UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

INTENSIFICAÇÃO DO ESPALHAMENTO RAMAN POR
RESSONÂNCIA E POR SUPERFÍCIE: PRINCÍPIOS
E APLICAÇÕES

OSWALDO SALA
Tese de Livre-Docência

SÃO PAULO
1986

AGRADECIMENTOS

Se fosse agradecer nominalmente a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para tornar possível esta Tese, formaria uma lista tão extensa que, por um lapso, alguns nomes poderiam ser omitidos.

Contudo, não posso deixar os colegas **Joel, Márcia, Paulo e Yoshio**.

À **FAPESP, CNPq e FINEP** agradeço os auxílios recebidos.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	EFEITO RAMAN RESSONANTE	
2.1.	RESUMO TEÓRICO	6
2.2.	EFEITO RAMAN RESSONANTE DO Cu_3PS_4	9
2.3.	EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON MoS_4^{2-}	13
2.4.	EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON $(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)^{4-}$..	19
2.5.	EFEITO RAMAN ANTI-RESSONANTE DO ÍON RuO_4^{2-} .	21
2.6.	EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON MnO_4^-	23
	REFERÊNCIAS	26
3.	ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO PELA SUPERFÍCIE	
3.1.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	28
3.2.	EFEITO SERS DA PIRIDINA ADSORVIDA EM ELE- TRODO DE COBRE	31
3.3.	DEPENDÊNCIA DO SERS COM MODO VIBRACIONAL, RADIAÇÃO EXCITANTE E POTENCIAL APLICADO ..	32
3.4.	EFEITO SERS DO BENZOTRIAZOL	37
3.5.	EFEITO SERS DO ÁCIDO ISONICOTÍNICO	42
	REFERÊNCIAS	49

1 . INTRODUÇÃO

Qual a proposta que uma Tese para Livre-Docência deve conter?

Respostas a esta questão serão as mais variadas e difícilmente se chegará a um consenso.

Uma tese que demonstre a capacidade de propor um tema, desenvolve-lo, discuti-lo, analisando em profundidade os resultados obtidos já é feita no doutoramento e não haveria sentido repetir o processo, o que equivaleria a invalidar o doutoramento como certificado de capacidade do candidato como pesquisador. Digo somente como pesquisador, pois conhecimentos gerais e qualidades didáticas são avaliadas em outras provas, num sistema bastante medieval.

Seria talvez mais lógico estabelecer antes a questão: ela mede realmente as qualidades que a Universidade deve esperar do docente neste estágio da carreira?

Infelizmente este processo faz parte de um posicionamento muito mais grave em nossa instituição universitária, o da supervalorização do conceito de "avaliação". Esta avaliação se inicia no vestibular e acompanha o aluno durante todo o curso (com prejuízo de cerca de 1/4 do tempo destinado à aulas), acarretando uma deturpação de valores, tornando as "notas" mais relevantes do que o próprio conhecimento.

Na Pós-Graduação o objetivo fundamental passa a ser a confecção de Dissertação ou Tese e não um real aprendizado e amadurecimento. A Universidade se torna uma fábrica de teses, sem a preocupação de ser uma fonte de pesquisas e de formação de recursos humanos de alto nível. Procura-se mais transmitir "informações" do que propriamente dar uma "formação" adequada. Esta formação já envolveria um alto senso crítico (e de auto-

-crítica) que automaticamente iria se refletir em critérios mais realísticos na carreira universitária.

Questões, em princípio mais simples de serem resolvidas, como por exemplo o critério de credenciamento de orientadores, já criam um impasse de difícil solução. O problema da carreira universitária, de conseqüências talvez muito mais graves, é resolvida simplesmente pela avaliação de algumas provas num ambiente completamente fictício. Será que um docente que passou por estas provas será automaticamente um bom orientador?

Reconheço que o problema da Universidade é bastante am plo, pois ela necessita de bons orientadores e de bons pesquisadores e nem sempre quem satisfaz plenamente um destes requisitos satisfaz necessariamente o outro.

As rápidas mudanças que ocorreram em toda a sociedade nos últimos 20 anos, principalmente, afetaram a Universidade, que como uma massa moderadora não pode aceitar de imediato qualquer inovação sem antes analisá-la e medir suas conseqüências. Este estado de transição causa uma instabilidade que só é superada quando novos rumos são delineados. Assim, o doutoramento que an tigamente só era realizado por uma minoria já integrada à Universidade e com muitos anos de vivência, passou a ser um título qua se obrigatório para ingresso na carreira universitária e aos pou cos começa a ser exigido pelas indústrias que desenvolvem algu ma pesquisa. Obviamente, esta "massificação" cobra um tributo: não se pode exigir de um recém-doutorado o amadurecimento nos mol des antigos.

O rápido desenvolvimento da tecnologia científica, por outro lado, torna maior a produtividade, diminuindo o tempo necessário para obtenção dos dados para elaboração da tese, permitindo maior dedicação aos estudos. Como resultado o nível cien-

tífico da tese pode até ser superior às anteriores. Mas o tempo real para a formação do pesquisador de alto nível poderá na verdade ser diminuído?

Pode-se argumentar que na Universidade o doutoramento é um passo formal e que o amadurecimento pode ser adquirido posteriormente, com a continuação dos trabalhos de pesquisa. Entretanto, com a reforma universitária de 1970 o recém-doutorado se torna imediatamente independente de seu orientador, o que não ocorria com o regime de Cátedra, no qual o Assistente continuava por longo tempo vinculado ao catedrático. Como consequência, em face às inúmeras dificuldades científicas e burocráticas que tem de enfrentar sozinho, sem possuir completo amadurecimento, ele acaba aos poucos sendo dominado pelo desânimo, perdendo o interesse pela pesquisa. Isto, além de acarretar interrupção no processo de formação de recursos humanos de alto nível causa dano irreversível à Universidade pela perda de um lugar que poderia ser melhor preenchido.

Desta exposição fica realçada a importância do papel do orientador. Se tivéssemos de avaliá-lo não seria pela importância científica das teses que orientou ou do número de trabalhos publicados, mas pela "formação efetiva" que conseguiu imprimir ao orientado. Isto seria extremamente difícil de julgar pelas teses e só com o decorrer do tempo teríamos condições de efetiva avaliação, pelo acompanhamento dos ex-orientados.

Análise semelhante pode-se fazer com relação ao orientado. Sua tese pode ter conteúdo extraordinário mas ser sua única obra de valor ao longo do tempo ou, pelo contrário, ser cientificamente medíocre mas marcando o início de uma carreira brilhante.

Os critérios de avaliação não devem ser mantidos fixos,

é necessário atualizá-los periodicamente. Um exemplo típico é com relação ao julgamento de trabalhos publicados. Há alguns anos era comum a publicação por um único autor; atualmente isto é raro, os trabalhos são produzidos por uma equipe e é difícil perceber a contribuição de cada autor. Com isto, quero mostrar o perigo de se acreditar demasiadamente em "critérios de avaliação" e os prejuízos que a fixação de normas estáticas pode ocasionar à Universidade numa época de mudanças tão rápidas, como a que atravessamos.

Vários fatores mais diretamente ligados à formação de recursos humanos têm afetado a Universidade nos últimos anos. Como exemplos mencionarei;

(i) O descaso pelo ensino primário e secundário se reflete na Universidade; a péssima formação destes estudantes tem ocasionado um contínuo rebaixamento do nível dos cursos universitários, o que acaba completando um círculo vicioso.

(ii) A demanda pelas indústrias tem acarretado, em parte pela diferença salarial, um esvaziamento de pessoal de bom nível nas Universidades.

