

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

GUSTAVO FERNANDES SOUZA ANDRADE

**Adsorção molecular em metais de transição
(ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica
de espalhamento Raman intensificado pela
superfície: diferentes tipos de substratos
metálicos**

São Paulo

Data de Depósito na SPG
03/08/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GUSTAVO FERNANDES SOUZA ANDRADE

Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Marcia L. A. Temperini

São Paulo
2007

Gustavo Fernandes Souza Andrade

Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____

Assinatura: _____

À Celly, com amor.

À minha família, Laura, Vicente (*in memoriam*), Lauren e William pelo amor e paciência.

Agradecimentos

À Profa Dra. Marcia L.A. Temperini pela orientação firme, segura e amistosa durante estes anos de trabalho em conjunto e pelo desprendimento em favor da formação das pessoas à sua volta. O exemplo de pessoa de ciência não será esquecido.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelo exemplo de dedicação à ciência e à formação pessoal das pessoas ao seu redor.

Aos professores do LEM, Profs. Drs. Yoshio Kawano, Paulo S. Santos, Dalva L.A. de Faria e Mauro C.C. Ribeiro pelo apoio e disponibilidade para ajudar. À Profa. Dra. Paola Corio pelas discussões e incentivo a esse trabalho.

Ao Sr. Diego P. dos Santos e aos Drs. Antônio C. Sant'Ana e Elisete A. Batista pela trabalho em conjunto para a construção dos substratos de ouro por mascaramento com microesferas de poliestireno.

Aos bons amigos do LEM, presentes e de outros tempos, que não vou tentar enumerar para não cometer injustiças. Vocês tornaram o convívio neste laboratório um prazer e um desafio constante.

Aos Profs. Drs. Mauro C.C. Ribeiro e Paola Corio pelo programa de cálculo das intensidades SERS e por discussões sobre sua utilização.

Aos Srs. Paulo P. da Silva e Nivaldo B. Torres pelo apoio técnico e pela amizade. Ao Sr. Marcelo S. Morlotti pela construção do equipamento de dip-coating e apoio técnico.

Aos Profs. Drs. Susana I.C. de Torresi e Roberto M. Torresi, Drs. Luiz M.L. Faria e Eduardo A. Ponzio pelas medidas de impedância eletroquímica.

À Central Analítica do IQ-USP e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus tios Andreas e Maura pelo apoio no período inicial que levou a esta tese.

Aos Profs. Drs. Joel C. Rubim, Sílvia M.L. Agostinho e Paulo T.A. Sumodjo por discussões a respeito deste trabalho. A todos os professores do IQ-USP pelos anos de ensino.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado (processo 03/00411-9) e pelo apoio financeiro.

“Satisfaction lies in the effort, not in the attainment. Full effort is full victory.”

Indira Gandhi

Resumo

Andrade, G.F.S. **Adsorção molecular em metais de transição (ferro, cobalto e níquel) monitorada pela técnica de espalhamento Raman intensificado pela superfície: diferentes tipos de substratos metálicos.** 2007. 105p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese de doutorado foram desenvolvidas metodologias para obter espectros Raman intensificados pela superfície de adsorbatos orgânicos em eletrodos de Fe, Co e Ni, que são metais que apresentam baixo fator de intensificação SERS.

Foram desenvolvidos procedimentos de ativação eletroquímica para eletrodos puros dos três metais. Os protocolos de ativação eletroquímica foram utilizados para obter espectros SERS de piridina, 1,10-fenantrolina e 2- e 4-aminopiridina. O fator de intensificação determinado para os três metais, da ordem de 10^2 - 10^3 vezes, depende fortemente do modo vibracional do adsorbato.

Os espectros SERS da piridina nos metais de transição, quando comparados com os cálculos de espectros vibracionais de cluster da piridina com átomos metálicos por DFT mostram que a formação do radical α -piridil com a adsorção nos metais de transição, proposta na literatura, não ocorre. Os perfis de excitação SERS calculados pelo modelo de transferência de carga da piridina apresentaram boa correlação com os dados experimentais.

Os resultados SERS para a 1,10-fenantrolina mostraram que a espécie que adsorve é a molécula livre, com a espécie adsorvida semelhante ao complexo sintetizado. A dependência das intensidades relativas com o potencial nos espectros SERS é diferente da observada para os espectros Raman ressonante dos complexos da phen com metais de transição, mostrando que o estado excitado monitorado pelas duas técnicas é diferente.

O monitoramento da adsorção das 2-aminopiridinas nos metais de transição permitiu sugerir a adsorção pelo anel piridínico para potenciais menos negativos e através dos nitrogênios piridínico e amínico para potenciais mais negativos em eletrodos de Co e Ni, e para o Fe adsorve apenas pelo nitrogênio piridínico. Em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl, a 4-aminopiridina passa de fracamente ligada para um complexo de superfície semelhante ao complexo sintetizado para potenciais mais negativos. Utilizando a solução eletrolítica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KI, as duas espécies são observadas para um intervalo maior de potenciais. No

eletrodo de Ni, observa-se 4-aminopiridina protonada para $E = -0,7$ V; para potenciais mais negativos um complexo de superfície semelhante ao complexo sintetizado é observado.

Os filmes eletrodepositados de Co e Ni em eletrodos de Ag ativado eletroquimicamente permitiram a obtenção de espectros SERS da py com alto fator de intensificação. Os filmes com espessuras maiores que 2 monocamadas de Co ou Ni apresentaram bandas intensas da piridina adsorvida nestes metais, sem bandas da piridina adsorvida em Ag, indicando que os filmes não apresentam pinholes, com intensidade SERS 100 vezes maior do que os metais puros. As intensidades relativas dos espectros SERS são similares à obtidas nos espectros SERS da piridina nos metais puros para filmes finos mais espessos do que 7 monocamadas.

Foram construídos substratos de Au SERS-ativos com alto desempenho e reprodutibilidade por eletrodeposição sobre uma máscara de microesferas de poliestireno. Os espectros SERS da 4-mercaptopiridina adsorvida nos substratos otimizados apresentaram intensidade 2 vezes maior do que o eletrodo de Au ativado eletroquimicamente. A reprodutibilidade do sinal SERS para estes substratos foi de ± 15 %, indicando que estes substratos podem ser utilizados como sensores para sistemas de interesse analítico.

Palavras-chave: ferro, cobalto, níquel, Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (SERS), filmes finos, adsorção

Abstract

Andrade, G.F.S. **Molecular adsorption on transition metals (iron, cobalt and nickel) monitored by the surface-enhanced Raman scattering technique: several metallic substrates.** 2007. 105p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Surface-enhanced Raman spectra of organic adsorbates on Fe, Co and Ni electrodes were acquired after the development of specific methodologies described in this PhD thesis.

Electrochemical activation procedures were developed for the three bare metals electrodes. The electrochemical activation protocols were applied for the acquisition of SERS spectra of pyridine, 1,10-phenanthroline and 2- and 4-aminopyridine on Fe, Co e Ni electrodes. The total and relative intensities changes of SERS bands with the applied potentials were explained by the charge transfer mechanism, which had a large contribution in the SERS enhancement for these metals. The enhancement factor determined for the three metals, on the 10^2 - 10^3 times range, strongly depends on the adsorbate's vibrational modes.

The SERS spectra of pyridine on the transition metals and vibrational spectra calculations of pyridine with metallic atoms showed that the formation of α -pyridil in the adsorption on transition metals, suggested in the literature, didn't occur. The calculated pyridine SERS excitation profiles present reasonable correlaton with the experimental data.

The SERS results for 1,10-phenanthroline showed that the free molecule was the adsorbing species. The potential dependence of the SERS relative intensities was different from those of the resonance Raman spectra of 1,10-phenanthroline complexes with transition metal ions, indicating that different excited states were probed by the two techniques.

2-aminopyridine adsorbed through the pyridinic ring at less negative potentials and through both pyridinic and aminic nitrogens at more negative potentials on Co and Ni electrodes, but for Fe electrode it adsorbed exclusively through the pyridinic nitrogen. 4-aminopyridine adsorbed perpendicularly to the electrode. In $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl electrolytic solution, 4-aminopyridine changed from weakly bound to a surface complex similar to the synthesized complex at more negative potentials. In $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KI electrolytic solution, both species were observed in a larger potential interval. On the Ni electrode, protonated 4-aminopyridine was observed for $V = -0.7 \text{ V}$, and for more negative potentials a surface complex, similar to the synthesized one, was observed.

The electrodeposition of ultrathin film of Co and Ni on electrochemically-activated Ag electrodes allowed obtaining SERS spectra of pyridine with high enhancement factors. The SERS spectra of py for films thickness higher than 2 monolayers of Co or Ni presented intense bands of pyridine adsorbed on these metals, and no bands of pyridine adsorbed on Ag were observed, indicating the absence of pinholes in the films. The relative intensities of SERS spectra on the thin films were similar to those obtained for the SERS of pyridine on the bare metals electrodes for films thicker than 7 monolayers, but with SERS intensity 100 times higher.

The SERS activity and signal strength reproducibility of Au nanostructured substrates obtained by electrodeposition on a polystyrene masking were evaluated. The SERS spectra of 4-mercaptopyridine adsorbed on optimized electrodes presented intensities 2 times greater than those of the electrochemically activated Au electrode. The SERS intensity reproducibility for these substrates was $\pm 15\%$, indicating the potential use of such substrates as sensors.

Keywords: iron, cobalt, nickel, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), thin films, adsorption

Lista de Figuras

<p>Figura 1. Esquema da polarização de duas nanopartículas metálicas (representadas pelos círculos maiores) por duas orientações do campo elétrico, representadas pelas setas ao lado de cada par de estruturas, perpendicular (a) e paralela (b) ao eixo interpartículas. A molécula adsorvida é representada pelo círculo menor entre as nanopartículas, que se encontram separadas pela distância d. Os sinais + e - indicam a separação de cargas induzida por E. Os dois pares de nanopartículas estão separados por uma linha horizontal. Adaptado de Moskovits.¹⁶</p>	6
<p>Figura 2. Visão esquemática das perturbações que ocorrem durante a adsorção da py em eletrodo de Ag. (a) Estados eletrônicos do cluster Ag-py; (b) O sistema cluster Ag-py interagindo com a superfície e Ag. ρ_a e ρ_d são a densidade eletrônica do acceptor e do doador, respectivamente, E_F é a nível de Fermi do metal e LDS é a densidade local de estados nas proximidades do E_F, tomada como gaussiana. Figura adaptada de Rubim e colab.²⁹</p>	9
<p>Figura 3. a. Esquema dos níveis de energia e das densidade eletrônicas (ρ) da py adsorvida e da energia das transições de transferência de carga metal-adsorbato [$E_{CT}(M-A)$] e adsorbato-metal [$E_{CT}(A-M)$]; E_a e E_d são os níveis eletrônicos aceptores e doadores, respectivamente e V_{app} é o potencial aplicado ao eletrodo. b. Representação da variação de energia do nível de Fermi (E_F) com V_{app}, com a indicação dos potenciais de redução (V_{red}) e de oxidação (V_{ox}), e com a = coef. angular, considerando a variação de E_F linear com ΔV_{app}. Adaptado de Rubim e colab.²⁹</p>	10
<p>Figura 4. Esquema da estrutura química da py, phen, 2- e 4-AP.</p>	15
<p>Figura 5. Espectros SERS da py em eletrodo de Ni, em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl para $E = -1,2$ V: a – após ataque químico utilizando imersão em HNO₃ 0,5 mol.L⁻¹ durante 15 min; b – após imersão em. HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹ durante 3 min no banho de ultra-som, recém-preparado nos dois casos; c - imersão em HNO₃ 1,0 mol.L⁻¹ durante 3 min no banho de ultra-som, com solução estocada durante uma semana a temperatura ambiente. [py] = 50 mmol.L⁻¹</p>	21
<p>Figura 6. a. Estrutura do MPTMS; b. Estrutura da cisteamina.</p>	23
<p>Figura 7. a – Espectros Raman do Si obtido com diferentes aberturas do CCD, dado em pixels; b – Número de ct.s⁻¹ do fundo e da banda em 519,8 cm⁻¹ do Si em função da altura da abertura do CCD. * banda em 519,8 cm⁻¹.</p>	25
<p>Figura 8. (a) Representação do perfil do foco do laser para duas posições de uma placa de Si, onde a = área focal do feixe de laser; z = deslocamento na altura da amostra em relação ao</p>	

foco do feixe incidente; $z = 0$ é posição em que ocorre a maior contribuição para a intensidade. Figura adaptada de Cai e colaboradores. ⁹⁵	28
Figura 9. a- Espectro Raman de uma solução de $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; b- espectro SERS da py em eletrodo de Fe, $V_{\text{app}} = -1,15 \text{ V}$; c- espectro SERS da py em eletrodo de Co, $V_{\text{app}} = -1,25 \text{ V}$; d- espectro SERS da py em eletrodo de Ni, $V_{\text{app}} = -1,30 \text{ V}$. $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em todos os espectros SERS. * plasmas do laser de He/Ne. ...	33
Figura 10. Espectros Raman da py no estado líquido e de uma solução aquosa $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$	35
Figura 11. Perfis de intensidade SERS em função do potencial da py em eletrodo de Ag, para duas soluções eletrolíticas, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. Os insertos nas duas figuras são as intensidades relativas de três bandas do espectro SERS em relação à banda em 1006 cm^{-1} em função do potencial.	36
Figura 12. Espectros SERS da py em eletrodo de Fe em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$	38
Figura 13. Espectros SERS da py em eletrodo de Co em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. $[py] = (50 \text{ mmol.L}^{-1})$	38
Figura 14. Espectros SERS da py em eletrodo de Ni em duas soluções eletrolíticas, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$	39
Figura 15. Configurações de adsorção da py em eletrodos metálicos propostas por Zuo e Jagodzinski: ¹¹⁷ A – adsorção apenas através do átomo de N do anel aromático ou end-on; B – adsorção através do átomo de N e do átomo de C na posição α ou edge-on.	39
Figura 16. Espectros Raman dos complexos $\text{Co}(py)_2\text{Cl}_2$ e $\text{Ni}(py)_2\text{Cl}_2$ no estado sólido e de uma solução aquosa $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$	40
Figura 17. Esquema da estrutura do cluster $\text{M}_4(py)$ (a) e $\text{M}_4(\alpha\text{-piridil})$ (b), onde $\text{M} = \text{Ag, Cu, Co, Fe ou Ni}$. Esferas brancas: átomos de H; cinza: átomos de C; azul: átomos de N; roxo: átomos metálicos.	42
Figura 18. Espectro vibracional calculado pelo método da teoria do funcional de densidade (DFT), com a função padrão do Gaussian03 dupla- ζ 6-31G(d) para: (a) py; (b) $\text{Fe}_4(py)$; (c) $\text{Fe}_4(\alpha\text{-piridil})$. As frequências foram ajustadas por funções lorentzianas com largura à meia-altura de 10 cm^{-1}	44
Figura 19. Ajuste entre os perfis calculados (linhas contínuas) e os valores de intensidade experimentais (pontos) para os espectros SERS da py em diferentes metais, conforme indicado na figura. As linhas pontilhadas servem apenas para guiar os olhos.....	49

- Figura 20. Espectros SERS de 0,01 mol.L⁻¹ de phen em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em: a – eletrodo de Fe; b – eletrodo de Co; c – eletrodo de Ni, nos potenciais indicados. $\lambda_0 = 632,8$ nm. * Linhas de plasma da laser de He/Ne. 50
- Figura 21. a - Espectros Raman da phen, [Fe(phen)₃]Cl₂, [Co(phen)₃]Cl₂, [Ni(phen)₃]Cl₂ e phenH⁺ no estado sólido, conforme indicado na figura. $\lambda_0 = 632,8$ nm. b – Espectros no UV-VIS dos complexos [M(phen)₃]²⁺ (M = Fe, Co ou Ni) em solução de metanol. As linhas tracejadas indicam a posição das duas radiações excitantes utilizadas para obter os espectros Raman. 51
- Figura 22. a – Espectro Raman da solução ca. 1 mm acima da superfície do eletrodo de Fe depois de 40 min de adição da phen em potencial de circuito aberto, para $\lambda_0 = 632,8$ nm; b – igual ao item a, mas para $\lambda_0 = 514,5$ nm. c- Espectro da solução para $\lambda_0 = 514,5$ nm com adição da phen após $E_{ap} = -1,2$ V por 40 min; d- mesma condição eletroquímica do item c, mas com o foco na superfície do eletrodo e com $\lambda_0 = 632,8$ nm. 53
- Figura 23. Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L⁻¹ [M(phen)₃]²⁺ (M = Fe, Co ou Ni, conforme indicado na figura) em 0.1 mol.L⁻¹ KCl. $\lambda_0 = 632,8$ nm. 55
- Figura 24. Espectros Raman ressonante de uma mistura sólida homogênea de [M(phen)₃]Cl₂ + Na₂SO₄ para as radiações excitantes indicadas. M = Fe, Co ou Ni, conforme indicado na figura. * - banda do Na₂SO₄ utilizada como padrão interno de intensidade. 57
- Figura 25. a – Espectros SERS do eletrodo de Fe em solução 0.01 mol.L⁻¹ de phen, 0,1 mol.L⁻¹ de KCl; b – SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L⁻¹ [Fe(phen)₃]²⁺, KCl 0,1 mol.L⁻¹. $\lambda_0 = 514,5$ nm. * Este espectro passou por correção de linha-base. 58
- Figura 26. a – Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L⁻¹ de phen + 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, com $\lambda_0 = 632,8$ nm; b – Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L⁻¹ de phen, com $\lambda_0 = 514,5$ nm + 0,1 mol.L⁻¹ de KCl. 60
- Figura 27. Perfis de excitação para: a - SERS da phen em Fe com $\lambda_0 = 632,8$ nm; b – SERS da phen em Fe com $\lambda_0 = 514,5$ nm; c – SERS de [Fe(phen)₃]²⁺ em Ag com $\lambda_0 = 632,8$ nm; d – SERS de [Fe(phen)₃]²⁺ em Ag com $\lambda_0 = 514,5$ nm; e – SERS da phen em Ag com 632,8 nm; f – SERS da phen em Ag com $\lambda_0 = 514,5$ nm; g – RR de [Fe(phen)₃]Cl₂ no estado sólido. 61
- Figura 28. Numeração dos átomos do complexo M(phen) (M = Fe ou Ag) usado nos cálculos. Vetores de descolamento para os modos vibracionais indicados como calculados por DFT. 63
- Figura 29: Espectros Raman das n-AP (n = 2 ou 4) no estado sólido. 65

- Figura 30. Espectros SERS da 2-AP (50 mmol.L^{-1}), em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodos de Fe, Co e Ni. Os espectros no eletrodo de Ni apresentados foram submetidos à correção de linha base..... 67
- Figura 31. Espectros SERS da 4-AP, 50 mmol.L^{-1} , em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodos de Fe, Co e Ni..... 69
- Figura 32. Espectros Raman da solução aquosa de 4-AP, $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, em $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (meio alcalino) e em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl (meio ácido) e do complexo da 4-AP com cobalto no estado sólido, conforme indicado. 70
- Figura 33. Espectros SERS da 4-AP em eletrodo de Co em meio de KI $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A figura à direita mostra uma expansão da região dos espectros à esquerda marcada pelo retângulo pontilhado..... 72
- Figura 34. Espectros SERS da py em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl em um eletrodo de Ag comparado com os filmes finos de Ni e Co com diferentes espessuras e com eletrodos maciços de Ni e Co para os potenciais aplicados indicados. $[\text{py}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ 76
- Figura 35. a – Espectros SERS da py para diferentes espessuras de filme de Ni, $E = -1,0 \text{ V}$; b – Variação da intensidade SERS da banda em 1004 cm^{-1} com a espessura do filme de Ni; d – Espectros SERS da py para diferentes espessuras de filme de Co, $E = -0,9 \text{ V}$; d – Variação da intensidade SERS da banda em 1004 cm^{-1} com a espessura do filme de Co. As linhas vermelhas nos itens b e d são ajustes exponenciais para as intensidade experimentais, e servem apenas como guia para acompanhar o comportamento da intensidade com o aumento da espessura. 78
- Figura 36. Intensidade relativa das bandas atribuídas aos modos 1 (1004 cm^{-1}) e 8a (1590 cm^{-1}) da py em função da espessura dos filmes de: a – Co; b – Ni. Os retângulos hachurados em vermelho indicam a intensidade relativa destas bandas nos respectivos eletrodos maciços, considerando erro de 10%. 80
- Figura 37. A– Espectros SERS da py adsorvida em filme de Ni 7 ML; B- Intensidade relativa das bandas em 630 , 1209 e 1591 cm^{-1} em relação à banda em 1004 cm^{-1} em função do potencial aplicado para o filme fino de Ni e para o eletrodo maciço de Ni; C- Espectros SERS da py adsorvida em filme de Co 7 ML; D- Da mesma forma que B, para filme fino de Co e eletrodo maciço de Co..... 81
- Figura 38. Imagens SEM (a e b) do depósito de microesferas de poliestireno e (c e d) das estruturas de Au eletrodepositadas após a retirada do mascamento, ambas para duas magnificações diferentes. A barra da escala é apresentada em cada imagem..... 84

- Figura 39. Espectros SERS da pyS para substratos com filmes de Au eletrodepositado utilizando as densidade de corrente indicadas. $\lambda_0= 632,8$ nm..... 85
- Figura 40. Espectros SERS de substratos com Au eletrodepositado por mascaramento. Os três substratos foram preparados nas mesmas condições de eletrólise utilizadas na Figura 39b. .. 86
- Figura 41. a. Imagem SEM do depósito de microesferas de poliestireno ($d = 500$ nm) sobre o substrato com Au modificado por cisteamina; b. Imagem SEM do substrato obtido após eletrodeposição de Au, com $q = 630$ mC.cm⁻². A barra de escala é apresentada em cada uma das imagens; c. Espectro SERS da pyS (10 mmol.L⁻¹) em KCl $0,1$ mol.L⁻¹ para um substrato como o apresentado no item b. 87
- Figura 42. a e c. Imagens SEM de dois substratos SERS-ativos obtidos após a retirada do excesso de microesferas de poliestireno antes da eletrodeposição de Au; b e d. Espectros SERS da pyS (10 mmol.L⁻¹) nos substratos apresentados nas imagens a e c, respectivamente. . 89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Potencial de carga zero (pzc) para Fe, Co e Ni em solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ (solução de trabalho utilizada para determinação do pzc), os valores de capacitância dos eletrodos recém-lixados (C_{lixado}) e para o eletrodo ativado eletroquimicamente (C_{ativado}) para $f = 10$ kHz e o valores do fator de rugosidade R	32
Tabela 2. Intensidade das bandas atribuídas aos modos 1 e 9a de Wilson da py no espectro Raman em solução, e nos espectros SERS em Fe, Co e Ni para os potenciais de máxima intensificação de cada eletrodo, e os valores do fator de intensificação (G) para os dois modos vibracionais. $[py] = 50$ mmol.L ⁻¹ e $[KCl] = 0,1$ mol.L ⁻¹ para todos os espectros.	34
Tabela 3. Atribuição das bandas do espectro Raman da py no estado líquido e em solução aquosa.....	35
Tabela 4. Coordenadas de equilíbrio selecionadas para os complexos $M_4(py)$ e $M_4(\alpha\text{-piridil})$, onde $M = Ag, Cu, Fe, Co$ ou Ni	42
Tabela 5. Diferença de energia calculada para os complexos $M_4(py)$ e $M_4(\alpha\text{-piridil}) + H$ para $M = Ag, Cu, Fe, Co$ e Ni	43
Tabela 6. Valores de potencial de oxidação para Ag, Cu, Fe, Co e Ni em meio de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ e do parâmetro a para a adsorção da py nestes metais, calculado a partir da equação (11).....	46
Tabela 7. Relação entre os fatores de deslocamento de três modos normais da py em relação ao modo 1 (Δ_n/Δ_1) para Ag, Cu, Fe, Co e Ni para os perfis com $\lambda_0 = 632,8$ nm, calculados segundo a equação (23). Considerou-se a intensidade SERS no V_{MAX}	47
Tabela 8. Valores otimizados de Δ_k para as quatro bandas mais intensas do espectro SERS da py e relação entre os Δ_k para os modos $n = 6a, 9a$ e $8a$ da py em relação ao modo 1 (Δ_n/Δ_1) para os cinco metais, para os perfis obtidos com $\lambda_0 = 632,8$ nm.	48
Tabela 9. Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para $[Fe(phen)]^0$, $[Fe(phen)]^{-1}$, $[Ag(phen)]^0$ e $[Ag(phen)]^{-1}$, e a diferença entre os valores da espécie neutra e aniônica [$\Delta_d(N-A)$], assumindo grupo de ponto C_{2v} , como calculado utilizando os métodos DFT. ^a	64
Tabela 10: Frequências e intensidades Raman das n-AP no estado sólido e em solução alcalina e ácida e uma atribuição de frequências [78,79,80].....	65
Tabela 11. Raios atômicos ^a para Co e Ni, carga e tempo necessário de aplicação de $j_c = 160$ $\mu A.cm^{-2}$ para eletrodepositar uma monocamada dos metais no eletrodo de Ag.	74

Lista de Abreviaturas

SERS: Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície

SERRS: Espalhamento Raman Ressonante Intensificado pela superfície

RR: Raman ressonante

SERS-EP: perfil de excitação SERS

RR-EP: perfil de excitação Raman ressonante

IR: infravermelho

DFT: teoria do funcional da densidade

py: piridina

phen: 1,10-fenantrolina

phenH⁺: 1,10-fenantrolina monoprotonada

2-AP: 2-aminopiridina

2-APH⁺: 2-aminopiridina monoprotonada

4-AP: 4-aminopiridina

4-APH⁺: 4-aminopiridina monoprotonada

pyS: 4-mercaptopiridina

MPTMS: 3-mercaptopropiltrimetóxi-silano

FTO: óxido de estanho dopado com flúor

pzc: potencial de carga-zero

CT: transferência de carga

MLCT: transferência de carga metal-ligante

LMCT: transferência de carga ligante-metal

UV: ultravioleta

LDS: densidade local de estados

LUMO: orbital molecular desocupado de menor energia

HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia

E_F : energia do nível de Fermi

STM: microscopia de varredura por tunelamento

ML: monocamada

ORC: ciclos de oxidação-redução

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
Motivação	xxi
Referências Bibliográficas.....	xxiii
1 Introdução e Objetivos	1
1.1 – Origens do efeito SERS.....	1
1.2 – Modelos para o efeito SERS	2
1.3. Sistemas estudados.....	15
1.4. Objetivos.....	19
2 Parte Experimental	20
2.1. Materiais, sínteses e purificações.....	20
2.2. Procedimentos de ativação e deposição	21
2.3. Construção de substratos SERS-ativos por mascaramento com microesferas de poliestireno	23
2.4. Deposição de filmes metálicos.....	24
2.5. Instrumentação.....	24
2.6. Cálculos das estruturas moleculares e dos espectros vibracionais.....	27
3 Determinação do fator de intensificação SERS para os eletrodos de ferro, cobalto e níquel	28
4 Estudo da adsorção de espécies moleculares em eletrodos de ferro, cobalto e níquel ativados eletroquimicamente	35
4.1. Adsorção da piridina	35
4.2. Adsorção da 1,10-fenantrolina.....	50
4.3. Adsorção das 2- e 4-aminopiridina	65
5 Filmes finos de metais de transição sobre eletrodos de Ag SERS-ativos como substratos para o efeito SERS.....	73

6 Nanoestruturas organizadas de metais como substratos para SERS	83
6.1. Substratos de FTO.....	83
6.2. Substratos de vidro recoberto com filme fino de Au	87
7 Conclusões e Perspectivas.....	90
9 Referências Bibliográficas.....	93
Anexo I – Modos vibracionais do benzeno, segundo numeração de Wilson...	103
Súmula Curricular	104

Motivação

O estudo da adsorção molecular em eletrodos metálicos utilizando o Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (SERS) começou no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) em 1980. As contribuições do LEM para o estudo do efeito SERS dividiu-se deste então em duas linhas principais:

A - Estudos de aspectos fundamentais do efeito SERS, voltados principalmente para a caracterização da contribuição dos efeitos químicos na intensificação SERS em eletrodos. Entre estes trabalhos citam-se dois: - A observação da dependência do fator de intensificação SERS com o modo vibracional e a proposição da construção de perfis de excitação SERS reprodutíveis a partir de uma parametrização da intensidade pela somatória da intensidade de todas as bandas observadasⁱ; - A proposição de um modelo de transferência de carga para o cálculo teórico de perfis de excitação SERS utilizando uma abordagem dependente do tempo para obter a intensificação SERS e a proposição de um parâmetro que leva em conta a eficiência da aplicação do potencial eletroquímico à interfase.ⁱⁱ Em trabalhos posteriores, a contribuição do mecanismo de transferência para diversos sistemas foi estudado.^{iii,iv,v}

B – Aplicação do efeito SERS na caracterização da adsorção e reações faradaicas de espécies de interesse em diversas áreas da química, como modificadores de superfície de eletrodos, inibidores de corrosão etc. O primeiro sistema estudado foi a adsorção de piridina em eletrodo de Cu.^{vi} Neste trabalho já se verificou a dependência da intensificação SERS com o modo vibracional do adsorbato. Em um segundo trabalho sobre o efeito SERS da 4-metilpiridina em eletrodo de Ag esta dependência foi estudada,ⁱ sendo considerado como o primeiro trabalho a verificar esta dependência, segundo Otto e colaboradores.^{vii} Entre os sistemas estudados nos anos seguintes podem-se citar o benzotriazol em eletrodo de Cu,^{viii} hexametilenoctetramina em eletrodos de Ag e Cu,^{ix,x} Co(sepulcrato)^{2+/3+} em eletrodos de Ag e Cu,^{xi} tiossemicarbazona da n-formilpiridina (n = 2 ou 4) e derivados em eletrodo de Ag,^{xii} ácido esquárico em superfícies de Ag e Au^{xiii} e diversos outros. Para os diversos sistemas estudados foi possível determinar: - a configuração de adsorção, ou seja, o grupo ligado diretamente e a orientação molecular em relação à superfície; - a identidade do filme passivante no caso da hexametilenoctetramina e benzotriazol, ambos em eletrodo de Cu; - a ocorrência ou não de reações faradaicas e os produtos das reações, como para a tiossemicarbazona da 2-formilpiridina, e para complexos de Fe com os ligantes 4,4'-bipiridina ou pirazina em eletrodos de Ag e Au,^{xiv} complexos de Co e Ni com 2,2'-bipiridina em eletrodo de Ag.^{xv}

Uma característica destes trabalhos foi a utilização de mais de uma técnica para complementar a caracterização das espécies superficiais como a técnica de espectroscopia no UV-visível, fluorescência, voltametria cíclica, entre outras. A utilização de diversas técnicas permitiu a obtenção de informações mais completas sobre os processos superficiais e em solução, aumentando as contribuições da técnica SERS em sistemas de interesse químico. Uma revisão contendo diversos trabalhos do LEM utilizando a técnica SERS foi publicada por de Faria e colaboradores.^{xvi}

A potencialidade da técnica SERS na caracterização de espécies moleculares foi explorada nos trabalhos do LEM em sistemas de interesse em diversas áreas da química. Os resultados obtidos, no entanto, eram limitados por causas inerentes ao efeito SERS. Os eletrodos metálicos utilizados eram Ag, Au e Cu, pois estes são os metais que apresentam maiores fatores de intensificação. Além disso, a ativação dos eletrodos era feita através de ciclos de oxidação-redução, que apresentam dificuldades na reprodutibilidade das intensidades SERS devido à presença de uma grande distribuição de tamanhos de partículas.

A fim de contornar estas duas limitações da técnica, iniciamos dois projetos no LEM: - construção de estruturas metálicas com dimensões controladas em escala nanométrica de ouro, para obter substratos com bom desempenho SERS, de fácil construção e alta reprodutibilidade; - utilização de metais de transição como substratos para o efeito SERS. Os metais de transição apresentam um baixo fator de intensificação, mas graças a procedimentos de ativação eficientes e à possibilidade de utilização do espectrômetro Renishaw Raman 3000 com alta luminosidade e configuração confocal, é possível obter espectros SERS com boa relação sinal/ruído.

Esta tese apresenta alguns resultados nessas duas linhas e está dividida em seis capítulos, conclusões e perspectivas futuras.

O primeiro capítulo apresenta uma introdução em que são discutidos brevemente os fundamentos teóricos e experimentais do efeito SERS, terminando com a apresentação dos sistemas moleculares estudados neste trabalho de doutorado. O segundo capítulo descreve os procedimentos experimentais de ativação da superfície otimizados e de obtenção dos espectros. No terceiro capítulo é apresentado um procedimento para determinar o fator de intensificação SERS nos metais de transição, utilizando a piridina como molécula-prova.

O quarto capítulo é dedicado à caracterização da adsorção de diversas moléculas-modelo em eletrodos de Fe, Co e Ni maciços. Os adsorbatos estudados foram piridina, 1,10-fenantrolina e 2- e 4-aminopiridina. Os espectros SERS nos metais de transição são comparados com os espectros SERS em eletrodos de Ag e Cu. Nestes sistemas são discutidas

a influência dos mecanismos de transferência de carga nas intensidades relativas das bandas. Foi observada a presença de mais de uma espécie na superfície, mostrando as potencialidades da técnica SERS para identificar e caracterizar este tipo de processos mesmo em eletrodos com fatores de intensificação baixos.

O quinto capítulo apresenta a construção e utilização de filmes ultrafinos de Co e Ni sobre eletrodos de Ag SERS-ativos como substratos para a técnica SERS. Utilizou-se piridina como molécula-prova. Estudou-se a variação da intensidade SERS com a espessura dos filmes ultrafinos.

O sexto capítulo apresenta a construção de estruturas organizadas de Au em escala nanométrica como substratos SERS. Esses substratos foram construídos por mascaramento com microesferas de poliestireno e eletrodeposição do metal de interesse.

Referências Bibliográficas

-
- i. Temperini MLA, Barreto WJ, Sala O. The dependence of SERS on the vibrational-mode, exciting radiation and applied potential. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 1983;99:148-152.
 - ii. Rubim JC, Corio P, Ribeiro MCC, Matz M. Contribution of resonance Raman-scattering to the surface-enhanced Raman effect on electrode surfaces – a description using the time-dependent formalism. *J Phys Chem (Washington)* 1995;99:15765-15774.
 - iii Corio P, Rubim JC. Surface-enhanced Raman spectroscopy on electrode surfaces as a tool to characterize LUMOs of inorganic complexes with two different ligands. The case of the ion complex $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{viol}]^+$. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 1997;28:235-241.
 - iv Corio P, Rubim JC, Aroca R. Contribution of the Herzberg-Teller mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of iron phthalocyanine adsorbed on a silver electrode. *Langmuir (Washington)* 1998;14:4162-4168.
 - v Corio P, Temperini MLA, Santos PS, Rubim JC. Contribution of the charge transfer mechanism to the surface-enhanced Raman scattering of the binuclear ion complex $[\text{Fe}_2(\text{Bpe})(\text{CN})_{10}]^{6-}$ adsorbed on a silver electrode in different solvents. *Langmuir (Washington)* 1999;15:2500-2507.
 - vi. Temperini MLA, Chagas HC, Sala O. Raman-spectra of pyridine adsorbed on a copper electrode. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 1981;79:75-78.
 - vii. Erturk U, Pockrand I, Otto A. Surface enhanced Raman-scattering from pyridine on copper in UHV. *Surf Sci (Amsterdam)* 1983;131:367-384.
 - viii. Rubim JC, Gutz IGR, Sala O, Orville-Thomas WJ. Surface enhanced Raman-spectra of benzotriazole adsorbed on a copper electrode. *J Mol Struct (Amsterdam)* 1983;100:571-583.

-
- ix. Bertolino JR, Temperini MLA, Sala O. SERS effect of hexamethylenetetramine adsorbed on a silver electrode. *J Mol Struct (Amsterdam)* 1988;178:113-120.
- x. Brolo AG, Temperini MLA, Agostinho SML. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA). *Electrochim Acta (Oxford)* 1998;44:559-571.
- xi Bertolino JR, Temperini MLA, Sala O. Surface-enhanced Raman scattering of the redox pair $\text{CO}(\text{sep})^{3+}/\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ on silver and copper electrodes. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 1989;20:725-728.
- xii. a - Pinheiro LS, Temperini MLA. SERS effect of pyridine-normal-aldehyde thiosemicarbazone on a silver electrode. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 1990;295:169-181. b - Pessôa MMB, Andrade GFS, dos Santos MR, Temperini MLA. The electrochemical reduction of 2-formylpyridine thiosemicarbazone monitored by SERS and UV-vis spectroscopies. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2003;545:117-122. c - Pessôa MMB, Temperini MLA. Competition between adsorption and complexation on silver as monitored by surface-enhanced Raman scattering. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2002;33:50-55.
- xiii. Sant'Ana AC, Santos PS, Temperini MLA. The adsorption of squaric acid and its derived species on silver and gold surfaces studied by SERS. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2004;571:247-254.
- xiv Rubim JC, Temperini MLA, Corio P, Sala O, Jubert AH, Chacon-Villalba ME, Aymonino PJ. Surface-enhanced Raman-spectroscopic (SERS and FT-SERS) investigation of the complex ion $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}\text{L}]^{6-}$ (L=4,4'-bipyridine and pyrazine) adsorbed on silver and gold electrodes. *J Phys Chem (Washington)* 1995;99:345-355.
- xv Corio P, Rubim JC. Surface-enhanced Raman-spectroscopic study of the adsorption and reduction of $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$ complexes (M=Co, Ni) on a silver electrode. *J Phys Chem (Washington)* 1995;99:13217-13223.
- xvi de Faria DLA, Temperini MLA, Sala O. Vinte Anos de Efeito SERS. *Quím Nova (São Paulo)* 1999;22:541-552.

1 Introdução e Objetivos

1.1 – Origens do efeito SERS

A utilização de técnicas espectroscópicas na caracterização de fenômenos em superfícies é amplamente difundida atualmente, pois as espectroscopias apresentam a possibilidade de obter informações em níveis molecular e atômico, muito importantes para o entendimento destes fenômenos, sinalizando possibilidades de desenvolvimentos tecnológicos.

As espectroscopias vibracionais apresentam uma grande sensibilidade à estrutura molecular de espécies adsorvidas em interfaces e permitem uma caracterização detalhada de adsorbatos, como determinação da configuração de adsorção, identificação de grupos que interagem especificamente com a superfície etc. A utilização destas técnicas em ciência de superfície é bastante desejável devido a esse potencial.

