•+}
750	ν (C–S)
1419	ν (C=C), TTF ^{•+}
1480	ν (C=C), TTF ^{+0,7}
1504	ν (C=C), TTF ^{0,0}
1928	509 + 1419
1990	509 + 1504

Foi realizada uma tentativa de acompanhamento da síntese do TTF^{•+}Sq^{•-} na superfície do eletrodo de Au e os espectros são apresentados na figura 56.

Figura 56: Espectros SERS in situ da superfície de um eletrodo de Au, no potencial aplicado de +0,5 V, quando foi adsorvido o radical anion esquarato (a) e após adição do tetratiofulvaleno (b), (c). (*) Os espectros não foram obtidos abaixo de 550 cm⁻¹ devido a problemas no espectrômetro.

Inicialmente foi obtido apenas o espectro SERS da espécie radicalar $\text{Sq}^{\bullet-}$, verificado pela presença da banda em 1612 cm^{-1} (figura 56-a, confrontar com figura 45, +0,7 V). Com a adição de quantidades estequiométricas de TTF à solução de trabalho o espectro do radical esquarato desapareceu, prevalecendo apenas as bandas do radical $\text{TTF}^{\bullet+}$, com destaque para aquelas em 503 e 1420 cm^{-1} , atribuídas a este estado de oxidação (figura 56-b,c).

4.3.1. Conclusões

Os espectros Raman ressonante do sal de transferência de carga $\text{TTF}^{\bullet+}\text{Sq}^{\bullet-}$ mostram a presença predominante da espécie radicalar $\text{TTF}^{\bullet+}$ em relação às espécies de TTF nos estados de oxidação +0,7 e 0,0, presentes em menor quantidade. O intenso espalhamento destas espécies devido aos efeitos de intensificação do Raman ressonante não permitiu a observação do espectro do radical-ânion $\text{Sq}^{\bullet-}$ que se formou durante a síntese eletroquímica. Mesmo em experimentos SERS as espécies derivadas do TTF mostraram um espalhamento muito mais intenso que o apresentado pelo radical-ânion do esquarato, indicando a ocorrência do efeito SERRS.

4.4 Caracterização espectroscópica das poliesquaraínas PMPS e PDPS

Os resultados das análises elementares do poli(1-metilpirrol-*co*-ácido esquárico) (PMPS) e poli(1-dodecilpirrol-*co*-ácido esquárico) (PDPS) ficaram muito diferentes dos teóricos (tomando-se por base a estrutura proposta na literatura³⁷, ver figura 3). O acréscimo de água à estrutura fez com que os valores teóricos se aproximassem dos experimentais (tabela 12). As análises elementares foram, inicialmente, realizadas com as amostras guardadas em dessecador. Posteriormente, foram realizadas novas análises com as amostras que foram aquecidas, em capilar sob vácuo, a 100°C por 10 minutos e então seladas. Estes resultados são apresentados na tabela 12 com um asterisco.

Nas curvas termogravimétricas destes polímeros (figuras 57 e 58) pode-se observar que o PMPS apresenta grande perda de massa em temperaturas inferiores a 100°C. A análise elementar do PMPS seco a 100°C indicou perda de carbono e hidrogênio, que deve estar associada à decomposição do material e não simplesmente à perda de solvente ou água.

A curva TGA do PDPS mostrou que este polímero é estável até 100°C. Este resultado está em concordância com a literatura³⁷, na qual a curva TGA deste polímero mostrou perda significativa de massa apenas acima de 200°C. A análise elementar do material seco a 100°C não apresentou grandes alterações, indicando que a água incorporada à estrutura é de difícil eliminação.

Tabela 12: Resultados das análises elementares das poliesquarainas.

Amostra	%C	%H	%N
PDPS (teórico)	76,7	8,6	4,5
PDPS.H ₂ O (teórico)	72,5	8,8	4,2
PDPS (experimental)	73,5	8,5	3,7
PDPS* (experimental)	73,5	8,1	3,5
PMPS (teórico)	67,9	3,1	8,8
PMPS.H ₂ O (teórico)	61,0	4,0	7,9
PMPS (experimental)	55,2	4,4	8,5
PMPS* (experimental)	41,7	2,8	6,4

(*) indica que o material foi seco a 100°C, sob vácuo e selado em capilar.