(iii) A pressão exercida pelas agências financiadoras de projetos de pesquisa, julgando a produtividade pelo número de publicações e não pela qualidade das mesmas. Este é um problema que está ocorrendo em quase todos os países não sendo, portanto, típico de nossas instituições. Embora isto acarrete uma diminuição do nível científico, levando-se em conta o grande número de publicações com nenhuma contribuição, é um problema com o qual temos de aprender a conviver.

Resumindo, a Universidade passa por uma crise e seu futuro depende dos critérios para seleção e promoção na carreira, de modo a ter realmente uma elite de docentes e pesquisado-

res. Dificilmente isto será obtido por avaliações em provas, mas por avaliação mais contínua, num ambiente natural de trabalho e não num ambiente artificial de exames.

Como dentro do sistema vigente a exigência da Tese para Livre-Docência é um fato consumado, nos capítulos que seguem apresentarei resultados de pesquisas em efeito Raman ressonante e em efeito Raman intensificado por superfície (SERS) realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular deste Instituto. Estes resultados se devem à dedicação e perseverança de bolsistas e colegas do grupo. Desde que a maior parte destes resultados foram publicados em dissertações, teses ou revistas especializadas, farei apenas uma análise do conteúdo essencial dos mesmos, incluindo alguns resultados ainda inéditos.

2. EFEITO RAMAN RESSONANTE

2.1. RESUMO TEÓRICO

Definirei em poucas linhas o essencial sobre efeito Raman ressonante, uma vez que nas Teses de Doutorado de Marcia L.A. Temperini¹ e de Paulo S. Santos² os fundamentos teóricos e detalhes sobre a parte experimental foram muito bem apresentados.

No efeito Raman comum supõe-se que ocorre interação das moléculas com radiação eletromagnética monocromática (geralmente na região do visível, podendo eventualmente ser na região do ultravioleta ou do infravermelho próximo) de energia bem abaixo da necessária para ocorrer uma transição eletrônica. Desta interação resulta excitação da molécula, originalmente num determinado nível vibracional (do estado eletrônico fundamental) a um nível virtual (ϵ) que decai rapidamente (10^{-14} s) a um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, dando origem à radiação espalhada. No esquema de níveis de energia representado abaixo, temos os 3 casos que podem ocorrer; os dois primeiros de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes e o terceiro de espalhamento Rayleigh (elástico).

Quando a energia dos fótons da radiação excitante se situa próximo ou na região da transição eletrônica, variações drásticas podem ocorrer na intensidade relativa de algumas ban-

das Raman, que podem ser intensificadas de um fator até 10^5 . Como o balanço de energia só depende do estado inicial e final, não ocorre variação na frequência da radiação Raman espalhada.

Do ponto de vista prático, quando ocorre efeito Raman ressonante torna-se possível a obtenção de espectros com soluções extremamente diluídas, com concentração da ordem de $10^{-5}M$.

No estudo do efeito Raman ressonante as medidas de intensidade são de maior interesse do que as frequências vibracionais, principalmente no que concerne à teoria. No espalhamento Raman a intensidade está vinculada não ao momento de dipolo intrínseco da molécula mas ao momento dipolar induzido pelo campo elétrico da radiação incidente. Este momento induzido pode ser escrito $\vec{P} = \alpha \vec{E}$, onde $\vec{E}$ é o campo elétrico da radiação e α a polarizabilidade molecular. A intensidade total de luz espalhada pela transição do estado m para n de uma molécula, fazendo-se a média sobre todas orientações é:

$$I_{m,n} \propto I_0 (\nu_0 \pm \nu_{mn})^4 \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{m,n}|^2,$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e ν_0 a frequência desta radiação, ν_{mn} a frequência vibracional, $\alpha_{\rho\sigma}$ represente a ρ , σ ésima componente do tensor das derivadas da polarizabilidade ($\rho, \sigma = x, y, z$) e

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \sum_{\epsilon}' \left[\frac{\langle m | R_{\sigma} | \epsilon \rangle \langle \epsilon | R_{\rho} | n \rangle}{E_{\epsilon} - E_m - E_0} + \frac{\langle m | R_{\sigma} | \epsilon \rangle \langle \epsilon | R_{\rho} | n \rangle}{E_{\epsilon} - E_m + E_0} \right] \quad (I)$$

sendo $R_{\sigma} = -\sum_k e(r_k)_{\sigma}$ operadores do momento de dipolo, $(r_k)_{\sigma}$ a componente σ do vetor de posição do k ésimo elétron; E_m , E_{ϵ} e E_0 são respectivamente as energias do estado inicial, intermediário e da radiação incidente. $\sum'$ significa a somatória em ϵ excluindo os estados inicial e final. A intensidade Raman envolve, portanto, informações sobre estados excitados da molécula.

Quando a frequência da radiação incidente se aproxima da

freqüência de uma transição eletrônica (condição de ressonância) o primeiro termo no colchete da equação (I) tende a ∞ e o segundo termo pode ser desprezado. Para que a intensidade tenha um valor finito, compatível com o observado, introduz-se o termo de amortecimento Γ_e e o denominador pode ser escrito $h(\nu_{em} - \nu_0 + i\Gamma_e)$. Portanto, no efeito Raman ressonante ocorre um aumento de $(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}$ e conseqüentemente uma intensificação Raman.

Albrecht³ considerando a aproximação de Born-Oppenheimer separou os estados vibrônicos de acordo com seus estados eletrônico e vibracional e reescreveu a expressão (I) em função dos momentos de transição expandidos em série de Taylor. Nesta expansão os coeficientes envolvem um termo que mede a grandeza do acoplamento do estado e com outros estados s via a coordenada normal Q_a : $h_{es}^a = \langle e | \partial H / \partial Q_a | s \rangle$, que é o operador de acoplamento vibrônico, sendo H o Hamiltoniano total. Obteve, assim, uma expressão para os componentes do tensor de polarizabilidade que pode ser colocada na forma de soma de 4 termos:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = A + B + C + D$$

O termo A é importante quando a excitação se situa dentro de uma banda de absorção intensa, como no caso de transferência de carga; para bandas fracas a contribuição é insignificante. Este termo pode contribuir na intensidade de harmônicas.

O termo B é de especial interesse, pois sua contribuição provém do acoplamento vibrônico do estado ressonante com outros estados excitados. O termo B ocorre somente para freqüências fundamentais e participa tanto para vibrações totalmente simétricas como para as não totalmente simétricas.

O termo C envolve o acoplamento vibrônico entre o estado eletrônico fundamental e outros estados excitados. Devido a

grande separação de energia entre o estado fundamental e estados excitados a contribuição deste termo é desprezível.

O termo D também é muito pequeno; pode dar origem a intensificação de primeiras harmônicas e combinações binárias.

Não entrarei em mais detalhes sobre a teoria do efeito Raman ressonante, pois além das referências 1 e 2 há uma ótima revisão por Clark e Dimes³.

2.2. EFEITO RAMAN RESSONANTE DO Cu_3PS_4

É interessante historiar aqui como iniciamos em nosso Laboratório estudos sobre efeito Raman ressonante.

Estudavamos uma série de tiofosfatos, pois somente para o sal de sódio o espectro vibracional era conhecido. Preparamos o Cu_3PS_4 a partir do CuCl e também do CuCl_2 , por aquecimento com P_2S_5 . Quando obtínhamos os espectros Raman empregávamos indistintamente qualquer radiação laser (do vermelho ao violeta) que estivesse sendo usada. Observamos enormes variações nas intensidades das bandas, o que nos fazia supor que o composto estivesse impuro. Fazíamos novas preparações e o processo se repetia.