A espectroscopia Raman apresenta vantagens em relação a outras técnicas vibracionais (infravermelho, espectroscopia de perda de energia de elétrons) por permitir o fácil acesso a regiões de número de onda mais baixo, além de ser possível trabalhar in-situ, não sendo necessário utilizar ultra-alto vácuo, e permitir o uso de soluções aquosas, pois a água é um espalhador Raman fraco. O espalhamento Raman normal, no entanto, apresenta baixa secção de choque, da ordem de 10^{-30} a 10^{-28} $\text{cm}^2 \cdot \text{srd}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$, enquanto a secção de choque da espectroscopia no infravermelho é da ordem de 10^{-19} - 10^{-17} $\text{cm}^2 \cdot \text{srd}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$; como o número de moléculas em uma monocamada de adsorbato sobre uma superfície lisa é da ordem de 10^{13} - 10^{14} $\text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-2}$, o sinal Raman normal de uma monocamada de adsorbato deve ser baixa demais para que se possa observar espectros Raman de adsorbatos.

As primeiras tentativas para superar esta limitação da técnica foram feitas por Fleischmann e colaboradores, que obtiveram espectros de HgCl_2 e HgBr_2 em eletrodos de Hg.¹ Isso foi possível devido à alta secção de choque destes compostos em comparação com outros, mas mesmo para estes compostos, a relação sinal/ruído (S/N) dos espectros do composto adsorvido era baixa, o que não permitiu o estudo de variáveis experimentais como o potencial aplicado. Na mesma época, Jeanmaire e colaboradores utilizaram o efeito Raman ressonante para observar a eletrogeração do ânion radical do tetracianoetileno.² As aplicações da espectroscopia Raman, no entanto, se restringem a poucos sistemas que apresentam as propriedades necessárias para detecção: secção de choque alta, ou intensificação desta secção de choque pelo efeito Raman ressonante.

Em um trabalho posterior Fleischmann e colaboradores obtiveram os espectros Raman da piridina adsorvida, que possui alta seção de choque após a aplicação de ciclos de oxidação e redução ao eletrodo de Ag. Ao utilizar este procedimento, os autores observaram espectros Raman da piridina com alta relação S/N, o que foi atribuído inicialmente ao aumento da área superficial do eletrodo pelo tratamento eletroquímico.³ Os espectros obtidos eram de uma espécie adsorvida no eletrodo, pois as intensidades e frequências vibracionais variavam com a mudança do potencial aplicado.

Dois anos depois, dois grupos de pesquisadores independentemente publicaram trabalhos que mostravam que a intensidade obtida não podia ser atribuída apenas ao aumento na área superficial do eletrodo, mas os espectros apresentavam uma intensificação do sinal Raman da ordem de um milhão de vezes, já levando em conta o aumento da área superficial do eletrodo.^{4,5} O efeito foi depois denominado Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS).⁶

A observação do efeito SERS para outras moléculas diferentes da piridina e para outros metais além de Ag, principalmente Au e Cu, fizeram crescer o interesse na elucidação das causas da intensificação e no emprego do SERS como técnica experimental.

Existe uma concordância geral no campo de que dois grupos de fenômenos contribuem para a intensificação do espalhamento Raman:^{7,8} - mecanismos eletromagnéticos, que envolvem a intensificação dos campos elétricos incidente e espalhado devido, principalmente à ressonância da radiação incidente com o plasmon de superfície das nanoestruturas metálicas, mas também com contribuições como o efeito de “lightening-rod” (intensificação do campo elétrico em regiões com altas curvaturas na superfície) e outros, e que refletem principalmente as propriedades da superfície devido à formação de nanoestruturas metálicas; - mecanismos químicos, que envolvem a interação entre o adsorbato e a superfície; com a modulação da radiação excitante ou do potencial eletroquímico aplicado, pode-se atingir uma condição de ressonância com as transições eletrônicas.

Nos últimos anos, o desenvolvimento instrumental da espectroscopia Raman e o trabalho contínuo de diversos grupos permitiram que espectros SERS em superfícies de metais de transição diferentes de Ag, Cu e Au,⁹ outro fato importante foi a possibilidade de obter espectros SERS de uma única molécula.^{10,11} Estes resultados renovaram o interesse em aspectos tanto experimentais quanto teóricos do efeito SERS.

1.2 – Modelos para o efeito SERS

Em analogia à intensidade Raman, a intensidade SERS para um modo vibracional k é dada por:¹²

$$I_k(SERS) \propto |E_0|^2 |E_S|^2 (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_k)^4 \sum_{i,j} \bar{\alpha}_{i,j}$$

(1)

Onde E_0 e E_S são os campos elétricos das radiações incidente e espalhada, respectivamente, $\bar{\nu}_0$ e $\bar{\nu}_k$ são as frequências da radiação excitante e do modo vibracional, respectivamente, e $\bar{\alpha}_{i,j}$ é o i,j-ésimo componente do tensor de polarizabilidade de transição para o modo k .

Pode-se verificar a partir da equação (1) que os dois mecanismos utilizados para explicar o efeito SERS atuam de forma diferente na intensificação: os mecanismos eletromagnéticos atuam sobre os campos incidente e espalhado, os primeiros dois termos do lado direito da equação, enquanto os mecanismos químicos atuam no aumento dos termos associados ao tensor de polarizabilidade de transição. Fica claro também que os dois efeitos são multiplicativos e podem ser considerados basicamente independentes, em uma primeira aproximação.

1.2.1 – Modelos eletromagnéticos

Mecanismos de intensificação eletromagnéticos serão considerados como os tipos de interação do sistema com campos elétricos que cause intensificação do sinal Raman sem que precise haver sobreposição eletrônica adsorbato-substrato.¹³ Estes mecanismos podem ser classificados em três tipos: ressonância com plasmon de superfície; efeito de concentração de campos em regiões de alta curvatura da superfície, ou “lightening-rod effect”; efeito de campo de dipolo-imagem. Em geral, se aceita que a intensificação pela ressonância com plasmon de superfície tem a principal contribuição entre os efeitos eletromagnéticos, mas como se verá no caso dos metais de transição, o lightning-rod effect parece ter um papel importante na intensificação observada.

- Ressonância com Plasmon de Superfície

Metais no estado de valência nula apresentam uma grande deslocalização espacial dos elétrons. Nesta situação, os elétrons metálicos podem sofrer uma excitação coletiva pela incidência de radiação de comprimento de onda ideal. Esta excitação coletiva recebe o nome de plasma, e o quantum associado a essa transição, de plasmon. A frequência de excitação de um plasma (ω_p) é dada por:¹⁴

$$\omega_p = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (2)$$

Onde: n = densidade de elétrons no material; m_e = massa efetiva do elétron; e = carga do elétron; ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo.

O valor de ω_p na equação (2) é a excitação de plasma no seio do metal, resultando no chamado bulk plasmon. Este valor não leva em conta as dimensões da partícula metálica. Se as partículas apresentam dimensões da ordem do comprimento de onda de uma radiação no visível, ou menores, pode ocorrer a excitação dos chamados plasmon de superfície, que ocorrem em frequências menores que o bulk plasmon.^{15,16}

A seção de choque de extinção de um plasmon de superfície (σ_{ext}) é dada pela soma das contribuições de oscilações de todos os multipolos eletromagnéticos excitados pela radiação.¹⁵ Os plasmons multipolares de grau maior que o dipolo são não-radiativos e por isso, não contribuem para a intensificação SERS.¹⁶ Para o caso em que as nanopartículas esféricas de Ag com diâmetros menores que 100 nm é possível tratar o plasmon de superfície como uma transição dipolar, cuja seção de choque de extinção será dada por:^{15,17}

$$\sigma_{ext} = \frac{9V \epsilon_m^{3/2}}{c} \cdot \frac{\omega \epsilon_i(\omega)}{[\epsilon_r(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_i(\omega)]^2} \quad (3)$$

Onde: V = volume da partícula (considerada esférica); ϵ_m = constante dielétrica do meio (assumida independente da frequência); $\epsilon_r(\omega)$ e $\epsilon_i(\omega)$ = componente real e imaginária, respectivamente, da função dielétrica do metal, tal que $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$; ω = frequência da radiação excitante; c = velocidade de luz no vácuo.

Na equação (3) verifica-se que deve ocorrer ressonância quando $\epsilon_r(\omega) \approx -2\epsilon_m$ para ϵ_i pequeno; neste caso, ϵ_i determina a largura e intensidade da banda observada, ou seja, agindo como um fator de amortecimento para a excitação de plasmon. Na equação (3), a influência do tamanho da partícula é observado apenas pelo termo de volume da esfera, mas diversas características da ressonância de plasmon de superfície podem ser observadas.

A ressonância de plasmon de superfície é dada pela dependência de ϵ_r com a frequência para metais com comportamento similar ao modelo de gás de elétrons livres, como Ag, Au e os metais alcalinos, nos quais $\epsilon_i \ll \omega$, e ϵ_i apresenta fraca dependência com a

frequência. Para metais cujo comportamento difere consideravelmente do modelo de elétron livre, ϵ_i varia mais fortemente com a frequência, e sofre influência de transições intrabandas, ou seja, transições atômicas discretas, que interferem destrutivamente com as transições coletivas do plasmon. Uma consequência importante da variação simultânea de ϵ_r e ϵ_i com a frequência é que a ressonância prevista pela equação (3) não será observada para $\epsilon_r(\omega) \approx -2\epsilon_m$, e a ressonância de plasmon de superfície poderá ser observada em frequências mais altas, muitas vezes fora do intervalo do UV-visível.¹⁷ Este é o caso para os metais de transição estudados nesta tese: Fe, Co e Ni. As transições intrabandas causam grande variação de ϵ_i com a frequência para estes metais, fazendo com que o espectro de absorção não apresente ressonância de plasmons de superfície na região do visível e com que na região do UV próximo haja um aumento na absorção sem a observação de um máximo.¹⁷

Para os metais de cunhagem, nos quais se observam ressonâncias de plasmon de superfície na região do visível, as estruturas que são comumente utilizadas para observação do efeito SERS estão no intervalo de diâmetros entre 10-100 nm, pois estes tamanhos permitem a ressonância com o plasmon de superfície com radiações excitantes facilmente acessíveis para obter espectros Raman. No limite inferior de tamanhos, principalmente para estruturas da ordem de 5 nm ou menores, o tamanho das partículas é menor do que o caminho livre médio dos elétrons nos metais em geral, diminuindo rapidamente a condutividade efetiva das partículas devido às colisões dos elétrons de condução com a superfície da partícula. Com isso, a efetividade da separação de cargas pela ressonância com a radiação excitante diminui,¹⁶ fazendo com que a intensidade da extinção pelo plasmon de superfície diminua fortemente.

A ressonância de plasmon de partículas esféricas isoladas é um modelo bastante diferente do que é observado experimentalmente em sistemas SERS ativos. Em geral, nos arranjos de partículas mais utilizados, principalmente para eletrodos ativados por ciclos de oxidação-redução e depósitos de nanopartículas em substratos sólidos, o que se observa são partículas com separações muito pequenas e mesmo interagindo diretamente. A proximidade entre duas partículas metálicas pode ser responsável pelo aumento em larga escala do campo elétrico no interstício entre as partículas, de modo que uma molécula localizada entre estas partículas pode sofrer uma intensificação muito maior do campo, em relação a uma outra molécula localizada em uma partícula isolada. Esta variação depende de que a polarização da radiação incidente seja adequada, como mostrado na Figura 1, retirada da revisão recente de Moskovits.¹⁶

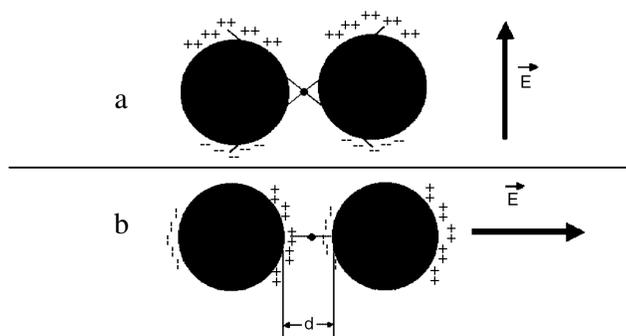


Figura 1. Esquema da polarização de duas nanopartículas metálicas (representadas pelos círculos maiores) por duas orientações do campo elétrico, representadas pelas setas ao lado de cada par de estruturas, perpendicular (a) e paralela (b) ao eixo interpartículas. A molécula adsorvida é representada pelo círculo menor entre as nanopartículas, que se encontram separadas pela distância d . Os sinais + e - indicam a separação de cargas induzida por E . Os dois pares de nanopartículas estão separados por uma linha horizontal. Adaptado de Moskovits.¹⁶

O modelo apresentado na Figura 1 pode representar partículas esféricas ou um corte transversal em um nanofio metálico. Na Figura 1b, em que o campo elétrico está orientado paralelo ao eixo interpartículas, o acoplamento entre as polarizações das duas partículas pode levar a uma intensificação SERS *adicional* da ordem de até 10^5 vezes para uma molécula que se encontre no interstício entre as partículas, desde que a distância interpartícula seja < 1 nm,¹⁶ que corresponde aproximadamente à distância de uma ponta à outra de uma molecular com um anel aromático para-dissubstituído. Para o caso em que a polarização da radiação está perpendicular ao eixo interpartículas (Figura 1a), a geração de dipolos é similar à obtida para duas partículas isoladas, sem efeito adicional devido à proximidade entre as partículas.

A partir das considerações acima, espera-se que o efeito SERS devido à interação entre as partículas deve ser sempre o predominante em sistemas com estruturas acopladas com e sem organização espacial em escala nanométrica. Diversos trabalhos na literatura apresentam resultados experimentais que confirmam essas hipóteses,^{18,19,20} demonstrando a importância da interação interpartículas para obter um alto fator de intensificação SERS.

- Efeito de lightning-rod e efeito de campo-imagem

O efeito de lightning-rod foi proposto durante os primeiros anos de estudo do efeito SERS como um dos componentes dos mecanismos de intensificação eletromagnéticos.²¹ O efeito de concentração do campo elétrico nas regiões de alta curvatura, ou pontas, de uma partícula esférica de Ag foi calculado por Barber e colab., e os resultados indicam que pode ocorrer uma intensificação adicional de aproximadamente 10 vezes para um esférico de Ag

com razão dos eixos $a:b = 2:1$.²² Verificou-se também que a intensidade na ponta do eixo maior é aproximadamente 15 vezes maior do que para o eixo menor. A intensificação atribuída aos efeitos eletromagnéticos, desconsiderando o acoplamento interpartículas, é da ordem de 10^4 - 10^5 vezes e, como o fator de intensificação obtido pelos modelos de lightning-rod effect foram de apenas 10 vezes, este efeito passou a ser considerado secundário quando considerando cálculos de intensificação SERS.

Os modelos utilizados para metais de cunhagem também foram usados para calcular qual a intensificação do campo elétrico pelo lightning-rod effect para metais de transição, como Pt, Pd, Rh, Ir e Ni.²³ Os cálculos realizados indicam uma intensificação do campo elétrico da ordem de 75-90 vezes para estes metais, para partículas com relação de eixos $a:b = 2:1$. Como estes metais não apresentam intensificação do campo elétrico devido a ressonância com plasmon de superfície (como discutido na seção anterior), a intensificação calculada pelo efeito de lightning-rod é responsável pela obtenção de espectros SERS. Estes resultados foram confirmados posteriormente pela verificação de que boa parte da intensificação observada no espectro da piridina em eletrodos de Ni e Pt, entre outros, pode ser explicada levando em consideração que as estruturas SERS-ativas são protuberâncias da superfície com alta curvatura, nas quais ocorre alta concentração de campo.^{9,24}

O efeito de campo-imagem, por outro lado, utiliza o fato de que a presença de um dipolo molecular próximo a uma superfície condutora metálica deve criar uma separação de carga no interior do metal, equivalente à imagem do dipolo molecular. Esse efeito também foi estudado durante os estágios iniciais do efeito SERS, mas verificou-se que o campo elétrico somente pode sofrer intensificação devido ao campo-imagem para distâncias menores que 1 Å, ou seja, menores que a distância de uma ligação química típica.²⁵ Como a proximidade do adsorbato é muito superior àquela em que o efeito de campo-imagem pode atuar, este não deve ter contribuição considerável na intensificação do sinal Raman pela superfície.

1.2.2 – Modelos químicos

Os modelos eletromagnéticos para o efeito SERS explicam grande parte da intensificação do sinal Raman observada: os altos fatores de intensificação estão restritos a superfícies de Ag, Au e Cu e de metais alcalinos; a necessidade de nanoestruturas com determinados tamanhos para a observação do efeito de intensificação. A intensificação prevista pela ressonância de plasmon de superfície e lightning-rod effect são da ordem de 10^4 - 10^5 vezes em média para uma superfície de Ag, Au ou Cu o que corresponde a 1-2 ordens de grandeza menor do que o valor que se mede para substratos SERS em média.

Além da diferença entre o fator de intensificação previsto e o experimental ser um indicativo de que existem outros fatores envolvidos no fenômeno, os efeitos eletromagnéticos não explicam alguns dos aspectos que tornam o efeito SERS de maior interesse em química, como a especificidade molecular do efeito SERS. Os efeitos eletromagnéticos não prevêem qualquer dependência com a estrutura molecular, respondendo apenas às propriedades dos substratos metálicos. Experimentalmente observa-se uma considerável dependência do fator de intensificação SERS com o adsorbato e com o modo vibracional. Um exemplo para essa dependência é a verificação de que o espectro SERS de CO em eletrodo de Ag é cerca de 200 vezes mais intenso do que o espectro de N₂, enquanto a seção de choque Raman das duas moléculas livres é praticamente igual.⁹ Verifica-se que a intensidade SERS, tanto total quanto relativa entre as bandas do mesmo espectro, depende do potencial eletroquímico aplicado, apresentando um máximo bem definido para muitos adsorbatos, que não necessariamente coincide com o máximo de recobrimento da superfície pelo adsorbato.

Os resultados experimentais que mostram que o efeito eletromagnético não explica todos os aspectos importantes do efeito SERS levaram à proposição já nos primeiros anos do estudo do efeito SERS de que a interação química entre a superfície e o adsorbato tem papel importante na intensificação do sinal SERS.^{26,27} Essa interação resulta na formação de uma ligação química entre aglomerados de átomos da superfície com o adsorbato, isto é levando a uma transição de transferência de carga entre o continuum de estados do metal e estados próprios do adsorbato pela interação da luz com o sistema adsorbato/metal.

O tratamento teórico dado ao mecanismo de transferência de carga é semelhante ao realizado para o efeito Raman ressonante. Diversos trabalhos sugerem tratamentos baseados no formalismo de Albrecht²⁸ ou no formalismo dependente do tempo.²⁹ Outros grupos também utilizaram formalismos semelhantes para obter equações para modelar explicitamente as transições de transferência de carga.^{30,31} Existem evidências de que as transições de transferência de carga são favorecidas em regiões da superfície que apresentam rugosidade em escala atômica, os chamados adátomos ou adclusters,^{32,33} que são considerados responsáveis pela estabilização dos complexos de superfície.

Os modelos de transferência de carga assumem que a adsorção de espécies moleculares em eletrodos metálicos causa uma perturbação nos estados eletrônicos do adsorbato, alargamento a distribuição energética dos níveis eletrônicos. Após o processo de adsorção, quando o equilíbrio termodinâmico é atingido, a energia do nível de Fermi do metal se encontra entre o estado eletrônico fundamental (HOMO) e o primeiro estado excitado

(LUMO) no potencial de circuito aberto do sistema. Esse processo é ilustrado na Figura 2 utilizando a adsorção da py em Ag como exemplo.

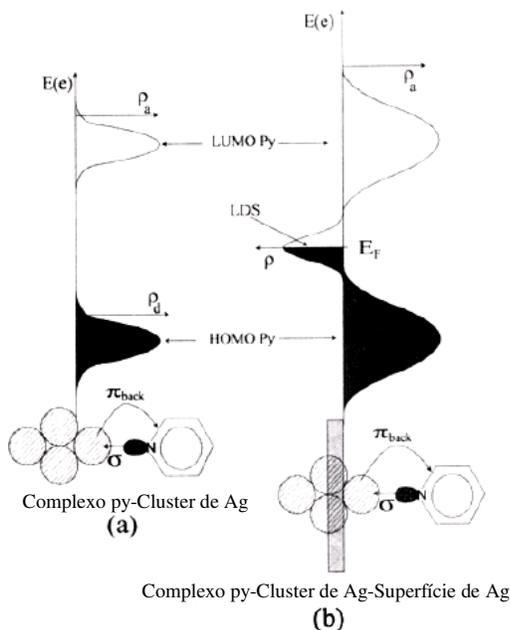


Figura 2. Visão esquemática das perturbações que ocorrem durante a adsorção da py em eletrodo de Ag. (a) Estados eletrônicos do cluster Ag-py; (b) O sistema cluster Ag-py interagindo com a superfície e Ag. ρ_a e ρ_d são a densidade eletrônica do aceptor e do doador, respectivamente, E_F é a nível de Fermi do metal e LDS é a densidade local de estados nas proximidades do E_F , tomada como gaussiana. Figura adaptada de Rubim e colab.²⁹

O processo apresentado na Figura 2 é muito semelhante ao modelo de transferência de carga em complexos metálicos envolvendo metais de transição, exceto pelo alargamento dos níveis eletrônicos do adsorbato. Assume-se que os estados do adsorbato não são afetados pela aplicação de potencial, enquanto a energia do nível de Fermi tem uma forte dependência com este. Na Figura 2, o nível de Fermi é representado com uma distribuição gaussiana de estados do metal ao seu redor, de modo que as transições mais prováveis ocorrem para energias próximas ao E_F . Uma ilustração deste modelo é apresentada nas Figura 3a e b, que foram adaptadas da tese de Corio.³⁴

A transferência de carga poderá ser foto-induzida caso a energia da radiação excitante esteja em ressonância com a energia da transição metal-adsorbato [$E_{CT}(M-A)$] ou com a transição adsorbato-metal [$E_{CT}(A-M)$], e como E_F pode ser controlado pela aplicação de potencial, pode-se atingir a condição de ressonância variando o potencial aplicado ao eletrodo (V_{app}). A variação de E_F com V_{app} é mais bem visualizada na Figura 3b. Na Figura 3b

verifica-se que os potenciais de oxidação (V_{ox}) e de redução (V_{red}) do sistema são obtidos quando a energia de E_F coincide com a energia de um dos níveis eletrônicos do sistema. Para uma transferência de carga metal-adsorbato (MLCT), assumindo dependência linear da energia do nível doador com o potencial aplicado [$E_d(V_{app})$], essa energia será dada pela equação (4).

$$E_d(V_{app}) = a(V_{app} - V_{red}) + E_F \quad (4)$$

Onde a é uma constante que pode ser medida em eV/V.

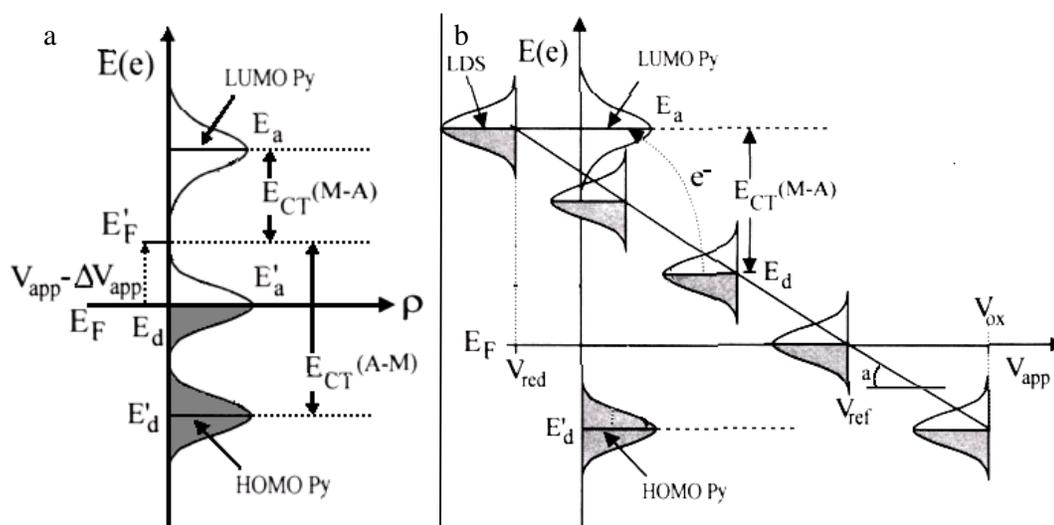


Figura 3. a. Esquema dos níveis de energia e das densidade eletrônicas (ρ) da py adsorvida e da energia das transições de transferência de carga metal-adsorbato [$E_{CT}(M-A)$] e adsorbato-metal [$E_{CT}(A-M)$]; E_a e E_d são os níveis eletrônicos aceptores e doadores, respectivamente e V_{app} é o potencial aplicado ao eletrodo. b. Representação da variação de energia do nível de Fermi (E_F) com V_{app} , com a indicação dos potenciais de redução (V_{red}) e de oxidação (V_{ox}), e com $a =$ coef. angular, considerando a variação de E_F linear com ΔV_{app} . Adaptado de Rubim e colab.²⁹

Na situação em que se desprezam os efeitos da dupla camada elétrica, o valor da constante a é de 1 eV/V, implicando que o potencial aplicado à superfície é integralmente transferido para a interface com o adsorbato. Em uma situação mais realista, espera-se queda do potencial com a distância do eletrodo devido à distribuição de cargas na solução próxima ao eletrodo. As cargas na região da dupla camada elétrica estão distribuídas em duas regiões: a primeira região, onde os íons estão fortemente ligados ao eletrodo e outra em que há uma nuvem difusa de íons. Nestas duas camadas, a queda do potencial através da dupla camada ocorre de forma diferente: na primeira, chamada camada de Helmholtz-Perrin, há uma queda

linear do potencial com a distância ao eletrodo, enquanto a segunda, a camada de Gouy-Chapman, há uma queda exponencial da carga. A soma das cargas nestas duas camadas tem de ser igual à carga no eletrodo, de forma que estas duas camadas podem ser representadas como dois capacitores em série.³⁵

Assumindo-se que ocorre formação de uma monocamada de adsorbato sobre a superfície metálica que se restringe aos primeiros vizinhos, o sistema pode ser considerado como pertencente apenas à camada de Helmholtz-Perrin e a queda de potencial devido ao distanciamento da superfície metálica pode ser considerada linear. Essa queda no potencial da dupla camada elétrica faz com o potencial efetivo sobre a molécula adsorvida seja menor do que o potencial aplicado ao eletrodo, de modo que o coeficiente a tem módulo maior que 1 eV/V. Para uma transferência de carga metal-ligante, a tem valor negativo, uma vez que é necessário aplicar um potencial mais negativo para elevar a energia do nível de Fermi do metal de modo a permitir a transição para o estado acceptor do adsorbato. O valor desta constante depende fortemente da natureza do metal, do adsorbato e da solução eletrolítica. Espera-se que o valor de a seja maior para eletrólitos suporte com forte interação com a superfície metálica, como é o caso de Cl^- , Br^- e I^- , e menor para eletrólitos que se adsorvem fracamente, como F^- e SO_4^{2-} .

Para potenciais mais negativos na Figura 3b, E_F se aproxima mais da energia do nível acceptor da py e, no caso em que as duas energias são iguais, ocorre redução da molécula, ou seja, $V_{\text{app}} = V_{\text{red}}$. Assim, a equação (4) pode ser escrita:

$$E_a = a(V_{\text{red}} - V_{\text{ref}}) + E_F \quad (5)$$

Onde: V_{ref} = potencial do eletrodo de referência.

A equação (5) corresponde à transferência de um elétron do metal para o adsorbato, que é equivalente à MLCT fotoinduzida. Se esta transferência de carga for assistida por um fóton, a energia desta transferência de carga será dada por:

$$E_{MLCT} = a(V_{\text{red}} - V_{\text{ref}}) \quad (6)$$

E_{MLCT} é a transição eletrônica da molécula adsorvida em eletrodos metálicos, partindo de um estado doador (E_d), o nível de Fermi do metal (portanto, $E_F = E_d$) para um estado acceptor, o LUMO do adsorbato (E_a), ou seja:

$$E_{CT} = E_a - E_d \quad (7)$$

Substituindo as equações (5) e (6) na equação (7), obtém-se:

$$E_{CT}(V_{app}) = E_a - E_d = a(V_{red} - V_{app}) \quad (8)$$

A equação (8) é interessante porque se demonstra que é possível determinar E_{CT} independente do eletrodo de referência utilizado. Além disso, verifica-se que a energia da radiação excitante necessária para causar a transferência de carga depende do potencial aplicado, ou, de outro modo, para uma mesma energia de radiação excitante, será observado um máximo de intensidade SERS para um potencial aplicado em um gráfico da intensidade SERS (I_{SERS}) vs. V_{app} , aqui chamado de V_{MAX} , que corresponde à energia de TC, ou seja, quando a condição $E_{CT} = \hbar\omega_L$ é satisfeita. Assim, a equação (8) pode ser reescrita como:

$$E_{CT}(V_{MAX}) = \hbar\omega_L = a(V_{red} - V_{MAX})$$

Rearranjando esta equação, obtém uma equação para V_{MAX} :

$$V_{MAX} = -\left(\frac{1}{a}\right)\hbar\omega_L + V_{red} \quad (9)$$

A equação (9) prevê que o gráfico de V_{MAX} vs. $\hbar\omega_L$ será uma reta com coeficiente angular $-1/a$. A partir da equação (9), também, é possível determinar que caso ocorra uma MLCT, o valor de V_{MAX} deve ser mais negativo para menores energias da radiação excitante. O mesmo modelo pode ser construído para o caso em que a transferência de carga ocorra do ligante para o metal (LMCT). Neste caso, a equação para obter V_{MAX} será escrita:

$$V_{MAX} = \left(\frac{1}{a}\right)\hbar\omega_L + V_{ox} \quad (10)$$

Na equação (10), o coeficiente angular será positivo, ou seja, para menores energias da radiação excitante o valor de V_{MAX} se desloca para potenciais mais positivos.

Para se determinar o valor do coeficiente a , considere-se que para uma transição MLCT de uma molécula adsorvida em um substrato metálico, o nível doador pode ser considerado o máximo da LDS, ou o nível de Fermi do metal e o nível aceptor, o LUMO do

complexo de superfície. Para que o potencial aplicado cause a oxidação dos átomos metálicos, a energia deve ser $a.V_{ox}$ mais baixa do que o nível de Fermi do metal. Para que ocorra a redução do composto, por outro lado, a energia aplicada deve ser de $a.V_{red}$ em relação ao E_F . A diferença entre os valores destas duas energias (E_{d-a}) será igual à transição eletrônica do complexo metálico,

$$a.V_{red} - a.V_{ox} = E_{d-a}$$

ou

$$a = \frac{E_{d-a}}{(V_{red} - V_{ox})} \quad (11)$$

O valor do parâmetro a pode, portanto, ser obtido a partir de dados dos valores da transição eletrônica observada para o complexo de superfície, e dos potenciais de redução do adsorbato e de oxidação do sistema, que pode ser do adsorbato ou do metal, dependendo de qual ocorra para potenciais mais baixos.

Para calcular os perfis de excitação SERS foi utilizado neste trabalho o formalismo de Raman ressonante dependente do tempo, desenvolvida por Heller e col.³⁶ cuja validade do emprego foi discutida em trabalhos anteriores do laboratório.^{29,34} Aqui serão apresentadas apenas as equações utilizadas para a realização destes cálculos.

De acordo com este formalismo, a equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac para o espalhamento Raman pode ser escrita como uma meia transformada de Fourier da função de correlação eletrônica temporal $\langle \phi_f | \phi(t) \rangle$:

$$\alpha_{fi}(\omega_L) \propto \int_0^{\infty} \exp[i(\omega'_L - \omega_0)t - \Gamma t] \langle \phi_f | \phi(t) \rangle dt \quad (12)$$

Onde: $|\phi_f\rangle = \mu_{21}|\chi_f\rangle$, $|\phi(t)\rangle = \exp(iH_e t)|\phi_i\rangle$ e $|\phi_i\rangle = \mu_{12}|\chi_f\rangle$

$|\chi_i\rangle$ e $|\chi_f\rangle$ são as funções de onda dos estados vibracionais inicial e final do estado eletrônico fundamental e μ_{12} e μ_{21} são os momentos de dipolo de transição. H_e é o Hamiltoniano do estado eletrônico excitado.

A equação (12) descreve a evolução de um pacote de ondas no estado eletrônico excitado, com a transição eletrônica. Para este modelo, foram consideradas funções vibracionais harmônicas com a mesma frequência vibracional nos estados eletrônicos excitado e fundamental, cujas superfícies potenciais diferem apenas pelo deslocamento da distância de equilíbrio de um estado eletrônico em relação a outro ao longo de uma coordenada normal k , dado pelo parâmetro Δ_k . Assim, considerando as aproximações padrão para o Raman ressonante,³⁷ é possível obter a função de correlação para uma transição de uma coordenada normal k , já levando em consideração os efeitos dos outros modos k' . A função de correlação será dada por:

$$\langle \phi_f | \phi(t) \rangle = \left\{ \prod_{k' \neq k} \exp \left[-\frac{\Delta_{k'}^2}{2} (1 - e^{-i\omega_{k'} t}) - \frac{i\omega_{k'} t}{2} \right] \right\} \times \left(-\frac{\Delta_k}{2^{1/2}} \right) (1 - e^{-i\omega_k t}) \exp \left[-\frac{\Delta_k^2}{2} (1 - e^{-i\omega_k t}) - \frac{i\omega_k t}{2} \right] \quad (13)$$

Onde: ω_k = o número de onda do modo normal k ; Δ_k = o deslocamento da geometria de equilíbrio do modo k entre os estados eletrônicos fundamental e excitado; k' = outros modos vibracionais considerados no cálculo, com termos de acoplamento $\Delta_{k'}$.

A equação (8) relaciona o potencial aplicado, o potencial de redução da molécula e o parâmetro a com a energia da transição eletrônica. Substituindo na equação (13), e considerando a radiação excitante como constante, obtém-se uma equação que permite o cálculo dos perfis SERS quando se considera uma transição MLCT:

$$\alpha_{fi}(V_{app}) \propto \int_0^{\infty} \exp \left\{ i \left[\omega_L - \frac{a}{\hbar} (V_{red} - V_{app}) \right] t - \Gamma t \right\} \langle \phi_f | \phi(t) \rangle dt \quad (14)$$

Uma equação equivalente pode ser obtida para o caso de uma transição LMCT:

$$\alpha_{fi}(V_{app}) \propto \int_0^{\infty} \exp \left\{ i \left[\omega_L - \frac{a}{\hbar} (V_{ox} - V_{app}) \right] t - \Gamma t \right\} \langle \phi_f | \phi(t) \rangle dt \quad (15)$$

A partir das equações (14) e (15), é possível calcular os perfis de excitação SERS para uma determinada molécula, desde que sejam conhecidos seus potenciais de redução (para uma transição MLCT) ou oxidação (para uma transição LMCT), e o valor de a , que pode ser

determinado através da equação (11). Rubim e colaboradores²⁹ desenvolveram um programa de computador para calcular os perfis de excitação SERS, que será utilizado nesta tese.

Um modelo de transferência de carga similar ao que foi desenvolvido por Rubim e colaboradores foi utilizado para o cálculo de perfis de excitação da py em eletrodo de Co por Xie e colaboradores.³⁸

1.3. Sistemas estudados

Os metais estudados nesta tese foram Fe, Co e Ni. Estes metais foram selecionados devido ao uso como catalisadores em eletroreduções, principalmente os eletrodos de Ni. Para que fosse possível estudar a adsorção de moléculas orgânicas nestes eletrodos pela técnica SERS, foram desenvolvidos métodos de ativação eletroquímica e construção de filmes finos sobre Ag SERS-ativa para otimizar o sinal SERS nestes eletrodos.

O primeiro adsorbato estudado foi a py, utilizada nos estudos que envolveram a determinação do fator de intensificação SERS (Capítulo 3), para o estudo do mecanismo de transferência de carga (Capítulo 4) e para avaliar o desempenho dos filmes finos sintentizados (Capítulo 5). Também foram estudadas no Capítulo 4 a 1,10-fenantrolina (phen) e as 2- e 4-aminopiridina (2- e 4-AP). A estrutura dos adsorbatos estudados é apresentada na Figura 4.

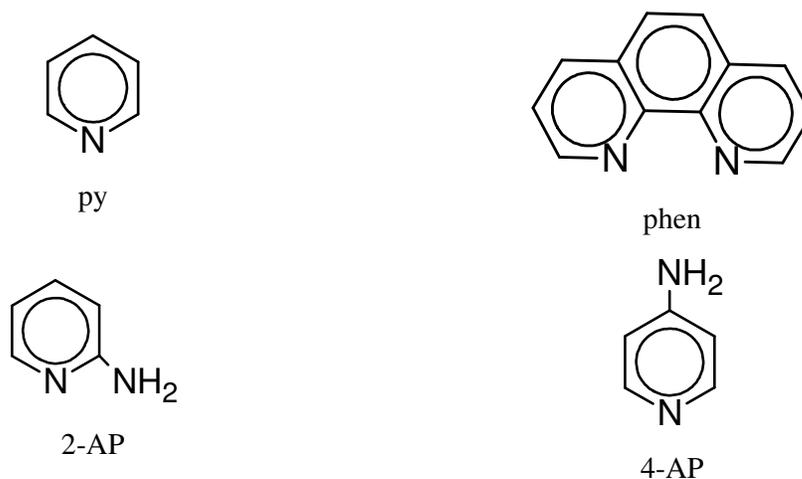


Figura 4. Esquema da estrutura química da py, phen, 2- e 4-AP.

1.3.1. Piridina

A py é, provavelmente, o composto mais estudado através da técnica SERS (veja por exemplo, refs. ^{29,31,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48}). Foi o primeiro adsorbato em que o efeito foi

observado³ e muitos trabalhos citados acima utilizam os espectros SERS da py para o estudo dos mecanismos de intensificação SERS ou para a otimização de substratos SERS-ativos .

Diversos trabalhos na literatura trataram da caracterização da py em eletrodos de Ag, Cu e Au, colóides destes metais, filmes finos depositados através de *sputtering* por íons de Ar⁺ ou de evaporação térmica. Nos estudos in-situ em eletrodos metálicos, foram utilizados soluções eletrolíticas com diversos ânions, como Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, OH⁻ entre outros. Nestes trabalhos verificou-se que o potencial em que ocorre o máximo de intensificação do sinal SERS varia em função dos metais e dos ânions utilizados. Esta variação foi atribuída à influência dos ânions da solução eletrolítica na energia da transição de transferência de carga dos complexos de superfície. Por outro lado, o potencial de máxima intensificação da py coincide em alguns casos, como para os espectros em soluções contendo Cl⁻, Br⁻ e I⁻, com o potencial de carga zero (pzc) dos metais, o que foi interpretado por alguns autores como indicativo de que o máximo de intensidade SERS está relacionado ao máximo de recobrimento da superfície pelo adsorbato.