Figura 57: Curva termogravimétrica do PMPS (—) e sua 1ª derivada (—), com perda de massa indicada. Curva obtida utilizando-se ar sintético e taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 58: Curva termogravimétrica do PDPS (—) e sua 1ª derivada (—), com perda de massa indicada. Curva obtida utilizando-se ar sintético e taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Os espectros EPR obtidos do PMPS e PDPS no estado sólido mostraram a presença de estruturas radicalares (figura 59). Foram obtidos os espectros EPR de frações solúveis do PDPS, que também apresentaram sinais de radical. Estruturas radicalares para estes materiais não estão descritas na literatura. Os valores calculados para a constante g correspondem aos do elétron livre ($g=2,0023$), o que implica numa delocalização de carga, indicando que o polímero apresenta condutividade³⁸.

Figura 59: Espectros EPR do PDPS sólido (a), PMPS sólido (b) e de duas frações solúveis do PDPS (solução em clorofórmio), cujas moléculas possuem diferentes tamanhos de cadeia (c) e (d).

A partir dos resultados de análise elementar, TGA e EPR, propomos para estes polímeros as estruturas representadas na figura 60. Por esta proposta, devido à absorção de água pelo material, um dos oxigênios do anel esquárico sofre protonação, e ocorre a incorporação de uma hidroxila como contra-íon. A oxidação da cadeia polimérica ao ar também deve estar ocorrendo, o que leva à formação de um radical no outro oxigênio do anel esquárico.

Figura 60: Estrutura radicalar proposta para as poliesquaraínas.

As condutividades das poliesquaraínas estudadas, medidas no estado sólido, foram de $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$. Os valores obtidos, após tentativa de dopagem dos materiais sólido com a exposição a vapores de I_2 , foram da mesma ordem de grandeza. A condutividade do PDPS não dopado é compatível com a citada na literatura³⁷, porém, não conseguimos reproduzir a obtida pelos autores para o material dopado com iodo (da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).

Os espectros de NMR de ^1H e ^{13}C do PDPS foram obtidos da fração solúvel com maior tamanho de cadeia, porém a concentração de saturação em CDCl_3 não permitiu uma boa relação sinal ruído nos espectros. Os espectros NMR do PMPS não foram obtidos devido à instabilidade da fração solúvel em metanol deuterado.

Na figura 61 são apresentados os espectros no infravermelho das poliesquaraínas e para comparação os espectros do H_2Sq e do Sq^{2-} são mostrados na figura 62. O espectro do

PDPS é muito parecido com o da literatura³⁷, indicando que o material sintetizado deve ser semelhante. Nos espectros das poliesquaraínas são observadas bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C–H de cadeias alifáticas. A maior intensidade destas bandas no espectro do PDPS deve-se à presença do grupo dodecil na molécula. As bandas em 1700 cm^{-1} (PMPS) e 1737 cm^{-1} (PDPS) podem ser atribuídas ao estiramento CO da carbonila do anel esquárico^{23,25}. Estas estão deslocadas 70 a 100 cm^{-1} da banda correspondente no espectro infravermelho do ácido esquárico (1810 cm^{-1}) e estão próximas da banda observada para o ânion esquarato (1709 cm^{-1}) (figura 62), o que pode ser interpretado como diminuição do caráter de dupla ligação, devido a delocalização dos elétrons na cadeia polimérica. As bandas em 1615 cm^{-1} (PMPS) e 1626 cm^{-1} (PDPS) podem ser atribuídas ao modo de estiramento CO, associado a uma ligação com caráter intermediário entre dupla e simples. Estas frequências estão próximas das observadas para o ânion esquarato nos espectros SERS (1610 cm^{-1} ; figura 45) e infravermelho (1530 cm^{-1}) (figura 62). As bandas observadas em 1330 cm^{-1} (PMPS) e 1357 cm^{-1} (PDPS), também presentes nos espectros Raman ressonante destes polímeros (apresentados posteriormente), pode ser atribuída à deformação O–H no anel esquárico (ver figura 62 e tabela 9). Esta observação é uma indicação da protonação do polímero e, junto com as demais atribuições, corrobora a estrutura proposta na figura 60.

Figura 61: Espectros no infravermelho das poliesquaraínas (sólidos diluídos em KBr).

Figura 62: Espectros infravermelhos do ácido esquárico e do esquarato de potássio. Amostras sólidas diluídas em KBr.

Os espectros eletrônicos destes polímeros mostram a presença de uma banda larga de absorção em toda a região do visível, que se estende pelo infravermelho próximo (figura 63). O espectro do PDPS é semelhante ao apresentado na literatura³⁷.

Figura 63: Espectros eletrônicos das poliesquaraínas sólidas diluídas em CaSO_4 , obtidos por reflectância difusa.