Reunindo uma vez todos os espectros e separando-os segundo as radiações excitantes utilizadas, observamos que havia coincidência quando a radiação era a mesma, mas para diferentes radiações ocorria notáveis diferenças nas intensidades, independentemente da preparação que havia sido feita. Concluimos que tínhamos um caso de efeito Raman ressonante e achamos mais interessante enveredar por esta nova linha de pesquisa do que continuar com o estudo da série de tiofosfatos.

O problema era bastante complicado, por se tratar de

um composto sólido insolúvel. Os trabalhos sobre Raman ressonante eram limitados a líquidos ou soluções, pela dificuldade de se efetuar correções devidas à absorção da luz em sólidos policristalinos, nas medidas de intensidade Raman.

Vários problemas tiveram de ser resolvidos. Inicialmente foi necessário obter a curva de correção para a resposta espectral do espectrômetro Raman (para isto foi preciso calibrar, em primeiro lugar, uma lâmpada cuja emissão espectral teve de ser determinada) e escolher um padrão interno conveniente.

Resultaram duas publicações^{4,5}, a primeira da amostra em temperatura ambiente e a segunda com a amostra em temperatura de N₂ líquido. A contribuição importante nesta primeira publicação foi a maneira de representar o perfil de excitação. Na forma usual, intensidade em função do comprimento de onda da radiação excitante, sobressai o comportamento das bandas mais intensas e é difícil visualizar a contribuição do efeito Raman ressonante nas bandas menos intensas. Na representação que introduzimos, no lugar da intensidade colocamos a variação causada pelo efeito de ressonância. Usamos a relação entre a intensidade de uma banda num espectro excitado na região de ressonância e a intensidade da mesma banda com excitação fora da ressonância (no caso, a 647,1 nm).

A vantagem desta representação fica bem evidenciada na figura 1, onde o perfil para o modo de estiramento simétrico ν_1 e a harmônica $2\nu_1$ estão representados. Embora a intensidade da harmônica seja muito menor seu perfil de excitação é muito mais pronunciado do que o da fundamental, mostrando que ela sofre intensificação muito maior. Isto não ficaria evidente na representação usual.

Na segunda publicação⁵, amostra em baixa temperatura, a

FIG. 1. Perfil de excitação para ν_1 (391 cm^{-1}) e $2\nu_1$ (779 cm^{-1}), com as intensidades (I_λ) normalizadas com relação à excitação em $647,1 \text{ nm}$.

melhor qualidade dos espectros (maior relação sinal/ruído) permitiu a obtenção de grande número de harmônicas de ν_1 e medidas mais precisas de intensidade, podendo-se comparar os perfis de excitação experimentais com os obtidos teoricamente.

As contribuições mais importantes neste estudo foram:

(i) Poucos trabalhos, na ocasião, se referiam ao deslocamento do perfil de excitação para o lado de frequências mais altas do que a do pico da banda de absorção eletrônica. Justificamos este deslocamento e sua dependência com o valor da frequência vibracional considerando o denominador da expressão para intensidade de uma banda Raman, obtida por Nafie e col.⁶:

$$I_n \propto \prod_{m=0}^n \{(\nu_e - \nu_0 + m\nu_R)^2 + \Gamma^2\}^{-1} \quad (\text{II})$$

onde ν_0 é a frequência excitante, ν_R é a frequência vibracional, ν_e a frequência eletrônica efetiva, Γ o termo de amortecimento e m o número quântico vibracional. Alguns autores consideram ν_e como o valor que ajusta o perfil teórico com o experimental. Nossos resultados, como veremos adiante, indicam ser este o valor da transição $0 \rightarrow 0$.

Escrevendo explicitamente a expressão (II):

$$I_n \propto \{(\nu_e - \nu_0)^2 + \Gamma^2\}^{-1} \{(\nu_e - \nu_0 + \nu_R)^2 + \Gamma^2\}^{-1} \{(\nu_e - \nu_0 + 2\nu_R)^2 + \Gamma^2\}^{-1} \dots$$

percebe-se que o primeiro fator entra em ressonância quando $\nu_0 = \nu_e$, enquanto que o segundo fator só entra em ressonância para $\nu_0 = \nu_e + \nu_R$ e portanto o primeiro já saiu da ressonância.

A posição de máximo para a frequência fundamental, dada pelo produto destes dois fatores, não será em ν_e nem em

$\nu_e + \nu_R$, mas num valor intermediário. Para a primeira harmônica o terceiro fator entrará em ressonância para frequência excitante $\nu_o = \nu_e + 2\nu_R$ e o máximo será mais deslocado do que para a fundamental.

(ii) Vários trabalhos mencionavam que a intensidade das harmônicas decaía monotonicamente. Mostramos que isto nem sempre ocorria. Para frequências de excitação acima do valor efetivo, ν_e , pode-se observar harmônicas mais altas com maior intensidade do que a de harmônicas mais baixas, como é mostrado na figura 2.

Estes resultados podem ser interpretados considerando que a condição de ressonância não é determinada pela frequência da radiação excitante, mas pela frequência da radiação espalhada, ou mais especificamente, pelo posicionamento da frequência espalhada dentro da banda de absorção eletrônica.

2.3. EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON MoS_4^{2-}

Para confirmar as observações acima, escolheu-se um sistema mais simples de ser investigado, solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, onde erros devido absorção da radiação incidente e reabsorção da radiação espalhada podiam ser desprezados, desde que se usasse soluções diluídas (10^{-3}M) e o feixe do laser incidisse rasante à parede interna da cela rotatória.

Um ponto importante neste estudo⁷ foi a utilização tanto da radiação Stokes como da anti-Stokes, mais precisamente a medida da relação de intensidade anti-Stokes/Stokes, para diferentes radiações excitantes.

Pela figura 3 fica clara a idéia deste estudo. Nes

FIG. 2. Variação da razão de intensidades das harmônicas (I_{nv_1}) com a fundamental. Para cada curva está indicada a radiação excitante utilizada.

ta figura estão indicadas as posições relativas das bandas anti-Stokes e Stokes da fundamental e primeira harmônica, para várias radiações excitantes, dentro do contorno da banda de absorção eletrônica.

Utilizando a expressão de Nafie e col.⁶ a relação de intensidade anti-Stokes/Stokes pode ser escrita:

$$r_n = \frac{i_n^A}{i_n^S} \left[\frac{\nu - n\nu_R}{\nu + n\nu_R} \right]^4 B_n^{-1} \propto \frac{Q_1^A Q_2^A \dots Q_n^A}{Q_1^S Q_2^S \dots Q_n^S}$$

onde os i_n^A e i_n^S são os valores experimentais de bandas anti-Stokes e Stokes, respectivamente, já corrigidos para resposta espectral do instrumento e largura espectral da fenda, r_n sendo portanto a razão de intensidades já corrigidas; $B_n = \exp(-hcn\nu_R/kT)$ é o fator de Boltzmann e $Q_m = \{(\nu_e - \nu_0 \pm m\nu_R)^2 + \Gamma^2\}^{-1}$ são os termos já mencionados que comparecem na expressão de Nafie e col., sendo o sinal + válido para bandas Stokes (Q_m^S) e o sinal - para bandas anti-Stokes (Q_m^A).

As curvas para a banda fundamental e primeira harmônica no gráfico de r_n em função da frequência de excitação, representado na figura 4, cortam a linha $r_n = 1,0$ para $\nu = \nu_e$, pois nesta condição $Q_m^A/Q_m^S = 1$.