1.3.2. 1,10-fenantrolina

A phen é utilizada em métodos colorimétricos clássicos para a identificação e quantificação de Fe e Cu,⁴⁹ pois forma complexos com alto coeficiente de absorvidade molar para os estados de oxidação altos e baixos destes metais. A banda de transferência de carga observada na região próxima a 500 nm é atribuída à transição $M(d\pi) \leftarrow phen(\pi^*)$, onde M = Fe ou Cu.^{50,51} A complexação com a phen causa um aumento no E⁰ dos pares Fe(III)/Fe(II) e Cu(II)/Cu(I), o que indica que este composto estabiliza os metais em seus estados de oxidação mais baixos.⁵¹ A phen forma complexos metálicos com diversos íons metálicos que apresentam diferentes valores de constante de estabilidade.⁵⁰ Os espectros Raman e no UV-VIS destes complexos servirão para analisar o comportamento observado nos espectros SERS em diversos metais.

Osipova e colab.⁵² estudaram a adsorção da phen em eletrodo de Hg e determinaram que o composto adsorve com os anéis paralelos à superfície para concentrações até 1,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹ tanto em soluções neutras como ácidas, sofrendo reorientação para concentrações mais altas. Além disso, verificou-se que a phen permanece adsorvida em Hg em um extenso intervalo de potenciais. O comportamento eletroquímico de complexos metálicos da phen e seu uso em métodos eletroanalíticos foram revisados por Prokhorova e colab.⁵³

A ação da phen como inibidor de corrosão para Fe em meio de HCl foi caracterizada por Yamaoka e Fischer,⁵⁴ em aço em meio de ácidos clorídrico e sulfúrico por Banergee e

Misra⁵⁵ e em Al por Agarwala⁵⁶ através de técnicas eletroquímicas. Os autores verificaram que a phen inibe a reação anódica, de dissolução do metal, e catódica, de evolução de H₂(g), destas superfícies metálicas. Verificou-se também que a phen é inibidora de corrosão para o Cu em meios de ácido sulfúrico e de íons Fe(III).⁵⁷

A primeira atribuição vibracional da phen foi realizada por Perkampus e colab.^{58,59,60} e modificada em alguns pontos por Thornton e Watkins.⁶¹ Trabalhos posteriores utilizando métodos de cálculos do espectro vibracional da phen através de métodos de mecânica quântica confirmaram em grande parte a atribuição sugerida nos trabalhos de Perkampus.^{62,63}

VanDuyne e Janik-Czachor⁶⁴ caracterizaram a adsorção de complexos da phen com íons Fe²⁺ em eletrodos de Ag e Fe, verificando que os espectros obtidos em ressonância com a transição eletrônica em 510 nm do complexo eram muito similares aos do complexo em solução. El Hajbi e colab.⁶⁵ monitoraram a adsorção da phen em eletrodo de Ag em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl através de técnicas eletroquímicas e SERS. Os autores propuseram a formação do complexo de superfície Ag(phen)₂Cl e verificaram a ocorrência de carbonização da phen no processo de ativação do eletrodo de Ag na presença do composto. Esta carbonização foi mais bem caracterizada por Jang e colab.⁶⁶ em colóides de Ag envelhecidos para diversas radiações excitantes, permitindo a determinação da velocidade de fotodegradação. Muniz-Miranda⁶⁷ apresentou uma análise vibracional das coordenadas normais da phen adsorvida em colóides de Ag e estudou a influência de haletos na orientação superficial do composto. O autor verificou que os haletos induzem a adsorção da phen com orientação dos anéis aromáticos próxima da normal à superfície da partícula. Corio e colab.⁶⁸ estudaram os efeitos de diferentes solventes, eletrólitos e radiações excitantes no espectro SERS do complexo [Fe^{II}(phen)₂(CN)₂] e verificaram que a relação de intensidades entre a banda ν(CN) e as bandas atribuídas à phen era função da ligação de hidrogênio com o solvente. Os solventes doadores de ligações de hidrogênio favorecem a adsorção através da phen.

Pessoa⁵⁷ determinou que a espécie formada com a adsorção de phen em eletrodo de Cu em meio de ácido sulfúrico no potencial de corrosão é o complexo [Cu^I(phen)₂]⁺ através de técnicas eletroquímicas e da técnica SERS. Zawada e Bukowska⁶⁹ confirmaram a formação do íon [Cu^I(phen)₂]⁺ no eletrodo e propuseram que a molécula apresenta uma conformação inclinada em relação à normal à superfície metálica devido à observação de bandas atribuídas a modos fora-do-plano no espectro SERS. Além disso, os autores verificaram que estas bandas são mais intensas em meio ácido, indicando que a molécula encontra-se mais inclinada

neste meio. Estes dados foram confirmados por Sugimasa e col.⁷⁰ através da técnica STM in-situ.

Peng e colab.⁷¹ estudaram o comportamento da phen em eletrodo de Au utilizando o efeito SERS e a técnica de voltametria cíclica. Os autores propuseram a formação de um complexo do tipo phenAu₂X₆ (com X = Cl⁻ e Br⁻) na superfície do eletrodo, com a phen agindo como um ligante bidentado.

Devido a suas propriedades como inibidor de corrosão, a caracterização por SERS da phen adsorvida em metais como Fe, Ni e Co é importante na identificação da espécie que forma o filme superficial.

1.3.3. *n*-aminopiridinas (*n* = 2 ou 4)

As *n*-aminopiridinas, *n*-AP, (*n* = 2, 3 ou 4) e seus derivados são estudadas devido a suas propriedade de bloqueador de canais celulares de K⁺, que as torna interessantes como intensificador de sinais nervosos, através da manutenção dos sinais pré-sinápticos e aumentando a produção de neurotransmissores.⁷² Devido a estas propriedades, as *n*-AP têm sido propostas na utilização na reversão de anestesia, como drogas no tratamento de esclerose, mal de Alzheimer, entre outras. Estas propriedades suscitaram interesse no estudo dos mecanismos de bloqueamento dos canais de K⁺ pelas *n*-APs^{72,73} e da associação destas moléculas em solução.⁷⁴

O espectro no infravermelho e a atribuição de frequências das *n*-AP e alguns de seus complexos com metais de transição foram intensamente estudados na literatura, tanto experimental quanto teoricamente.^{75,76,77,78,79} Por outro lado, apenas três trabalhos utilizando a espectroscopia Raman para caracterizar estas moléculas livres foram encontrados.^{80,81,82} Spinner⁸⁰ estudou o espectro Raman das *n*-AP neutras e protonadas em concentração de 0,5 mol.L⁻¹ em água e propôs uma atribuição de frequências através de comparação com resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho. Os resultados deste trabalho foram complementados por Carmona e colaboradores⁸¹ que estudaram o espectro Raman das *n*-AP em solução aquosa para diferentes valores de pH e verificaram a presença das *n*-AP com diferentes níveis de protonação, e propondo uma atribuição de frequências. Jakupca e Dutta⁸² estudaram o espectro Raman ressonante na região do UV para a 4-AP livre e adsorvida em Zeólita-Y, verificando que a espécie protonada contribui primariamente para o espectro RR da 4-AP adsorvida nesta zeólita. Jeong e colab. estudaram o espectro SERS da 2-AP em colóide de Ag e a fotodegradação do composto em colóides envelhecidos de Ag.⁸³ Os autores

concluíram através dos espectros SERS que no colóide de Ag recém-preparado, a 2-AP se adsorve perpendicularmente à superfície do colóide.

O estudo da adsorção das n-AP em eletrodos de Fe, Co e Ni é de interesse porque estas substâncias apresentam interações com membranas celulares e o conhecimento de sítios de interação destas moléculas com as superfícies metálicas e sua dependência com a natureza do substrato, o potencial aplicado e o meio eletrolítico serão úteis para o entendimento dos mecanismos pelos quais estas substâncias interagem em ambientes biológicos.

1.4. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estender a utilização da técnica SERS para substratos metálicos em que o efeito não é usualmente estudado para tornar a técnica SERS uma técnica de utilização mais ampla no estudo de fenômenos de superfície.

Para isso, os objetivos específicos desta tese são desenvolver metodologias que permitam obter espectros SERS de adsorbatos moleculares em eletrodos de metais de transição, apesar destes apresentarem fatores de intensificação SERS mais baixos do que os metais de cunhagem Ag, Au e Cu. As metodologias desenvolvidas serão utilizadas na caracterização de adsorbatos orgânicos simples.

Os metais selecionados foram Fe, Co e Ni, pois estes apresentam atividade catalítica importante e são consideravelmente mais baratos que outros metais com estas propriedades como Pt, Pd e Rh. A primeira etapa consiste em otimizar procedimentos de ativação eletroquímica para eletrodos deste metais e quantificar o fator de intensificação SERS. Serão também desenvolvidas metodologias de obtenção de filmes ultrafinos dos metais de transição sobre substratos de Ag SERS-ativos para aumentar o fator de intensificação SERS para estes sistemas.

Serão obtidos substratos SERS ativos com nanoestruturas de Au obtidas por mascaramento com microesferas de poliestireno, para aumentar a reprodutibilidade e otimizar o sinal SERS para permitir a utilização do efeito SERS em aplicações analíticas.

2 Parte Experimental

2.1. Materiais, sínteses e purificações

Os sais KCl (Fluka), KBr (Merck), KI (Merck) são de grau analítico e foram utilizados como recebidos. Utilizou-se água desionizada (USF Elga, Maxima, mod. Scientific MK3, com $R_{\text{água}} = 18,2 \text{ M}\Omega$ na saída) para preparar todas as soluções aquosas.

A piridina (Aldrich, 99%) foi destilada de CaCl_2 . A 1,10-fenantrolina mono-hidratada (Merck, 99%) foi utilizada como recebida. As n-aminopiridinas ($n = 2$ ou 4) foram recristalizadas de n-hexano. A 4-mercaptopiridina foi recristalizada de etanol. As purificações foram realizadas no máximo dois dias antes da obtenção dos espectros SERS e estes procedimentos mostraram-se essenciais para a obtenção de um alto sinal.

As soluções de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ foram preparadas a partir de uma solução estoque 2% do sal obtido a partir do sólido $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ Aldrich 99%, utilizado como recebido.

Os complexos de piridina e n-aminopiridinas com Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} foram sintetizados a partir do procedimento de Allan e colab.⁸⁴

Os complexos $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (sólido vermelho), $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ (sólido amarelo escuro), e $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (sólido vermelho claro) foram sintetizados de acordo com o trabalho de Thornton e Watkins¹³⁵ e os espectros UV-visível concordam com os reportados na literatura. Análise elementar: $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$: calculado/experimental, %C 59,92/59,91, %H 3,91/3,70, %N 11,65/11,08; $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$: calculado/experimental, %C 54,28/54,81, %H 4,81/4,85, %N 10,55/10,48; $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$: calculado/experimental, %C 54,29/54,92, %H 4,81/4,74, %N 10,55/10,56.

A phen protonada (phenH^+) foi obtida pela adição de phen a HCl concentrado. A solução resultante foi aquecida suavemente até a secagem, resultando em um pó branco.

Os eletrodos de trabalho foram tarugos policristalinos de Fe (99,98%, Aldrich), Ni (99,8%, Votorantim Metais), Ag (99,99%, Aldrich), Au (99,99%, Aldrich) e Cu (99,99%, Aldrich) inseridos em Teflon[®], e placas de Co (99%, Votorantim Metais) inseridas em resina. Antes de cada experimento, os eletrodos de trabalho foram polidos mecanicamente, sequencialmente com lixas de carvão de silício de 800, 1200 e 2000 mesh umedecidas, sendo lavadas com água desionizada após cada polimento. O eletrodo de referência e o contra-eletrodo foram $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$ e um fio de platina, respectivamente.

2.2. Procedimentos de ativação e deposição

A otimização dos procedimentos de ativação dos metais de transição será discutida para o eletrodo de Ni como um exemplo representativo, utilizando a py como molécula-prova. A Figura 5 apresenta espectros da py em eletrodo de Ni utilizando diferentes procedimentos: a - ataque químico utilizando imersão em HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 15 min; b - imersão em HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 3 min no banho de ultra-som, recém-preparado nos dois casos; c - imersão em HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 3 min no banho de ultra-som, após a solução do ácido ser mantida durante uma semana a temperatura ambiente. Após o ataque químico em HNO_3 foram realizados ciclos de oxidação-redução (ORC) do eletrodo em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

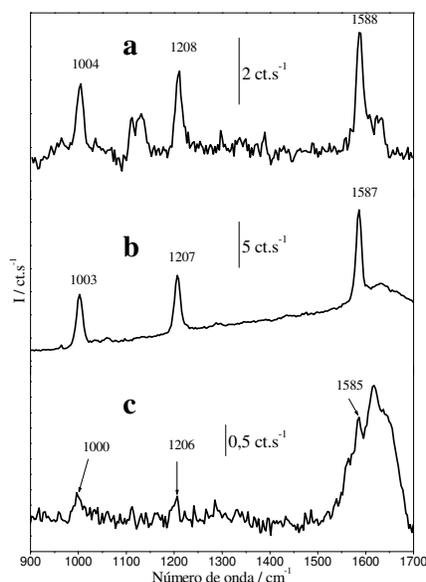


Figura 5. Espectros SERS da py em eletrodo de Ni, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl para $E = -1,2 \text{ V}$: a – após ataque químico utilizando imersão em HNO_3 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 15 min; b – após imersão em HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 3 min no banho de ultra-som, recém-preparado nos dois casos; c - imersão em HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 3 min no banho de ultra-som, com solução estocada durante uma semana a temperatura ambiente. $[\text{py}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$

Como pode ser visto nas Figura 5a e b, a utilização do banho de ultra-som durante o ataque químico levou o sinal da banda mais intensa da py de $2,8$ para $10,5 \text{ ct.s}^{-1}$, mostrando a necessidade de utilização do banho de ultra-som no processo de ativação. A Figura 5c mostra o espectro após o ataque químico com solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 em banho de ultrassom estocada por uma semana, que apresenta intensidade cerca de 10 vezes menos intensa do que o espectro na Figura 5b, mostrando a necessidade de se preparar a solução para o ataque químico no mesmo dia em que as medidas SERS foram realizadas.

Uma vez determinado o melhor procedimento para o ataque químico às superfícies metálicas, os procedimentos de oxidação-redução eletroquímica foram adaptados de trabalhos anteriores do grupo de Tian e colaboradores para os eletrodos de Fe, Co e Ni. Os procedimentos de ativação otimizados nesta tese para estes eletrodos foram:

Eletrodo de Fe:

1. Ataque químico: imersão por 1 min em solução aquosa $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ no banho de ultrassom e lavagem com água desionizada;

2. Transferência para cela eletroquímica com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. Aplicação do potencial de -0.7 V por 60 s, seguido por um salto de potenciais para 0.35 V , mantido por 15 s (densidade de corrente: entre 18 e 24 mA.cm^{-2}), e salto para $-0,7 \text{ V}$;

3. Aplicação de -1.0 V por 30 min para a redução dos óxidos superficiais. Procedimento adaptado a partir do proposto por Cao e colaboradores.¹¹⁰

Eletrodo de Ni:

1. Ataque químico: imersão por 3 min em solução aquosa $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$ no banho de ultrassom e lavagem com água desionizada;

2. Transferência para cela eletroquímica com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. Aplicação de potencial de $-0,4 \text{ V}$ aplicado por 3 s, seguido de um salto de potencial para $0,55 \text{ V}$ (aplicado por 3 s; densidade de corrente entre 10 e 15 mA.cm^{-2}), e novo salto para $-0,4 \text{ V}$. Esse procedimento foi repetido 5 vezes. Procedimento adaptado do proposto por Huang e colaboradores.⁸⁵

Eletrodo de Co:

1. Ataque químico: imersão por 1 min em solução aquosa $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$ no banho de ultrassom e lavagem com água desionizada;

2. Transferência para cela eletroquímica com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. Potencial de $-1,1 \text{ V}$ aplicado por 60 s;

3. Um ciclo de oxidação redução: $V_{\text{inicial}} = -1,0 \text{ V}$, com $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ até o potencial de $1,0 \text{ V}$ ($j_{1,0 \text{ V}}$ entre 15 e 28 mA.cm^{-2}), retorno para -1.0 V com $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$;

4. Aplicação de $-1,2 \text{ V}$ por 30 min para redução de óxido superficiais. Procedimento adaptado do procedimento proposto por Wu e colaboradores.⁸⁶

O processo de ativação foi realizado na ausência dos adsorbatos para todos os sistemas, e a solução de ativação foi retirada ao fim do processo, o eletrodo foi lavado com água desionizada e a solução de trabalho foi adicionada à cela espectroeletróquímica.

2.3. Construção de substratos SERS-ativos por mascaramento com microesferas de poliestireno

Foram utilizados dois substratos: 1. slides de vidro silanizado recobertos com uma camada de 40 nm de Au depositado por sputtering; 2. slides de vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com resistência entre 5-30 Ω .cm.

2.3.1. Limpeza dos substratos

Os slides de vidro foram inicialmente limpos com imersão em solução aquosa de HNO_3 1:1 em volume por 15 min em banho de ultrassom. Os substratos foram lavados com água desionizada e transferidos para solução aquosa de H_2SO_4 1:1 em volume, com 2% de H_2O_2 por 15 min em banho de ultrassom.

Os slides de FTO foram limpos com sonicação do substrato por 15 min imerso sucessivamente em acetato de etila, acetona, etanol e água.

2.3.2. Silanização e sputtering de Au para os slides de vidro

A silanização dos slides de vidro foi realizado com uma solução em n-hexano de 3-mercaptopropil-trimetóxi-silano (MPTMS), Figura 6a, 5% em volume, segundo procedimento reportado na literatura.⁸⁷ Os slides foram imersos nessa solução por 2 h sob agitação. Após esse período, os slides foram lavados com água desionizada e foi realizado um procedimento de cura em uma estufa a 110 °C por 30 min. Após a silanização, um filme de 40 nm de espessura de Au foi depositado por sputtering sobre os slides. Utilizou-se o equipamento Edwards Scancoat Six, com controle da espessura do filme por uma microbalança de quartzo Edwards modelo FTM6. A pressão-base foi de 1×10^{-1} torr. A taxa de deposição foi de aproximadamente $4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.



Figura 6. a. Estrutura do MPTMS; b. Estrutura da cisteamina.

Após a deposição do filme de Au por sputtering, em alguns casos o substrato foi imerso em solução etanólica $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de cisteamina, Figura 6b, por 48 h com o objetivo

de aumentar a aderência das microesferas de PS durante a deposição, devido à interação da superfície carregada negativamente das microesferas com o grupo NH_3^+ da cisteamina ligada ao filme fino de Au.⁸⁸

2.3.3. Deposição das microesferas e eletrodeposição de Au

A deposição das microesferas de PS de diâmetro 500 nm (Alpha Aesar, dispersão de tamanho de 2%) foi feita utilizando-se um equipamento de dip-coating construído no laboratório utilizando um motor de passos interfaciado a um computador, baseado no sistema proposto por Oliveira e Zarbin.⁸⁹ A concentração de microesferas de PS utilizada foi de 1% em massa.

Para os substratos de FTO, a deposição das microesferas foi seguida de aquecimento do substrato a uma temperatura de 110 °C, que corresponde à temperatura de transição vítrea do PS, para obter melhor adesão das microesferas ao substratos.

Para os substratos de FTO, a velocidade de retirada dos substratos da suspensão de microesferas foi de 1,25 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, e para os substratos de vidro com filme fino de Au modificado com cisteamina, a velocidade de retirada foi de 1,80 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, devido à maior adesão das microesferas ao substrato.

Após o mascaramento, a eletrodeposição foi realizada a partir do banho sugerido por Sun e colaboradores.⁹⁰ HAuCl_4 (12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), EDTA (5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_2SO_3 (160 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), K_2HPO_4 (30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). O contra-eletródo foi uma placa de Pt e o eletródo de referência, $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$. Utilizou-se eletrodeposição galvanostática, com densidade de corrente de 500 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A espessura dos filmes foi estimada pelo tempo de eletrodeposição, considerando-se que a influência da corrente para a redução dos íons de Au foi de 100%.

Após a eletrodeposição, a retirada das microesferas de PS foi realizada pela imersão das amostras em THF por cerca de 10 minutos.

2.4. Deposição de filmes metálicos

Este procedimento é discutido no Capítulo 5, junto com os resultados experimentais.

2.5. Instrumentação

2.5.1. Espectros Raman e SERS

Os espectros SERS e parte dos espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Renishaw Raman System 3000, equipado com um detector CCD (Charge-Coupled Display) resfriado por sistema Peltier e microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA com lente de

magnificação de 50X. As radiações excitantes foram as linhas em 632,8 nm de um laser de He/Ne (Spectra Physics, modelo 127-35) e 514,5 nm de um laser de Ar⁺ (Melles Griot, série 543). A potência na amostra foi tipicamente de cerca de 2 mW.

Os espectros Raman e Raman ressonante foram também obtidos em um espectrômetro Jobin Yvon U1000 equipado com duplo monocromador e fotomultiplicadora RCA C31034A. As radiações excitantes foram as linhas em 457,9, 476,5, 488,0, 496,5, 501,7 e 514,5 nm de um laser de Ar⁺ (Spectra Physics K90), 568,2, 647,1 676,5 nm de um laser de Kr⁺ (Spectra Physics K90) e diversas linhas de um laser de corante Spectra Physics Coherent 599 Standing Wave Dye Laser, utilizando Rodamina-6G como corante e sendo excitado por um laser de Ar⁺.

A utilização de um filme de solução menos espesso possível sobre a superfície metálica é necessária para evitar perda por espalhamento da radiação excitante e espalhada. Foi utilizado o mínimo de solução na cela eletrolítica, suficiente apenas para cobrir os três eletrodos.

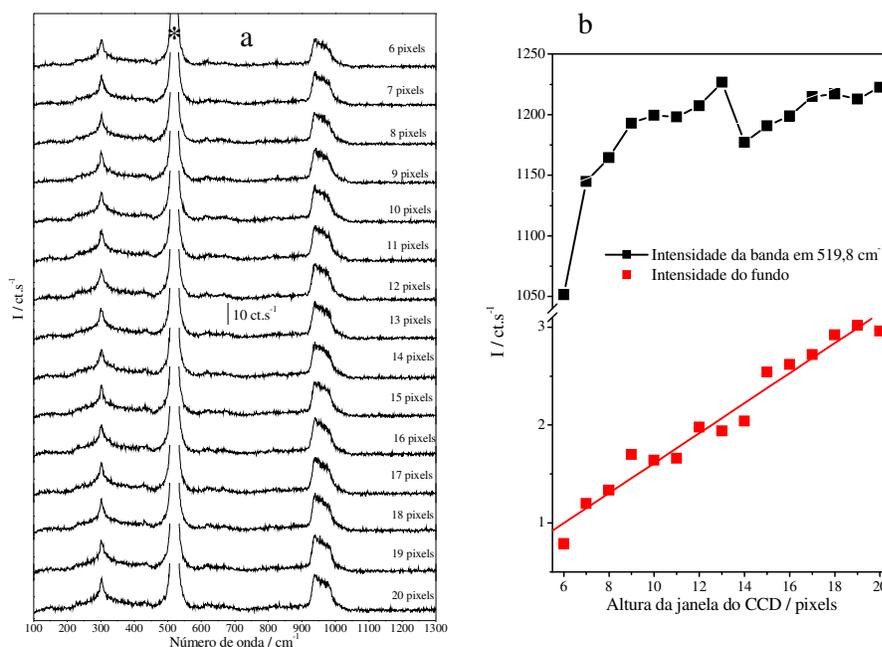


Figura 7. a – Espectros Raman do Si obtido com diferentes aberturas do CCD, dado em pixels; b – Número de ct.s⁻¹ do fundo e da banda em 519,8 cm⁻¹ do Si em função da altura da abertura do CCD. * banda em 519,8 cm⁻¹.

Outro fator determinante é a utilização do espectrômetro Renishaw Raman System 3000 em configuração confocal. A determinação da configuração ideal foi realizada utilizando o seguinte procedimento: a janela de detecção do detector CCD do espectrômetro, medida em pixels, foi variada e o espectro Raman do padrão de silício foi obtido. A janela

ideal do CCD foi determinada como aquela que apresentou menor ruído de fundo, medido pela média do número de contagens por segundo (ct.s^{-1}) nos primeiros dez pontos do espectro, e que não apresentava perda considerável de intensidade da banda em $519,8 \text{ cm}^{-1}$ (em ct.s^{-1}) do Si. Os resultados são apresentados na Figura 7.

Na Figura 7b verifica-se que para alturas menores que 10 pixels, a limitação da janela do CCD causa perda considerável do sinal, enquanto o sinal do fundo diminui de forma aproximadamente linear. Até a altura de 10 pixels, o ganho com a diminuição do sinal do fundo é significativo, pois este cai de 3,0 para $1,6 \text{ ct.s}^{-1}$ no espectro do silício. Determinou-se que a janela ideal para a obtenção dos espectros é de 10 pixels. A fenda de entrada utilizada foi de $25 \mu\text{m}$, que corresponde à configuração padrão do equipamento; esta abertura da fenda foi escolhida porque a redução leva apenas a uma perda de sinal, sem contribuir para a diminuição do ruído da medida. Todos os espectros de superfícies metálicas foram obtidos com esta configuração do espectrômetro.

2.5.2. Espectros no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos dos compostos em misturas sólidas homogêneas com KBr no espectrômetro Bomem Michelson Series.

2.5.3. Espectros no UV-VIS-NIR

Os espectros no UV-VIS-NIR dos compostos em solução foram obtidos no espectrômetro Shimadzu modelo UV3101PC, no modo de transmissão.

2.5.4. Eletroquímica

Os voltamogramas cíclicos, os processos de ativação eletroquímicos e as eletrodeposições foram realizados em potenciostatos/galvanostatos EG&G PAR 263 ou PAR273.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 (Ecochemie).

2.5.5. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos substratos foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) na Central Analítica do IQ-USP, em um equipamento Jeol, modelo JSM – 7401 F – Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM).

2.6. Cálculos das estruturas moleculares e dos espectros vibracionais

O pacote de softwares Gaussian03⁹¹ foi utilizado nos cálculos de geometria de equilíbrio e frequências vibracionais. Em geral, utilizou-se o método da teoria do funcional de densidade (DFT) como implementada neste programa, utilizando o funcional misto B3LYP.⁹² Os conjuntos de funções-base utilizados foram de qualidade dupla- ζ : 6-31G(d) com funções de polarização para átomos diferentes de H e LANL2DZ, ou tripla- ζ 6-311+G(d) com funções de polarização e difusa para os átomos diferentes de H dependendo do sistema em estudo. O conjunto de funções-base LANL2DZ foi utilizado para os cálculos em que átomos de Ag estavam envolvidos. Não foram utilizados fatores de escalonamento para as frequências vibracionais calculadas.

A visualização das coordenadas internas e dos modos de vibração foi realizada com o programa Molden 4.4 for Windows⁹³ e pelo programa GaussView 2.1.⁹⁴

3 Determinação do fator de intensificação SERS para os eletrodos de ferro, cobalto e níquel

O fator de intensificação (G) de uma espécie adsorvida em um substrato metálico é dado pela equação (16).^{95,96}

$$G = \frac{I_{surf} / N_{surf}}{I_{bulk} / N_{bulk}} \quad (16)$$

onde: I_{surf} e I_{bulk} = intensidade integrada da mesma banda da py adsorvida e em solução, respectivamente;

N_{surf} e N_{bulk} = número de moléculas de py adsorvida e em solução respectivamente, efetivamente atingidas pelo feixe de laser.

Na equação (16), I_{surf} e I_{bulk} são as áreas das bandas medidos diretamente no espectro SERS da molécula prova no eletrodo e no espectro Raman em solução, respectivamente. N_{bulk} pode ser calculado a partir da concentração da molécula prova e do volume efetivamente amostrado no espectro Raman da solução. Para determinar N_{bulk} é necessário considerar que se está trabalhando em uma configuração conforcal no espectrômetro Raman, o que leva a um perfil do foco do laser como representado na Figura 8 para um substrato de silício.⁹⁵

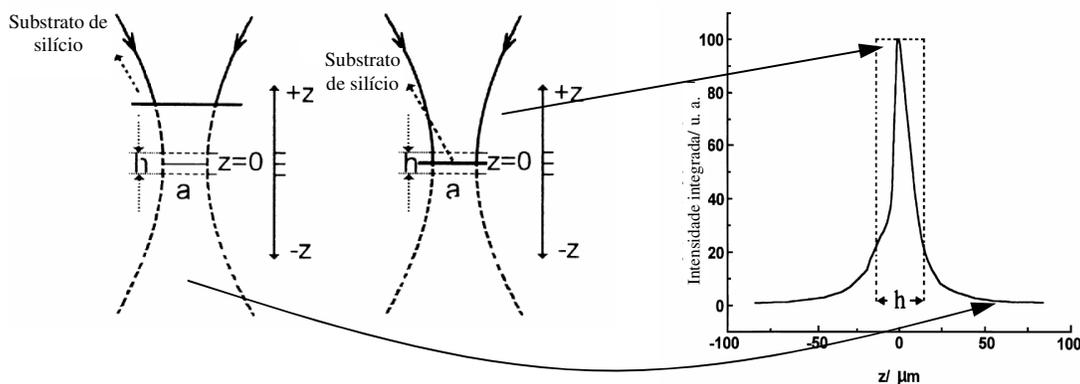


Figura 8. (a) Representação do perfil do foco do laser para duas posições de uma placa de Si, onde a = área focal do feixe de laser; z = deslocamento na altura da amostra em relação ao foco do feixe incidente; $z = 0$ é posição em que ocorre a maior contribuição para a intensidade. Figura adaptada de Cai e colaboradores.⁹⁵

Na configuração mostrada na parte esquerda da Figura 8, o perfil de intensidades apresenta uma variação abrupta quando z varia acima e abaixo da posição $z = 0$ (laser focado na amostra). No caso de uma solução, pode-se imaginar que existem planos acima e abaixo de $z = 0$. Note-se que nas proximidades de $z = 0$, o cone formado pelo foco do laser pode ser aproximado para um cilindro com altura h e área da base a . No espectrômetro utilizado neste trabalho, com uma objetiva com magnificação de 50X, o valor do diâmetro do foco do laser é de $2 \mu\text{m}$ e o valor de $h = 5 \mu\text{m}$; o volume efetivamente irradiado ($V_{eff} = a \cdot h$) nesta configuração é $V_{eff} = 1,57$ femtolitros. A molécula prova utilizada foi a py (50 mmol.L^{-1}) em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O valor de N_{bulk} pode, assim, ser obtido de acordo com a equação (17):

$$N_{bulk} = V_{eff} \cdot [py] \cdot N_A \quad (17)$$

onde N_A = número de Avogadro.

Para o cálculo de N_{surf} é necessário saber qual o número de moléculas adsorvidas e a área efetivamente analisadas nos espectros SERS. Para realizar este cálculo, utilizou-se a relação dada na equação (18).⁹⁵

$$N_{surf} = \frac{R p}{\sigma} \quad (18)$$

onde: R = fator de rugosidade, dado pela relação entre a área real e a área geométrica do eletrodo;

p = área do ponto focal do laser sobre a superfície metálica; este valor é de $6,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ para a configuração confocal utilizada neste trabalho, dada pelo fabricante do equipamento;

σ = área ocupada por uma molécula adsorvida.

Assumindo uma orientação vertical para a py na concentração em estudo, os valores da área de uma molécula de py adsorvida para ser utilizada como o valor de σ na equação (18) for considerados como a média das áreas efetivas da py adsorvida em Pt ($0,243 \text{ nm}^2$),⁹⁷ Hg ($0,25 \text{ nm}^2$)⁹⁸ e Au(110) ($0,27 \text{ nm}^2$)⁹⁹, calculados a partir de técnicas eletroquímicas, resultando em uma média $\sigma_{py} = 0,254 \text{ nm}^2$. Este procedimento foi selecionado porque o valor

de σ foi obtido de uma média de valores experimentais. O método experimental para obter o fator o fator de rugosidade, R , será discutido mais adiante.

Dessa forma, o valor de G pode ser obtido substituindo as equações (17) e (18) na equação (16), resultando em:

$$G = \frac{I_{surf}}{I_{bulk}} \cdot \frac{\sigma}{R \cdot \phi} \cdot \phi \cdot h \cdot [py] \cdot N_A \quad \rightarrow \quad G = \frac{h \cdot [py] \cdot N_A \cdot \sigma \cdot I_{surf}}{R \cdot I_{bulk}} \quad (19)$$

Neste trabalho foi utilizada uma objetiva com 50X de magnificação (que determina a área de incidência do laser) e $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ em todos os experimentos. Utilizando-se o valor $\sigma = 0,254 \text{ nm}^2$ para a molécula de py adsorvida, como discutido acima, a equação (19) pode ser reescrito como:

$$G = 38,24 \cdot \frac{I_{surf}}{R \cdot I_{bulk}} \quad (20)$$

Na equação (20), I_{surf} e I_{bulk} foram medidos dos espectros SERS da py adsorvida nos metais no potencial de máxima intensificação (E_{MAX}) e para uma solução 50 mmol.L^{-1} de py, respectivamente. Depois de determinados estes valores, é necessário obter o valor do fator R .

Devido à ativação da superfície para obter a intensificação SERS, a área real dos eletrodos não corresponde à área geométrica. A determinação da área real de eletrodos é também um problema de interesse para diversas áreas da eletroquímica, uma vez que a velocidade das reações eletroquímicas depende da área de contato entre a superfície e os reagentes.

Diversos métodos foram propostos na literatura para determinar esta grandeza. Trasatti e Petrii¹⁰⁰ fizeram uma revisão crítica dos métodos mais utilizados e da validade destes em função das aproximações utilizadas para determinar áreas reais de eletrodos. Entre os métodos experimentais discutidos pelos autores, o método da *razão de capacitância* foi o método utilizado, uma vez que este método é utilizado para a medida de razão de áreas superficiais para amostras do mesmo material de eletrodo, como Pd e Ni.^{101,102} A espectroscopia de impedância eletroquímica foi a técnica utilizada para a determinação dos valores de capacitância (C) dos eletrodos metálicos. As curvas de impedância foram obtidas na mesma

solução em que foi determinado o valor dos potenciais de carga zero (pzc) de cada eletrodo, com o potencial aplicado igual ao pzc medido nestas soluções.

A variação de impedância entre o eletrodo metálico recém-lixado e o eletrodo ativado por ciclos de oxidação redução foram utilizados para determinar o valor de R . Como a área geométrica, o potencial aplicado e a concentração da soluções foram mantidos constantes na determinação de C dos eletrodos lixado e ativado, a variação na capacitância é devida unicamente à variação na área real do eletrodo. Uma vez que a capacitância depende diretamente da área do eletrodo, o valor de R pode ser obtido de:

$$R = \frac{C_{lixado}}{C_{ativado}} \quad (21)$$

onde: C_{lixado} = capacitância do eletrodo recém-lixado, em $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$;

$C_{ativado}$ = capacitância do eletrodo após o tratamento de ativação, em $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A determinação dos valores de capacitância para os eletrodos foi feita a partir dos valores de impedância para frequências no intervalo de 100 Hz-5 kHz. Neste limite de frequências, quando não ocorrem processos faradaicos nesta ordem de velocidade e não há adsorção específica, a impedância medida é equivalente apenas ao carregamento da dupla camada elétrica e à resistência ôhmica da solução e deve ser independente da frequência.¹⁰³ Para essa aproximação ser válida, o potencial aplicado deve ser o potencial de carga zero da superfície,¹⁰⁰ que deve necessariamente ser localizado em região de potenciais não-faradaica do eletrodo.¹⁰⁴ O gráfico da componente imaginária da impedância, Z_i , pela componente real, Z_r , (gráfico de Nyquist) resultará em uma reta paralela ao eixo Z_i , com uma separação do eixo dada pelo valor da resistência ôhmica da solução, R_Ω . A partir dessa aproximação para os eletrodos de Fe, Co e Ni, a capacitância pode ser calculada a partir da relação dada na equação (22).¹⁰⁵

$$C = \frac{1}{2\pi f Z_i} \quad (22)$$

onde: Z_i = componente imaginária da impedância, em $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$.

f = frequência de alternância da corrente, em Hz.

Para a determinação da razão de capacitância foram realizadas medidas em Na_2SO_4 $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que foi a solução em que os valores de pzc de Fe, Co e Ni foram determinados,¹⁰⁶ para o eletrodo recém-lixado e para o eletrodo após sofrer o processo de ativação. Na Tabela 1 são apresentados os valores de capacitância para os eletrodos recém-lixados e após ativação eletroquímica determinados na frequência de 10 kHz e no potencial (iguais ao pzc) indicado na tabela, e os valores correspondentes de R .

Tabela 1. Potencial de carga zero (pzc) para Fe, Co e Ni em solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (solução de trabalho utilizada para determinação do pzc), os valores de capacitância dos eletrodos recém-lixados (C_{lixado}) e para o eletrodo ativado eletroquimicamente (C_{ativado}) para $f = 10 \text{ kHz}$ e o valores do fator de rugosidade R .

Metal	pzc (V vs. Ag AgCl) ^{106,107}	C_{lixado} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	C_{ativado} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)	R
Fe	-0,55 (pH=5,6)	12,88	13,25	1,03
Co	-0,51 (pH=1,0)	13,23	23,52	1,78
Ni	-0.50 (pH=5,6)	8,42	8,77	1,04

Os valores de R para os três eletrodos apresentados na Tabela 1 foram sempre pouco maiores do que 1, indicando pequena variação na área real dos eletrodos com o processo de ativação. Os valores de R obtidos para Ag e Au ativados eletroquimicamente são de 1,8-1,9¹⁰⁸ e 3-4,¹⁰⁹ respectivamente, indicando que os valores obtidos para os metais de transição são razoáveis. Uma vez obtidos os valores de R para os três eletrodos em estudo, para determinar os valores de G para cada eletrodo basta obter a razão entre $I_{\text{surf}}/I_{\text{bulk}}$, utilizando a equação (20). Os espectros SERS da py nos três eletrodos para o potencial de máxima intensidade e o espectro da solução 50 mmol.L^{-1} de py são apresentados na Figura 9.