Também foram obtidos os espectros eletrônicos de frações dos polímeros com comprimento de cadeia menor, que se apresentaram solúveis (figuras 64 e 65).

Figura 64: Espectros eletrônicos do PMPS sólido (a) e de uma fração solúvel em metanol (b).

Figura 65: Espectros eletrônicos de algumas frações solúveis do PDPS em pentano (a), clorofórmio (b) e (c) e acetona (d) e do polímero sólido (e).

Estes espectros mostram o aparecimento de bandas de absorção no visível, que ficam mais largas na medida em que várias espécies, com diferentes tamanhos de cadeia, são formadas.

A busca de uma evidência de agregação em solução pode levar a modelos de condução nos materiais sólidos, envolvendo transporte de elétrons intercadeia por interações do tipo π -stacking. Na coleta dos espectros foram utilizadas soluções muito diluídas em clorofórmio, até no limite de detecção do espectrofotômetro (figura 66). Os espectros não mostraram nenhuma alteração relevante em frequência de banda ou formato de linha, para qualquer uma das diluições utilizadas. Como a espectroscopia eletrônica é bastante sensível a mudanças no ambiente químico ao redor da molécula, pode-se afirmar que, neste experimento, não ocorreu alteração no estado de agregação das cadeias poliméricas.

Figura 66: Espectros eletrônicos de uma fração do PDPS solúvel em clorofórmio, obtidos em diferentes concentrações: 3×10^{-2} %m (a), 10^{-2} %m (b), 10^{-3} %m (c), 10^{-4} %m (d) e 10^{-5} %m (e). Cella de quartzo de 10 mm.

Para a realização de uma atribuição tentativa dos espectros Raman das poliesquaraínas, que serão apresentados posteriormente, foram obtidos os espectros Raman dos materiais de partida, utilizados em suas sínteses, bem como de alguns derivados destes materiais (figuras 67 e 68).

Figura 67: Espectros Raman do ácido esquárico, do pirrol e de seus derivados.

Figura 68: Espectros Raman do pirrol e de alguns de seus derivados utilizados na síntese das poliesquaraínas. $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$.

Os espectros Raman obtidos para as poliesquaraínas são apresentados na figura 69. A banda observada em 1748 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento CO da carbonila e a banda em 790 cm^{-1} à respiração do anel de quatro membros. A atribuição destes modos ao anel esquárico se deve ao fato que, nesta região, os espectros Raman dos derivados de pirrol, utilizados nas respectivas sínteses, não apresentam bandas.

Figura 69: Espectros Raman das poliesquaraínas no estado sólido. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$.

Como a referência utilizada para a síntese citava a dopagem do material com vapor de iodo³⁷, foram realizadas tentativas semelhantes de dopagem do PDPS e do PMPS. Foi investigada, também, possível mudança na estrutura do PDPS em função do pH. O sólido foi exposto a ácido, bem como a hidróxido, numa tentativa de protonar ou desprotonar a cadeia polimérica. A semelhança nos espectros Raman destes materiais (figura 70) sugere que a estrutura não sofreu grandes alterações. Em situações mais extremas de pH, tanto ácido como básico, foi observada a decomposição do PDPS, com a perda do sinal Raman. Estes resultados permitem-nos supor que as cadeias já estavam previamente protonadas e que estas estruturas são estáveis mesmo em $\text{pH}=13$. Diferente do citado na literatura³⁷, a

dopagem destes materiais com iodo não ocorreu, pois não foram observadas alterações nem nos espectros Raman, nem na condutividade dos mesmos.

Figura 70: Espectros Raman das poliesquaraínas no estado sólido, submetidas a diferentes ambientes químicos. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Na figura 71 são apresentados os espectros Raman dos filmes de polipirrol (PP), ex situ (dopado) e in situ. Na tabela 13 estão as atribuições das principais bandas do PP. As atribuições do PP dopado foram úteis para a interpretação dos espectros Raman das poliesquaraínas. As bandas em 1585 e 1375 cm^{-1} , atribuídas ao dicátion do PP, são também observada nos espectros das poliesquaraínas (figura 69). Porém, a banda em 925 cm^{-1} , atribuída ao radical-cátion do PP, não está presente nos espectros do PDPS e do PMPS. Isto reforça a estrutura proposta para estes polímeros (figura 60), que se assemelha à do dicátion do PP (figura 72), no que se refere à porção pirrol.