Obteve-se, assim, o valor $\nu_e = 21000 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando este valor pode-se calcular o perfil de excitação teórico ajustando o parâmetro Γ para haver coincidência com o perfil experimental. O valor de $\Gamma = 1100 \text{ cm}^{-1}$ foi utilizado para obter os perfis de ν_1 (454 cm^{-1}) e de $2\nu_1$ mostrados na figura 5, para bandas Stokes e anti-Stokes. Observa-se na figura que as linhas Stokes se deslocam para o lado de frequências mais altas, em relação a ν_e , e as anti-Stokes para o lado de frequências mais baixas, sendo que este deslocamento aumenta com o valor

FIG. 3. Posição relativa das linhas excitantes (a: 457,9, b: 476,5, c: 488,0, d: 496,5, e: 514,5 nm) e das linhas Raman v_1 e $2v_1$, Stokes (à direita) e anti-Stokes (à esquerda).

FIG. 4. Curvas experimentais de r_n em função da frequência excitante, para a fundamental (v_1) e primeira harmônica ($2v_1$). As curvas cruzam a linha $r_n = 1,0$ em $\nu = \nu_e = 21000 \text{ cm}^{-1}$.

FIG. 5. Perfil de excitação (normalizado) para as frequências ν_1 e $2\nu_1$. Stokes (teórico —, exp. +) e anti-Stokes (teórico ----, exp. o).

da frequência vibracional.

O pico da banda de absorção (V. fig. 3) se situa em 21400 cm^{-1} , diferindo de ν_e aproximadamente da frequência vibracional, o que sugere que o pico corresponde à posição da transição $0 \rightarrow 1$, enquanto que ν_e corresponde à transição $0 \rightarrow 0$.

2.4. EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON $(\text{Mo}_2\text{Cl}_8)^{4-}$

Clark e Franks⁸ estudaram o íon MoCl_8^{4-} sob o ponto de vista de efeito Raman ressonante. Determinaram que o máximo de absorção ocorre em 19000 cm^{-1} e apresentaram um diagrama de níveis de energia (V. figura 6) onde o nível $1-0,0$ está 17897 cm^{-1} acima do nível $0-0,0$. Para explicar o aparecimento de efeito Raman ressonante por excitação em $568,2\text{ nm}$ (17599 cm^{-1}), portanto ca. 300 cm^{-1} a menos do que o necessário para a transição $0 \rightarrow 1$, estes autores fizeram a hipótese de que o efeito fosse possível devido à população de níveis vibracionalmente excitados, em temperatura ambiente. A população do nível $0-1,0$ tornaria possível a transição para o estado eletrônico excitado, com a radiação $568,2\text{ nm}$. Não concordamos com esta interpretação e procuramos testá-la obtendo os espectros Raman com a amostra em temperatura de N_2 líquido⁹, de modo que deveria ocorrer um apreciável decréscimo de população daquele nível. Se a hipótese de Clark e Franks fosse correta isto deveria ocasionar uma sensível diminuição na intensidade da banda ν_1 (342 cm^{-1}) e de sua harmônica. Este decréscimo de intensidade não foi observado, evidenciando que um esquema semelhante ao proposto por aqueles autores só é válido no caso de gases rarefeitos, quando ocorre uma transição brusca do efeito Raman pré-ressonante para ressonante. No caso de líquidos ou sólidos a alta densidade de estados e o alargamento dos níveis de energia por per-

FIG. 6. Diagrama de níveis de energia para o íon $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ mostrando a posição relativa de linhas laser.

turbações intermoleculares torna improvável esta descontinuidade.

2.5. EFEITO RAMAN ANTI-RESSONANTE DO ÍON RuO_4^{2-}

Um exemplo interessante em que mais de um estado eletrônico excitado influencia a intensidade Raman é o do íon rutenato¹⁰. Nestas condições, como mencionado no resumo teórico, o termo B da teoria de Albrecht é importante.

Stein e col.¹¹ consideraram a intensidade Raman, quando a radiação excitante se aproxima da região de uma transição formalmente proibida (d-d), como proveniente do termo A para o estado de transferência de carga f e do termo B (acoplamento vibrônico entre o estado ressonante e outros estados excitados) com contribuição do estado ϵ (um estado d do metal). A intensidade seria proporcional a $(A_f + B_\epsilon)^2$.

A interferência entre as contribuições destes termos pode conduzir a uma intensificação ou desintensificação (interferência destrutiva) da banda Raman quando se varia a frequência de excitação. Este último caso é conhecido como efeito anti-ressonante, ocorrendo ao invés de um máximo um mínimo de intensidade.

O íon rutenato apresenta duas bandas de absorção, em 463 nm e em 376 nm, que foram atribuídas por Jørgensen¹², respectivamente, à transição d-d e à transição de transferência de carga. Utilizando as expressões de Stein e col. calculamos o perfil de excitação, que apresentou boa concordância com os valores que obtivemos experimentalmente. Estes resultados são mostrados na figura 7, para o modo ν_1 (820 cm^{-1}) juntamente com a curva de absorção na região anti-ressonante (463 nm).

FIG. 7. Perfil de excitação para o modo ν_1 (820 cm^{-1}) do RuO_4^{2-} (—); curva de absorção (escala arbitrária) (----).

2.6. EFEITO RAMAN RESSONANTE DO ÍON MnO_4^-

Nos trabalhamos sobre efeito Raman ressonante do Cu_3PS_4 e do íon MoS_4^{2-} os perfís teóricos foram calculados considerando-se somente o denominador da expressão de Nafie e col.⁶, que corresponde a uma distribuição Lorentziana. Nestes dois casos o espectro eletrônico não apresentou estrutura vibrônica resolvida e a aproximação feita foi suficiente para reproduzir os resultados experimentais.

A rigor, deve-se considerar no espalhamento Raman ressonante a estrutura vibracional das bandas eletrônicas envolvidas e na expressão do tensor de espalhamento é necessário efetuar a soma para todos componentes, eletrônicos e vibracionais, dos estados intermediários. Mingardi e col.¹³ obtiveram uma expressão para o perfil de excitação:

$$\Theta_R = R \exp(-2\gamma) \left[\sum_u \frac{b_v(u) \gamma^u}{(K + u) u!} \right]^2,$$

$k = E_m(0) - E_0 - i\Gamma_m$, $\gamma = kQ^2/2$ é um parâmetro de deslocamento e a somatória é sobre todos os níveis vibracionais do estado excitado.

No caso do íon MnO_4^- o espectro eletrônico apresenta estrutura vibrônica resolvida e esta expressão é mais indicada do que a de Nafie e col..

Miller e Khanna¹⁴ obtiveram a razão de intensidades Stokes/anti-Stokes para este íon, na região de 457,9 a 514,5 nm, comparando os resultados com as expressões de Nafie e col.. Estendemos este estudo para a região até 647,1 nm e comparamos os resultados tanto com as expressões de Nafie e col. como a de Mingardi e col.. No entanto, com nenhuma destas expressões hou

ve concordância do perfil teórico desta razão de intensidades com o experimental.

Uma das aproximações que estas teorias fazem é considerar a semilargura (ligada ao termo de amortecimento) constante e igual ao valor no estado eletrônico fundamental, justificando que a variação desta largura é muito pequena. Contudo, os valores observados para as larguras das bandas numa série de harmônicas de ν_1 do MnO_4^- mostram um sensível alargamento com o aumento do número quântico vibracional¹⁵. Este alargamento foi também por nós observado no estudo do Cu_3PS_4 , onde mais de oito harmônicas foram obtidas.

Resolvemos introduzir no lugar da constante de amortecimento Γ , na expressão de Mingardi e col. uma função variável com o número quântico vibracional, na forma $\Gamma = kv^2$, onde k é uma constante ajustada para coincidência dos perfís.

O resultado que obtivemos com o termo de amortecimento variável foi muito bom, como é mostrado na figura 8, onde para comparação reproduzimos o perfil com Γ constante.

Estes resultados para o íon MnO_4^- são inéditos.