Os valores de I_{bulk} e I_{surf} foram obtidos a partir das áreas das bandas da py apresentadas na Figura 9. Foram calculados os valores de G para as bandas em *ca.* 1000 cm^{-1} , modo 1 de Wilson, e 1210 cm^{-1} , modo 9a de Wilson, para verificar a dependência da intensificação SERS com o modo vibracional. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

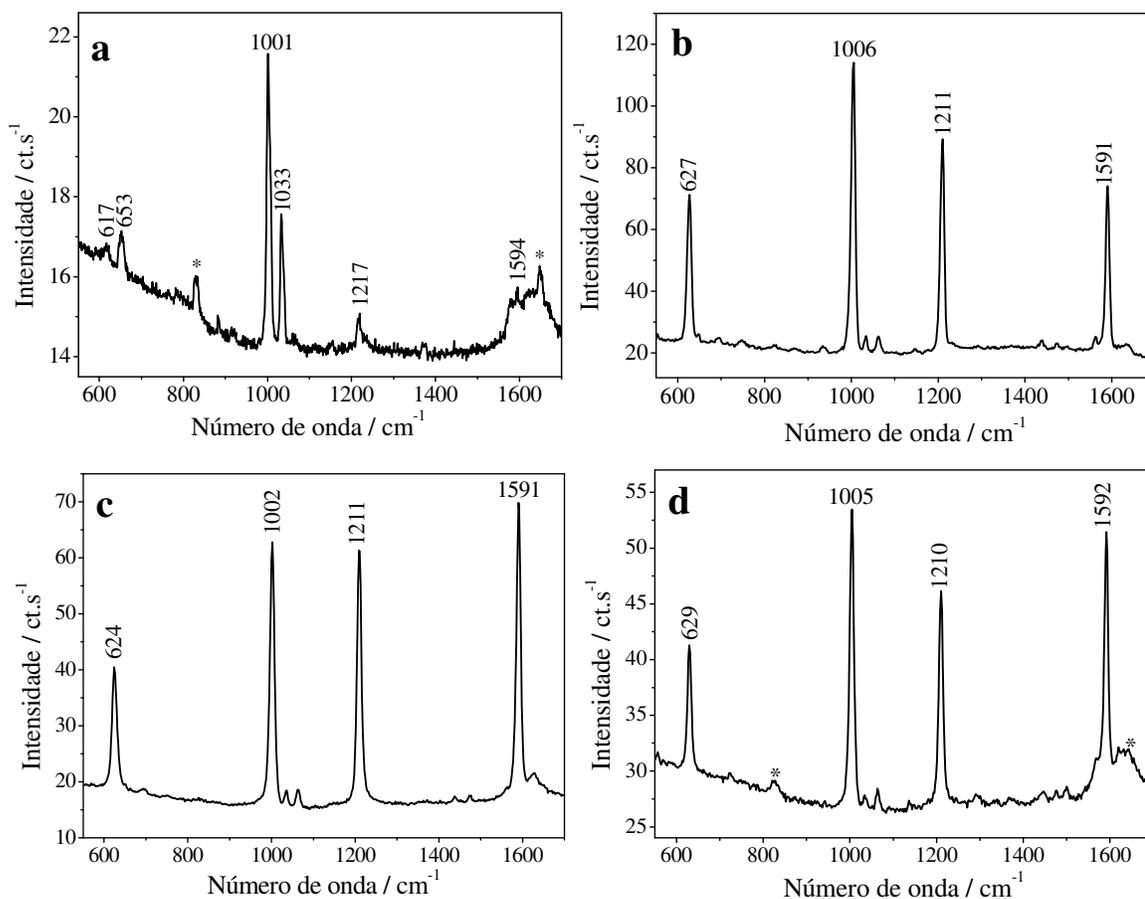


Figura 9. a- Espectro Raman de uma solução de $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; b- espectro SERS da py em eletrodo de Fe, $V_{\text{app}} = -1,15 \text{ V}$; c- espectro SERS da py em eletrodo de Co, $V_{\text{app}} = -1,25 \text{ V}$; d- espectro SERS da py em eletrodo de Ni, $V_{\text{app}} = -1,30 \text{ V}$. $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em todos os espectros SERS. * plasmas do laser de He/Ne.

Os fatores de intensificação obtidos para o modo 1 da py são da ordem de 10^2 - 10^3 , de acordo com os valores obtidos em trabalhos da literatura utilizando a py como adsorbato sobre os três metais.^{110,111,112} Os valores de intensificação para o modo 9a, que é uma banda pouco intensa no espectro da py em solução, por outro lado, são 7,5 vezes maiores que a intensificação do modo 1 para o eletrodo de Fe, 10,5 vezes para o eletrodo de Co e 7,4 vezes para o eletrodo de Ni, indicando forte dependência do fator de intensificação com o modo vibracional. A dependência da intensificação SERS com o modo vibracional foi verificada nos primeiros anos de estudo do efeito SERS, inicialmente para a py em eletrodos de Cu e Ag.^{40,113} Estes resultados serão discutidos com mais detalhes no próximo capítulo.

Tabela 2. Intensidade das bandas atribuídas aos modos 1 e 9a de Wilson da py no espectro Raman em solução, e nos espectros SERS em Fe, Co e Ni para os potenciais de máxima intensificação de cada eletrodo, e os valores do fator de intensificação (G) para os dois modos vibracionais. $[py]= 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[KCl]= 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para todos os espectros.

Sistema	Modo 1	Modo 9a	G_1	G_{9a}
py (sol. aq.)	82,75	7,430		
py/Fe	1162,72	783,92	522	3917
py/Co	657,24	622,41	171	1780
py/Ni	358,07	237,36	159	1175

Neste capítulo foram determinados fatores de intensificação para eletrodos de Fe, Co e Ni, obtidos levando em consideração a rugosidade dos eletrodos calculada a partir de dados de impedância eletroquímica. Os resultados indicam que existe um fator de intensificação do sinal Raman pela superfície destes metais após a ativação, e o valor dos fatores de intensificação concordam com os resultados obtidos em trabalhos anteriores da literatura para os mesmo metais.⁹

Uma vez que as superfícies de Fe, Co e Ni não apresentam plasmon de superfície na região de frequências do visível, a intensificação do sinal Raman pode ser devida aos fatores de intensificação eletromagnéticos menores, como os chamados “lightning-rod effect” e ao efeito de transferência de carga.⁹

4 Estudo da adsorção de espécies moleculares em eletrodos de ferro, cobalto e níquel ativados eletroquimicamente

4.1. Adsorção da piridina

No capítulo anterior, foram determinados os valores de fator de intensificação SERS para a py em eletrodos de Fe, Co e Ni. Nesta seção será discutida a dependência da intensidade total e das intensidades relativas dos espectros SERS para estes metais, comparando com resultados em eletrodo de Ag. Vai-se estudar também a aplicação do modelo de transferência de carga desenvolvido na Introdução para a simulação dos perfis de excitação SERS em metais de transição.

Os espectros Raman da py no estado líquido e de uma solução 50 mmol.L⁻¹ são apresentados na Figura 10. A atribuição das bandas mais intensas do espectro Raman da py é apresentada na Tabela 3,¹¹⁴ que apresenta a numeração dos modos vibracionais de py conforme Wilson, com uma representação gráfica no Anexo I.

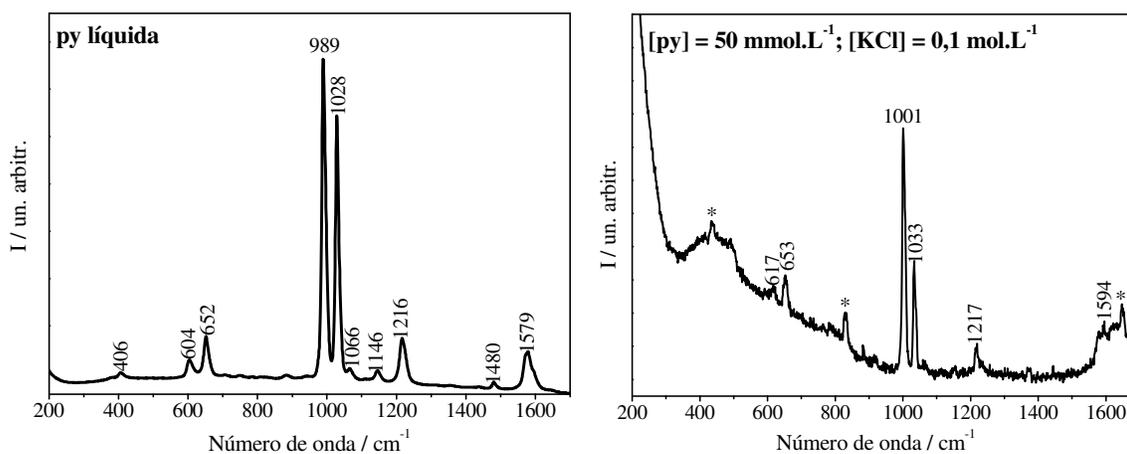


Figura 10. Espectros Raman da py no estado líquido e de uma solução aquosa [py] = 50 mmol.L⁻¹ e [KCl] = 0,1 mol.L⁻¹. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Tabela 3. Atribuição das bandas do espectro Raman da py no estado líquido e em solução aquosa.

py líquida / cm ⁻¹	[py] = 50 mM / cm ⁻¹	Atribuição (Esp. Sim.) ¹¹⁴
604 (4)	617 (~3)	δ CCC (a ₁) - v _{6a}
653 (10)	654 (6)	δ CCC (b ₁) - v _{6b}
989 (100)	1003 (100)	resp. do anel (a ₁) - v ₁
1029 (68)	1036 (58)	vCC (a ₁) - v ₁₂
1066 (3)	1063 (~3)	vCC (a ₁) - v _{18a}
1217 (12)	1220 (7)	β CH (a ₁) - v _{9a}
1578 (9)		vCC (b ₁) - v _{8b}
1593 (5)	1593 (8)	vCC (a ₁) - v _{8a}

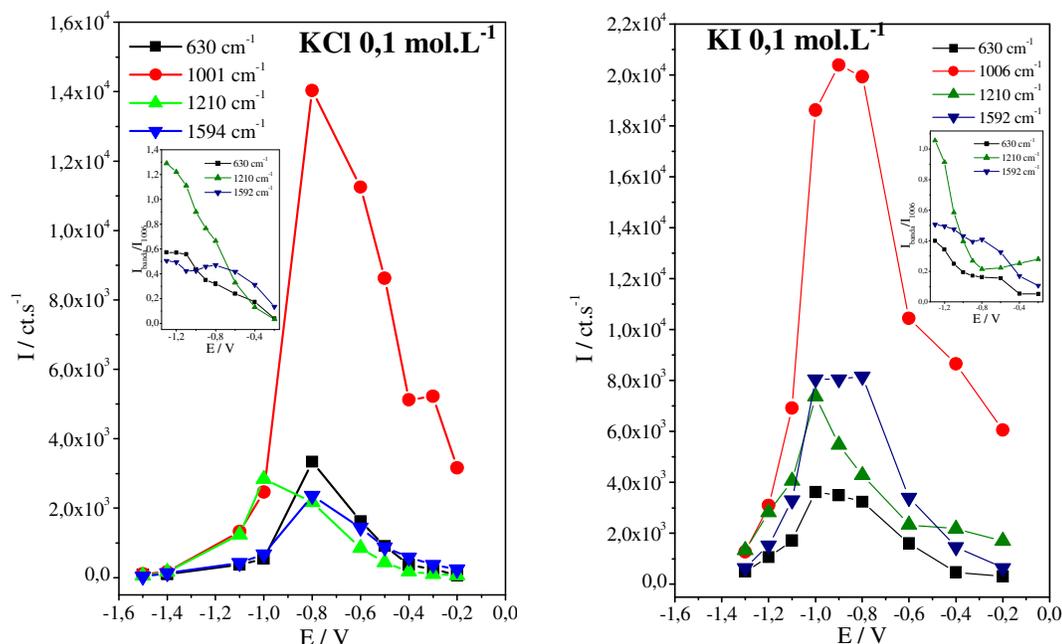


Figura 11. Perfis de intensidade SERS em função do potencial da py em eletrodo de Ag, para duas soluções eletrolíticas, conforme indicado. $\lambda_0=632,8$ nm. Os inserts nas duas figuras são as intensidades relativas de três bandas do espectro SERS em relação à banda em 1006 cm^{-1} em função do potencial.

O perfil de excitação das bandas mais intensas dos espectros SERS da py adsorvida em eletrodo de Ag para duas soluções eletrolíticas ($0,1\text{ mol.L}^{-1}$ KCl e $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ KI) são apresentados na Figura 11. As intensidades das bandas em 630 , 1210 e 1594 cm^{-1} em relação à banda em 1001 cm^{-1} são apresentadas como detalhes na mesma Figura. Estes perfis concordam com os resultados reportados em trabalhos anteriores.²⁹ As bandas da py nos dois grupos de espectros, tanto para o meio de cloreto quanto para o meio de iodeto, apresentam variações tanto de intensidade total das bandas SERS quanto de intensidade relativa entre as bandas do mesmo espectro com o potencial aplicado.

Para a solução com Cl⁻, o máximo de intensidade das bandas da py ocorre no espectro obtido em $-0,8\text{ V}$. Na solução contendo I⁻, o máximo de intensidade das bandas ocorre na faixa entre $-0,9\text{ V}$ (1006 e 1592 cm^{-1}) e $-1,0\text{ V}$ (630 e 1210 cm^{-1}). Os detalhes na Figura 11 mostram que há considerável variação de intensidade relativa com o potencial os espectros SERS nas soluções dos dois haletos. A variação de intensidade total do espectro SERS e as variações de intensidade relativa entre as bandas do espectro são indicações de que ocorre interação específica entre a py e o eletrodo de Ag, possibilitando a existência de uma transferência de carga entre o eletrodo e o adsorbato. Além disso, a variação da posição de

V_{MAX} entre as soluções eletrolíticas dos dois ânions mostra a influência do eletrólito suporte na formação da espécie de superfície em eletrodo de Ag. As intensidades relativas variam de modo semelhante para as duas soluções eletrolíticas: as bandas em 625, 1210 e 1590 cm^{-1} aumentam de intensidade em relação à banda em 1006 cm^{-1} ; a banda em 1210 cm^{-1} é a que sobre maior intensificação relativa para os dois meios, enquanto as bandas em 625 e 1590 cm^{-1} aumentam de intensidade de forma similar. Estes resultados indicam que a espécie formada na superfície de Ag não depende do ânion em solução e concordam com resultados anteriores da literatura.^{29,115} A variação de V_{MAX} da py devido à presença de diferentes haletos já foi extensamente estudada e pode ser explicada pela variação da energia da transferência de carga com durante a adsorção de py em diferentes soluções eletrolíticas, variando o valor da constante a .²⁹ A utilização de Γ aumenta a energia da transição em relação ao Cl^- , de modo que o potencial necessário para a intensificação máxima é mais negativo.

A intensificação seletiva de algumas bandas pode ser atribuída à modulação seletiva da transição de transferência de carga por alguns modos vibracionais, como discutido em trabalhos anteriores.⁴⁰ Essa modulação depende dos tipos de ânions adsorvidos na superfície metálica. A variação de intensidade total e da intensidade relativa pode ser utilizada como uma prova de que o efeito de transferência de carga tem influência considerável nos espectros SERS obtidos. Os efeitos discutidos nos parágrafos anteriores foram intensamente estudados para o sistema py/Ag em diversos trabalhos da literatura e serão utilizados como subsídio para a discussão da adsorção da py em eletrodos de Fe, Co e Ni.

Nas Figura 12-14 os espectros SERS da py (50 mmol.L^{-1}) em eletrodos de Fe, Co e Ni em soluções eletrolíticas 0,1 mol.L^{-1} de KCl em função do potencial são apresentados. Os espectros SERS da py no eletrodo de Ni em solução 0,1 mol.L^{-1} de KI também são apresentados na Figura 14.

Em todos os espectros apresentados nas Figura 12-14, para os três metais apenas as bandas em cerca de 625, 1001, 1032, 1060, 1210 e 1590 cm^{-1} são observadas. Estas bandas foram observadas com intensidade relativas semelhantes às obtidas anteriormente em estudos SERS da adsorção da py em eletrodos de metais de transição em meio de KCl 0,1 mol.L^{-1} do grupo do prof. Tian.^{110,111,112} Essas bandas são atribuídas a modos totalmente simétricos da py (Tabela 3), indicando adsorção com o plano do anel paralelo à normal da superfície, como já foi observado acima para a py em eletrodo de Ag.

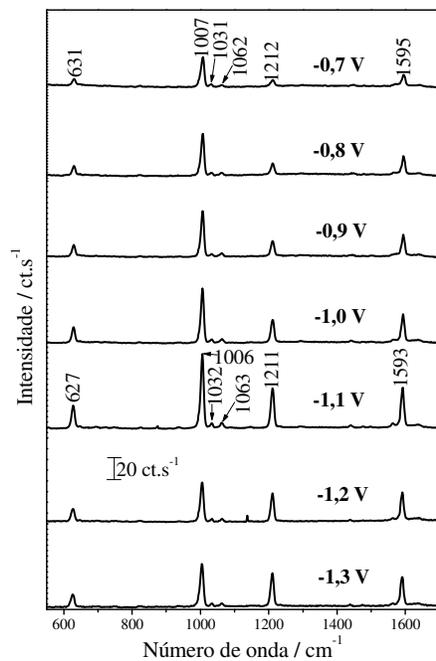


Figura 12. Espectros SERS da py em eletrodo de **Fe** em KCl 0,1 mol.L⁻¹, conforme indicado. $\lambda_0=632,8$ nm. [py] = 50 mmol.L⁻¹.

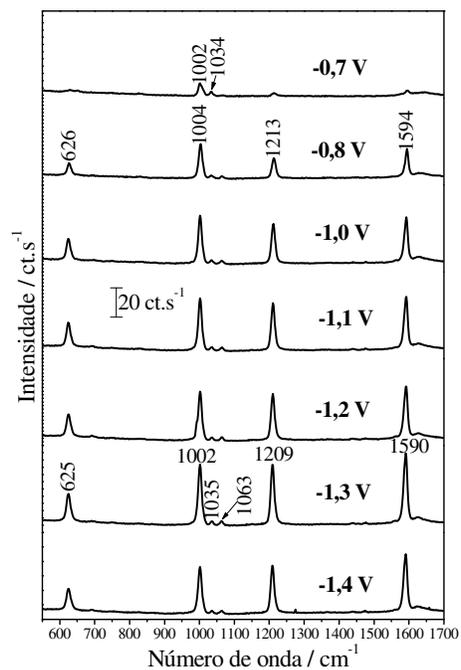


Figura 13. Espectros SERS da py em eletrodo de **Co** em KCl 0,1 mol.L⁻¹, conforme indicado. $\lambda_0=632,8$ nm. [py] = (50 mmol.L⁻¹)

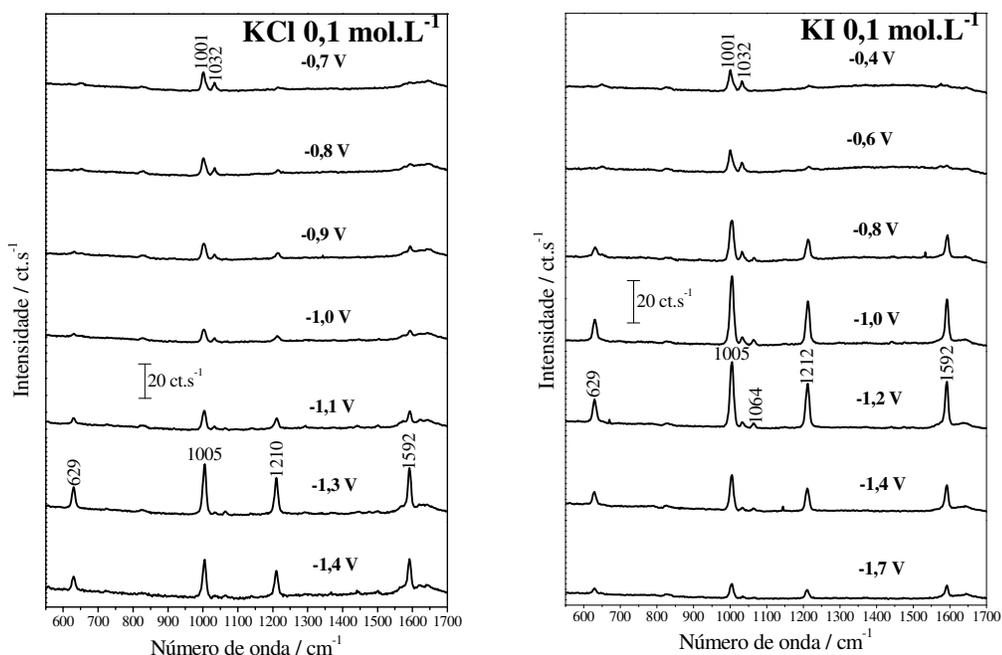


Figura 14. Espectros SERS da py em eletrodo de Ni em duas soluções eletrolíticas, conforme indicado. $\lambda_0 = 632,8$ nm. $[py] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$

Observa-se nos espectros SERS da py nas Figura 12-14 que as intensidades relativas e frequência das bandas da py variam entre os metais estudados, indicando que a interação com a superfície depende fortemente da natureza do substrato metálico, concordando com resultados anteriores da literatura.¹¹⁶ A maior variação ocorre com a banda em 1028 cm^{-1} , que tem intensidade comparável à banda mais intensa em 990 cm^{-1} no espectro da molécula livre, mas que nos espectros SERS nos metais de transição tem a intensidade relativa consideravelmente menor. Zuo e Jagodzinski atribuíram essa variação de intensidade relativa com a adsorção à formação em diferentes concentrações relativas do radical α -piridil nas superfícies metálicas devido à perda de um átomo de H pelo carbono na posição α .¹¹⁷ O radical α -piridil adsorveria com o anel piridínico normal à superfície, interagindo fortemente através do átomo de C(α) do anel piridínico, como apresentado esquematicamente na Figura 15.

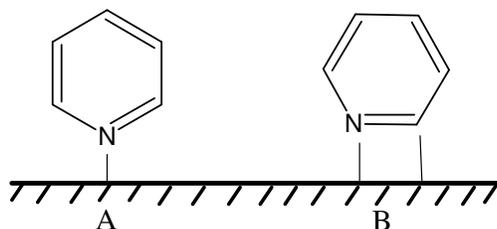


Figura 15. Configurações de adsorção da py em eletrodos metálicos propostas por Zuo e Jagodzinski:¹¹⁷ A – adsorção apenas através do átomo de N do anel aromático ou end-on; B – adsorção através do átomo de N e do átomo de C na posição α ou edge-on.

Diversos autores estudaram a adsorção da py em superfícies de monocristais de metais como Cu(110), Ni(100), Pt(111), Ru(001) e W(110) em ultra-alto vácuo (UHV) através de técnicas como IRRAS (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy) e HREELS (High-resolution Electron Energy Loss Spectroscopy).^{118,119,120,121} A adsorção de py em superfícies de Pt, W e Ni ocorre através de uma configuração end-on (Figura 15A) para coberturas próximas à de monocamada e temperaturas baixas (abaixo de 200 K), mas os autores inferem a formação de α -piridil e adsorção edge-on (Figura 15B) para temperatura ambiente (cerca de 300 K).¹¹⁸⁻¹²¹ Em eletrodo de Cu, por outro lado, a adsorção ocorre com configuração end-on em todo o intervalo de temperaturas estudado.¹²⁰ A adsorção de hidrogênio em superfícies de Pt e Ni possui alta entalpia, o que pode ser indicativo da quebra da ligação C-H da py nestas superfícies, mas não em Cu. Estes experimentos foram realizados em ultra-alto vácuo; a presença de solvente e eletrólitos suporte pode mudar consideravelmente o processo de adsorção da py nestes metais e, como não são observadas variações grandes de frequência nas situações em que a formação de α -piridil é proposta, a proposta da formação desta espécie se apoiou nas variações de intensidade relativa de modos vibracionais da py.

Na Figura 16 são apresentados os espectros Raman dos complexos sintetizados quimicamente da py com os íons Ni(II) e Co(II).

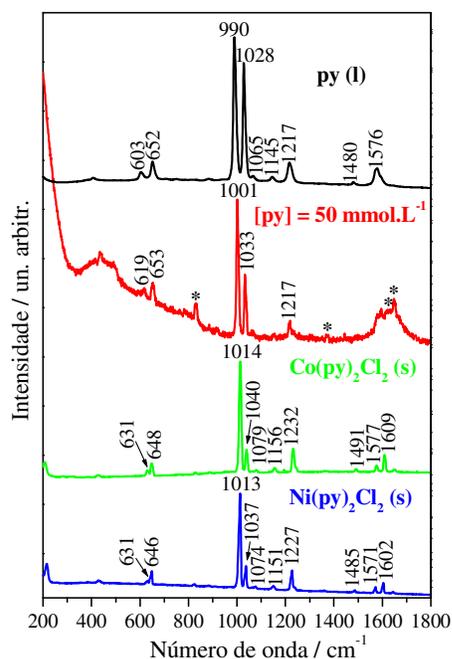


Figura 16. Espectros Raman dos complexos $\text{Co(py)}_2\text{Cl}_2$ e $\text{Ni(py)}_2\text{Cl}_2$ no estado sólido e de uma solução aquosa $[\text{py}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Nos espectros Raman dos complexos da py com Co(II) e Ni(II) na Figura 16 verifica-se que as bandas em 603, 990, 1028, 1217 e 1576 cm^{-1} no espectro da py no estado líquido são observadas em 619, 1001, 1033 e 1217 cm^{-1} no espectro da solução aquosa $[\text{py}] = 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ e 631, 1014, 1040, 1232 e 1577 cm^{-1} no espectro do complexo $\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ e 631, 1013, 1037 e 1227 cm^{-1} no espectro do complexo $\text{Ni}(\text{py})_2\text{Cl}_2$. Os deslocamentos de frequência das bandas em 603, 990, 1028 e 1576 cm^{-1} nos complexos em relação à py no estado líquido são da mesma ordem observada nos espectros SERS da py nos eletrodos destes metais, apresentados nas Figura 13 e 14, indicando que a interação da py leva à formação de complexos de superfície semelhantes aos complexos formados com os íons dos metais de transição estudados.

As variações de intensidade relativa que Zuo e Jagodzinski verificaram nos espectros SERS em diversos metais de transição¹¹⁷ são observadas nos espectros Raman dos complexos da py com metais de transição, apresentados na Figura 16. Em estudos utilizando o efeito Raman ressonante para caracterizar as transições vibracionais de complexos do tipo $(\text{py})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{porfirina})$ (onde porfirina = dimetil-éster da mesoporfirina IX¹²² ou octaetilporfirina¹²³) verificou-se que na transição atribuída à transferência de carga metal-py, as bandas que sofrem maior intensificação Raman ressonante são as bandas em 991, 1217 e 1579 cm^{-1} . Estas três bandas são as que sofrem grande intensificação com a adsorção nos espectros SERS da py nos metais de transição e apresentam as maiores variações de intensidade com o potencial aplicado. A intensificação destas bandas com a adsorção não pode, portanto, ser utilizada como único argumento para a formação de α -piridil na superfície dos metais de transição.

Para verificar as variações energéticas e no espectro vibracional da py adsorvida na geometria end-on ou edge-on, foram realizados cálculos utilizando o método baseado na teoria do funcional de densidade (DFT), considerando como modelo para o complexo de superfície a py (ou α -piridil) ligada a um cluster de quatro átomos metálicos, como já utilizados para a py em superfícies de Ag, Au e Cu.^{124,125} Os esquemas da py e do α -piridil ligados aos clusters metálicos são apresentado na Figura 17. As geometrias de equilíbrio dos clusters e da py foram otimizadas antes de se considerar o sistema completo para cada metal. Não foram consideradas restrições devido à simetria do sistema nos cálculos. A Tabela 4 apresenta valores de distância de ligação e ângulos selecionados para os sistemas M_4py e $\text{M}_4(\alpha\text{-piridil})$ para $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni , comparado ao da py livre.

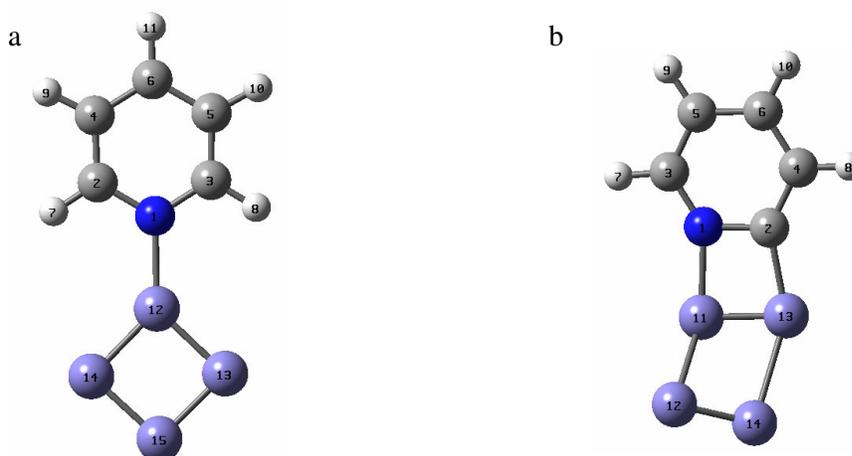


Figura 17. Esquema da estrutura do cluster $M_4(\text{py})$ (a) e $M_4(\alpha\text{-piridil})$ (b), onde $M = \text{Ag, Cu, Co, Fe}$ ou Ni . Esferas brancas: átomos de H; cinza: átomos de C; azul: átomos de N; roxo: átomos metálicos.

Tabela 4. Coordenadas de equilíbrio selecionadas para os complexos $M_4(\text{py})$ e $M_4(\alpha\text{-piridil})$, onde $M = \text{Ag, Cu, Fe, Co}$ ou Ni .

Coordenada ^a	$M_4(\text{py})^b$					
	py	Ag	Cu	Fe	Co	Ni
N^1-M^{12}	-	2,276	1,883	1,970	1,882	1,828
N^1-C^2	1,340	1,360	1,350	1,350	1,350	1,350
C^2-C^4	1,390	1,400	1,380	1,380	1,380	1,380
C^4-C^6	1,390	1,400	1,390	1,390	1,390	1,390
$M^{12}-N^1-C^2$	-	120,66	121,16	120,67	121,05	121,22
$M^{13}-M^{12}-N^1-C^2$	-	179,97	103,70	115,66	131,12	113,69
	$M_4(\alpha\text{-piridil})^b$					
N^1-M^{11}	-	2,433	1,909	1,894	1,859	1,841
N^1-C^2	1,288	1,390	1,390	1,400	1,390	1,390
C^2-C^4	1,390	1,420	1,400	1,410	1,410	1,410
C^4-C^6	1,390	1,400	1,390	1,390	1,390	1,390
$M^{11}-N^1-C^2$	-	115,61	103,47	91,99	84,27	94,46
$M^{12}-M^{11}-N^1-C^2$	-	-179,89	102,23	100,48	81,98	107,35

^a Numeração de acordo com a Figura 17. ^b Distâncias expressas em Å e ângulos e ângulos diedros em °.

Percebe-se na Tabela 4 que ocorre uma diminuição nas distâncias Metal-N(py) quando se passa de $M_4(\text{py})$ para $M_4(\alpha\text{-piridil})$ para o caso de Co e Fe, mas um aumento para Cu e Ni.

Esse resultado indica uma ligação mais forte do N do radical α -piridil com os átomos da superfície metálica em comparação com a py para Co e Fe e menor para Cu e Ni. Verifica-se também pelo ângulo diédrico formado entre dois átomos do cluster metálico e dois átomos do adsorbato que a inclinação do adsorbato em relação à normal da superfície metálica é maior para o caso dos sistemas $M_4(\alpha\text{-piridil})$ em relação a $M_4(\text{py})$.

As energias das espécies $M_4(\text{py})$ e $M_4(\alpha\text{-piridil})$ foram comparadas, considerando para isso o sistema $M_4(\alpha\text{-piridil}) + \text{H}$ para que o número de átomos seja o mesmo. Considerou-se que o sistema $M_4(\text{py})$ como a espécie padrão e na Tabela 5 os valores de energia dos sistemas com α -piridil está referido a ele.

Tabela 5. Diferença de energia calculada para os complexos $M_4(\text{py})$ e $M_4(\alpha\text{-piridil}) + \text{H}$ para $M = \text{Ag, Cu, Fe, Co e Ni}$.

Metal	$E_{(M_4(\text{py}))} - E_{(M_4(\alpha\text{-piridil}) + \text{H})} / \text{kJ.mol}^{-1}$
Ag	-204
Cu	-116
Fe	-82,2
Co	-4,76
Ni	-14,7

Como pode ser visto na Tabela 5, o sistema $M_4(\text{py})$ é mais estável para todos os metais calculados, apesar da diferença de energia quando $M = \text{Co}$ ser de apenas -5 kJ.mol^{-1} , o que caracteriza que as interconversão entre as duas situações é possível em temperatura ambiente, pois a energia térmica é de $2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para $T = 298 \text{ K}$.

A partir da geometria de equilíbrio foram calculados os espectros vibracionais dos clusters $M_4(\text{py})$ e $M_4(\alpha\text{-piridil})$ e comparados com o espectro calculado para a py livre. Os espectros calculados para os sistemas $\text{Fe}_4(\text{py})$, $\text{Fe}_4(\alpha\text{-piridil})$ e py são apresentados na Figura 18. As frequências e intensidades dos modos vibracionais calculados estão apresentados considerando uma largura a meia altura de 10 cm^{-1} para cada modo.

No espectro Raman calculado para a py, as bandas mais intensas são observadas em 1011 e 1047 cm^{-1} , e são atribuídas ao modo de respiração do anel e ao $\delta_s\text{CCC} + \nu\text{CC}$ (modo 12). A intensidade relativa calculada da banda em 1047 cm^{-1} em comparação com a banda em 1011 cm^{-1} é maior do que no espectro experimental da py (Figura 10), mostrando que o método de cálculo utilizado superestima a intensidade Raman do modo 12 da py em relação ao modo de respiração do anel. Observam-se também intensas altas para as frequências

calculadas em 613, 669, 1250 e 1635 cm^{-1} , que são atribuídas, respectivamente, à $\delta_{\text{as}}\text{CCC}$, $\delta_{\text{s}}\text{CCC}$, $\beta_{\text{s}}\text{CH}$ e νCC . A intensidade da banda em 1635 cm^{-1} também é superestimada neste cálculo.

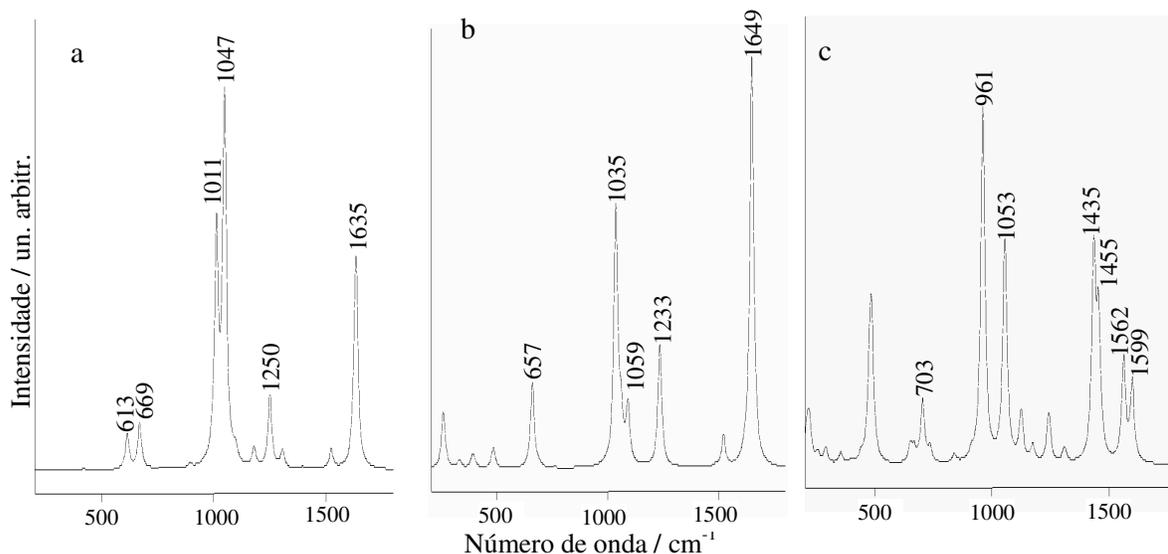


Figura 18. Espectro vibracional calculado pelo método da teoria do funcional de densidade (DFT), com a função padrão do Gaussian03 dupla- ζ 6-31G(d) para: (a) py; (b) $\text{Fe}_4(\text{py})$; (c) $\text{Fe}_4(\alpha\text{-piridil})$. As frequências foram ajustadas por funções lorentzianas com largura à meia-altura de 10 cm^{-1} .

No espectro Raman calculado para o cluster $\text{Fe}_4(\text{py})$ (Figura 18b), as bandas em 1011 e 1047 cm^{-1} sofrem deslocamento de frequência para 1035 e 1059 cm^{-1} , respectivamente, e a banda em 1059 cm^{-1} apresenta intensidade relativa consideravelmente menor do que a banda em 1035 cm^{-1} . O deslocamento de frequência do modo 1 da py no cluster em relação à molécula livre concorda com o observado experimentalmente nos espectros SERS da py em eletrodo de Fe (Figura 12). As bandas em 613, 669, 1250 e 1635 cm^{-1} são observadas em 657, 662, 1233 e 1649 cm^{-1} no espectro do cluster $\text{Fe}_4(\text{py})$, e a intensidade destas bandas em relação à banda em 1035 cm^{-1} é cerca de duas vezes maior do que para o espectro calculado da py livre. Levando-se em conta que o método de cálculo utilizado superestima a intensidade dos modos 1 e 8a da py, as intensidades Raman calculadas para o cluster $\text{Fe}_4(\text{py})$ concorda com o espectro SERS experimental da py em eletrodo de Fe, para potenciais aplicados mais negativos.

O espectro Raman calculado para o cluster $\text{Fe}_4(\alpha\text{-piridil})$ na Figura 18c apresenta bandas intensas que são atribuídas ao $\alpha\text{-piridil}$ em 703, 961, 1053, 1435, 1455, 1562 e 1599 cm^{-1} , que são atribuídas, respectivamente a $\delta_{\text{as}}\text{CCC}$, $\nu\text{C}^2\text{N}$, $\nu\text{C}^5\text{C}^6$, $\nu\text{CC} + \beta\text{CH}$, $\nu\text{C}^4\text{C}^6 + \beta\text{CH}$,

vCC_{anel} , vCC_{anel} . As bandas atribuídas aos modos 6a e 9a foram calculadas em 651 e 1242 cm^{-1} , mas com intensidades baixas em relação à banda em 961 cm^{-1} . As intensidades relativas calculadas para o cluster Fe(α -piridil) são consideravelmente diferentes das intensidades dos espectros SERS experimentais da py em eletrodo de Fe para qualquer potencial aplicado ao eletrodo (Figura 12).