Figura 71: Espectros Raman de filmes de PP ex situ (dopado) e in situ. Espectros Raman ressonante das poliesquaraínas. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Figura 72: Estrutura do PP no estado neutro e dopado: radical-cátion (pólaron) e dicátion (bipólaron).

Tabela 13: Atribuição tentativa para os espectros Raman do polipirrol³⁹.

PP Neutro	PP Dopado	Atribuição tentativa
380		δ (CNC) deformação da cadeia
	925	δ (CH) radical-cátion
985		δ ring
1040		δ (CH)
	1078	δ (CH)
	1238	δ (CH), ν (CC) dicátion
1320		ν (CC)
	1375	ν (CC,CN) dicátion
1558		ν (C=C)
	1585	ν (CC,CN) dicátion/radical-cátion

δ = deformação de ângulo no plano; ν = estiramento

Com o objetivo de estudar-se a contribuição de cada cromóforo no espectro Raman, e com isso, realizar-se a atribuição dos espectros vibracionais e eletrônicos, foram obtidos os espectros Raman ressonante dos mesmos (figuras 73 e 74). Os polímeros sólidos foram diluídos em sulfato e sua banda em 980 cm^{-1} (estiramento SO_4) foi utilizada como padrão interno.

Nos espectros Raman ressonante do PMPS as bandas em 662, 790, 1338, 1512, 1608 e 1748 cm^{-1} são mais intensas no vermelho e diminuem de intensidade, tanto no azul quanto no infravermelho próximo. Comportamento semelhante é observado para as bandas em 656, 790, 1350, 1498 e 1748 cm^{-1} do PDPS. Como as bandas em 1748 e 790 cm^{-1} são atribuídas à porção esquárica destes polímeros, as demais bandas, que apresentam comportamento ressonante semelhante, devem pertencer ao mesmo cromóforo. A atribuição tentativa das bandas Raman destes materiais, apresentada na tabela 5, foi realizada a partir da atribuição do pirrol e seus derivados⁴⁰, dos radicais alquílicos⁴⁰, do polipirrol³⁹ e do ácido esquárico e seus derivados^{23,25} (ver tabela 9).

Figura 73: Espectros Raman ressonante do PMPS sólido, 2%*m* diluído em Na_2SO_4 , nas radiações excitantes indicadas.

Figura 74: Espectros Raman ressonante do PDPS sólido, 1%*m* diluído em Na_2SO_4 , nas radiações excitantes indicadas.

Tabela 14: Atribuição tentativa para os espectros Raman das poliesquaraínas.

PMPS	PDPS	Atribuição tentativa
335	338	Sq ?
510	526	?
662	656	Sq, deformação do anel
790	790	Sq, respiração do anel
1071	1050	?
1140	1142	?
1290	1290	Sq, ν (CC)
1338	1350	Sq, δ (OH)
1380 (ombro)	1385	Py, ν (CC,CN) dicátion
1445	1470 (ombro)	Py, δ (CH ₂ ,CH ₃)
1512	1498	Sq, δ (OH)
	1585	Py, ν (CC,CN) dicátion
1608	1610 (ombro)	Sq, ν (CO)
1748	1748	Sq, ν (CO)

Valores correspondentes ao espectro Raman dos materiais obtidos com $\lambda_0 = 632,8$ nm. Sq=porção esquárica, Py=porção pirrol, δ =deformação no plano, ν =estiramento.

Os resultados de Raman ressonante permitem a atribuição da banda em 590 nm, observada no espectro eletrônico do PDPS, e em 680 nm no espectro do PMPS, ao anel esquárico da cadeia polimérica, visto que as bandas Raman desse grupo molecular aumentam de intensidade quando a radiação excitante utilizada é de 632,8 nm. As bandas Raman da porção pirrol sofreram intensificação com a radiação excitante em 514,5 nm, indicando que a banda em ca. 400 nm, observada nos espectros eletrônicos de ambos os polímeros, deve ser atribuída às transições deste cromóforo.

Foram realizados experimentos SERS in situ com o PDPS em eletrodo de ouro, utilizando-se uma de suas frações solúveis, com o objetivo de verificar diferentes estados de oxidação do polímero. Com isso, é possível saber se o material pode existir na forma dopada e não dopada. Os espectros obtidos ex situ e in situ, no potencial de circuito aberto, mostraram-se semelhantes aos do material sólido. Partindo do potencial de circuito aberto e aplicando-se potenciais no sentido anódico (figura 75) foi observado o desaparecimento da

banda em 790 cm^{-1} do PDPS e o surgimento de uma banda em 730 cm^{-1} , atribuída ao esquarato livre (ver tabela 9), indicando decomposição da cadeia polimérica.