FIG. 8. Razão de intensidades Stokes/anti-Stokes (I_S/I_A) para o modo ν_1 (840 cm^{-1}) do MnO_4^- : (----) curva obtida usando um valor constante para Γ na expressão de Mingardi e col.¹³; (—) curva obtida considerando $\Gamma = KV^2$; $\circ$ valores experimentais.

REFERÊNCIAS

1. M.L.A. Temperini, "Alguns aspectos da espectroscopia Raman ressonante", Tese de Doutorado, IQUSP (1977)
2. P.S. Santos; "O efeito Raman ressonante e sua relação com transições eletrônicas em alguns complexos de metais de transição", Tese de Doutorado, IQUSP (1978)
3. R.J.H. Clark e T.J. Dimes; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 131
4. O. Sala e M.L.A. Temperini; Chem. Phys. Letters 36 (1975) 652
5. M.L.A. Temperini, O. Sala e H.J. Bernstein; Chem. Phys. Letters 59 (1978) 10
6. L.A. Nafie, P. Stein e W.L. Peticolas; Chem. Phys. Letters 12 (1971) 131
7. M.L.A. Temperini, O. Sala e H.J. Bernstein; J. Raman Spectrosc. 7 (1978) 294
8. R.J.H. Clark e M.L. Franks; J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2691
9. P.S. Santos, M.L.A. Temperini e O. Sala; Chem. Phys. Letters 56 (1978) 148
10. P.S. Santos, M.L.A. Temperini e O. Sala; J. Mol. Struct. 53 (1979) 31
11. P. Stein, V. Miskowski, W.H. Woodruff, J.P. Griffin, K.G. Werner, B.P. Gaber e T.G. Spiro; J. Chem. Phys. 64 (1976) 2159

12. C.K. Jørgensen; Prog. Inorg. Chem. 12 (1970) 101
13. M. Mingardi, W. Siebrand, D.V. Labeke e M. Jacon; Chem. Phys. Letters 31 (1975) 208
14. P.J. Miller e R.K. Khanna; Chem. Phys. Letters 43 (1976) 562
15. W. Kiefer e H.J. Bernstein; Mol. Phys. 23 (1972) 835

3. ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO PELA SUPERFÍCIE

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A espectroscopia Raman apresenta grande vantagem sobre outras técnicas espectroscópicas por permitir o estudo "in situ" em interfaces sólido-líquido, principalmente no caso de soluções aquosas. Contudo, nem sempre a relação sinal/ruído é favorável, o que causa considerável limitação ao método.

Em 1974, Fleischmann e col.¹ observaram numa interface eletrodo-eletrólito, contendo piridina, extraordinária intensificação no espectro deste composto após terem efetuado vários ciclos de oxidação-redução. Jeanmaire e Van Duyne², em 1977, verificaram que esta intensificação era da ordem de 10^6 , não podendo ter origem apenas no aumento da área superficial do eletrodo, pela rugosidade produzida nos ciclos de oxidação-redução. A partir desta observação este efeito passou a despertar enorme interesse e é hoje conhecido por efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering).

Este efeito é observado em eletrodos de prata, para qualquer radiação excitante no visível, e em eletrodos de cobre e ouro para excitação na região do vermelho. Um requisito para o efeito ser observado é que sejam feitos vários ciclos de oxidação-redução com a finalidade de "ativar" o eletrodo. Esta "ativação" significa produzir modificações na superfície do eletrodo tais que, por um mecanismo ainda não completamente elucidado, ocorre interação entre esta e a molécula adsorvida, resultando intensificação do espalhamento Raman.

Vários modelos foram propostos para explicar este mecanismo de intensificação. A grosso modo estes modelos po-

dem ser agrupados em modelos eletromagnéticos e moleculares.

O efeito SERS é observado não só em eletrodos (sistemas eletroquímicos) mas também em filmes depositados em ultra-alto vácuo e em suspensões coloidais. Consideraremos apenas o efeito em sistemas eletroquímicos.

Entre os modelos eletromagnéticos o mais importante é o que considera a intensificação deste campo na superfície do metal devida a interação com os plasmons desta superfície, resultando um efeito de longo alcance com as moléculas adsorvidas. Este modelo não apresenta bons resultados quantitativos e não explica a especificidade do efeito para diferentes moléculas.

Os modelos moleculares levam em conta a natureza da molécula, juntamente com a radiação e o potencial aplicado. A dependência com o tipo de molécula, o modo vibracional e o potencial aplicado ao eletrodo são fatores experimentais que suportam a existência de um mecanismo molecular, que ao contrário do modelo eletromagnético puro é de curto alcance.

Entre os modelos moleculares podemos citar:

(i) Efeito do Campo Imagem³, que considera a interação entre o modelo de dipolo oscilante induzido na molécula adsorvida pelo campo incidente e sua própria imagem no metal. Esta interação entre a molécula e sua imagem causaria uma substancial intensificação no espectro Raman. Este mecanismo, aplicado a teoria de imagem, tem gerado muita controvérsia e não é muito aceito atualmente.

(ii) Modulação da Reflectância pela Vibração Molecular.

Este modelo introduzido por Otto⁴ utiliza a teoria

microscópica da refletividade da superfície metálica, onde o processo de reflexão do fóton ocorre em duas etapas: na primeira há a absorção do fóton pelo metal com formação de um par elétron-lacuna; na segunda há a recombinação deste par com emissão do fóton. A molécula adsorvida interagindo com o elétron ou lacuna ficaria excitada vibracionalmente. A interação fóton-elétron do metal ocorre nos "centros ativos" da superfície.

(iii) Modelo de Transferência de Carga:

Dois mecanismos podem ser considerados. Um supõe a existência de uma transição de transferência de carga onde o elétron de um nível ocupado de um dos participantes vai para o nível vazio do outro participante. Esta transferência seria modulada pela vibração molecular⁵. Quando a energia do fóton incidente coincide com a da banda de transferência de carga a intensificação é máxima. O outro mecanismo considera um efeito Raman ressonante e utiliza a teoria de Albrecht, onde o termo C seria o responsável pela ressonância. Este modelo supõe que a transferência de carga ocorra entre o estado fundamental da molécula e os níveis do metal.

Burstein e col.⁶ supõem que a intensificação Raman aumenta à medida que a energia do fóton se aproxima da energia de Fermi do metal.

O modelo do item (ii) pode também ser considerado como de transferência de carga⁷.

Há hoje um consenso de que mais de um mecanismo atua concomitantemente no efeito SERS. A predominância de um ou outro mecanismo depende do sistema particular em estudo.

Não estenderei estas considerações pois se encon-

tram bem detalhadas nas referências 8 e 9.

3.2. EFEITO SERS DA PIRIDINA ADSORVIDA EM ELETRODO DE COBRE

Talvez por ter sido o composto estudado nos primeiros trabalhos sobre SERS, a piridina é a substância que tem sido mais investigada por esta técnica. Isto serve para evidenciar as dificuldades existentes neste campo de pesquisa, em parte decorrentes do grande número de variáveis envolvidas. A maior parte dos trabalhos tiveram como objetivo encontrar algum subsídio para construção de modelos que pudessem explicar o mecanismo de intensificação.

A falta de reprodutibilidade dos espectros é um dos problemas mais sérios que ocorre experimentalmente. Pequenas mudanças nas condições do sistema, como polimento dos eletrodos, potenciais limites usados nos ciclos de oxidação-redução, velocidade de varredura de potencial, tempo decorrido após a ativação, sentido em que se varia o potencial aplicado durante a obtenção dos espectros, concentrações do eletrólito, dentre outros fatores, podem causar grande variação na intensidade dos espectros.

Nos espectrômetros Raman convencionais, com registro da varredura do espectro, durante o tempo necessário para obtenção de um espectro a intensidade das bandas já sofre alteração por efeito de tempo. Este problema deixa de existir nos modernos instrumentos com detector multicanal, onde o espectro completo é obtido de uma só vez, em tempo da ordem de segundos.