Os cálculos dos espectros vibracionais e das intensidades Raman foram realizados para todos os metais para os quais se calcularam as geometrias de equilíbrios apresentadas nas Tabela 4 e 5. Os resultados obtidos são muito similares aos apresentados na Figura 18 para o caso do Fe.

Os cálculos apresentados indicam, portanto, que as variações de intensidade Raman com a adsorção da py em metais de transição podem ser explicadas através da interação entre o adsorbato e a superfície metálica, sem que seja necessário postular a formação da espécie α -piridil, como havia sido sugerido por Zuo e Jagodzinski.¹¹⁷

Uma vez que a comparação dos espectros SERS nos eletrodos de Fe, Co e Ni concordam com os espectros dos complexos da py com estes metais sintetizados quimicamente e que os resultados de cálculos pelo método DFT indicam que a espécie presente na superfície é a py e não o radical α -piridil, considera-se válido calcular os perfis de excitação SERS para a py adsorvida nos metais de transição, pois apenas uma espécie deve estar presente na superfície dos eletrodos no intervalo de potenciais considerado.

O modelo de Rubim e colaboradores para o mecanismo de transferência de carga permite calcular os perfis de excitação SERS em função do potencial aplicado.²⁹ Para isso, é necessário calcular os valores do parâmetro a para cada sistema metal/adsorbato.

Rubim e colaboradores²⁹ realizaram o cálculo de a para a py foi realizado considerando que:

- Utilizou-se a transição $n-\pi^*$ ($E_{n-\pi^*} = 4,31$ eV), apesar da menor intensidade em relação à transição $\pi-\pi^*$ para o cálculo de a para a py;
- Considerou-se que não há diferença na energia desta transição para a py no estado gasoso e na superfície metálica. Essa aproximação se justifica, pois a diferença de energia observada quando a py está na fase gasosa e na fase líquida é inferior a 5%, o que causa pequeno efeito no cálculo de a ;

Estas aproximações podem ser estendidas, em menor ou maior extensão para qualquer molécula em estudo, desde que se obedecem às condições para que sejam válidas. Foram calculados os valores de a para a py adsorvida em cinco metais, Ag, Cu, Fe, Co e Ni,

considerando o valor para o potencial de redução da py como $V_{\text{red}} = -1,90 \text{ V}$ (vs. Ag|AgCl|KCl_{sat}) em solução de dimetilformamida em eletrodo gotejante de Hg.¹²⁶ Este valor foi utilizado pois não foram encontrados na literatura dados para a redução da py em meio aquoso. Neste cálculo foram utilizados os potenciais de oxidação (V_{ox}) dos metais listados na literatura,¹²⁷ conforme apresentado na Tabela 6, junto com os valores do parâmetro a .

Tabela 6. Valores de potencial de oxidação para Ag, Cu, Fe, Co e Ni em meio de KCl 0,1 mol.L⁻¹ e do parâmetro a para a adsorção da py nestes metais, calculado a partir da equação (11).

Metal	V_{ox}^{127} (V vs. Ag AgCl)	$-a$ (eV/V)
Ag	0,024	2,24
Cu	-0,021	2,29
Fe	-0,639	3,42
Ni	-0,429	2,93
Co	-0,479	3,03

Os valores de a apresentados na Tabela 6 foram utilizados para calcular os perfis de excitação SERS para a py nos cinco metais apresentados.

Quando ocorre ressonância ou pré-ressonância com um estado excitado, a intensidade Raman ressonante pode ser determinada aproximadamente pela frequência do modo vibracional e pelo deslocamento da superfície potencial no estado excitado em relação à superfície potencial do estado fundamental para o modo vibracional em consideração. As intensidades relativas entre dois modos podem ser expressas segundo a equação (23).^{34,128,129}

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\Delta_1^2 \cdot \omega_1^2}{\Delta_2^2 \cdot \omega_2^2} \quad (23)$$

Onde: I_n = intensidade do modo vibracional n para um potencial aplicado próximo ao máximo de intensidade; Δ_n = fator de deslocamento (adimensional) da curva de energia potencial do estado excitado em relação ao estado fundamental para o modo vibracional n ; ω_n = número de onda do modo vibracional n no estado eletrônico fundamental.

Sendo, portanto, possível determinar um valor aproximado para a relação entre os valores relativos de Δ_n entre dois modos vibracionais. Nesta tese, a relação entre os valores de Δ_n para os diferentes modos vibracionais em estudo a partir dos espectros SERS no V_{MAX} foi feita pela relação entre as intensidades absolutas das bandas em estudo e utilizou-se a aproximação de que a frequência no estado excitado é a mesma do estado fundamental para determinar a relação entre os deslocamentos de curva potencial através da equação (23). Na Tabela 7 são apresentados os valores calculados desta forma para a molécula de py (50 mmol.L⁻¹) adsorvida em Ag, Cu, Fe, Co e Ni.

Tabela 7. Relação entre os fatores de deslocamento de três modos normais da py em relação ao modo 1 (Δ_n/Δ_1) para Ag, Cu, Fe, Co e Ni para os perfis com $\lambda_0 = 632,8$ nm, calculados segundo a equação (23). Considerou-se a intensidade SERS no V_{MAX} .

I_n/I_1	Δ_n/Δ_1				
	Ag	Cu	Fe	Co	Ni
6a (633 cm ⁻¹)	0,777	0,881	0,884	1,086	1,038
9a (1217 cm ⁻¹)	0,326	0,489	0,606	0,801	0,708
8a (1594 cm ⁻¹)	0,259	0,471	0,450	0,649	0,558

Estes valores relativos foram utilizados como primeiro grupo de valores para o cálculo dos cálculos dos perfis SERS. Os valores de Δ_n e os valores de Δ_n/Δ_1 otimizados são apresentados na Tabela 8 e os ajustes dos perfis calculados com os pontos experimentais são apresentados na Figura 19. As intensidade experimentais para a py adsorvida em eletrodo de Cu foram obtidas do trabalho de Temperini e col.⁴⁰ para $\lambda_0 = 647,1$ nm.

Os ajustes dos perfis de excitação calculados aos pontos experimentais foram obtidos utilizando os valores de Δ_n e Γ como fatores de ajuste. Estes termos não afetam fortemente a posição de V_{MAX} , como pode ser visto nas equações (13)-(15), contribuindo principalmente para o valor da função de correlação $\langle \phi | \phi(t) \rangle$, ou seja, para a intensidade dos perfis de excitação, no caso de Δ_n e para a largura do perfil de excitação calculado, no caso do fator de amortecimento Γ . O valor de V_{MAX} será determinado pelo parâmetro a , mantidos os outros termos constantes na equação (15). Como o parâmetro a foi determinado a partir de dados do espectro eletrônico e dos potenciais de oxidação e redução do sistema, os ajustes apresentados na Figura 19 foram considerados satisfatórios quando a intensidade relativa dos perfis no V_{MAX} de cada modo era a mais próxima possível das relações de intensidades experimentais.

Tabela 8. Valores otimizados de Δ_k para as quatro bandas mais intensas do espectro SERS da py e relação entre os Δ_k para os modos $n= 6a, 9a$ e $8a$ da py em relação ao modo 1 (Δ_n/Δ_1) para os cinco metais, para os perfis obtidos com $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Modo n (Número de onda ^a / cm^{-1})	Δ_n (Ag)	Δ_n (Cu)	Δ_n (Fe)	Δ_n (Co)	Δ_n (Ni)
6a (617)	0,0385	0,0415	0,0550	0,0516	0,0505
1 (1001)	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
9a (1217)	0,0190	0,0242	0,0355	0,0402	0,0351
8a (1594)	0,0130	0,0228	0,0233	0,0329	0,0284
Modo n	Δ_n/Δ_1	Δ_n/Δ_1	Δ_n/Δ_1	Δ_n/Δ_1	Δ_n/Δ_1
6a	0,77	0,83	1,10	1,03	1,01
9a	0,38	0,48	0,71	0,80	0,70
8a	0,26	0,46	0,47	0,66	0,57

^a Número de onda das bandas Raman da solução aquosa [py]= 50 mmol.L^{-1} .

Os valores absolutos apresentados na Tabela 8, com valores de $\Delta_n < 0,1$ foram obtidos após se verificar que há uma pequena dependência da posição de V_{MAX} com os valores de Δ_n para valores de $\Delta_n > 0,1$; os valores apresentados são os que tornam os valores de V_{MAX} mais próximos dos valores experimentais. Levando em conta estas condições, os ajustes obtidos para os perfis de excitação SERS experimentais utilizando o modelo de transferência de carga (Figura 19) apresentam boa concordância quando se comparam as intensidades relativas dos máximos.

Os valores relativos de Δ_n em relação ao Δ_1 (Δ_n/Δ_1) obtidos após o ajuste apresentam pequena variação em relação aos calculados pela aproximação de Heller eTannor,¹²⁹ como já foi notado anteriormente para o eletrodo de Ag por Corio³⁴ e indica que para a py os dois processos de intensificação apresentam uma boa correlação e que o processo de transferência de carga tem importância considerável na intensificação SERS da py nestes eletrodos, como entrevisto por Tian e col.⁹ Os valores de Δ_n obtidos não devem ser considerados como valores absolutos, pois foram todos calculados assumindo o valor de $\Delta_1 = 0,0500$ para todos os eletrodos.

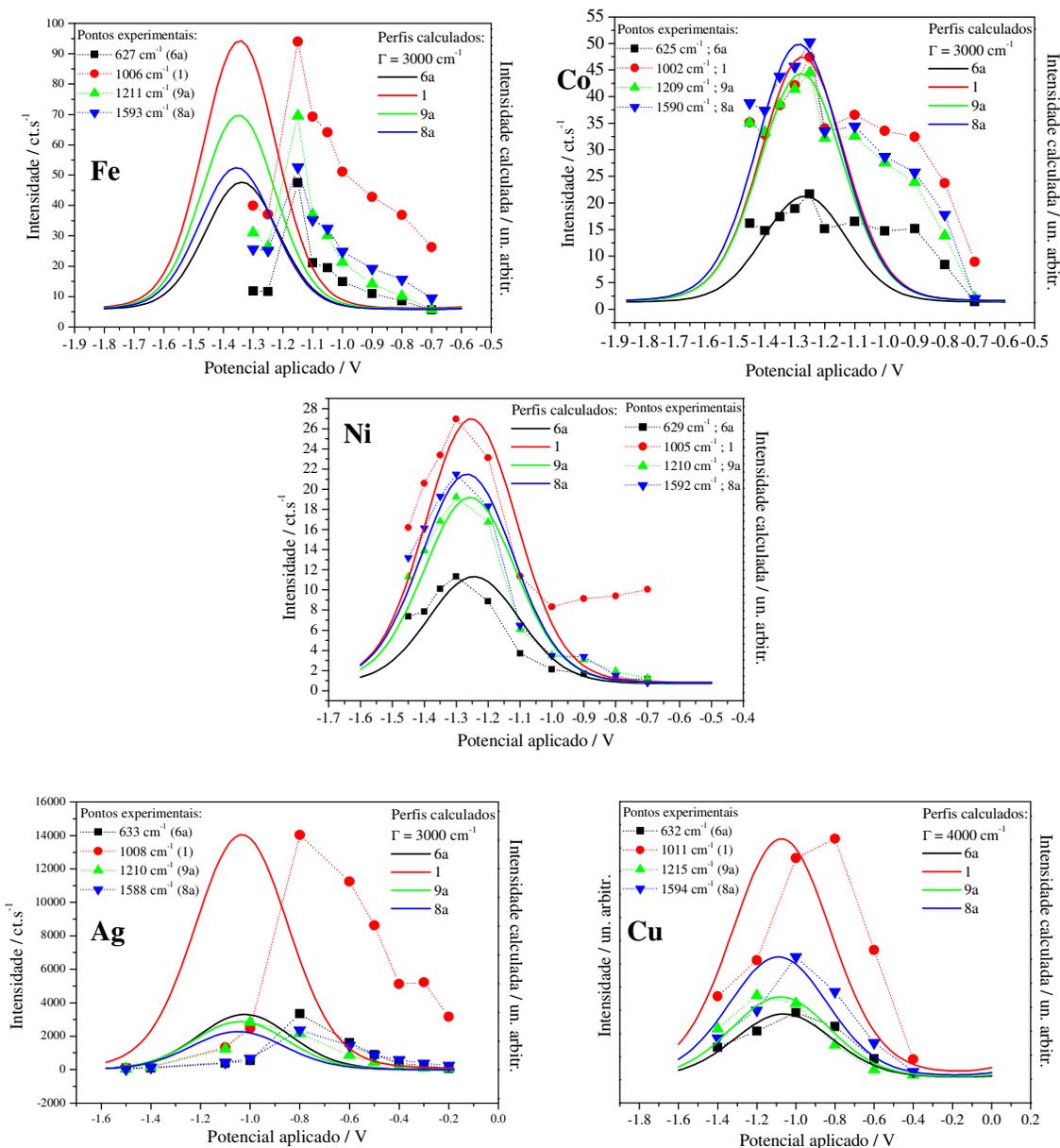


Figura 19. Ajuste entre os perfis calculados (linhas contínuas) e os valores de intensidade experimentais (pontos) para os espectros SERS da py em diferentes metais, conforme indicado na figura. As linhas pontilhadas servem apenas para guiar os olhos.

A posição de V_{MAX} , por outro lado, só apresenta concordância satisfatória para Co, Ni e, em menor extensão, Cu. Para os perfis experimentais de Fe e Ag, as posições de V_{MAX} calculadas são consideravelmente mais negativas do que se observa experimentalmente. A diferença entre os valores de V_{MAX} para Fe e Ag pode ser devida a mudanças consideráveis de V_{red} para Fe e Ag, causando variação no valor do parâmetro a , que deve ser determinada pela interação entre o metal e o adsorbato.

4.2. Adsorção da 1,10-fenantrolina

Os espectros SERS da phen ($\lambda_0= 632, 8 \text{ nm}$) adsorvida em eletrodos de Fe, Co e Ni em uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de phen em função dos potenciais aplicados são apresentados na Figura 20.

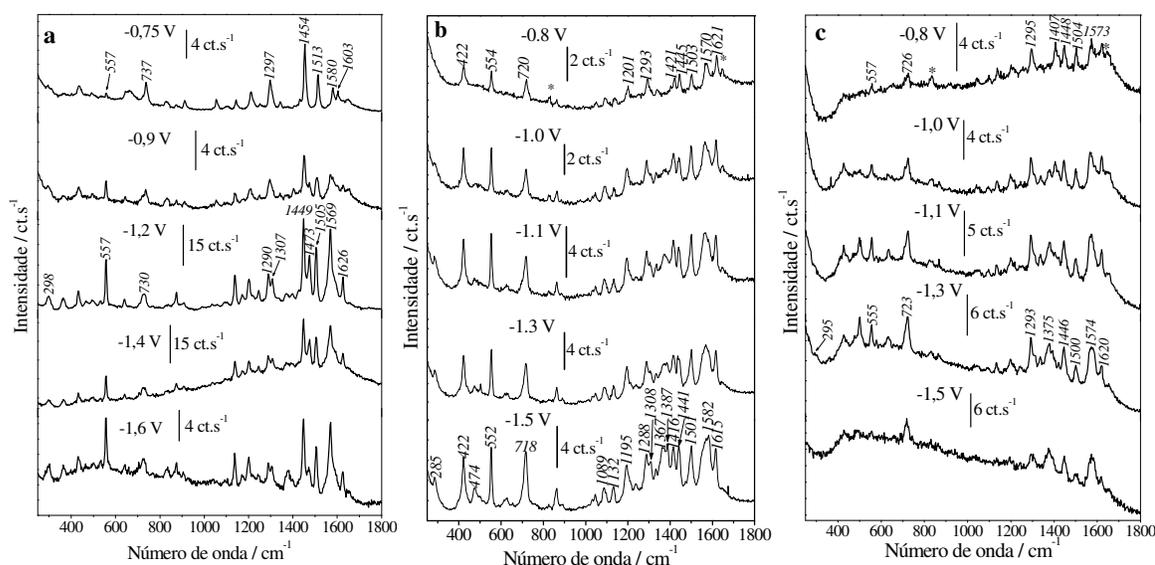


Figura 20. Espectros SERS de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de phen em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl em: a – eletrodo de Fe; b – eletrodo de Co; c – eletrodo de Ni, nos potenciais indicados. $\lambda_0= 632,8 \text{ nm}$. * Linhas de plasma da laser de He/Ne.

Nos espectros da Figura 20, o potencial menos negativo (primeiro potencial) foi aplicado ao eletrodo o mais rápido possível depois que o eletrodo foi imerso na solução de trabalho (em geral, menos de 1 min). Este procedimento foi adotado para evitar a oxidação do eletrodo. A intensidade máxima das bandas em ca. 1450 cm^{-1} é de 26 ct.s^{-1} , 4 ct.s^{-1} e 4 ct.s^{-1} para os eletrodos de Fe, Co e Ni, respectivamente. A intensidade das bandas SERS da phen, apesar de baixa, permite a análise do comportamento da intensidade das bandas com o potencial aplicado dentro de uma reprodutibilidade dos dados em torno de 20%.

4.2.1. A natureza da espécie adsorvida e da espécie adsorvente

Comparando os espectros SERS da phen em eletrodos de Fe, Co e Ni aos espectros Raman da phen no estado sólido, apresentado na Figura 21, pode-se notar que as bandas da phen livre em $551, 711$ e 1445 cm^{-1} se deslocam para ca. $557, 730$ e 1454 cm^{-1} nos espectros SERS da phen nos metais de transição. A banda da phen em 1404 cm^{-1} não foi observada nos espectros da phen em eletrodo de Fe e está deslocada cerca de 15 cm^{-1} para maior número de onda no espectro SERS da phen em Co. Os deslocamentos de frequência e variações de intensidade

relativa das bandas da phen com a adsorção indicam uma forte interação da phen com as superfícies dos metais de transição.

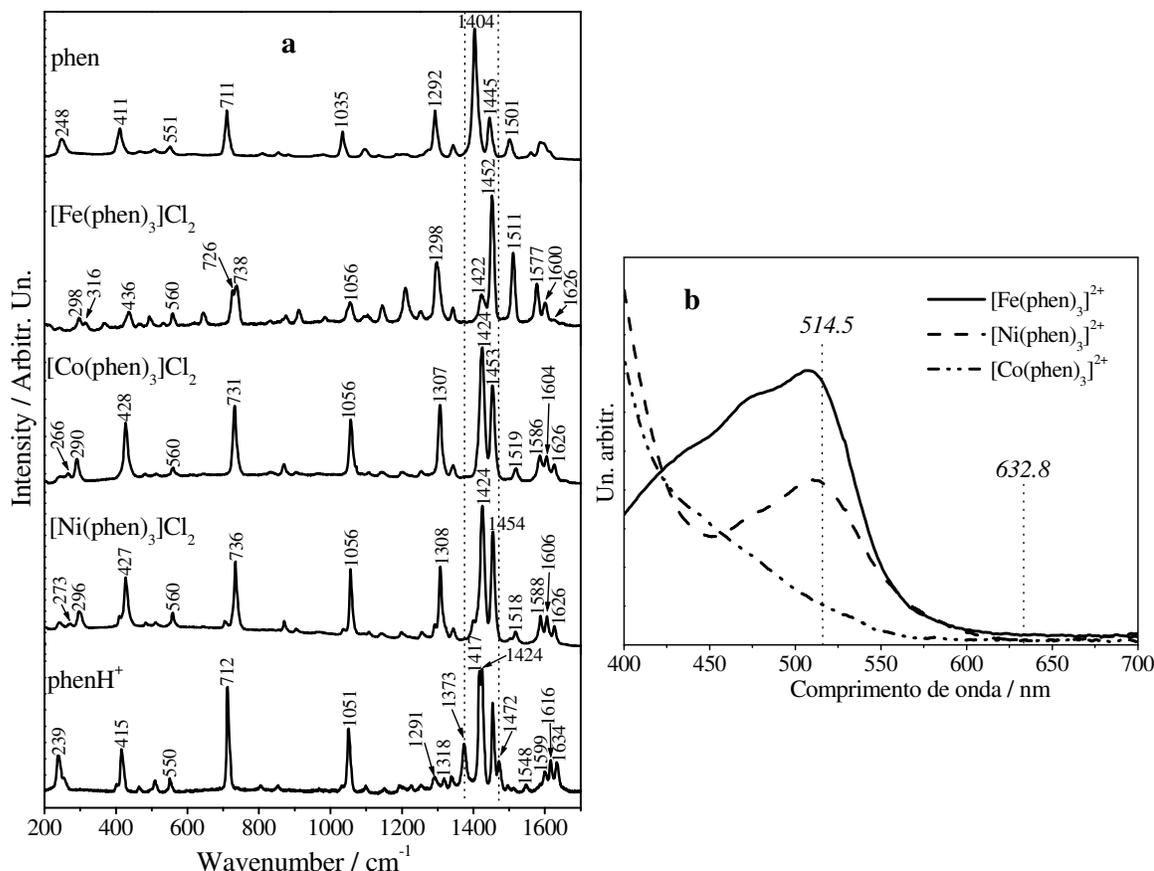


Figura 21. a - Espectros Raman da phen, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ e phenH^+ no estado sólido, conforme indicado na figura. $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$. b – Espectros no UV-VIS dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni) em solução de metanol. As linhas tracejadas indicam a posição das duas radiações excitantes utilizadas para obter os espectros Raman.

Esta afirmação é confirmada pela similaridade entre os espectros SERS da phen nos eletrodos dos metais de transição com os espectros Raman dos complexos sintetizados quimicamente, $[\text{M}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (onde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni), apresentados na Figura 21. As bandas atribuídas ao estiramento metal-N(phen) na região entre $280\text{-}320 \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁰ também são observadas nos espectros SERS da phen nos metais de transição. A variação nos números de onda entre as bandas dos espectros SERS da phen adsorvida nos metais de transição e os espectros Raman dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ correspondentes varia de aproximadamente

zero para *ca.* 10 cm^{-1} quando o potencial aplicado varia de -0,7 para -1,2 V, e as frequências permanecem essencialmente constantes para potenciais mais negativos que -1,2 V.

Observam-se bandas 1376 e 1473 cm^{-1} nos espectros SERS da phen nos eletrodos de metais de transição para potenciais mais negativos que -1,1 V que não possuem bandas correspondentes nos espectros do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$. Estas bandas são observadas no espectro Raman da phen protonada (phenH^+), mostrado na Figura 21, apesar de apresentar diferenças de intensidade relativa em relação aos espectros SERS, que podem ser atribuídas ao processo de adsorção da phenH^+ . Este resultado sugere que a espécie phenH^+ também está adsorvida nos eletrodos de metais de transição para potenciais mais negativos.

Os espectros SERS da phen sobre metais de transição apresentam um baixo sinal, como já tinha sido observada para a py. Além disso, o potencial de oxidação destes metais é baixo e as constantes de formação dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ está na ordem de 10^{19} - 10^{22} para $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ou Ni .⁵⁰ Estes dados podem causar dúvida se os espectros observados são das espécies $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ na solução próxima ao eletrodo ou realmente das espécies adsorvidas. Existem evidências experimentais que sugerem que os espectros apresentados na Figura 20 são das espécies adsorvidas. A primeira delas é a considerável variação de frequências e intensidades relativas das bandas com o potencial aplicado, que é uma indicação forte de que a espécie monitorada está adsorvida na superfície.⁹ Além disso, a radiação excitante em $632,8 \text{ nm}$ utilizada para obter os espectros SERS está distante de bandas de absorção dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$, como pode ser observado na Figura 21b, evitando intensificação do sinal Raman de complexos em solução através do efeito Raman ressonante. Os espectros obtidos devem, portanto, ser devidos às espécies adsorvidas.

Para verificar a validade da hipótese acima, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ foi gerado em solução mantendo o eletrodo de Fe no potencial de circuito aberto (-0,55 V) na presença de phen por 30 min e o espectro Raman da solução eletrolítica acima do eletrodo foi obtido. O espectro Raman para $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ está apresentado na Figura 22a e apresenta apenas bandas muito fracas do complexo, em posições diferentes das observadas nos espectros SERS. Utilizando radiação excitante em $632,8 \text{ nm}$, portanto, não é possível detectar o complexo de Fe com a phen em solução, indicando que os espectros da Figura 20 são das espécies adsorvidas. O espectro da solução nas mesmas condições, mas para $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$, em condição de ressonância com a transição de transferência de carga do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$,¹³¹ apresentado na Figura 22b observam-se bandas consideravelmente mais intensas do complexo em solução, confirmando sua formação nas condições da Figura 22a.

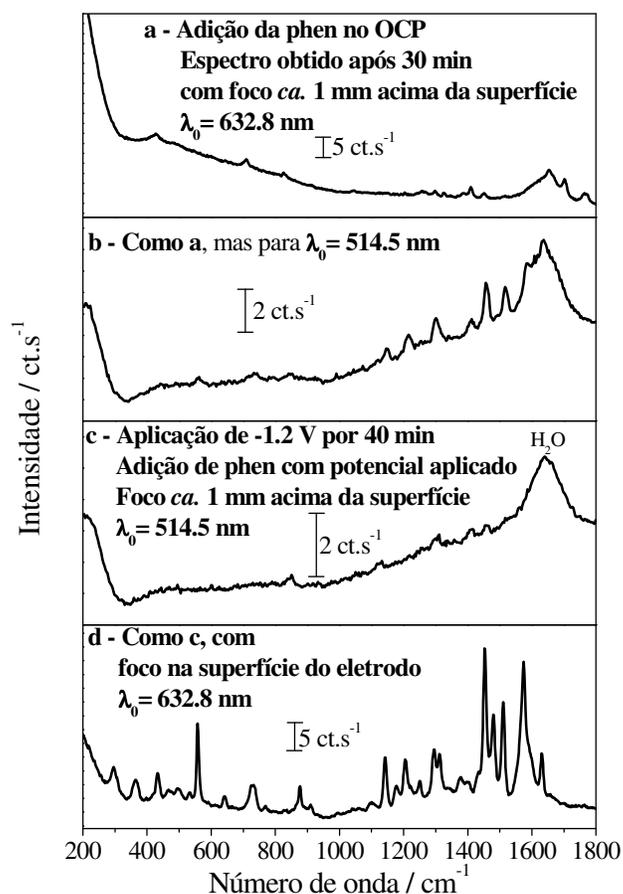


Figura 22. a – Espectro Raman da solução *ca.* 1 mm acima da superfície do eletrodo de Fe depois de 40 min de adição da phen em potencial de circuito aberto, para $\lambda_0 = 632.8$ nm; b – igual ao item a, mas para $\lambda_0 = 514.5$ nm. c- Espectro da solução para $\lambda_0 = 514.5$ nm com adição da phen após $E_{ap} = -1.2$ V por 40 min; d- mesma condição eletroquímica do item c, mas com o foco na superfície do eletrodo e com $\lambda_0 = 632.8$ nm.

Os potenciais aplicados para obter os espectros SERS são todos mais negativos que os potenciais de carga-zero de Fe, Co e Ni (ver Tabela 1) e, portanto, os íons cloreto na solução eletrolítica não estão especificamente adsorvidos nas superfícies dos eletrodos e a adsorção de espécies neutras como a phen, ou catiônicas como os complexos $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ é favorecida.

Para verificar qual a espécie que efetivamente adsorve: phen ou $[M(\text{phen})_3]^{2+}$, a formação do complexo foi evitada pela aplicação de um potencial de -1,2 V ao eletrodo durante 30 min antes da adição da phen. A phen foi adicionada com potencial aplicado e, após a adição, o espectro da solução para $\lambda_0 = 514,5$ nm foi obtido (Figura 22c); neste espectro não é possível observar as bandas atribuídas ao complexo em solução. Utilizando as mesmas condições eletroquímicas, o espectro SERS da superfície do eletrodo para $\lambda_0 = 632,8$ nm

(Figura 22d) é muito similar ao apresentado na Figura 20 para $E_{ap} = -1,2$ V. Este resultado indica que a espécie que alcança o eletrodo no processo de adsorção é a própria phen.

A partir dos resultados discutidos acima, pode-se concluir que a phen interagem com os clusters de ferro na superfície dos eletrodos através dos átomos de N, formando complexos de superfície com assinatura espectral semelhante à do complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$ sintetizados. Conclusões similares são aplicáveis para os eletrodos de Co e Ni.

4.2.2. Comparação dos espectros SERS da phen em eletrodos de Fe, Co e Ni com os espectros de $[M(phen)_3]^{2+}$ em eletrodos de Ag

A Figura 23 apresenta os espectros SERS dos complexos $[M(phen)_3]^{2+}$ ($M = Fe, Co$ ou Ni) em eletrodo de Ag para $\lambda_0 = 632,8$ nm. Comparando estes espectros com os espectros Raman dos complexos no estado sólido (Figura 21), verifica-se que todas as bandas têm correspondentes entre os espectros nas duas situações, e existe uma boa concordância nos seus valores de número de onda, dentro de uma variação de ± 6 cm^{-1} . Estes resultados indicam que a interação entre os complexos metálicos e a superfície metálica é pouco intensa. Nos espectros para potenciais aplicados mais positivos que o pzc da Ag ($-0,66$ V)¹⁰⁷, os complexos catiônicos $[M(phen)_3]^{2+}$ estarão fracamente adsorvidos devido à repulsão eletrostática pela superfície e pela concorrência dos ânions cloreto na superfície do eletrodo. Para potenciais aplicados mais negativos que o pzc, a adsorção dos complexos é facilitada e uma interação metal-complexo mais intensa pode ocorrer. Mesmo nesta situação, no entanto, não se observam grandes deslocamentos de frequência com a adsorção.

Alexander e Dines discutiram em trabalho recente a sensibilidade da técnica SERS para as configuração de adsorção.¹³² Estes autores estudaram o comportamento dos complexos isoméricos $[Ru(bpm)_3]^{2+}$, onde bpm = 2,2'-bipirimidina e $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, onde bpz = 2,2'-bipirazina em colóides de Ag através da técnica SERS. Os autores observaram deslocamentos para menores números de onda de até 12 cm^{-1} com a adsorção em algumas bandas SERS dos dois isômeros, o que foi explicado considerando que os ligantes possuem átomos de N não coordenados que podem interagir com os sítios SERS-ativos dos colóides de Ag. Este resultado contrasta com os resultados obtidos pela técnica SERS para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ adsorvido em colóides de Ag, que não apresentou variações de frequência consideráveis com a adsorção.¹³³ Alexander e Dines argumentam que, no primeiro caso, os complexos estão adsorvidos quimicamente nas partículas de Ag, enquanto no segundo caso as moléculas estão adsorvidas eletrostaticamente e não reagem quimicamente com os colóides de Ag. Os deslocamentos de número de onda observados para os complexos $[M(phen)_3]^{2+}$ em

eletrodos de Ag em relação aos espectros Raman dos complexos neste tese são da mesma ordem dos observados por Virdee e Hestem para o caso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ adsorvido em um eletrodo de Ag.¹³³

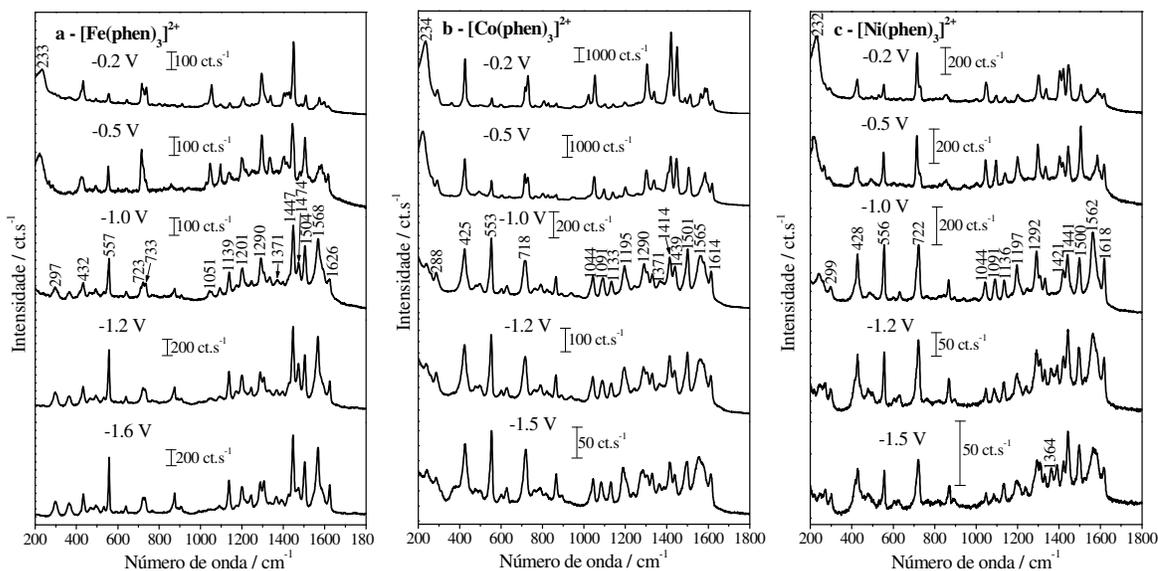


Figura 23. Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução $0.01 \text{ mol.L}^{-1} [\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ (M = Fe, Co ou Ni, conforme indicado na figura) em $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$.

Os espectros SERS dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ em eletrodo de prata na Figura 23 são *ca.* 60 vezes mais intensos do que os espectros SERS da phen nos eletrodos dos metais de transição (Figura 20), mas, apesar disso, as variações em número de onda e nas intensidades relativas das bandas com o potencial aplicado são bastante similares. Comparando as duas figuras, verifica-se que as intensidades relativas das bandas em 557 , 1449 e 1569 cm^{-1} nos espectros de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag para potencial aplicado de $-1,0 \text{ V}$ são iguais às observadas no espectro SERS da phen em Fe para $-1,2 \text{ V}$. Não é possível obter espectros SERS da phen em Fe para $E_{\text{ap}} = -0,2 \text{ V}$ devido à oxidação do eletrodo, mas o espectro da phen em Fe para potencial menos negativo, em $-0,75 \text{ V}$, é muito semelhante ao espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag para $E_{\text{ap}} = -0,2 \text{ V}$. Deve-se notar também que as bandas em 425 , 553 e 720 cm^{-1} nos espectros dos complexos $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag apresentaram o mesmo comportamento com a variação de potencial que havia sido observado nos espectros da phen nos eletrodos de Co e Ni. O potencial de máxima intensidade das bandas, V_{max} , é diferente para os dois sistemas (phen adsorvida nos metais de transição e $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ adsorvida em Ag). Este resultado pode ser entendido utilizando a equação para o mecanismo

de transferência de carga metal-ligante para o SERS, discutida na Introdução, e reproduzida para facilitar a discussão:²⁹

$$E_{CT}(V_{MAX}) = \hbar\omega_L = a(V_{red} - V_{MAX}) \quad (24)$$

Onde: E_{CT} é a energia da transição de transferência de carga; ω_L é a frequência da radiação excitante; $a = E_{MLCT}/(V_{red} - V_{ox})$ é uma medida da efetividade do potencial sentido pelos elétrons da superfície em relação ao potencial aplicado; V_{red} e V_{ox} são o potencial de redução do adsorbato e o potencial de oxidação da superfície metálica, respectivamente.

Usando a equação (24), pode-se observar que a mudança do eletrodo de Fe para o de Ag resulta em mudança no valor de V_{ox} , que passa de -0,65 V para o eletrodo de Fe para -0,04 V para o eletrodo de Ag no meio utilizado para obter os espectros SERS. Espera-se que os valores de V_{red} também mudem, uma vez que V_{red} para a phen livre é -2,03 V enquanto que para a phen agindo como ligante no complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, é -1,84 V.¹³⁴ As mudanças nos potenciais de oxidação e redução causam uma variação nos valores de V_{max} nos perfis de excitação SERS entre os sistemas.

4.2.3. Comparação dos espectros SERS da phen nos eletrodos de Fe, Co e Ni, de $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ em eletrodo de Ag e os espectros Raman ressonante de $[\text{M}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$

Comparando os espectros SERS da phen nos metais de transição para diferentes potenciais aplicados para $\lambda_0 = 632,8$ nm (Figura 20) aos espectros Raman dos complexos $[\text{M}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ no estado sólido para diferentes radiações excitantes, apresentados na Figura 24, pode-se verificar uma evolução espectral bastante similar. Para o eletrodo de Fe, as intensidades relativas das bandas nos espectros SERS para $E_{ap} = -0,75$ V são semelhantes às observadas no espectro Raman de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ para $\lambda_0 = 647,1$ nm, um comprimento de onda fora da banda de absorção do complexo (veja espectro UV-VIS do complexo na Figura 21b). O espectro SERS da phen em Fe com $E_{ap} = -1,2$ V é similar ao espectro Raman ressonante do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ para $\lambda_0 = 514,5$ nm, radiação excitante bastante próxima ao comprimento de onda do máximo de absorção do complexo. Para potenciais mais negativos que -1,2 V observa-se um aumento na intensidade relativa das bandas em 1569 e 1626 cm^{-1} nos espectros SERS, semelhante ao observado no espectro Raman do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ para $\lambda_0 = 457,9$ nm. O mesmo tipo de observações pode ser feito para os

espectros SERS da phen adsorvida em superfícies de Co e Ni quando são comparados com os espectros Raman ressonante dos complexos sintetizados quimicamente. Tem-se uma indicação, portanto, de que os complexos de superfície formados quando a phen adsorve em superfícies de eletrodos têm energias de transição eletrônica próximas às apresentadas pelos complexos $[M(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$.