Figura 75: Espectros SERS in situ de uma fração solúvel do PDPS em acetonitrila/TEACl/Au. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

Da mesma forma, partindo-se do potencial de repouso e aplicando-se potenciais no sentido catódico (figura 76), a banda 730 cm^{-1} está presente desde +0,2 V. A partir de -0,4 V uma banda larga em 1600 cm^{-1} indica a presença de carbono amorfo, que pode ser associado à decomposição das espécies orgânicas presentes.

O comportamento eletroquímico do PDPS mostrou-se diferente do observado no PP, pois sua instabilidade com o potencial indica a impossibilidade de mudança em seu estado de oxidação. Este resultado está em concordância com a impossibilidade de dopagem destes materiais com iodo, anteriormente verificada.

Figura 76: Espectros SERS in situ de uma fração solúvel do PDPS em acetonitrila/TEACl/Au. Eletrodo de referência: Ag/AgCl.

4.4.1. Conclusões

A atribuição vibracional das poliesquaraínas PMPS e PDPS foi realizada propondo-se uma estrutura diferente da relatada na literatura. Com isto, foram explicadas as variações nas análises elementares, bem como a existência da estrutura radicalar verificada nos espectros de EPR. Estes resultados poderão ser úteis em trabalhos posteriores de atribuição das várias esquaraínas, já sintetizadas e ainda não investigadas por técnicas vibracionais. A análise comparativa com o polipirrol permitiu verificar-se a presença de dicátions nas porções pirrol das poliesquaraínas, que devem ser os transportadores de carga responsáveis pela condução observada nestes polímeros.

A técnica SERS, utilizada para investigar o comportamento faradáico das poliesquarainas, mostrou que ambas estão oxidadas e não podem ter seu estado de oxidação alterado sem que ocorra a sua decomposição. Este resultado corrobora a proposta de que os polímeros expostos ao ar, logo após a síntese, sofrem oxidação ao ar.

4.5. Referências

- ¹ Govindaraj R.; Kesavamoorthy R.; Mythili R.; Viswanathan B. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 958-963.
- ² Siemes C.; Bruckbauer A.; Goussev A.; Otto A.; Sinther M.; Pucci A. *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 231-239.
- ³ Vogel E.; Kiefer W.; Deckert V. e Zeisel D., *J. Raman Spectrosc.*, **1998**, *29*, 693-702.
- ⁴ Van Duyne R.P.; Hulteen J.C.; Treichel D.A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2101-2115.
- ⁵ Kneipp K.; Wang Y.; Kneipp H.; Perelman L.T.; Itzkan I.; Dasari R.R.; Feld M.S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- ⁶ Otto A.; Billmann J.; Eickmans J.; Ertürk U.; Pettenkofer C. *Surface Sci.* **1984**, *138*, 319-338.
- ⁷ Blatchford J.R.; Campbell J.R.; Creighton J.A. *Surface Sci.* **1982**, *120*, 435-455.
- ⁸ Leff D.V.; Brandt L.; Heath J.R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4723-4730.
- ⁹ Grabar K.C., Allison K.J., Baker B.E., Bright R.M., Brown K.R., Freeman R.G., Fox A.P., Keating C.D., Musick M.D. e Natan M.J., *Langmuir*, **1996**, *12*, 2353-2361.
- ¹⁰ Dick L.A.; McFarland A.D.; Haynes C.L.; Van Duyne R.P. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 853-860.
- ¹¹ Kneipp K.; Kneipp H.; Seifert F. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 519-524.
- ¹² Félidj N., Aubard J. e Lévi G., *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 75419.
- ¹³ Gersten J e Nitzan A., *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 3023-3037.
- ¹⁴ Stockman M.I., Shalaev V.M., Moskovits M., Botet R. e George T.F., *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 2821-2830.
- ¹⁵ Brolo A.G.; Addison C.J. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 629-634.
- ¹⁶ Stöber W.; Fink A.; Bohn E. *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, *26*, 62-69.
- ¹⁷ Jackson J.B.; Westcott S.L.; Hirsch L.R.; West J.L.; Halas N.J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 257-259.
- ¹⁸ Sazou D.; Kokkinidis G. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 397-403.
- ¹⁹ Farnia G.; Sandonà G.; Marcuzzi F. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 339-354.
- ²⁰ Carré B.; Paris J.; Fabre P.L.; Jourdainaud S.; Castan P.; Deguenon D.; Wimmer S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, *127*, 367-374.
- ²¹ Patton E.V.; West R. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 2652-2654.
- ²² Otto A.; Mrozek I.; Grabhorn H.; Akemann W. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 1143-1212.
- ²³ Ito M.; West R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2580-2583.
- ²⁴ Torii H.; Tasumi M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *334*, 15-27.
- ²⁵ Baglin F.G.; Rose C.B. *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 2293-2304.