Começamos a trabalhar nesta linha de pesquisa em 1981. Na ocasião estudávamos o efeito Raman ressonante e tínhamos intenção de tentar algumas experiências com SERS. A

quebra do laser de Ar^+ , também utilizado para bombear o laser de corante, fez com que tivéssemos de interromper temporariamente os estudos de Raman ressonante e nos dedicássemos ao efeito SERS, utilizando o laser de Kr^+ .

Para testar o sistema escolhemos a piridina, para ter mais dados de comparação, e como eletrodo usamos o cobre, que só apresenta SERS por excitação no vermelho. Os resultados foram animadores e em poucos meses concluímos nossa primeira publicação neste campo¹⁰.

Trabalhos anteriores sobre piridina adsorvida em eletrodo de cobre não continham nenhum estudo sobre a dependência da intensidade em função do potencial ao eletrodo. Este foi nosso objetivo principal.

Pudemos evidenciar que o modo vibracional que apresentava maior variação de intensidade em função do potencial era o de deformação $\beta(\text{CH})$, 1216 cm^{-1} . Para isto representamos a intensidade de várias bandas com relação a da banda em 1010 cm^{-1} (modo de respiração do anel), em função do potencial do eletrodo. Enquanto para outras bandas a variação de intensidade foi de um fator da ordem de 2, a 1216 cm^{-1} apresentava variação de um fator da ordem de 10, como se observa na figura 1.

3.3. DEPENDÊNCIA DO SERS COM MODO VIBRACIONAL, RADIAÇÃO EXCITANTE E POTENCIAL APLICADO

Com a finalidade de esclarecer alguns pontos sobre o efeito SERS, como a não reprodutibilidade dos resultados experimentais, a influência do potencial aplicado e da radiação excitante e, principalmente, a dependência com o

FIG.1. Razão de intensidades das bandas Raman em 1597, 1215 e 632 cm^{-1} com relação à 1011 cm^{-1} em função do potencial do eletrodo. O potencial foi variado na direção indicada pela seta.

modo vibracional, estudamos a 4-metilpiridina (4-MePy) adsorvida em eletrodo de prata.

Mostramos¹¹ que a representação gráfica usual de intensidade em função do potencial aplicado apresenta o inconveniente de envolver além da dependência da intensidade Raman com a polarizabilidade, a variação na concentração da espécie adsorvida na superfície. Isto dificulta a interpretação dos resultados, não se podendo avaliar qual a contribuição isolada de cada um destes fatores.

Sendó a intensidade Raman proporcional à concentração e ao quadrado do módulo do tensor de polarizabilidade, se considerarmos a razão de intensidade entre 2 modos normais o fator de concentração é cancelado e se obtém a relação das polarizabilidades. Pela impossibilidade de se utilizar um padrão interno esta razão seria tomada arbitrariamente em relação a um dos modos vibracionais. Mesmo assim, a razão não evidencia qual das bandas está sofrendo maior variação de intensidade.

Para eliminar a arbitrariedade da escolha da banda de referência introduzimos uma razão dada pela intensidade de um modo vibracional dividida pela soma das intensidades de todas as bandas deste espectro: $R_i = I_i / \sum_j I_j$, onde I_j é a intensidade do j ésimo modo vibracional.

Esta razão de intensidades, R_i , pode ser considerada como a contribuição do i ésimo modo vibracional ao espalhamento Raman total no ângulo sólido definido pelo arranjo experimental. A representação assim obtida não é de interpretação tão simples como a usual, contudo os resultados que se obtém são bastante interessantes, como se pode ver na fig. 2. Nesta figura comparamos a representação de intensi

dade e de R_i em função do potencial. Fica evidente que na primeira representação, de intensidade, as curvas dependem da maneira pela qual foram obtidos os espectros, enquanto que na representação de R_i a reprodutibilidade é perfeita.

A intensificação Raman pode ser escrita, usando o formalismo dado por Otto¹²:

$$G = G_{EM}(\nu_0, \nu_0 - \nu_V) G_Q(\nu_0, \nu_0 - \nu_V, V) \theta(V) G_?(\nu_0, \nu_0 - \nu_V)$$

onde G_{EM} é a intensificação por ressonância eletromagnética, G_Q é a intensificação por mecanismo de transferência de carga, θ contém efeitos de recobrimento da superfície e de rearranjos e $G_?$ leva em conta mecanismos adicionais de intensificação; V é o potencial aplicado ao eletrodo.

Na representação de R_i versus potencial o fator $\theta(V)$ é cancelado e resta somente o fator G_Q , pois os outros são independentes do potencial.

Nas curvas de R_i da figura 2 se observa nítida variação de comportamento com o modo vibracional, principalmente para o modo em 810 cm^{-1} , em relação aos outros dois.

Na figura 3, R_i em função da frequência de excitação, mostramos a dependência com a radiação excitante para 3 modos vibracionais.

Esta dependência pode ser explicada atribuindo a variação de R_i ao efeito de sintonia com uma condição de ressonância, diferente para cada potencial aplicado. Burstein e col.⁶, no mecanismo de transferência de carga por eles proposto, sugeriram o limiar de uma ressonância quando a radiação excitante se aproxima da condição ressonante, havendo pouca diferença de intensidade quando a radiação estiver acima ou abaixo do limiar da energia de ressonância.

Supondo válido este mecanismo as curvas da fig. 3

FIG. 2. (A) intensidade Raman e (B) razão R_1 versus potencial. (—) de -0,2 a -1,1; (-.-.-) de -1,1 V a -0,2 V com 1 ciclo redox antes de cada espectro; (....) idem do anterior mas de -0,2 a -1,1 V.

FIG. 3. Perfil de excitação para R_1 para os modos vibracionais indicados. (—) -1,0 V; (-.-.-) -0,8 V; (---) -0,4 V; (...) -0,2 V.

para a banda em 530 cm^{-1} , em potenciais mais negativos, podem ser interpretadas como entrando em ressonância em cerca de 19000 cm^{-1} , a qual é atingida na região do vermelho. Para potenciais menos negativos a ressonância estaria apenas iniciando, nesta região. O efeito do potencial é de variar o nível de Fermi.

Raciocínio semelhante pode ser aplicado para as demais curvas.

Este estudo foi estendido para piridina, 2- e 3-metilpiridina, verificando-se que os modos vibracionais correlacionados nos quatro compostos apresentam comportamento semelhante, podendo haver alguma discrepância para modos com grande acoplamento.

Foi investigado o efeito que diferentes meios eletrolíticos (Cl^- , Br^- , I^- e SCN^-) causam no SERS destes compostos; nenhum efeito apreciável foi notado, a não ser o deslocamento das curvas em relação ao potencial. Este efeito estaria ligado ao potencial de carga zero da prata, que é deslocado para valores mais negativos na ordem $\text{I}^- \approx \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

3.4. EFEITO SERS DO BENZOTRIAZOL

O benzotriazol (BTAH) é um dos melhores agentes inibidores de corrosão para cobre e medidas utilizando diferentes técnicas sugerem que o filme protetor que se forma na superfície é o complexo benzotriazolato cuproso, $[\text{Cu(I)BTA}]$.

Como o efeito SERS é uma técnica bastante conveniente para estudo "in situ" de espécies adsorvidas na superfície de eletrodos, tivemos como objetivo^{13,14} contribuir para o esclarecimento do mecanismo inibidor de corrosão do cobre

pelo benzotriazol.

Para identificação das espécies que poderiam ser formadas na superfície do eletrodo foram preparados e obtidos os espectros Raman dos complexos $[\text{Cu(I)Cl BTAH}]_4$, $[\text{Cu(I)I BTAH}]_4$, $[\text{Cu(II)Cl BTA}]$ e $[\text{Cu(I) BTA}]$.