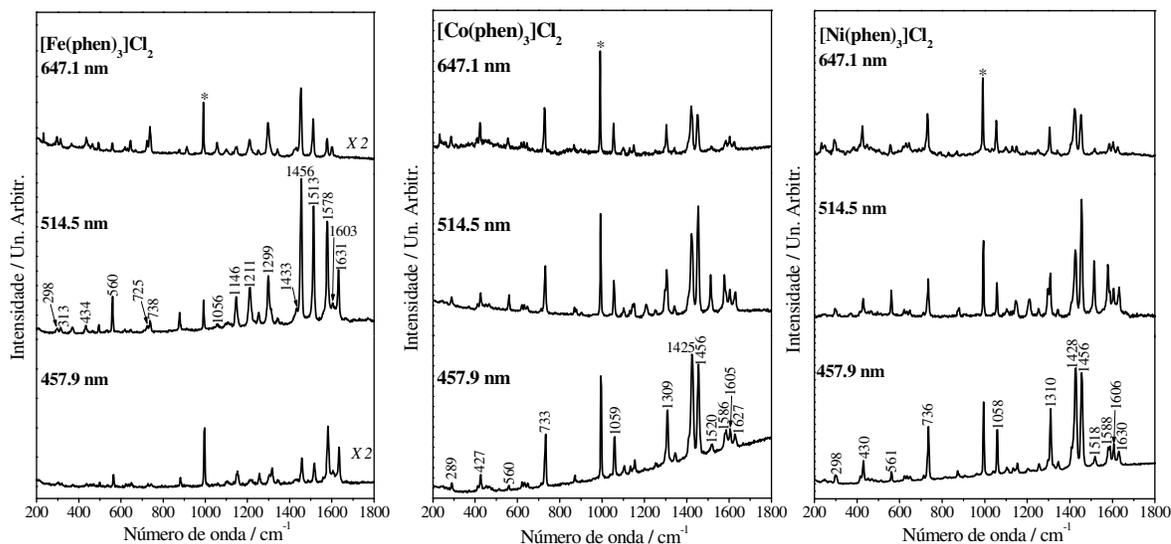


Figura 24. Espectros Raman ressonante de uma mistura sólida homogênea de $[M(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ para as radiações excitantes indicadas. M = Fe, Co ou Ni, conforme indicado na figura. * - banda do Na_2SO_4 utilizada como padrão interno de intensidade.

Apesar das semelhanças discutidas acima, observa-se que as bandas em *ca.* 432, 560 e 730 cm^{-1} nos espectros SERS da phen nos eletrodos de metais de transição e dos complexos $[M(\text{phen})_3]^{2+}$ em eletrodo de Ag para $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ têm intensidade relativa maior do que a observada para os espectros Raman ressonante dos complexos no estado sólido. Observa-se também uma intensificação considerável das bandas na região de $280\text{-}320 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao modo de estiramento M-N(phen), nos espectros SERS; estas bandas não são consideravelmente intensificadas nos espectros Raman ressonante dos complexos $[M(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$. O efeito Raman ressonante do complexo foi estudado por Clark *et al.*,¹³¹ que atribuíram a não-intensificação do modo de estiramento M-N(phen) à localização das mudanças geométricas no estado excitado principalmente nas ligações internas do ligante. A intensificação das bandas em 432, 560 e 730 cm^{-1} nos espectros SERS não pode ser atribuída à inclinação do anel aromático da phen em relação à normal da superfície porque estas bandas são atribuídas a modos vibracionais no plano.⁶³

Para estudar melhor a intensificação destas bandas, os espectros SERS da phen em Fe e do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag foram obtidos com $\lambda_0 = 514,5$ nm para vários potenciais aplicados, que estão apresentados na Figura 25. A grande intensidade relativa das bandas em baixos números de onda não é observada nos espectros SERS nestas condições, e os espectros para os dois sistemas são muito similares aos do espectro Raman ressonante do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ obtido com a mesma radiação excitante. Este resultado mostra que as altas intensidades relativas das bandas em baixos números de onda e as mudanças de intensidade com o potencial aplicado são assinaturas vibracionais da intensificação SERS.

Resultados similares foram obtidos por Virdee e Hester.¹³³ As bandas na região entre $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dos espectros SERS do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em eletrodo de Ag apresentaram baixa intensidade relativa para $\lambda_0 = 514,5$ nm, enquanto nos espectros SERS do mesmo sistema para $\lambda_0 = 647,1$ nm as bandas nesta região apresentavam maior intensidade relativa.

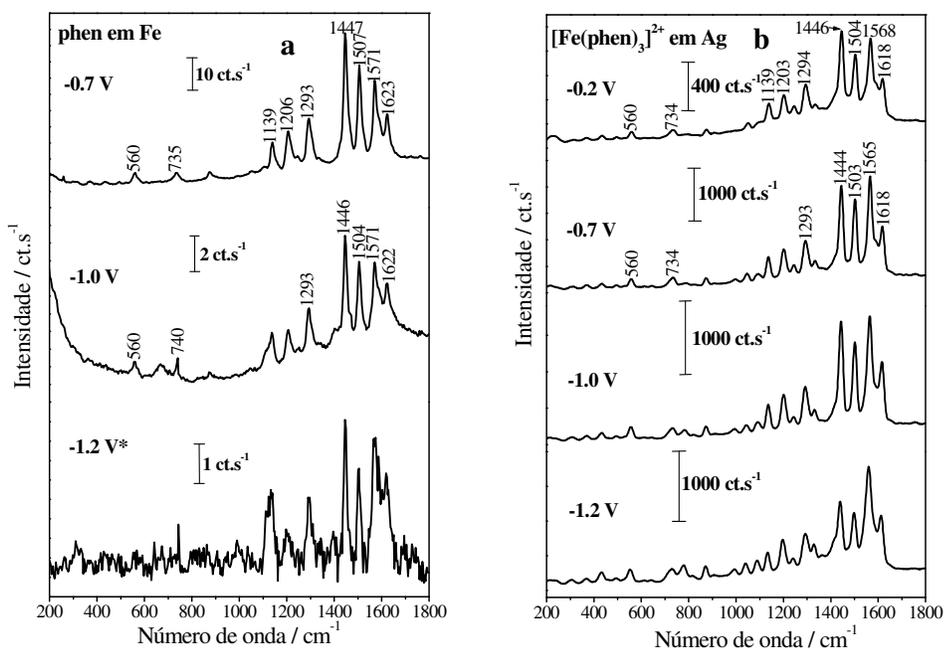


Figura 25. a – Espectros SERS do eletrodo de Fe em solução $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ de phen, $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de KCl; b – SERS do eletrodo de Ag em solução $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda_0 = 514,5$ nm. * Este espectro passou por correção de linha-base.

Quando se utiliza $\lambda_0 = 514,5$ nm para obter os espectros da phen em Fe, não ocorre o chamado SERRS (Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering), pois a phen não apresenta transições eletrônicas no visível, enquanto se espera que esse seja o efeito predominante para o caso do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag. Esse fato explica a baixa relação

sinal/ruído dos espectros SERS da phen em Fe para os potenciais mais negativos na Figura 25, enquanto a intensidade dos espectros SERRS de $[Fe(phen)_3]^{2+}$ em Ag é intensa para todo o intervalo de potenciais estudado. A diminuição da intensidade total do espectro SERS da phen com $\lambda_0=514,5$ nm para -1,2 V em relação ao espectro para o mesmo potencial aplicado com $\lambda_0= 632,8$ nm (Figura 20) pode ser explicada considerando a equação (24). Para a excitação no vermelho, a aplicação do potencial de -1,2 V permite que ocorra a transferência de carga induzida pelo laser pelo aumento na energia do nível de Fermi do metal, enquanto para a excitação no verde, a transferência de carga ocorre para potenciais menos negativos, e para $E_{ap}= -1,2$ V, a energia do nível de Fermi mais a energia de excitação é maior do que a transição de transferência de carga, causando nova diminuição na intensidade Raman.

4.2.4. Comparação dos perfis de excitação da phen em Fe e de $[Fe(phen)_3]^{2+}$ em Ag com os perfis de excitação da phen em Ag e aos perfis de excitação Raman ressonante do complexo $[Fe(phen)_3]Cl_2$

A Figura 26 apresenta os espectros SERS de um eletrodo de Ag em solução 0,01 mol.L⁻¹ de phen e 0,1 mol.L⁻¹ de KCl em função dos potenciais aplicados com $\lambda_0= 632,8$ e 514,5 nm. Nos espectros com $\lambda_0= 632,8$ nm, o V_{max} ocorre para -0,4 V, e a intensidade da banda mais intensa em 718 cm⁻¹ é ca. 2000 ct.s⁻¹. Comparando-se esta intensidade com a intensidade máxima da banda em 1450 cm⁻¹ para a phen em Fe (Figura 20), de 26 ct.s⁻¹ para a mesma radiação excitante, mostrando que a intensidade SERS da phen em Ag é ca. 70 vezes maior do que para a phen em Fe.

Para entender melhor as variações de intensidade com o potencial, que indicam a presença de um mecanismo de transferência de carga atuando de forma importante nos espectros SERS da phen, foram levantados os perfis de excitação SERS para os metais de transição. Como os espectros da phen em Fe apresentam um melhor relação sinal/ruído, vai-se discutir nesta seção apenas os resultados relativos aos sistemas que envolvem as espécies com Fe.

Os perfis de excitação SERS (SERS-EP) da phen em Fe, $[Fe(phen)_3]^{2+}$ em Ag e phen em Ag, com $\lambda_0= 632,8$ e 514,5 nm são apresentados na Figura 27, junto com o perfil de excitação Raman ressonante (RREP), para comparação. Todas as intensidades das bandas foram divididas pelo valor para o potencial menos negativo, para permitir a comparação da intensificação SERS pelo mecanismo de transferência de carga entre os diferentes modos de vibração e diferentes sistemas.

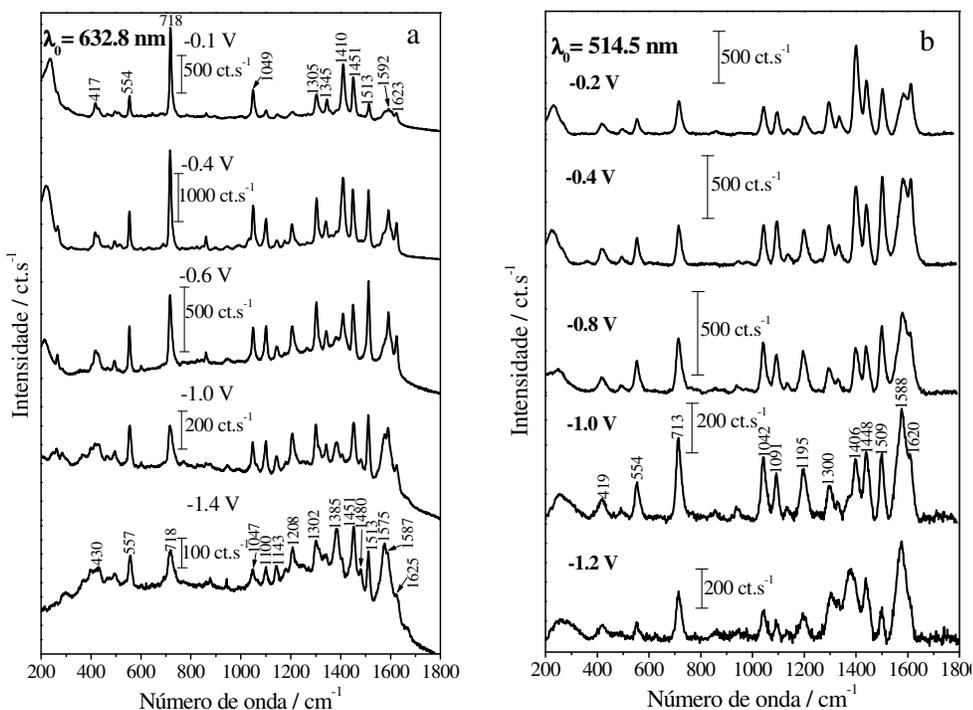


Figura 26. a – Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L^{-1} de phen + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, com $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$; b – Espectros SERS do eletrodo de Ag em solução 0.01 mol.L^{-1} de phen, com $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl.

Para a phen em Fe, o SERS-EP com $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ (Figura 27a) apresenta uma variação de intensidade de *ca.* 40x, consideravelmente maior do que para $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ (Figura 27b). Este resultado indica que para $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ a condição de ressonância para a CT-SERS pode ser modulada pela variação no potencial aplicado ao eletrodo. O deslocamento do valor de $V_{\text{max}} = -0,75 \text{ V}$ para $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ para $V_{\text{max}} = -1,3 \text{ V}$ para $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, indicada, está de acordo com o mecanismo de transferência de carga, em especial com a equação (24), indicando que este sistema envolve uma transferência de carga metal-adsorbato.

O SERS-EP de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag com $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ também apresenta uma maior variação de intensidades com o potencial aplicado do que o observado para o mesmo sistema com $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$, como pode ser visto nas Figura 27c e d, respectivamente. Dois valores de V_{max} são observados no SERS-EP com $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ em $-1,2$ e $-1,6 \text{ V}$, enquanto para $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$ estes máximos se fundem, apresentando $V_{\text{max}} = -0,9 \text{ V}$. Na literatura, a observação de dois máximos em SERS-EPs está bem documentada para a py em eletrodo de Co.¹¹¹ Neste trabalho, os dois máximos foram atribuídos à existência de dois estados de transferência de carga disponíveis na região de potenciais acessíveis.

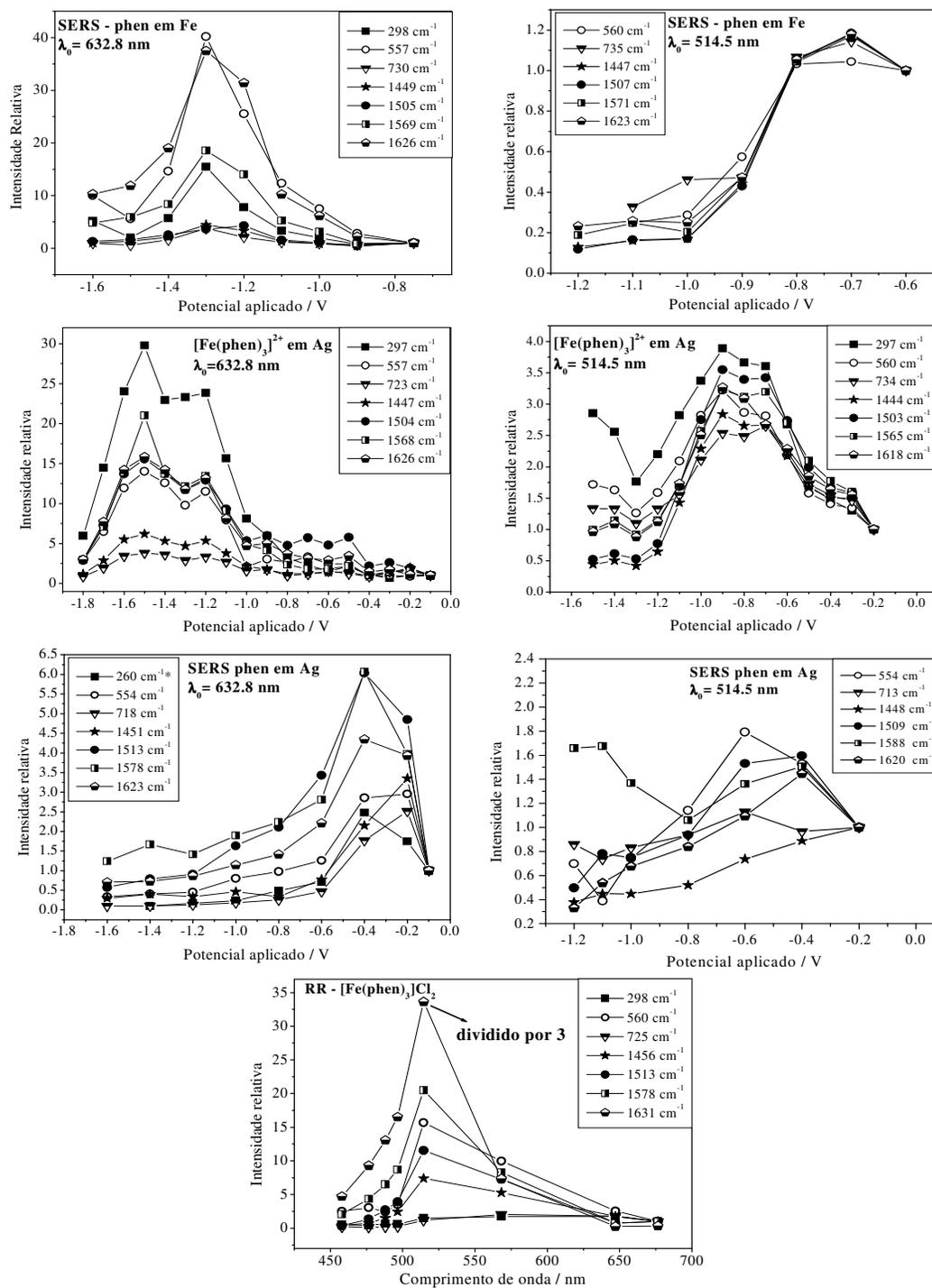


Figura 27. Perfis de excitação para: a - SERS da phen em Fe com $\lambda_0 = 632.8$ nm; b - SERS da phen em Fe com $\lambda_0 = 514.5$ nm; c - SERS de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag com $\lambda_0 = 632.8$ nm; d - SERS de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag com $\lambda_0 = 514.5$ nm; e - SERS da phen em Ag com $\lambda_0 = 632.8$ nm; f - SERS da phen em Ag com $\lambda_0 = 514.5$ nm; g - RR de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ no estado sólido.

Os SERS-EPs da phen em Fe e de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag com $\lambda_0 = 632,8$ nm (Figura 27a e c, respectivamente) apresentam a mesma magnitude de variação de intensidades devido à SERS-CT. Também existe uma similaridade entre os valores de V_{max} para os dois sistemas (considerando o máximo para o potencial menos negativo para $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$). As bandas mais intensificadas para os dois sistemas estão na região de menores comprimentos de onda, em 297 cm^{-1} para $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag e 560 cm^{-1} para phen em Fe. A banda em 297 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu\text{Fe-N}$ e a banda em 560 cm^{-1} é um modo de deformação angular no plano dos átomos de C e N do anel da phen.¹³⁵

Comparando os SERS-EP de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag com $\lambda_0 = 632,8$ nm com o RR-EP do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ verifica-se que a banda em 1625 cm^{-1} tem uma intensificação de ca. 100x no RR-EP, enquanto de apenas 10x no SERS-EP. Por outro lado, a banda em 297 cm^{-1} apresenta uma intensificação de ca. 30x no SERS-EP, enquanto esta banda não apresenta intensificação significativa no RR-EP. Estes resultados evidenciam a diferença na natureza dos estados de transferência de carga entre os efeitos SERS e RR.

A comparação entre os SERS-EP da phen em Fe com os da phen em Ag mostra que o V_{max} para a phen em Fe é observado em $-1,2$ V, enquanto para a Ag observa-se o $V_{max} = -0,40$ V, o que pode ser racionalizado considerando a variação em V_{ox} para valores mais positivos quando se passa de Fe para Ag, de modo a se esperar uma variação de V_{max} para potenciais mais positivos segundo a equação (24). Além disso, para os espectros SERS com $\lambda_0 = 632,8$ nm da phen em Fe, a banda mais intensificada é a banda em 560 cm^{-1} , que apresenta uma intensificação de ca. 40x, enquanto a banda mais intensificada nos espectros SERS da phen em Ag, em 1578 cm^{-1} , apresenta intensificação de 6x. Estes resultados indicam que também existem diferenças consideráveis na natureza dos estados de transferência de carga entre os dois sistemas.

Uma alternativa para explicar as similaridades e diferenças entre os perfis de excitação discutidos acima é a utilização de cálculos de mecânica quântica de modelos para os sistemas estudados. Nesta tese foi utilizada a teoria da funcional da densidade (DFT) para obter a estrutura otimizada e as frequências e intensidades vibracionais do complexo de superfície modelado como $\text{M}(\text{phen})_1$. Utilizou-se o funcional misto entre A Figura 28 apresenta a representação dos deslocamentos atômicos dos modos vibracionais em 297 e 556 cm^{-1} , que foram os mais intensificados nos SERS-EPs de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em Ag e phen em Fe, respectivamente.

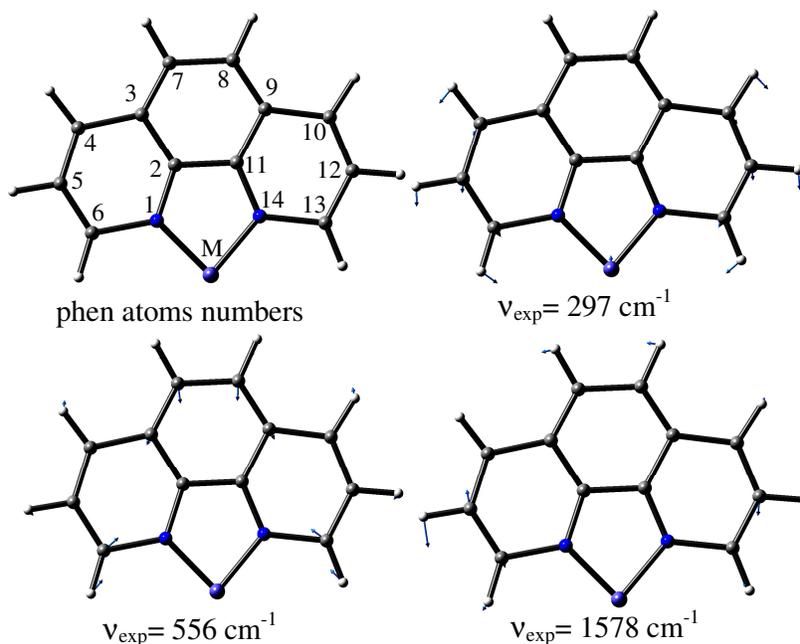
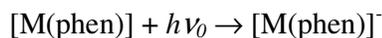


Figura 28. Numeração dos átomos do complexo M(phen) (M = Fe ou Ag) usado nos cálculos. Vetores de descolamento para os modos vibracionais indicados como calculados por DFT.

Considerando que o processo de transferência de carga SERS pode ser descrito esquematicamente:¹³⁶



Os modos vibracionais que apresentem a maior variação na posição de equilíbrio com a transição de uma espécie para outra no processo de transferência de carga devem ser os mais intensificados nos espectros SERS, similar ao observado para o efeito Raman ressonante.¹³⁷ A variação de distância de ligação e ângulos com a transição de transferência de carga foi calculada para [Fe(phen)] and [Fe(phen)]⁻. Na Tabela 9 estão listadas as distância e ângulos de ligações, seguindo a numeração apresentada na Figura 28 para esta espécie e a diferença entre os valores para a espécie [Fe(phen)] e para [Fe(phen)]⁻ ($\Delta d(\text{N-A})$). Verifica-se na Figura 28 que os modos em 556 cm^{-1} apresentam as maiores amplitudes vibracionais para os ângulos C2-C3-C4, C2-C3-C7 e N1-C6-C5 (e seus correspondentes na porção direita do esquema quando se assume grupo de ponto C_{2v} para o complexo modelo) e para a distância de ligação C6-N1.

Tabela 9. Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para $[\text{Fe}(\text{phen})]^0$ e $[\text{Fe}(\text{phen})]^{-1}$ e a diferença entre os valores da espécie neutra e aniônica [Δd (N-A)], assumindo grupo de ponto C_{2v} , como calculado utilizando os métodos DFT.^a

Bond	$[\text{Fe}(\text{phen})]^0$	$[\text{Fe}(\text{phen})]^{-1}$	Δd (N-A)
N1-Fe = N14-Fe	1.770	1.867	-0.097
N1-C2 = N14-C11	1.360	1.420	-0.06
C2-C3 = C11-C9	1.420	1.430	-0.01
C3-C4 = C9-C10	1.490	1.380	0.11
C4-C5 = C10-C12	1.380	1.430	-0.05
C5-C6 = C12-C13	1.370	1.370	0.00
C6-N1 = C13-N14	1.520	1.360	0.16
C3-C7 = C8-C9	1.370	1.440	-0.07
C7-C8	1.460	1.360	0.10
C2-C11	1.420	1.360	0.06
N1-Fe-N14	83.9	86.9	-3.0
C2-N1-C6	118.8	116.0	2.8
N1-C2-C3	129.5	122.4	7.1
N1-C6-C5	111.5	123.9	-12.4
C2-C3-C4	110.5	118.9	-8.4
C3-C4-C5	119.5	118.5	1.0
C4-C5-C6	130.1	120.3	9.8
C2-C3-C7	119.4	115.0	4.4
C3-C2-C11	120.1	122.6	-2.5
C3-C7-C8	120.4	122.3	-1.9

^a Para o $[\text{Fe}(\text{phen})]^{0/-}$ utilizou-se o conjunto de funções-base de qualidade dupla- ζ 6-31G(d);

Na Tabela 9 verifica-se que os ângulos C2-C3-C4 e N1-C6-C5 e a ligação N1-C6 apresentam a maior variação na posição de equilíbrio quando se passa da espécie neutra para a aniônica, indicando que o modelo adotado para a transição de transferência de carga é apropriado para explicar a intensificação preferencial deste modo. Resultado semelhante é obtido quando se considera a banda em 297 cm^{-1} , a mais intensificada nos espectros SERS de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em eletrodo de Ag.

Verificou-se através da comparação dos perfis de excitação SERS para a phen e seus complexos metálicos com os perfis de excitação Raman ressonante a importância do mecanismo de transferência de carga a intensificação SERS nestes sistemas, que foi caracterizado por simulações computacionais para sistemas modelos para os complexos de superfície. Os resultados obtidos, por outro lado, mostram que a existência do efeito Raman ressonante operando simultaneamente ao efeito SERS causa o mascaramento das variações de intensidade relativa devidas à transferência de carga.

4.3. Adsorção das 2- e 4-aminopiridina

4.3.1. Espectros Raman

Os espectros Raman das 2- e 4-aminopiridina no estado sólido são apresentados na Figura 29 e uma atribuição de frequências baseada nas frequências vibracionais calculadas pelo método da DFT é apresentada na Tabela 10, que apresenta os modos com a numeração de Wilson, que tem uma representação gráfica no Anexo I.

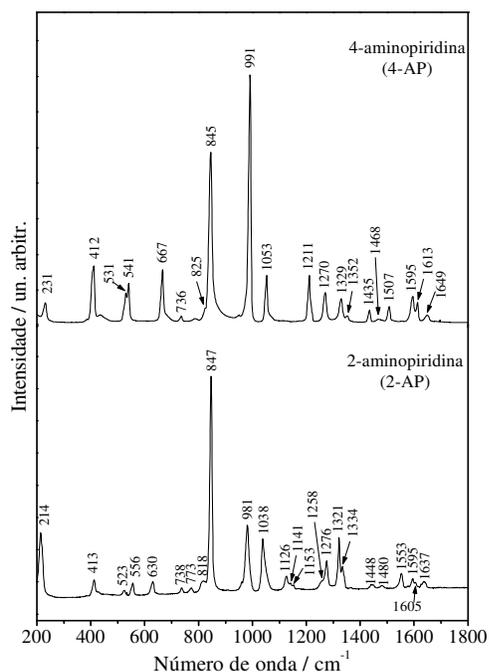


Figura 29: Espectros Raman das n-AP (n = 2 ou 4) no estado sólido.

Os espectros Raman dos compostos sólidos na Figura 29 concordam com os espectros da literatura.^{81,83} A atribuição de frequências na Tabela 10 concorda com a atribuição de Carmona e colab.⁸¹

As bandas mais intensas nos espectros Raman são atribuídas a modos do anel aromático, mas observam-se bandas atribuídas a modos que envolvem o grupo amino ($-NH_2$) em 1321 e 1637 cm^{-1} no espectro Raman da 2-AP, e em 1329 e 1649 cm^{-1} para a 4-AP. Estas bandas características do grupo amino serão utilizadas para verificar se ocorre adsorção destas moléculas através do grupo amino nos eletrodos metálicos, já que as bandas mais intensificadas nos espectros SERS são as atribuídas a modos vibracionais dos grupos mais próximos da superfície.

Tabela 10: Frequências e intensidades Raman das n-AP no estado sólido e em solução alcalina e ácida e uma atribuição de frequências [78,79,80]

2-AP / cm ⁻¹ (intens.) ^a		Atribuição ^b	4-AP / cm ⁻¹ (intens.) ^a		Atribuição ^b
sólido	cálculo ^c		sólido	cálculo ^c	
214(25)	201 (4)	γ_{ring}	231(6)	217(1)	γ_{ring}
413(7)	403 (7)	$\delta(\text{C-NH}_2)$	412(22)	470(7)	ωNH_2
523(2)	493 (5)	$\omega(\text{NH}_2)$	531(11s)	532(22)	$\delta_{\text{ring}}, 6a^d$
556(6)	576 (46)	$\delta_{\text{ring}}, 6a^d$	541(15)	542(7)	$\gamma_{\text{ring}}, 17b$
630(6)	643 (22)	$\delta_{\text{ring}}, 6b$	667(21)	684(19)	$\delta_{\text{ring}}, 6b$
738(2)	746 (2)	$\gamma\text{CH}, 4$	736(2)	745(6)	$\gamma\text{CH}, 4$
773(2)	785 (10)	$\gamma\text{CH}, 10b$	786(1)	821(6)	$\gamma\text{CH}, 10b$
818(5s)	856 (39)	$\gamma_{\text{ring}}, 10b$	825(5s)	835(1)	$\gamma_{\text{ring}}, 10b$
847(100)	862 (100)	$\nu_{\text{ring}}; \nu(\text{C-NH}_2)$	845(67)	851(91)	$\nu_{\text{ring}}, 7a$
981(31)	1003 (109)	$\nu_{\text{ring}}, 12$	991(100)	1006(100)	$\nu_{\text{ring}}, 12$
1038(24)	1061 (33)	$\delta\text{CH}, 18a$	1053(19)	1085(15)	$\delta\text{CH}, 18a$
1126(6)	1069 (84)	$\nu_{\text{ring}}, 18b$		1136(1)	
1141(3s)	1148 (39)	$\delta\text{CH}, 19a$			$\delta\text{CH}, 19a$
1153(2s)	1177 (15)	$\delta\text{CH}, 9a$	1211(19)	1249(31)	$\delta\text{CH}, 9a$
1276(13)	1314 (36)	$\delta\text{CH}, 14^*$	1270(12)	1306(42)	$\delta\text{CH}, 14$
1321(24)	1338 (53)	$\nu\text{C-NH}_2, 13$	1329(8)	1330(41)	$\nu\text{C-NH}_2, 13$
1334(10)	1358 (5)	$\nu_{\text{ring}}, 3$	1352(2s)	1384(3)	$\nu_{\text{ring}}, 3$
1440(?)	1480 (12)		1435(5)	1467(7)	$\nu_{\text{ring}}, 18b$
1448(2)	1519 (18)	$\nu_{\text{ring}}, 19b$			$\nu_{\text{ring}}, 19b$
1480(1)	1615 (51)	$\nu_{\text{ring}}, 19a$	1507(6)	1536(20)	$\nu_{\text{ring}}, 19a$
1553(7)	1642 (126)	$\nu_{\text{ring}}, 8a$	1595(10)	1611(4)	$\nu_{\text{ring}}, 9b$
1595(4)		$\nu_{\text{ring}}, 9a, \delta\text{NH}_2$	1613(7s)	1643(72)	$\nu_{\text{ring}}, 9a$
1605(2s)					
1637(3)	1680 (76)	δNH_2	1649(2)	1702(35)	δNH_2

^a Intensidade entre parênteses em relação à banda mais intensa do espectro, tomada como 100; as intensidades calculadas reportadas são apenas as que possuem intensidade maior ou igual a 1 em relação à banda mais intensa; ^b Apresentados os modos vibracionais segundo a numeração de Wilson, apresentada no Anexo I desta tese; ^c Frequências harmônicas e intensidades Raman obtidas do cálculo utilizando o método da DFT, com o funcional misto B3LYP e o conjunto de funções-base tripla- ζ 6-311+G(d) com funções de polarização e difusa para os átomos diferentes de H; intensidades relativas obtidas considerando $I(847 \text{ cm}^{-1}) = 100$. ^d A descrição gráfica dos modos vibracionais é apresentada no Anexo I.

4.3.2. Adsorção da 2-AP

Os espectros SERS da 2-AP em KCl 0,1 mol.L⁻¹ em eletrodos de Fe, Co e Ni são apresentados na Figura 30.

Nos espectros SERS da 2-AP há um deslocamento da banda em 992 cm⁻¹ observada no espectro da amostra sólida para maiores números de onda. Este deslocamento de frequência e outros deslocamentos menores observados nos espectros SERS são da mesma ordem dos observados nos espectros no IR de complexos da 2-AP com íons divalentes de Fe, Co e Ni reportados por Akyüz.⁷⁸ O deslocamento da banda em 992 cm⁻¹ é uma indicação de que ocorre a formação de complexos de superfície semelhantes aos complexos formados com íons divalentes dos metais de transição.

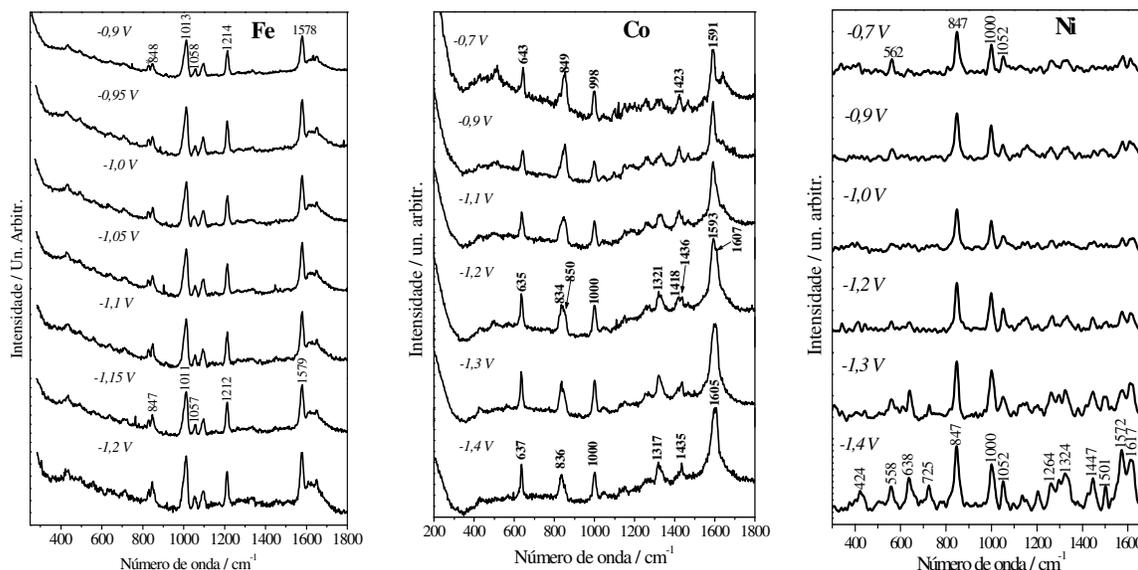


Figura 30. Espectros SERS da 2-AP (50 mmol.L^{-1}), em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodos de Fe, Co e Ni. Os espectros no eletrodo de Ni apresentados foram submetidos à correção de linha base.

Nos espectros SERS da 2-AP na Figura 30 verifica-se que a relação sinal/ruído dos espectros varia para os diferentes metais. Os espectros com melhor relação sinal/ruído são para o eletrodo de Fe. Para este eletrodo, as bandas mais intensas são 848, 1013, 1058, 1214 e 1578 cm^{-1} . De acordo com a atribuição do espectro Raman da 2-AP na Tabela 10, todas estas bandas são de modos do anel piridínico no plano, portanto as bandas atribuídas ao grupo amino não são observadas. Esta é uma indicação de que a 2-AP se adsorve perpendicular ao eletrodo, interagindo exclusivamente pelo anel piridínico, sem sofrer reorientação com o potencial aplicado.

A série de espectros no eletrodo de Ni, por outro lado, apresentam uma relação sinal/ruído consideravelmente menor do que para o eletrodo de Fe, mas mesmo com essa qualidade dos espectros, pode-se notar que as intensidades relativas variam com o potencial aplicado.

Para o espectro em potencial menos negativo ($-0,7 \text{ V}$), as bandas em 562, 847, 1000 e 1052 cm^{-1} são atribuídas a modos de deformações angulares e estiramentos no plano do anel piridínico, indicando uma configuração semelhante à da molécula no eletrodo de Fe. Para potenciais mais negativos, as bandas em 1324 e 1617 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-NH₂ e à deformação angular do grupo NH₂, a banda em 725 cm^{-1} é atribuída à deformação angular CH fora do plano e as bandas em 1137 e 1204 cm^{-1} são atribuídas a deformações

angulares CH no plano. Estas variações podem ser atribuídas a uma reorientação da 2-AP no eletrodo de Ni, passando de uma adsorção através do anel piridínico em potenciais menos negativos, para uma adsorção através dos átomos de N piridínico e amínico para potenciais mais negativos e, possivelmente, aumento da inclinação do anel aromático em relação à normal da superfície.

Para o eletrodo de Co, a relação sinal/ruído dos espectros SERS é maior do que o obtido no eletrodo de Ni, permitindo uma análise mais detalhada das variações espectrais com o potencial aplicado. A intensidade das bandas também depende consideravelmente do potencial aplicado.

No espectro para potencial de -0,7 V, a banda em 849 cm^{-1} é a mais intensa, enquanto para o espectro para -1,3 V, a banda mais intensa está em 1605 cm^{-1} . Verifica-se também que as intensidades relativas das bandas em 643 , 998 e 1591 cm^{-1} (no espectro para -0,7 V) aumentam em relação à banda em 849 cm^{-1} para potenciais mais negativos. As cinco bandas discutidas são atribuídas a modos do anel piridínico (Tabela 10).

Nos espectros para potenciais mais negativos surge a banda em 1329 cm^{-1} , cuja intensidade aumenta e a frequência diminui para potenciais mais negativos. Esta banda é atribuída ao estiramento C-NH₂ e sua intensificação e diminuição de frequência para potenciais mais negativos é uma indicação de que o grupo amina está interagindo diretamente com a superfície de Co.

Concomitantemente são observados ombros em 834 e 1607 cm^{-1} nas bandas em 853 e 1592 cm^{-1} , respectivamente, que intensificam para potenciais mais negativos, eventualmente se tornando mais intensas do que as bandas originais. Arnaudov e Dinkov¹³⁸ mostraram através da técnica de dicroísmo circular no infravermelho que a 2-AP em solução, para concentrações em que há formação de ligação de H intermolecular apresenta uma banda em 1601 cm^{-1} , atribuída ao modo 8a, associada à ligação de H através do N do grupo amínico; esta banda está deslocada -6 cm^{-1} em relação à banda observada quando a ligação de H ocorre também através do anel piridínico. O aumento de intensidade da banda em 1607 cm^{-1} para potenciais mais negativos pode, portanto, ser associado a uma interação da molécula de 2-AP com a superfície também através da ligação C-NH₂ para potenciais mais negativos. Os espectros SERS, portanto, indicam que a 2-AP adsorve-se na superfície de Co através do anel piridínico para potenciais menos negativos, mudando de orientação para potenciais mais negativos, de modo que a interação do N amínico com a superfície se torna mais efetiva.

4.3.3. Adsorção da 4-AP

Na Figura 31 são apresentados os espectros SERS da 4-AP (50 mmol.L^{-1}) em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodos de Fe, Co e Ni.