- ²⁶ Lunelli B.; Giorgini M.G.; Negri F.; Orlandi G. *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 23-39.
- ²⁷ Santos P.S.; Sala O.; Noda L.K.; Gonçalves N.S. *Spectrochim. Acta* **2000**, 56A, 1553-1562.
- ²⁸ Waterhouse G.I.N.; Bowmaker G.A.; Metson J.B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3838-3845.
- ²⁹ Rodes A.; Pérez J.M.; Orts J.M.; Feliu J.M.; Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 352, 345-352.
- ³⁰ Rodes A.; Orts J.M.; Pérez J.M.; Feliu J.M.; Aldaz A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 421, 195-204.
- ³¹ Albalat R.; Claret J.; Orts J.M.; Feliu J.M. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 334, 291-307.
- ³² Otto A. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 593-598.
- ³³ Farnia G.; Marcuzzi F.; Meneghetti M.; Sandonà G. *Adv. Materials* **2000**, 12, 1610-1614.
- ³⁴ Nie S.; Yu N. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 489-495.
- ³⁵ Bozio R.; Girlando A.; Pecile C. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 52, 503-508.
- ³⁶ Bozio R.; Zanon, I.; Girlando A.; Pecile C. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 2282-2293.
- ³⁷ Chenthamarakshan C.R., Eldo J., Ajayaghosh A., *Macromolecules*, **1999**, 32, 251-257.
- ³⁸ Scott J.C., Pfluger P., Krounbi M.T. e Street G.B., *Phys. Rev. B*, **1983**, 28, 2140-2145.
- ³⁹ Furukawa Y., Tazawa S., Fujii Y. e Harada I., *Synth. Metals*, **1988**, 24, 329-341.
- ⁴⁰ Dollish F.R., Fateley W.G. e Bentley F.F., "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", J. Wiley & Sons, New York, 1974.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini pela orientação desta tese e minha formação.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pela minha formação e pela assistência na realização de vários experimentos.

Ao Professor Dr. Paulo Sergio Santos pela assistência na interpretação dos resultados

Aos demais docentes do L.E.M., Prof. Dra. Dalva Lucia A. de Faria, Prof. Dr. Mauro Carlos C. Ribeiro e Yoshio Kawano, pela presença constante nas discussões.

À Profa. Dra. Helena Maria Carvalho Ferraz e sua aluna de doutorado Fernanda I. Bombonato pela disponibilização do laboratório e ajuda nas sínteses dos polímeros, bem como na coleta e interpretação dos dados de NMR.

À Profa. Dra. Paola Corio pelas sugestões profícuas.

À Profa. Dra. Ana Maria da Costa Ferreira pelo uso do aparelho de EPR.

À Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino pelo uso do aparelho de TGA.

À Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi pelas medidas de condutividade.

À Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori e seu aluno de doutorado Deilton Reis Martins (IFUSP) pela assistência no uso do aparelho de AFM.

Aos alunos de iniciação científica Sergio E. Abud Filho e Jean Cláudio S. Costa, pela ajuda na otimização dos substratos SERS.

Ao Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo (POLI-USP) e ao Dr. Gustavo Morari do Nascimento pelas imagens de SEM.

À Dra. Daniela Zanchet e seu aluno de doutorado Túlio Costa Rizuti da Rocha (LNLS) pela colaboração nos experimentos com colóide de prata.

Ao Prof. Dr. Sidney José de Lima Ribeiro e seu aluno de doutorado Roberto Bertholdo (UNESP – Araraquara) pelas amostras de poliestireno.

À Profa. Dra. Débora Gonçalves (IF-São Carlos) pelas amostras de polipirrol.

Ao aluno de doutorado José Guilherme da Silva Lopes pela amostra de esgarato de potássio.

Aos funcionários Paulo Pinto da Silva, Nivaldo Torres e Elzita dos Santos Batista.

A todos os amigos do Laboratório de Espectroscopia Molecular.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso da linha XRD-2.

Às agências financiadoras CNPq e FAPESP pelas bolsas concedidas.