Para melhor compreensão dos resultados fez-se inicialmente a atribuição das freqüências vibracionais do benzotriazol. Para melhor fundamentar esta atribuição obteve-se os espectros do ânion BTA^- e do benzotriazol deuterado, BTAD.

O efeito inibidor de corrosão do benzotriazol é devido à formação de um filme polimérico na superfície, tendo o complexo $[\text{Cu(I) BTA}]$ uma estrutura bidentada. Poling¹⁵ supôs a estrutura (I) baseado no deslocamento da banda $\nu(-\text{N}=\text{N}-)$ no infravermelho, em 1215 cm^{-1} no BTAH, para 1150 cm^{-1} no $[\text{Cu(I)BTA}]$.

(I)

(II)

Nossos resultados mostraram que a banda 1150 cm^{-1} a parece nos espectros Raman de todos os complexos de cobre e no Raman e infravermelh das espécies BTAH e BTA^- . Esta banda não deve ser atribuída a um modo vibracional do ligante, cujo valor de freqüência dependeria do metal coordenado. Atribuímos a banda em 1150 cm^{-1} a uma deformação δ_{CH} no plano. As bandas em 1165 cm^{-1} (BTA^-), 1182 cm^{-1} ($[\text{Cu(I)BTA}]$), 1207 cm^{-1} ($[\text{Cu(II)Cl BTA}]_4$) e 1215 cm^{-1} (BTAH) nos espectros Raman foram atribuídas

ao modo de estiramento simétrico $N \cdots N \cdots N$ e as observadas em 1397 cm^{-1} ($[\text{Cu(II)Cl BTA}]$), 1405 cm^{-1} , ($[\text{Cu(I)Cl BTAH}]_4$) e 1415 cm^{-1} (BTAH) ao estiramento anti-simétrico. Para BTA^- e $[\text{Cu(I) BTA}]$ há coincidência com outras bandas, nesta região. A estrutura (II) é mais correta, estando os elétrons delocalizados através do sistema Π dos dois anéis.

Na Fig. 4 são mostrados os espectros Raman do sistema $\text{Cu/KCl } 0,1\text{M/BTAH } 0,005\text{M}$ em solução próxima da neutralidade e o espectro do complexo $[\text{Cu(I)BTA}]$. Observa-se a semelhança entre estes espectros e que as intensidades relativas independem do potencial aplicado, podendo-se afirmar que ocorre na superfície do eletrodo formação de um filme de $[\text{Cu(I)BTA}]$.

Na Fig. 5 mostramos os espectros Raman do sistema em meio ácido, $\text{Cu/KCl } 0,1\text{M/BTAH } 0,005\text{M/HCl } 0,001\text{M}$, e os espectros dos complexos $[\text{Cu(I)BTA}]$ e $[\text{Cu(I)Cl BTAH}]_4$. Observa-se que para potenciais menos negativos ($-0,2\text{ V}$) o espectro se assemelha ao do $[\text{Cu(I)BTA}]$, enquanto que para potenciais mais negativos os espectros são mais semelhantes ao do $[\text{Cu(I)Cl BTAH}]_4$.

Obteve-se espectros Raman mudando o haleto do eletrólito suporte e os resultados mostraram que as curvas de intensidade em função do potencial apresentavam deslocamento dos máximos na direção de potenciais mais negativos, na ordem Cl^- , Br^- , I^- . Esta seqüência segue a mesma ordem do deslocamento do potencial de carga zero do cobre na presença destes haletos.

Os resultados deste estudo mostraram que no mecanismo de inibição de corrosão do cobre em meio ácido contendo cloreto é necessário levar em consideração a formação do complexo $[\text{Cu(I)Cl BTAH}]_4$.

Esta pesquisa foi estendida para benzotriazol adsorvido em eletrodo de prata¹⁶, pois a prata tratada com o complexo

FIG. 4. (a) e (b) espectros Raman do benzotriazol adsorvido em eletrodo de cobre (KCl 0,1 M e BTAH 0,005M) nos potenciais indicados; (c) espectro Raman do complexo $[\text{Cu(I)BTA}]$ sólido.

FIG 5. (a),(b) e (c) espectros Raman do sistema Cu/KCl 0,1M/HCl 0,001M/BTAH 0,005M; (d) espectro Raman do complexo [Cu(I)BTA] sólido e (e) do complexo [Cu(I)Cl BTAH] sólido.

* linha de plasma do laser de Kr⁺.

também apresenta maior resistência à formação de óxidos e sulfetos em sua superfície, quando exposta às condições atmosféricas.

Em meio próximo da neutralidade foi caracterizada a formação, na superfície do eletrodo, do complexo $[Ag(I)BTA]$ e também a coadsorção do ânion BTA^- .

Em meio ácido observou-se bandas características do $[Ag(I)BTA]$ para potenciais menos negativos. Para potenciais mais negativos observou-se bandas características do BTAH, possivelmente o complexo $[Ag(I)ClBTAH]$. Infelizmente não foi possível obter o espectro Raman deste complexo, devido à redução fotoquímica da prata (I). A espécie adsorvida deve apresentar maior estabilidade com relação à redução fotoquímica. Isto também ocorre com o AgCl adsorvido no eletrodo, que apresenta intensa banda Raman, enquanto que não se consegue obter o espectro de uma amostra de AgCl.

3.5 EFEITO SERS DO ÁCIDO ISONICOTÍNICO

Ácido isonicotínico (ácido piridinocarboxílico-4) e ácido benzóico foram utilizados no estudo do mecanismo SERS de moléculas adsorvidas em filmes de "ilhas" de prata^{17,18}. Chen e col.¹⁷ discutiram a adsorção destes ácidos num substrato de óxido quando um filme de "ilhas" de prata é produzido sobre as moléculas e quando um filme de prata é usado como substrato.

No primeiro caso os dois compostos são ligados à camada de óxido através do grupo carboxilato e apenas o ácido isonicotínico apresenta espectro Raman intensificado. Isto foi justificado como devido ao N do anel estar próximo ao filme de prata. No segundo caso o grupo carboxilato está ligado ao su-

substrato de prata e ambos compostos apresentaram efeito SERS.

Embora ácido benzóico adsorvido em eletrodo de prata tenha sido estudado em vários potenciais¹⁹, não há nenhum estudo semelhante para ácido isonicotínico.

Lund²⁰ caracterizou a dissociação do ácido carboxílico ($pK_1 = 1,75$) e a dissociação do nitrogênio protonado ($pK_2 = 4,9$).

A ordem das espécies predominantes com o aumento do pH é:

(I)

(II)

(III)

Foram obtidos os espectros Raman do ácido isonicotínico em solução aquosa em vários valores de pH. Na tabela 1 estão os valores das bandas mais características.

TABELA 1

Frequências Raman (cm^{-1}) mais características do ácido isonicotínico nos valores indicados de pH.

Descrição	pH=1,0	pH=1,5	pH=3,6	pH=6,0	pH=11
$\nu(\text{C=O})$	1730(1,7)	1730(1,0)	-----	-----	-----
8a	1650(2,3)	1645(2,2)	1645(2,2)	-----	-----
	-----	-----	-----	1610(1,8)	1610(3,0)
$\nu_s(\text{COO})$	-----	1385(1,9)	1385(1,9)	1390(5,4)	1390(6,0)
9a	-----	-----	-----	1220(1,7)	1220(1,7)
	1205(1,0)	1210(0,8)	1205(0,8)	-----	-----
1	1010(10)	1010(10)	1010(10)	1005(10)	1010(10)

() valores de intensidade normalizadas para a banda 1010 cm^{-1} .