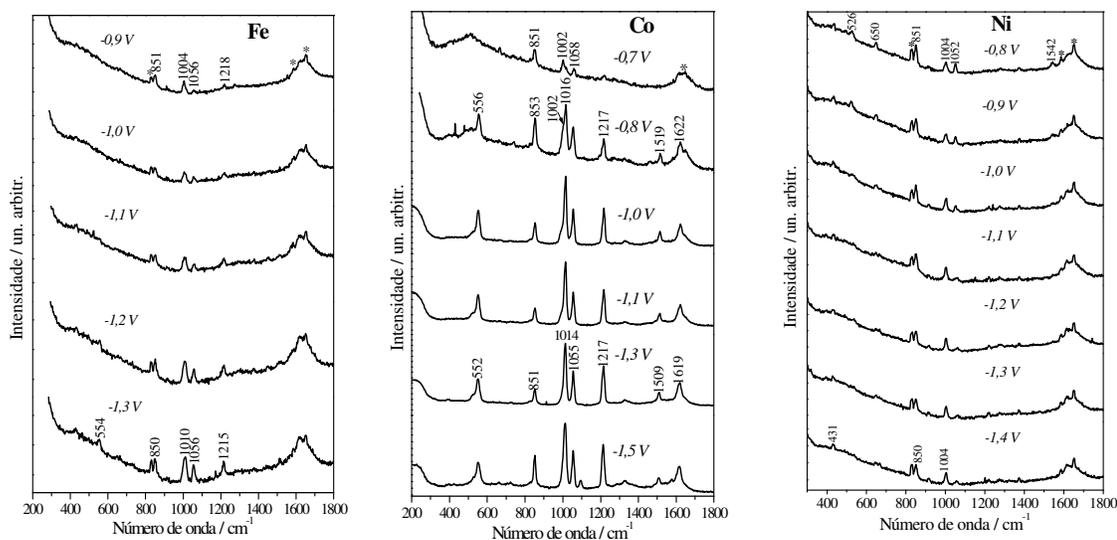


Figura 31. Espectros SERS da 4-AP, 50 mmol.L^{-1} , em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrodos de Fe, Co e Ni.

Os espectros SERS apresentados na Figura 31 para a 4-AP em eletrodos de Fe e Ni apresentam baixa relação sinal/ruído, mas permitem uma análise da orientação molecular. As bandas em 851 , 1004 , 1056 e 1218 cm^{-1} , observadas no espectro em eletrodo de Fe, são atribuídas a modos no plano do anel piridínico, e para potenciais mais negativos, observa-se uma banda em 554 cm^{-1} , que é atribuída à deformação angular CCC no plano. Não se observam bandas atribuídas ao grupo NH_2 nos espectros SERS da 4-AP em eletrodo de Fe.

No espectro SERS da 4-AP no eletrodo de Ni para $-0,8 \text{ V}$, observam-se bandas atribuídas a modos no plano do anel piridínico em 526 , 650 , 851 , 1004 e 1052 cm^{-1} , indicando uma orientação perpendicular ao eletrodo. Observa-se, por outro lado, uma banda em 1542 cm^{-1} , que não é observada no espectro Raman da 4-AP sólida. Esta banda perde intensidade para potenciais mais negativos. Além da diminuição de intensidade da banda em 1542 cm^{-1} , as bandas em 650 e 526 cm^{-1} perdem intensidade para potenciais mais negativos, mas não se observam bandas diferentes nos espectros SERS para potenciais mais negativos.

Os espectros SERS da 4-AP em eletrodo de Co na Figura 31 apresentam maior relação sinal/ruído do que para Fe e Ni e podem ser observados maiores variações espectrais com o potencial. No espectro para $-0,7 \text{ V}$ observam-se bandas do anel piridínico em 851 , 1002 e 1058 cm^{-1} . No espectro para $-0,8 \text{ V}$ novas bandas em 556 , 1217 , 1519 e 1622 cm^{-1} são observadas, e a banda em 1002 cm^{-1} apresenta dois componentes, em 1002 e 1016 cm^{-1} , sendo

o último mais intenso. A observação das duas bandas em 1002 e 1016 cm^{-1} indica a presença de mais de uma espécie no eletrodo, enquanto a banda em 1519 cm^{-1} não é observada no espectro Raman da 4-AP sólida.

Com o objetivo de determinar quais as espécies presentes nos eletrodos de Co e Ni, foram obtidos os espectros Raman dos complexos da 4-AP com cobalto e com níquel preparados quimicamente e da 4-AP em solução ácida e alcalina, apresentados na Figura 32. Como o primeiro pK_a da 4-AP é $9,72$,¹³⁹ em solução aquosa é possível selecionar valores de pH onde as formas neutra ou protonada predinam.

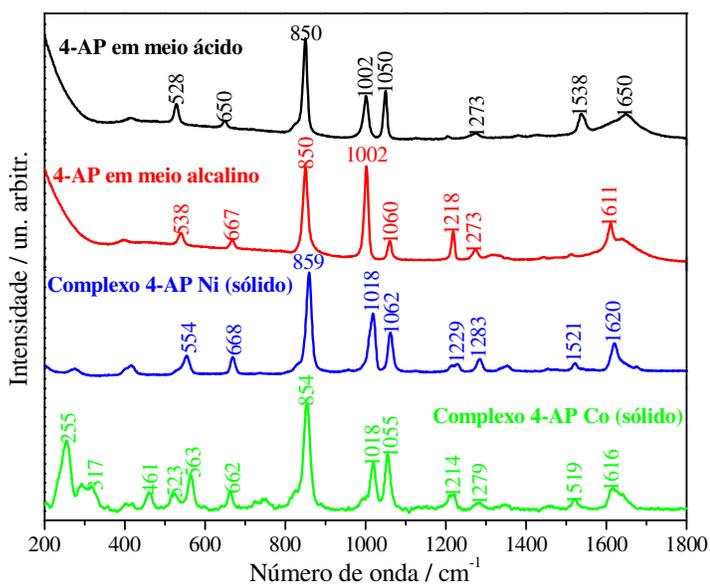


Figura 32. Espectros Raman da solução aquosa de 4-AP, $0,5\text{ mol.L}^{-1}$, em $0,3\text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (meio alcalino) e em $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ de HCl (meio ácido) e do complexo da 4-AP com cobalto no estado sólido, conforme indicado.

O espectro Raman da 4-AP em meio ácido apresenta uma banda em 1538 cm^{-1} que não foi observada no espectro Raman do composto no estado sólido nem no espectro em solução alcalina. A solução utilizada apresenta $\text{pH} < 1$, e como este valor é cerca de 8 unidades de pH menor que o pK_a da 4-AP, pode-se considerar que apenas a espécie 4-AP protonada (4-APH^+) está presente em solução. A banda em 1538 cm^{-1} é, portanto, característica da 4-APH^+ e pode ser atribuída por tentativa à $\delta\text{N}^+\text{H}$ no anel piridínico. O espectro Raman da 4-APH^+ apresenta uma banda em 528 cm^{-1} , deslocada 10 cm^{-1} em relação à espécie neutra e ao sólido, que também pode ser considerada característica da protonação, pois este deslocamento não é observado nos espectros Raman dos complexos de Co e Ni. Observa-se também que no espectro da 4-APH^+ as bandas em 850 e 1050 cm^{-1} apresentam aumento de intensidade relativa em relação à banda em 1002 cm^{-1} , em relação à espécie não-

protonada, mas não se observam deslocamentos de frequência desta três bandas com a protonação.

O complexo de Co, por outro lado, apresenta as bandas da 4-AP em 541, 992 e 1480 cm^{-1} (espectro Raman da 4-AP sólida, Figura 29) deslocadas para 563, 1018 e 1519 cm^{-1} , respectivamente. Observa-se uma inversão de intensidades relativas das bandas em 1018 e 1055 cm^{-1} com a banda em 854 cm^{-1} com a complexação. A banda em 1519 cm^{-1} no espectro Raman do complexo tem intensidade relativa maior do que a contraparte em 1480 cm^{-1} no espectro da 4-AP sólida.

A banda em 1542 cm^{-1} observada no espectro da 4-AP em eletrodo de Ni para potencial de -0,8 V pode ser atribuída à adsorção da 4-AP protonada neste potencial. A diminuição de intensidade desta banda para potenciais mais negativos indica que a 4-APH⁺ deixa o eletrodo, e a 4-AP adsorve. Como não ocorre aumento no número de onda da banda em 1002 cm^{-1} nos espectros em eletrodo de Ni, a interação da 4-AP com este eletrodo deve ocorrer sem a formação de um complexo de superfície similar ao complexo sintetizado em laboratório.

O espectro do complexo de Co sólido apresenta bandas em frequências muito semelhantes aos espectros SERS da 4-AP em eletrodo de Co para potenciais mais negativos que -0,8 V, indicando a formação de um complexo de superfície similar ao complexo de Co sintetizado quimicamente. Nos espectros SERS para potenciais menos negativos, os espectros SERS apresentam bandas com frequências similares às observadas para a 4-AP neutra (em meio alcalino, na Figura 32), e não se observa a banda em 1538 cm^{-1} , característica da espécie protonada, indicando que a 4-AP adsorve através de interação com os ânions presentes na superfície do eletrodo para potenciais menos negativos que -0,8 V.

Dos resultados discutidos acima, pode-se propor que a 4-AP se adsorve pela interação com ânions na superfície para potenciais menos negativos que -0,8 V em eletrodo de Co, e, com a diminuição dos ânions para potenciais mais negativos, ocorre a interação direta da 4-AP com a superfície, formando um complexo de superfície similar ao complexo sintetizado quimicamente. Para comprovar que ocorre a interação com ânions na superfície metálica, os espectros SERS da 4-AP adsorvida em eletrodo de Co em meio de KI 0,1 mol.L⁻¹ foram obtidos e são apresentados na Figura 33. A solução eletrolítica 0,1 mol.L⁻¹ de KI foi selecionada porque o potencial de carga zero nesse meio é maior, o que permitirá observar a 4-AP adsorvida através de interação com os ânions adsorvidos para um maior intervalo de potenciais, caso esta interpretação esteja correta.

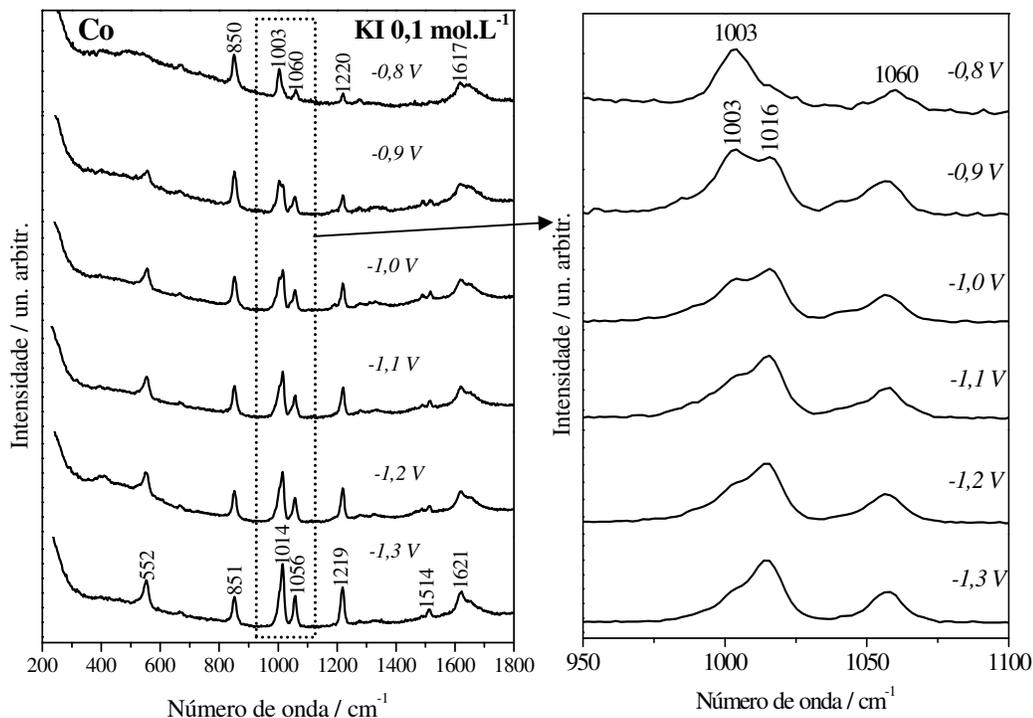


Figura 33. Espectros SERS da 4-AP em eletrodo de Co em meio de KI 0,1 mol.L⁻¹. A figura à direita mostra uma expansão da região dos espectros à esquerda marcada pelo retângulo pontilhado.

Nos espectros da 4-AP em eletrodo de Co em solução de KI 0,1 mol.L⁻¹ na Figura 33, a banda em 1003 cm⁻¹, atribuída à 4-AP não-complexada, é um banda intensa no espectro para E = -0,8 V; para potenciais mais negativos, a banda em 1016 cm⁻¹, atribuída ao complexo de superfície, surge e aumenta de intensidade, mas a banda da espécie não-complexada pode ser observada mesmo para o espectro em -1,1 V. A banda em 1514 cm⁻¹ atribuída ao complexo de superfície é observada para os espectros para potenciais mais negativos do que -0,8 V na Figura 33, confirmando a formação do complexo neste meio. Os resultados obtidos em solução eletrolítica de iodeto de potássio confirmam que a adsorção ocorre inicialmente pela interação da 4-AP com os ânions adsorvidos.

Foi possível, através da técnica SERS, verificar quais as espécies derivadas das n-AP que se adsorvem nos eletrodos de Fe, Co e Ni para diferentes potenciais aplicados e eletrólitos suporte, demonstrando a alta potencialidade da técnica para estudar estes fenômenos em eletrodos de metais de transição.

5 Filmes finos de metais de transição sobre eletrodos de Ag SERS-ativos como substratos para o efeito SERS

A abordagem utilizada nos capítulos anteriores para a obtenção de espectros SERS envolve a ativação eletroquímica de eletrodos metálicos maciços de Fe, Co e Ni através de procedimentos de oxidação-redução. O sinal Raman obtido permitiu que espectros SERS com alta relação S/N de piridina, 1,10-fenantrolina e n-aminopiridinas fossem obtidos, inclusive utilizando mais de um eletrólito suporte e radiação excitante. As intensidades das bandas mais intensas nos espectros nestas condições eram em torno de 30 ct.s^{-1} em média (Capítulos 3 e 4), e o tempo médio para a obtenção de um espectro SERS era da ordem de 25 min. O tempo gasto para obter um espectro limita algumas aplicações da técnica SERS para sistemas espectroeletroquímicos, pois os processos eletroquímicos que ocorrem para tempos menores não serão detectados utilizando este tipo de procedimento. Além disso, a obtenção das intensidades reportadas só foi possível através da utilização de potência do laser incidente de 2 mW para uma objetiva de 50 vezes de magnificação. A obtenção de espectros SERS de adsorbatos que sofram degradação com a incidência prolongada da radiação excitante não era possível nestas condições experimentais.

Uma alternativa proposta na literatura é a utilização de filmes finos dos metais de transição de interesse sobre eletrodos de Ag ou Au ativados eletroquimicamente. Para filmes com espessuras da ordem de algumas monocamadas do metal de transição sobre substratos SERS-ativos pode ser obtida alta intensificação do sinal Raman devido ao longo alcance do efeito de intensificação SERS gerado pela ressonância com plasmon de superfície do metal de cunhagem. Este tipo de abordagem foi reportado inicialmente por Tian e Fleischmann^{140,141} e por Leung e Weaver.^{142,143} Os dois grupos utilizaram eletrodeposição do íons de metais de transição com potencial constante. Os espectros obtidos eram muito mais intensos do que se espera para os metais de transição, porém o espectro de adsorbatos nos substratos de Ag ou Au foram também observados nos filmes obtidos, devido à presença de defeitos, chamados pinholes.

Um procedimento para evitar a existência de pinholes foi reportada pelo grupo do prof. Weaver,¹⁴⁴ através da eletrodeposição de apenas 2 monocamadas de Pt, Pd, Rh ou Ir a partir de soluções diluídas dos íons metálicos ($0,5\text{-}5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$), utilizando uma corrente baixa e constante (entre $20\text{-}200 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Os espectros SERS de adsorbatos obtidos nos filmes finos sintetizados dessa forma não apresentavam interferência do substrato metálico. Esse procedimento permitiu que espectros SERS de diversos adsorbatos nos filmes finos de

metais de transição fossem obtidos pelo grupo do prof. Weaver, entre eles monóxido de carbono,¹⁴⁴ benzeno e diversos derivados^{145,146}, etileno¹⁴⁷ etc.

Os procedimentos do grupo do prof. Weaver são empregados em trabalhos mais recentes, como para a verificação da oxidação de metanol em superfícies de Ru,¹⁴⁸ e na caracterização da adsorção de diisocianofenil em diversos substratos metálicos,¹⁴⁹ redução de peróxido de hidrogênio¹⁵⁰ e para a caracterização de filmes passivantes em eletrodos de Fe.¹⁵¹

Neste capítulo a síntese e utilização de filmes finos de Ni e Co sobre eletrodos de Ag ativados eletroquimicamente é apresentada. A py foi selecionada como molécula-prova para verificar a qualidade dos filmes eletrodepositados. Os procedimentos de eletrodeposição dos filmes finos foram adaptados a partir do trabalho de Zou e Weaver.¹⁴⁴ Utilizaram-se soluções com $[MCl_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($M = \text{Ni}$ ou Co) utilizando $[KCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito suporte. A eletrodeposição foi realizada com corrente catódica constante $j = 160 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Para se calcular a quantidade de material depositado foram utilizadas as aproximações sugeridas por Zou e Weaver:¹⁴⁴ 1 - considerou-se a formação de uma camada compacta do metal de transição sobre a Ag ativada, sem defeitos e com os átomos separados apenas pela soma dos raios atômicos, que será o parâmetro que determinará o número de átomos em uma monocamada; 2 - A redução dos dois metais estudados envolve dois elétrons por íon metálico e considerou-se que a eficiência da corrente para a redução destes íons é de 100%. Esta é uma boa aproximação para estes metais, uma vez que a transferência de elétrons para a água nos sistemas estudados ocorre apenas para potenciais mais negativos do que -1,0 V, mais negativos do que aqueles efetivamente atingidos na eletrodeposição. A partir destas aproximações, a carga necessária para se obter uma monocamada de cada um dos metais foi determinada. A Tabela 11 apresenta os valores de raios atômicos do Co e Ni, a carga calculada necessária para eletrodepositar 1 monocamada dos metais e o correspondente tempo de aplicação da corrente de $160 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

Tabela 11. Raios atômicos^a para Co e Ni, carga e tempo necessário de aplicação de $j_c = 160 \mu\text{A.cm}^{-2}$ para eletrodepositar uma monocamada dos metais no eletrodo de Ag.

Metal	Raio atômico (Å) ^a	Densidade (g.cm^{-3})	q ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	t (s) ^b
Co	1,25	8,90	513	3,20
Ni	1,25	8,91	509	3,18

^a Obtidos da referência¹⁴ páginas 76 (raio atômico) e 24 (densidade).

^b Tempo de aplicação de $j_c = 160 \mu\text{A.cm}^{-2}$ para a eletrodeposição de uma monocamada do metal.

Verifica-se na Tabela 11 que o tempo necessário para eletrodeposição de uma monocamada dos dois metais é bastante semelhante, o que era de se esperar, pois os dois metais apresentam raio iônico e densidades muito similares, pois apresentam número atômico com diferença de apenas uma unidade. Neste capítulo, o cálculo de número de monocamadas do metal reportadas se refere a múltiplos do tempo de eletrodeposição de uma monocamada obtido a partir das aproximações acima.

Na Figura 34 são apresentados os espectros SERS da py em eletrodos de Ag com e sem filmes finos de Ni e Co com espessuras de 1 a 3 monocamadas (ML), comparadas com os espectros em eletrodos maciços de Ni e Co para os mesmos potenciais aplicados. Na Figura 34 pode-se observar que a banda que apresenta os deslocamentos de frequência mais significativos com a mudança da superfície de prata para as superfícies de Co ou Ni é a banda em 619 cm^{-1} na superfície de Ag, ao modo 6a, que se desloca para 631 cm^{-1} no eletrodo de Ni e 625 cm^{-1} no eletrodo de Co. Esta banda é a mais indicada no espectro da py para monitorar a existência de pinholes nos filmes finos sintetizados. As outras bandas apresentadas, por outro lado, não possuem grandes deslocamentos de frequência quando se muda do eletrodo de Ag para os eletrodos de Ni e Co.

No filme fino de Ni com espessura de 1 ML, observam que bandas em 631 e 1211 cm^{-1} , que apresentam larguras de banda maiores do que o observado para filmes finos de maior espessura e do que para o eletrodo de Ag. O alargamento destas bandas pode ser atribuído à presença da banda da py no substrato de Ag neste espectro. Para os filmes de 2 e 3 ML, por outro lado, estas bandas apresentam menor largura, e não se observa deslocamentos de frequência com o aumento da espessura do filme eletrodepositado, e a banda em 631 cm^{-1} observada é característica do espectro SERS da py sobre eletrodo de Ni maciço. Estes resultados indicam que para espessuras de 2 ML ou maiores não se observam mais bandas da py no substrato de Ag nos espectros SERS da py sobre o filme fino de Ni.

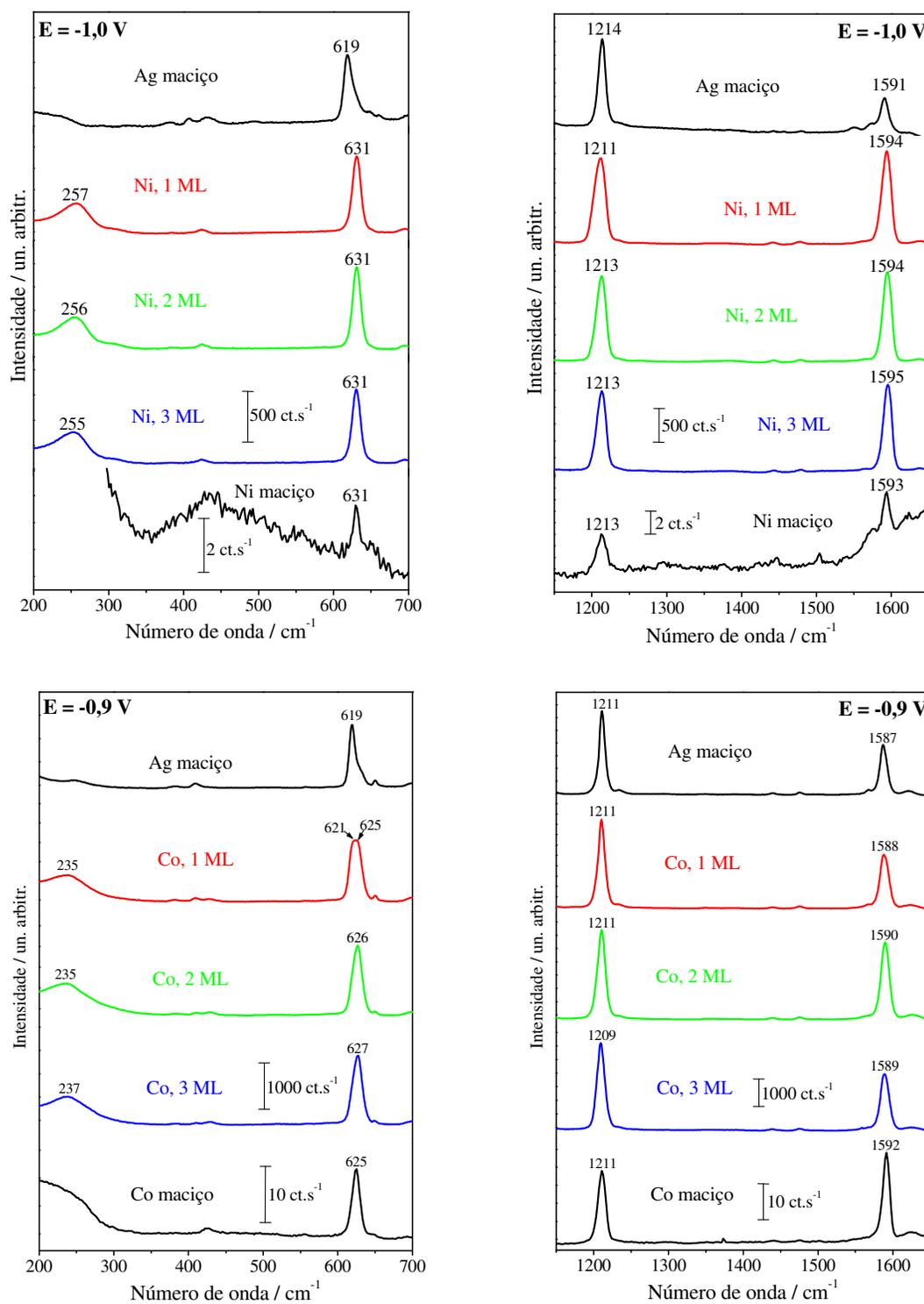


Figura 34. Espectros SERS da py em 0,1 mol.L⁻¹ KCl em um eletrodo de Ag comparado com os filmes finos de Ni e Co com diferentes espessuras e com eletrodos maciços de Ni e Co para os potenciais aplicados indicados. [py]= 50 mmol.L⁻¹

Para os espectros SERS nos filmes finos de Co com 1 ML de espessura apresentados na Figura 34 a interferência do substrato de Ag é mais facilmente observada, pois a banda atribuída ao modo 6a tem dois componentes que podem ser facilmente visualizados, em 621 e 625 cm^{-1} . Para os filmes finos com espessuras de 2 e 3 ML de Co apresentados na Figura 34, por outro lado, observa-se apenas uma banda em 626 cm^{-1} , que é característica da py adsorvida em eletrodo de Co maciço, indicando que para os filmes de Co também não se observa interferência do substrato de Ag para espessuras maiores ou iguais a 2 ML.

A possibilidade de obter espectros SERS da py para espessuras dos filmes finos de Ni e Co maiores ou iguais a duas monocamadas sem a interferência do substrato, indica que estes filmes apresentam um desempenho semelhante ao obtido pelo grupo do prof. Weaver para filmes de Pt, Pd, Rh etc.¹⁴⁴ A intensidade dos espectros SERS para os filmes com 3 ML de espessura de Ni é cerca de 300 vezes maior do que para o eletrodo de Ni maciço, enquanto para os filmes de Co a intensidade para o filme de 3 ML é cerca de 100 vezes maior do que para o eletrodo de Co maciço, como pode ser observado pelas barras de intensidade nos espectros correspondentes (Figura 34). Esta variação de intensidade ilustra a maior vantagem dos filmes finos, que consiste na grande intensidade SERS obtida em comparação com o obtido para os eletrodos maciços dos metais.

Os filmes com um número pequeno de monocamadas apresentam uma maior intensidade SERS, mas para filmes com espessuras menores que 5-7 ML espera-se que as propriedades do filme fino sejam consideravelmente diferentes das observadas em uma superfície do metal maciço. Entre as diferenças está a distância interatômica entre as camadas metálicas, que são menores para as primeiras monocamadas dos metais, atingindo a distância de equilíbrio no interior do metal apenas para espessuras maiores que 5 ML.¹⁵² Em função destas características da superfície, é importante que os espectros SERS possam ser obtidos para filmes com espessuras maiores, para que se possa atingir uma situação em que esteja sendo estudada uma superfície o mais semelhante possível à dos metais maciços. A Figura 35 apresenta espectros SERS da py obtidos para filmes finos de Ni e Co com diferentes espessuras.

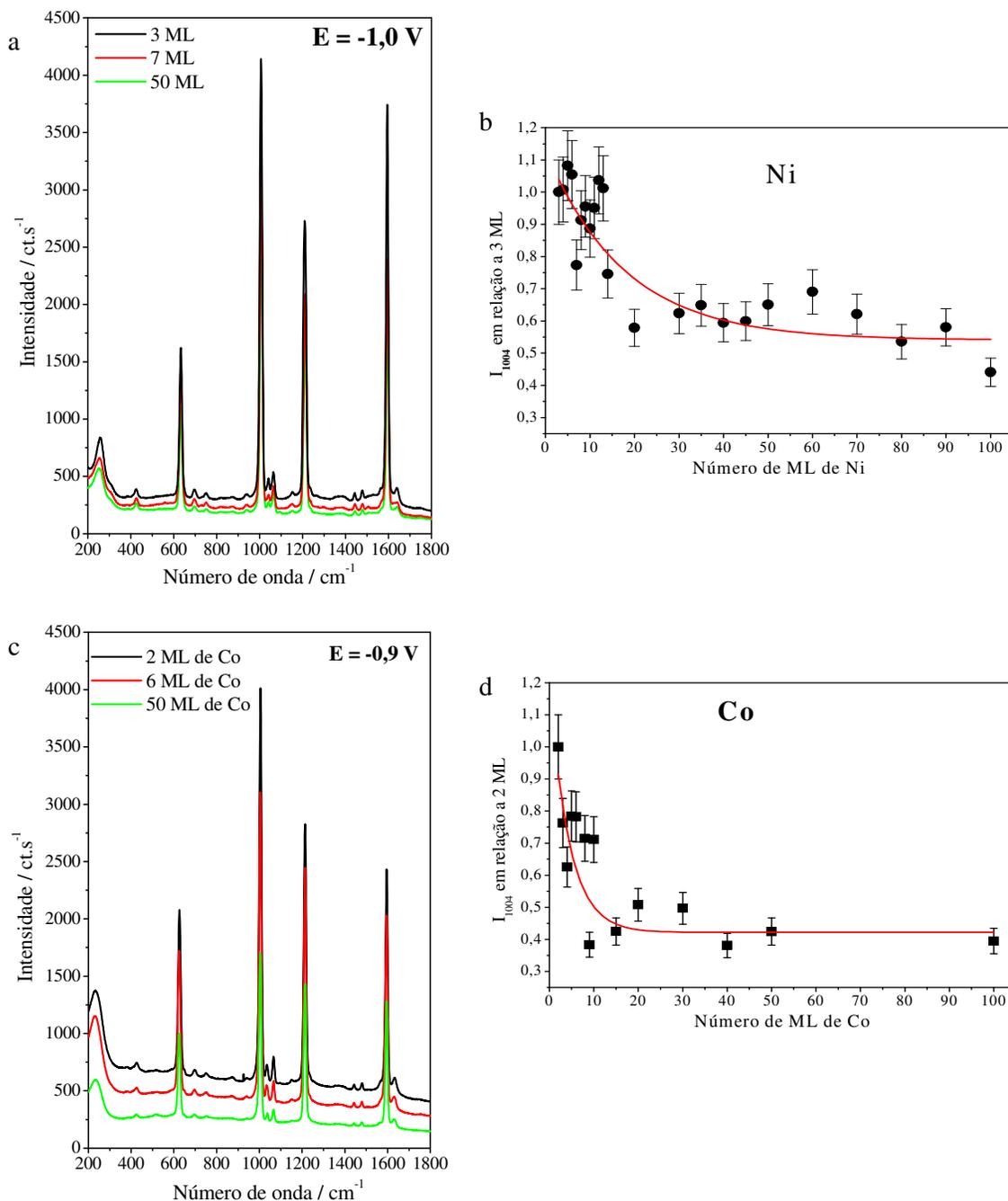


Figura 35. a – Espectros SERS da py para diferentes espessuras de filme de Ni, $E = -1,0$ V; b – Variação da intensidade SERS da banda em 1004 cm^{-1} com a espessura do filme de Ni; d - Espectros SERS da py para diferentes espessuras de filme de Co, $E = -0,9$ V; d – Variação da intensidade SERS da banda em 1004 cm^{-1} com a espessura do filme de Co. As linhas vermelhas nos itens b e d são ajustes exponenciais para as intensidade experimentais, e servem apenas como guia para acompanhar o comportamento da intensidade com o aumento da espessura.

Na Figura 35 observa-se que a intensidade dos espectros SERS da py diminui para espessuras maiores dos filmes dos dois metais, como era esperado e já havia sido observado

para filmes finos de outros metais.^{144,153} Por outro lado, verifica-se na Figura 35 que mesmo para filmes com espessura de 50 ML a intensidade do espectro SERS da py é alta para os dois metais. A banda atribuída ao modo 1 da py próxima a 1004 cm^{-1} tem intensidade de 2523 e 1990 ct.s^{-1} nos filmes de Ni e Co, respectivamente, com 50 ML de espessura, enquanto para os eletrodos maciços destes metais, a intensidade é de 9 e 28 ct.s^{-1} , respectivamente. Estes resultados demonstram que mesmo para filmes com espessuras de 50 ML de Ni e Co os espectros obtidos têm intensidade muito maior do que a obtida para os eletrodos maciços dos metais.

Nas Figura 35b e d são apresentadas as variações de intensidade da banda em cerca de 1000 cm^{-1} em função do número de monocamadas para filmes finos com espessura de até 100 ML de Ni e Co em relação à intensidade para o espectro com 3 e 2 ML, respectivamente. Observa-se que para o caso do Ni, a intensidade do espectro SERS da py diminui suavemente com o aumento da espessura do filme fino atingindo o valor de 44% da intensidade inicial, uma queda menor do que a observada para os filmes finos de Pd e Pt.^{144,153} Esta menor dependência com a espessura dos filmes finos de Ni em relação aos metais já estudados pode ser atribuída a um pequeno efeito de intensificação intrínseco à superfície de Ni, que pode causar um aumento na intensidade SERS obtida, como foi sugerido para os filmes finos de Rh.¹⁵⁴

A intensidade da banda em 1004 cm^{-1} apresenta uma diminuição para o filme fino de Co com o número de monocamadas eletrodepositadas (Figura 35d) bastante similar à observada para o eletrodo de Ni. O valor da intensidade dos espectros SERS da py para a espessura de 100 ML é 39% da intensidade inicial, uma queda comparável à observada para os filmes de Ni, indicando que mecanismos de intensificação químicos similares devem atuar nos filmes de Co.

Verificou-se que os filmes finos de Co e Ni obtidos não apresentam bandas da py no substrato de Ag para espessuras maiores que 3 ML. Para uma utilização destes filmes em sistemas em que as intensidades relativas são importantes, como para o estudo de efeitos dos substratos metálicos em processos de adsorção, além de apresentarem frequências coincidentes com as observadas para os eletrodos dos metais de transição maciços, os espectros SERS nestes filmes também devem apresentar intensidades relativas similares às observadas nos espectros em eletrodos maciços dos metais de transição. Para analisar se os filmes sintetizados satisfazem esta condição, a relação de intensidade das bandas em 1004 e 1594 cm^{-1} nos espectros SERS da py, atribuídas aos modos 1 e 8a de Wilson, foi medida em função da espessura dos filmes finos. A relação entre essas bandas foi escolhida pois é a

relação de intensidades que depende mais fortemente do substrato metálico, como pode ser visto no capítulo 4. O comportamento relativos destas bandas é, portanto, uma forma de verificar se a interação química entre a py e os filmes finos é semelhante à observada para os eletrodos maciços. Na Figura 36 a relação de intensidade das bandas em 1004 e 1594 cm^{-1} para os filmes finos de Ni e Co são apresentadas em função da espessura dos filmes. Para comparação, a intensidade relativa para os eletrodos maciços de Ag, Co e Ni são apresentados. Para os dois últimos é apresentado um intervalo em torno do valor de intensidade relativa medido considerando um erro de 10% na medida, mesmo desvio considerado para apresentar as intensidades medidas dos filmes finos.

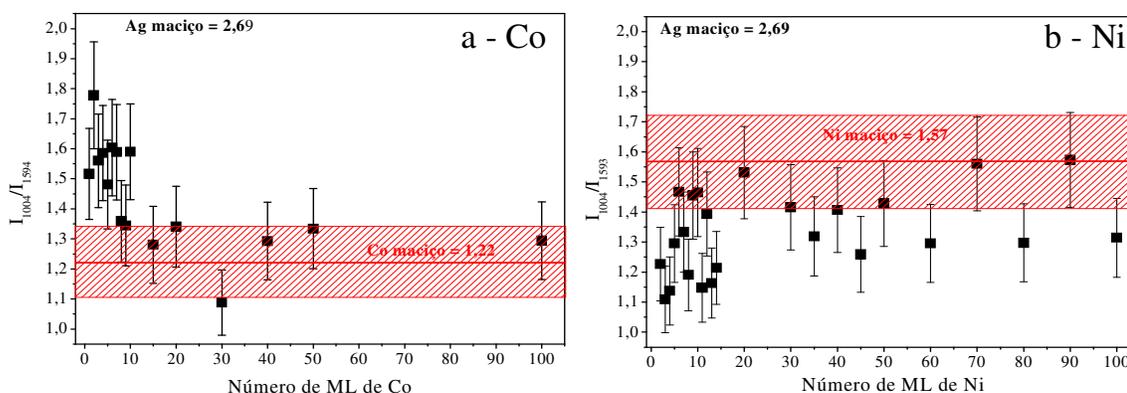


Figura 36. Intensidade relativa das bandas atribuídas aos modos 1 (1004 cm^{-1}) e 8a (1594 cm^{-1}) da py em função da espessura dos filmes de: a – Co; b – Ni. Os retângulos hachurados em vermelho indicam a intensidade relativa destas bandas nos respectivos eletrodos maciços, considerando erro de 10%.

Na Figura 36 observa-se para os dois filmes que a intensidade relativa para as menores espessuras está fora do intervalo de valores observado para os eletrodos maciços, mas que para filmes com espessuras maiores que 7 ML para os filmes de Co e Ni as intensidades relativas medidas estão dentro da margem de erro para os valores nos eletrodos maciços, apesar de que a superfície de Ni ainda apresenta uma dispersão entre os valores até filmes com espessuras de 15 ML. Estes resultados indicam que os filmes finos de Co e Ni comportam-se como os metais maciços para espessuras maiores ou iguais a 7 ML, permitindo inclusive o estudo das intensidades relativas das bandas dos espectros SERS. Para os filmes finos com espessura de 7 ML, a intensidade SERS obtida é 70-80% da intensidade medida para um eletrodo de Ag ativado eletroquimicamente, indicando que além de apresentarem uma relação de intensidade relativa das bandas SERS similar aos eletrodos de Co e Ni puros, estes filmes também permitem a obtenção de espectros SERS com alto fator de intensificação.