A banda em 1645 cm^{-1} , característica da espécie com o N protonado é deslocada para 1610 cm^{-1} , com a dissociação do próton e a banda em 1205 cm^{-1} é deslocada para 1220 cm^{-1} . A banda em ca. 1390 cm^{-1} é característica do grupo carboxilato. Deslocamento semelhante foi observado para os modos 8a e 9a da piridina²¹.

Os espectros das espécies adsorvidas em eletrodos de prata ou de cobre, em diferentes pHs, são mais complicados e de difícil interpretação, mostrando grande dependência com o potencial.

Deve-se considerar a possibilidade de formação de par iônico com o Cl^- (do eletrólito suporte) adsorvido no eletrodo em potenciais menos negativos, como foi sugerido para o íon piridínio^{21,22}. Este par iônico estabilizaria a espécie adsorvida e em potenciais mais negativos esta seria desorvida juntamente com o Cl^- .

A Fig. 6 mostra as bandas mais características do espectro Raman do ácido isonicotínico adsorvido em eletrodo de cobre, em dois valores de pH. Em pH 0,2 a espécie (I) fica evidenciada pelas bandas em 1640 e 1195 cm^{-1} e ausência da banda de estiramento simétrico $\nu_s(\text{COO})$, 1380 cm^{-1} . Em pH 11,0 o espectro é característico da espécie (III), com bandas em 1605 , 1210 e 1380 cm^{-1} .

A região de $1000\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ não é muito característica das espécies, sendo extremamente sensível às condições do eletrodo, ciclos de oxidação-redução e tempo decorrido. Em certas condições aparece uma só banda e em outras aparecem várias bandas próximas, principalmente em meio ácido.

Na Fig. 7 temos os espectros em pH 3,3 para dois valores de potencial. Observa-se para o potencial mais negativo

FIG. 6. Bandas Raman características do ácido isonicotínico adsorvido em eletrodo de cobre, nos valores indicados de pH. Excitação 647,1 nm.

FIG. 7. Espectros Raman do ácido isonicotínico adsorvido em eletrodo de cobre, em pH 3,3, para os valores indicados de potencial. Excitação 647,1 nm.

* Bandas das espécies com N protonado (1640 e 1195 cm^{-1}).

espectro correspondente a espécie (III), enquanto que em $-0,25\text{V}$ aparecem também bandas das espécies protonadas no nitrogênio. Isto pode ser explicado pela estabilização das espécies (I) e (II), em potenciais menos negativos, devida a formação de par iônico com o Cl^- , que nestes potenciais está em alta concentração no eletrodo, o que é confirmado pela grande intensidade da banda em 280 cm^{-1} , $\nu(\text{Cu-Cl})$.

Em potencial mais catódico ocorre a dessorção do cloreto simultaneamente com a da espécie estabilizada pelo par iônico, favorecendo a espécie (III).

Este mecanismo de estabilização da forma protonada não explica um efeito que observamos em meio ácido ($\text{pH} \sim 1$). Em potencial da ordem de $-0,6\text{V}$ surgem bandas características da espécie (III), não esperadas em pH tão baixo. Estas bandas são intensificadas rapidamente para valores mais negativos de potencial.

Poderíamos supor que a espécie protonada fosse des-sorvida favorecendo a adsorção da espécie (III). Sendo o $\text{pK}_2 = 4,9$, em $\text{pH} \sim 1$ deveríamos esperar uma relação de concentração, da espécie (I) para espécie (III), da ordem de 10^3 a 10^4 . Para ácido isonicotínico $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, utilizado no sistema, teríamos uma concentração da espécie (III) da ordem de 10^{-6} a 10^{-7}M . Seria possível, talvez, observar o SERS nestas condições, mas uma variação tão sensível com o potencial, como mencionamos a cima, não seria fácil de se justificar.

Em trabalho recente Wang e Hu²³ estudaram o mecanismo de eletroredução de ácido isonicotínico, concluindo que a redução eletroquímica deste ácido produz um radical aniônico, que por protonação se torna um radical livre neutro. Es-

te, num potencial mais positivo (ca. $-0,6V$) produz hidratos do aldeído isonicotínico. O radical livre formado tem efeito de catalisar a eletroredução de íons de hidrogênio.

É possível que mecanismo semelhante possa atuar em nosso sistema, contribuindo para o fato mencionado do aparecimento de bandas da espécie (III) em meio ácido.

Embora este trabalho, que contou com a colaboração de Lúcia K. Noda, tenha sido completado, no que se refere à caracterização das espécies em diferentes pHs e ao efeito do potencial aplicado, outros estudos estão em andamento para esclarecer o problema acima.

Este é um bom exemplo de como vários mecanismos podem atuar simultaneamente no efeito SERS, tornando extremamente difícil sua interpretação.

REFERÊNCIAS

1. M. Fleischmann, P.J. Hendra e A.J. McQuillan; Chem. Phys. Letters 26 (1974) 123
2. D.L. Jeanmaire e R.P. Van Duyne; J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 1
3. F.W. King, R.P. Van Duyne e G.C. Schatz; J. Chem. Phys. 69 (1978) 4472
4. A. Otto, T. Timper, J. Billmann, G. Kovaes e I. Pockrand; Surf. Science 92 (1980) L 55
5. H. Abe, K. Manzel, W. Schulze, M. Moskovits e D.P. Dilella; J. Chem. Phys. 74 (1981) 792
6. E. Burstein, Y.J. Chem. C.Y. Chen., S. Lundquist e E. Tosatti; Solid State Commun. 29 (1979) 567
7. A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, V. Erturk e C. Petternkofer; Surf. Science 138 (1984) 319
8. J.C. Rubim; "Estudos espectroeletroquímicos de fenômenos de superfície em eletrodos de cobre e prata". Tese de doutoramento, IQUSP (1985)
9. W.J. Barreto; "Estudos sobre o efeito SERS de piridina e metil derivados adsorvidos em eletrodo de prata em diferentes meios eletrolíticos". Dissertação de Mestrado, IQUSP (1985)
10. M.L.A. Temperini, H.C. Chagas e O. Sala; Chem. Phys. Letters 79 (1981) 75
11. M.L.A. Temperini, W.J. Barreto e O. Sala; Chem. Phys. Letters 99 (1983) 148
12. A. Otto; em "Light scattering in solids" Vol. 4 eds. M. Cardona e G. Güntherodt (Springer, Berlin)

13. J.C. Rubim, I.G.R. Gutz, O. Sala e W.J. Orville-Thomas;
J. Mol. Struct. 100 (1983) 571
14. J.C. Rubim; "Uso do espalhamento Raman intensificado pela
superfície no estudo de inibidor de corrosão (Benzotria-
zol) adsorvido em eletrodos". Dissertação de Mestrado ,
IQUSP (1982)
15. G.W. Poling; Corros. Sci. 10 (1970) 359
16. J.C. Rubim, I.G.R. Gutz e O. Sala; J. Mol. Struct.
101 (1983) 1
17. C.Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie e E. Burstein; Surf. Sci.
101 (1980) 363
18. R. Dornhaus, R.E. Benner, R.K. Chang e H. Chabay; Surf.
Sci. 101 (1980) 367
19. G.S. Shin e J.J. Kim; Surf. Sci. 158 (1985) 286
20. H. Lund; Acta Chem. Scand. 17 (1963) 972
21. M. Kobayashi e M. Imai; Surf. Sci. 158 (1985) 275
22. D.J. Rogers, S.D. Luck, D.E. Irish, D.A. Guzomas e G.
F. Atkinson; J. Electroanal. Chem. 167 (1984) 237
23. Z.H. Wang e Z.B. Hu; Electrochim. Acta, 30 (1985) 779