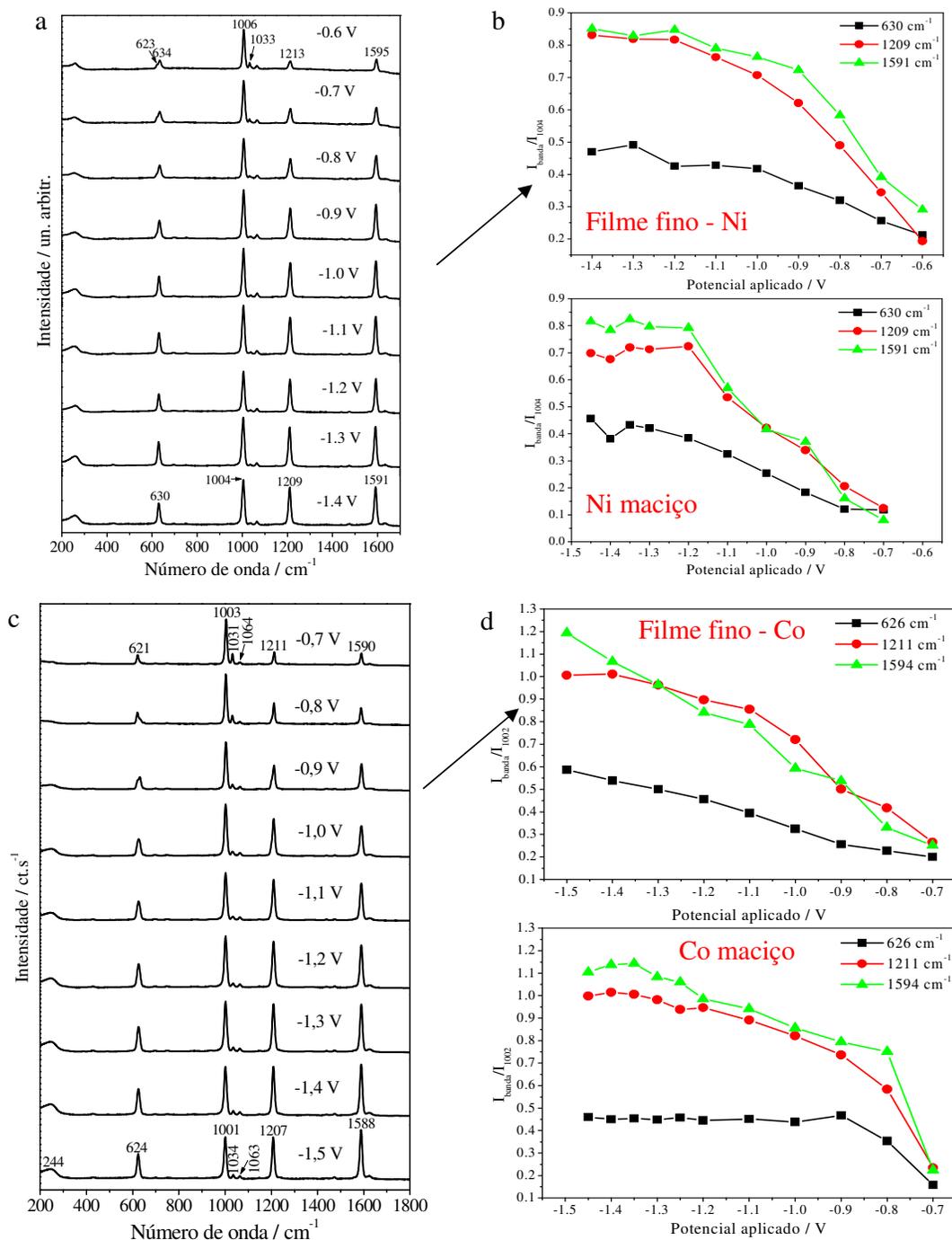


Figura 37. A- Espectros SERS da py adsorvida em filme de Ni 7 ML; B- Intensidade relativa das bandas em 630, 1209 e 1591 cm^{-1} em relação à banda em 1004 cm^{-1} em função do potencial aplicado para o filme fino de Ni e para o eletrodo maciço de Ni; C- Espectros SERS da py adsorvida em filme de Co 7 ML; D- Da mesma forma que B, para filme fino de Co e eletrodo maciço de Co.

Os espectros SERS da py nos filmes finos de Co e Ni com espessura de 7 ML foram obtidos em função do potencial aplicado. Os resultados são apresentados na Figura 37, junto

com gráficos de intensidades relativas de três bandas dos espectros da py em relação à banda em 1004 cm^{-1} para os filmes finos e para os eletrodos metálicos, apresentados para comparação.

Os espectros SERS da py nos filmes finos de Co e Ni apresentados nas Figura 37a e c apresentam boa concordância com os espectros obtidos para os eletrodos maciços, apresentados na Figura 13-15 (capítulo 4). A intensificação das bandas em cerca de 625, 1211 e 1593 cm^{-1} em relação à banda em 1004 cm^{-1} nos espectros para potenciais mais negativos também foi observada nos eletrodos maciços. A variação das intensidades relativas, apresentada nos gráficos das Figura 37b e d, é bastante semelhante quando se compara os resultados nos filmes finos com os eletrodos maciços (também apresentados nas Figura 37b e d), tanto para Co quanto para Ni, indicando que os filmes com espessura de 7 ML realmente apresentam um comportamento comparável ao observado para eletrodos de Co e Ni maciços, sem que o substrato influencie nas interações químicas substrato-adsorbato, como orientação molecular e acoplamento eletrônico.

A partir dos dados apresentados, pode-se afirmar que os filmes finos de Co e Ni eletrodepositados sobre substrato de Ag ativado apresentam comportamento muito semelhante ao observado para os eletrodos maciços dos dois metais, e podem ser utilizados para obter espectros SERS de adsorbatos sem causar distorções devidas à presença do substrato de Ag SERS-ativo. Estes filmes apresentam uma intensidade SERS muito maior do que a obtida para os eletrodos maciços e podem ser os substratos necessários para obter espectros de espécies com pequena secção de choque Raman, ou muito fracamente adsorvidos, que não poderiam ser estudados nos eletrodos maciços. Verificou-se também que há uma dependência das intensidades relativas das bandas do espectro da py com a espessura dos filmes sintetizados, mostrando que para se obter um comportamento dos adsorbatos nos filmes finos semelhante ao observado nos eletrodos maciços é necessário utilizar filmes com uma espessura mínima de 7 ML.

6 Nanoestruturas organizadas de metais como substratos para SERS

A construção de substratos SERS-ativos com alta intensidade e boa reprodutibilidade é um requisito importante para que a técnica SERS possa ser utilizada como sonda analítica. Uma abordagem que é utilizada na literatura é a obtenção de nanoestruturas de metais SERS-ativos através de mascaramento utilizando microesferas de poliestireno, com diâmetros entre 400 e 1000 μm .^{88,155} A deposição do metal pode ser realizada por evaporação térmica¹⁵⁵ ou por eletrodeposição a partir de uma solução contendo íons de ouro.⁸⁸ Nesta tese foram preparados substratos de nanopartículas de Au organizadas adotando o procedimento de dip-coating para deposição de microesferas de poliestireno com diâmetro 500 nm,¹⁵⁶ e a eletrodeposição do ouro foi feita nos substratos mascarados pelas microesferas de poliestireno. A construção das nanoestruturas foi realizada em dois tipos de substratos:

a. Slides de vidro recobertos com filmes de óxido de estanho dopado com flúor (comerciais), em que as microesferas de poliestireno foram depositadas sem a utilização de qualquer aditivo (ver procedimento detalhado na Parte Experimental);

b. Slides de vidro silanizados, recobertos com filme fino de Au (espessura de 40 nm); devido à baixa aderência das microesferas nestes substratos, estes foram modificados com uma camada de cisteamina. As microesferas foram depositadas nos substratos após esta modificação (ver procedimento detalhado na Parte Experimental).

6.1. Substratos de FTO

Imagens SEM representativas dos substratos de FTO recobertos com microesferas são apresentadas nas Figura 38a e b. Nestas imagens observa-se que ocorre um alto recobrimento da superfície, e para menores ampliações verifica-se que o recobrimento se estende por áreas contínuas de mais de 100 μm^2 , enquanto para menores ampliações observa-se que não ocorre a deposição de apenas uma monocamada em toda a superfície e que a segunda camada de microesferas possui menor empacotamento que a primeira. A eletrodeposição de Au foi realizada galvanostaticamente com densidade de corrente 1000 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 630 s (carga de 630 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$). As imagens SEM dos depósitos após remoção das microesferas são apresentadas nas Figura 38c e d.

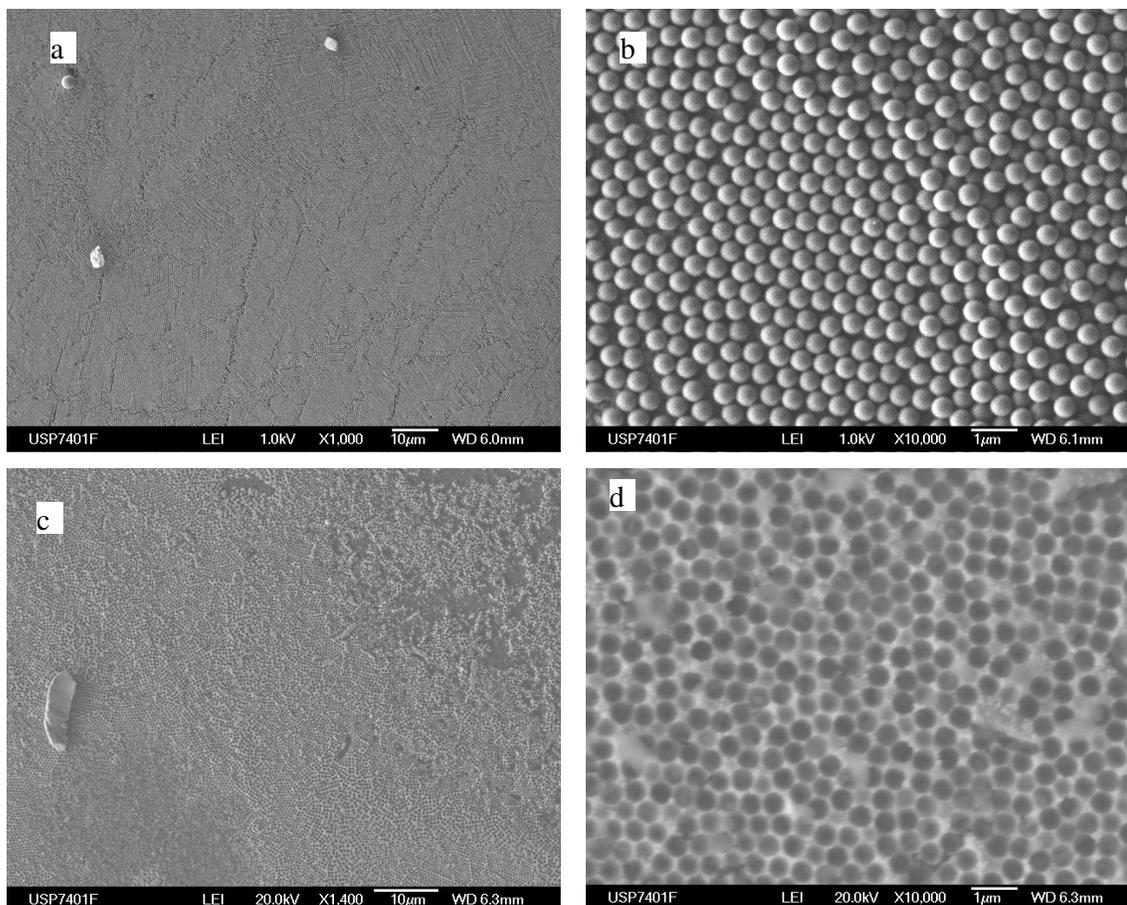


Figura 38. Imagens SEM (a e b) do depósito de microesferas de poliestireno e (c e d) das estruturas de Au eletrodepositadas após a retirada do mascamento, ambas para duas magnificações diferentes. A barra da escala é apresentada em cada imagem.

As imagens nas Figura 38c e d mostram que os depósitos metálicos apresentam uma morfologia que corresponde ao negativo do observado para os substratos recobertos com microesferas, indicando que o processo de mascamento foi eficiente. As estruturas obtidas apresentam defeitos devido à falta de esferas na máscara. Isso pode ter ocorrido porque o substrato não foi recoberto completamente pelas microesferas ou porque o processo de eletrodeposição causou o arraste da microesferas depositadas.

Foram sintetizados substratos com diferentes densidades de corrente de deposição para o mesmo tempo de deposição. Na Figura 39 são apresentados espectros SERS destes substratos em solução aquosa 10 mmol.L⁻¹ de 4-mercaptopiridina (pyS), molécula-prova, e 0,1 mol.L⁻¹ KCl para. O espectro SERS de um eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente para a mesma solução de pyS é apresentado para comparação. Todos os espectros apresentados foram obtidos em condições de circuito aberto, com o substrato imerso na

solução contendo o adsorbato. Os espectros reportados são médias de sete espectros obtidos em pontos diferentes das amostras.

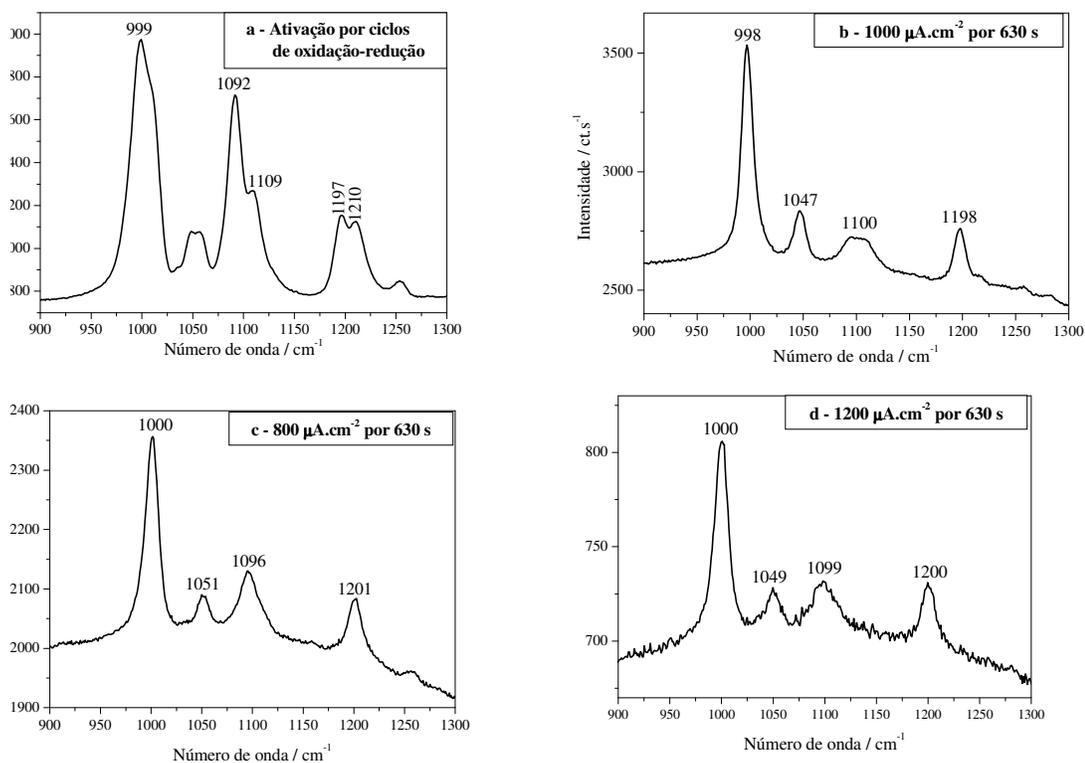


Figura 39. Espectros SERS da pyS para substratos com filmes de Au eletrodepositado utilizando as densidade de corrente indicadas. $\lambda_0 = 632,8$ nm.

A intensidade dos espectros SERS da pyS para os substratos obtidos por eletrodeposição variam consideravelmente em função da densidade de corrente utilizada, como pode ser observado pelas escalas em contagens por segundo (ct.s^{-1}) nas Figura 39b-d. O substrato que apresenta maior intensidade SERS para a pyS é o substrato na Figura 39b, em que foi utilizada $j = 1000 \mu\text{A.cm}^{-2}$. A carga catódica neste substrato foi de 630 mC.cm^{-2} . Assumindo um empacotamento hexagonal para as microesferas, esta carga é suficiente para depositar uma camada de aproximadamente 250 nm de espessura, o que não é suficiente para recobrir as microesferas. A intensidade SERS para o substrato com melhor desempenho é maior do que a obtida para o eletrodo de Au ativado eletroquimicamente, indicando uma alta potencialidade para estes substratos.

As intensidade relativas e a frequência das bandas da pyS nos espectros obtidos nos substratos obtidos por mascaramento em comparação com o eletrodo ativado eletroquimicamente apresentam diferenças. Para os substratos obtidos por eletrodeposição, as

bandas são mais finas e com apenas um componente, enquanto para o eletrodo ativado eletroquimicamente, observam-se ombros em algumas bandas. As bandas SERS mais finas nos substratos nanoestruturados indicam influência da menor distribuição de tamanhos nos espectros SERS. A relação entre as intensidades das bandas em $1095/1000\text{ cm}^{-1}$ nos espectros SERS para os substratos nanoestruturados é menor do que para o eletrodo ativado eletroquimicamente. Hu e colaboradores¹⁵⁷ utilizaram a intensidade relativa destas bandas para determinar o estado de protonação da pyS está adsorvida em Au. A menor intensidade da banda em 1095 cm^{-1} indica adsorção preferencial da forma protonada e, portanto, esta deve ser a forma preferencialmente adsorvida nos substratos nanoestruturados, enquanto no eletrodo de Au ativado eletroquimicamente ocorre uma mistura das espécies protonada e neutra na superfície.

Um dos requisitos para que estes substratos possam ser utilizados normalmente com objetivos analíticos é uma boa reprodutibilidade nas intensidades SERS. Para verificar a reprodutibilidade das intensidades obtidas, três substratos foram sintetizados utilizando o mesmo procedimento do que apresentou a maior intensidade SERS. Os espectros SERS em circuito aberto são apresentados na Figura 40.

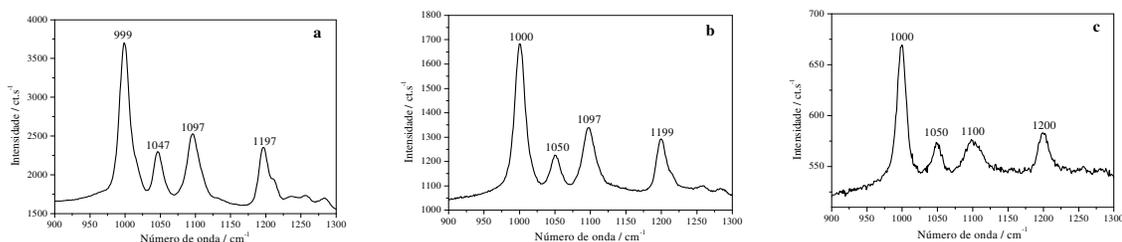


Figura 40. Espectros SERS de substratos com Au eletrodepositado por mascaramento. Os três substratos foram preparados nas mesmas condições de eletrólise utilizadas na Figura 39b.

Verifica-se que os espectros da pyS na Figura 40 apresentam uma grande variação de intensidade absoluta, variando de 1974 ct.s^{-1} para a banda em 999 cm^{-1} no espectro na Figura 40a para 616 e 137 ct.s^{-1} na Figura 40b e c, respectivamente. A intensidade SERS para o primeiro substrato é maior do que o obtido para o eletrodo ativado eletroquimicamente (1150 ct.s^{-1}) para a banda em 1002 cm^{-1} , mas a variação de intensidade entre os diferentes substratos mostra que ainda não se conseguiu a necessária reprodutibilidade.

Uma explicação para a falta de reprodutibilidade é não-homogeneidade na condutividade dos filmes de FTO, o que pode causar uma variação na eletrodeposição do Au que impede a reprodutibilidade dos filmes obtidos. Além disso, os filmes de FTO são bastante

rugosos, apresentando um grande número de partículas com diâmetros em torno de 150 nm, que podem também diminuir a homogeneidade das nanoestruturas eletrodepositadas. Em vista destas duas características do filme de FTO, foram utilizados slides de vidro com filme de Au como substratos para o mascaramento com as microesferas de poliestireno (procedimento detalhado, ver Parte Experimental).

6.2. Substratos de vidro recoberto com filme fino de Au

Uma imagem por SEM representativa do substrato de vidro com filme fino de Au recoberto com microesferas é apresentada na Figura 41a. Uma eletrodeposição galvanostática de Au foi realizada sobre substratos obtidos, com carga de 630 mC.cm^{-2} . A imagem SEM do depósito de Au após remoção das microesferas são apresentadas na Figura 41b. A média de cinco espectros SERS da pyS obtidos sobre o depósito de Au é apresentado na Figura 41c.

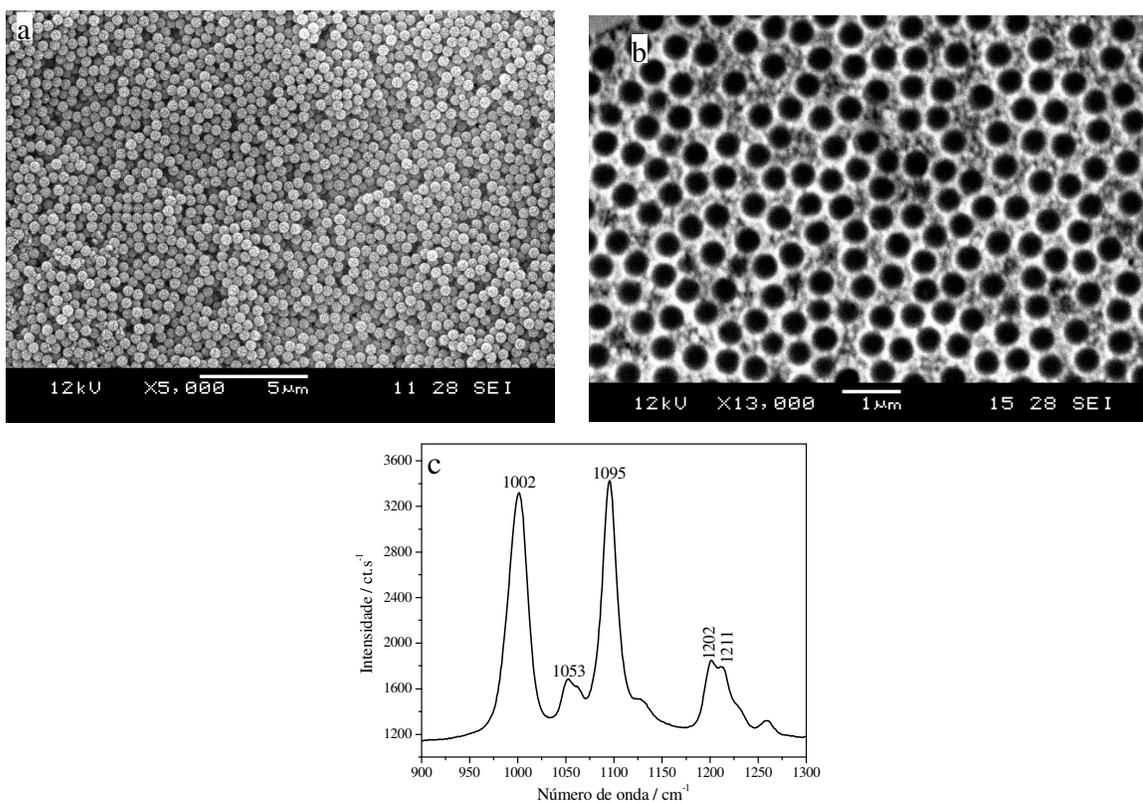


Figura 41. a. Imagem SEM do depósito de microesferas de poliestireno ($d = 500 \text{ nm}$) sobre o substrato com Au modificado por cisteamina; b. Imagem SEM do substrato obtido após eletrodeposição de Au, com $q = 630 \text{ mC.cm}^{-2}$. A barra de escala é apresentada em cada uma das imagens; c. Espectro SERS da pyS (10 mmol.L^{-1}) em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para um substrato como o apresentado no item b.

A Figura 41a mostra um recobrimento de multicamadas sem organização aparente das microesferas de poliestireno, que ocorre em grande parte do substrato. A eletrodeposição de

Au resultou em estruturas similares às obtidas para o substrato de FTO (Figura 38d), porém com empacotamento menor das opalas inversas deixadas pela dissolução das microesferas. Os espectros SERS da pyS nestes substratos, Figura 41c, apresentam a banda em 1002 cm^{-1} com intensidade de 2100 ct.s^{-1} , cerca de 1,9 vezes mais intensa do que a mesma banda no espectro SERS no eletrodo de Au ativado ORC (Figura 39a). A relação de intensidade das bandas em $1095/1000\text{ cm}^{-1}$ neste espectro é característico da adsorção da espécie neutra. A organização espacial das estruturas de Au é consideravelmente inferior do que a obtida para o substrato de FTO devido ao menor empacotamento, o que pode ser atribuído à interação consideravelmente maior entre o substrato de Au modificado com cisteamina e as microesferas de poliestireno, que pode levar à deposição excessivamente rápida das microesferas.

Para contornar a deposição excessiva de microesferas, o substrato recoberto foi submetido durante 5 s a um banho de ultrassom, que levou à remoção de parte do recobrimento das microesferas. O processo de eletrodeposição foi realizado sobre estes substratos. As imagens SEM de dois destes substratos e os espectros SERS correspondentes são apresentados na Figura 42.

As imagens SEM das duas amostras na Figura 42 mostram que a densidade de estruturas realmente obtidas é consideravelmente menor do que para as amostras obtidas sem a utilização do banho de ultrassom, mas indicando também que o tipo de estrutura obtido tem boa reprodutibilidade. A intensidade SERS obtida para a banda em 1002 cm^{-1} da pyS adsorvida nas duas estruturas é de 2478 e 2090 ct.s^{-1} , respectivamente, ou seja, dentro de uma variação de cerca de 15 % na intensidade, mostrando uma boa reprodutibilidade do sinal SERS da pyS. A intensidade obtida para as duas amostras está também em boa concordância com a que foi obtida para a amostra obtida sem a utilização do banho de ultrassom (Figura 41c), no qual a intensidade da banda da pyS em 1002 cm^{-1} foi de 2105 ct.s^{-1} .

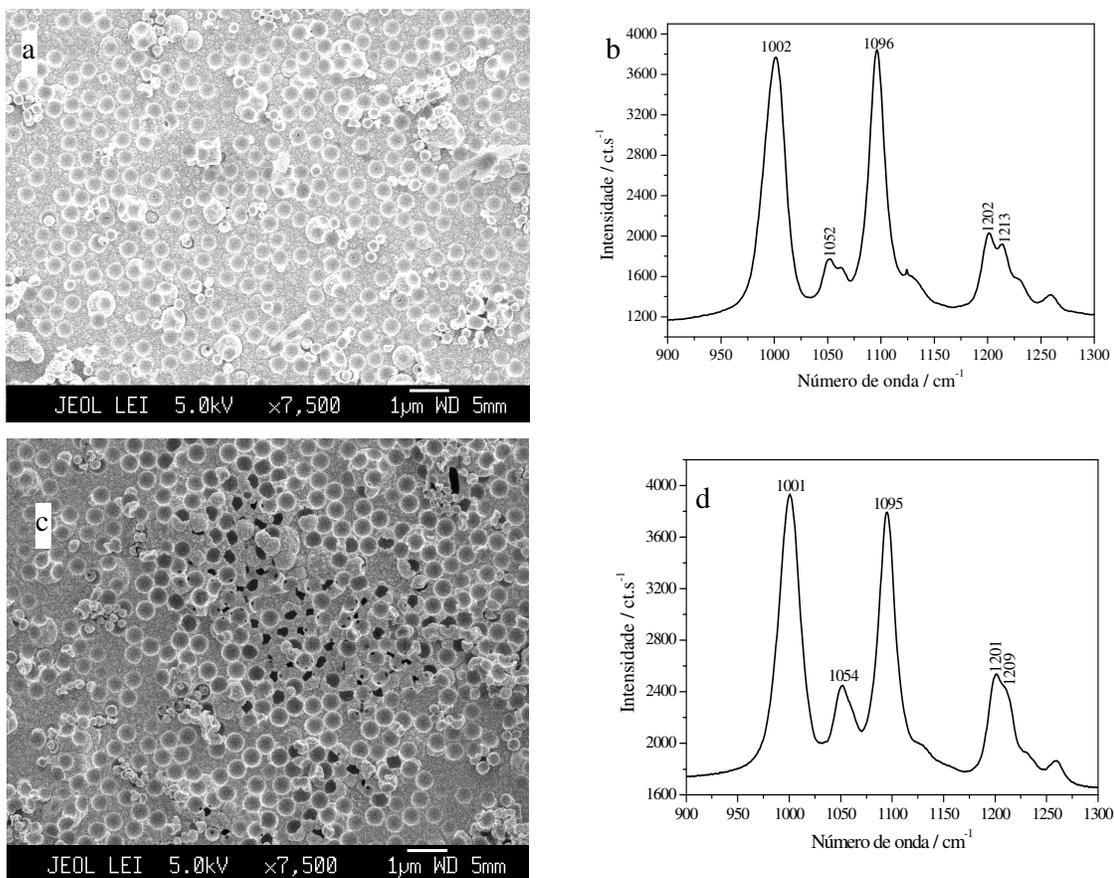


Figura 42. a e c. Imagens SEM de dois substratos SERS-ativos obtidos após a retirada do excesso de microesferas de poliestireno antes da eletrodeposição de Au; b e d. Espectros SERS da pyS (10 mmol.L⁻¹) nos substratos apresentados nas imagens a e c, respectivamente.

Os substratos preparados a partir de vidro silanizado recoberto com filme fino de Au e posterior deposição de microesferas de poliestireno e eletrodeposição de Au apresentaram melhor reprodutibilidade para as intensidades SERS, consideravelmente melhor do que o que foi obtido para os substratos de FTO recobertos com nanoestruturas de Au. A intensidade SERS utilizando a pyS como molécula-prova é cerca de 2 vezes maior do que a obtida para um eletrodo de Au ativado por ORCs.

Este trabalho foi desenvolvido com o auxílio de outros membros do laboratório e, com a obtenção de nanoestruturas reprodutíveis, o trabalho vai continuar para obter o valor do fator de intensificação SERS para as nanoestruturas construídas neste trabalho de doutorado. A potencialidade destas estruturas como sensores para moléculas em baixas concentrações será determinada para diversos adsorbatos, como rodamina-6G, compostos organofosforados e organoclorados.

7 Conclusões e Perspectivas

O principal objetivo desta tese foi estudar processos de adsorção em superfícies de metais de transição através da técnica SERS. Para isso, foi necessário desenvolver técnicas para obter os substratos dos metais de transição SERS-ativos. O desenvolvimento desta linha de pesquisa aumenta a potencialidade da técnica SERS para a caracterização de processos de superfície.

Para um dos tipos de substratos, a ativação das superfícies dos metais de transição foi obtida através de ciclos de oxidação e redução. O fator de intensificação obtido para os eletrodos ativados eletroquimicamente foi de 10^2 - 10^3 vezes, valor em concordância com o observado em trabalhos da literatura.⁹ Os espectros SERS de piridina, 1,10-fenantrolina, 2- e 4-aminopiridina nestes eletrodos permitiram estudar os processos de adsorção destas moléculas relativamente simples para diferentes soluções eletrolíticas, determinar a geometria de adsorção e caracterizar as espécies adsorvidas para estas moléculas. Os resultados para a piridina e 1,10-fenantrolina indicam que o mecanismo de transferência de carga tem uma contribuição maior para o efeito SERS em metais de transição do que para a prata.

O sinal SERS obtido nos eletrodos dos metais puros apresenta intensidade cerca de 200-400 vezes menos intenso do que o obtido para Ag, Cu e Au, metais que apresentam alto fator de intensificação. Conseqüentemente, o tempo para a obtenção dos espectros SERS nos metais de transição é muito superior do que o necessário para estudar adsorção nos metais de cunhagem, impedindo a utilização da técnica para acompanhar processos que ocorram em escalas de tempo reduzidas. Para contornar essa limitação foram eletrodepositados filmes ultrafinos de Co e Ni em eletrodos de Ag ativados por ciclos de oxidação-redução.

A eletrodeposição galvanostática com densidades de corrente baixas permitiu a obtenção de espectros SERS da piridina nos filmes finos sem que se observassem bandas do adsorbato na superfície de Ag para filmes mais espessos do que duas monocamadas do metal de transição. A intensidade SERS obtida nos filmes finos é cerca de 100 vezes mais intensa do que a observada nos eletrodos dos metais puros, diminuindo consideravelmente o tempo de acumulação necessário para obter espectros SERS com boa relação sinal/ruído, e aumentando as possibilidades de aplicação da técnica para estudar processos na superfície de metais de transição com interesse tecnológico. Verificou-se também que os filmes finos permitem obter espectros SERS da py com intensidades relativas similares às obtidas nos metais puros para espessuras de 7 monocamadas para os filmes de Co e de Ni.

Na caracterização de adsorbatos em metais de transição é possível utilizar dois procedimentos. Os eletrodos de metais puros podem ser utilizados para sistemas em que a secção de choque Raman do adsorbato é alta e o tempo de acumulação dos espectros não é importante para o processo em estudo. Para processos em que o sinal SERS é baixo e/ou a diminuição do tempo de acumulação é importante, os filmes finos eletrodepositados com espessuras da ordem de 7 monocamadas dos metais de transição são mais indicados, pois os espectros SERS obtidos apresentam alto fator de intensificação e as intensidades relativas dos espectros são similares às obtidas para os eletrodos maciços. Com a seleção correta entre as duas abordagens, podem-se obter informações importantes para processos de eletrodo de interesse.

Uma linha de investigação que começa a ser implementada no laboratório é o estudo da adsorção molecular em outros metais de transição como Pt, Pd e Rh, que são bastante utilizados em eletroquímica, tanto devido a uma maior janela de potenciais disponíveis para estudar reações faradaicas quanto devido a propriedade eletrocatalisadoras. O substrato escolhido para esses estudos são filmes finos do metal de transição sem pinholes em substratos SERS-ativos de Au, adaptando os protocolos apresentados nesta tese.

Uma das metas no campo da espectroscopia SERS é a obtenção de substratos com alta intensificação e excelente reprodutibilidade. Acreditamos que esta meta pode ser atingida com superfícies com aglomerados metálicos de tamanhos corretos (cerca de 40-100 nm para a Ag) com baixa dispersão de tamanhos e com uma distribuição homogênea pela área do adsorbato.

Neste trabalho de tese, a confecção desses substratos foi feita pelo método de mascaramento com microesferas de poliestireno. Os espectros SERS da 4-mercaptopiridina nos substratos construídos mostraram ser possível obter espectros SERS com alta intensidade e reprodutibilidade com a construção de nanoestruturas de Au que apresentam dimensões ideais para observar o efeito SERS e que apresentem organização espacial. Os melhores substratos obtidos foram de vidro silanizado recoberto com um filme de 40 nm de Au, que foi modificado por cisteamina e recebeu o mascaramento pelas microesferas de poliestireno e posterior eletrodeposição de Au. Os espectros SERS da 4-mercaptopiridina nestes substratos apresentam intensidade cerca de 2 vezes maior do que a obtida para um eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente por ciclos de oxidação-redução. A intensidade SERS apresenta boa reprodutibilidade dentro de um erro de 15 %.

Os substratos obtidos serão testados como sensores SERS para baixas concentrações de corantes, como a rodamina 6-G e poluentes atmosféricos, como compostos organoclorados e organofosforados. Como a metodologia para obter máscaras de microesferas de poliestireno

mostrou-se bastante reprodutível, uma outra abordagem é a de utilizar a máscara de poliestireno para a eletrodeposição de outros metais de cunhagem (Ag ou Cu) ou de metais de transição, como Fe, Co ou Ni.

Concluindo, o trabalho apresentado nesta tese mostrou que a técnica SERS pode ser utilizada para caracterizar processos de adsorção em eletrodos de metais de transição puros abrindo a possibilidade de estudar outros processos com maior interesse tecnológico. A utilização de filmes finos metálicos sobre eletrodos de Ag ativados eletroquimicamente é um procedimento promissor para estudar a adsorção molecular e reações faradaicas na superfície para menores escalas de tempo.

A técnica desenvolvida para a construção de substratos com estruturas organizadas poderá ser utilizada para construir substratos de Au ou de outros metais que podem ser utilizados para detectar analitos de interesse pela técnica SERS. Os resultados obtidos nesta tese com substratos de Au nanoestruturados indicam que o procedimento adotado na construção destes substratos pode levar a um substrato SERS de alto desempenho.

9 Referências Bibliográficas

1. Fleischmann M, Hendra PJ, MacQuillan AJ. Raman-spectra from electrode surfaces. *J Chem Soc Chem Comm (Cambridge)* 1973;3:80.
2. Jeanmaire DL, Suchanski MR, Van Duyne RP. Resonance Raman spectroelectrochemistry. 1. Tetracyanoethylene anion radical. *J Amer Chem Soc (Washington)* 1975;97:1699-1707.
3. Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 1974;26:163-166.
4. Jeanmaire DL, Van Duyne RP. Surface Raman spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 1977;84:1-20.
5. Albrecht MG, Creighton JA. Anomalous intense Raman-spectra of pyridine at a silver electrode. *J Amer Chem Soc (Washington)* 1977;99:5215-5217
6. Van Duyne RP. In: *Chemical and Biological Applications of Lasers*. Moore C.B. Ed.; Academic Press: New York, 1979; Vol. 4, pp 101-185.
- 7 de Faria DLA, Temperini MLA, Sala O. Vinte anos de efeito SERS. *Quím Nova (São Paulo)* 1999;22:541-552.
- 8 Brolo AG, Irish DE, Smith BD. Applications of surface enhanced Raman scattering to the study of metal-adsorbate interactions. *J Mol Struct (Amsterdam)* 1997;405:29-44.
9. Tian ZQ, Ren B, Wu DY. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures. *J Phys Chem B (Washington)* 2002;106:9463-9483.
10. Nie SM, Emery SR. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science (Bloomington)* 1997;275:1102-1106.
11. Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chem Rev (Washington)* 1999;99:2957-2976.
- 12 Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2005;36:485-496.
- 13 Schatz GC. Theoretical-studies of Surface-Enhanced Raman-Scattering. *Acc Chem Res (Washington)* 1984;17:370-376.
- 14 Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 6th Edition. New York: John Wiley & Sons; 1986. 646p.
- 15 Link S, El-Sayed MA. Size and temperature dependence of the Plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *J Phys Chem B (Washington)* 1999;103:4212-4217.
- 16 Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2005;36:485-496.
- 17 Creighton JA, Eadon DG. Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements. *J Chem Soc Faraday Trans (Cambridge)* 1991;87:3881-3891.
- 18 Jeong DH, Zhang YX, Moskovits M. Polarized surface enhanced Raman scattering from aligned silver nanowire rafts. *J Phys Chem B (Washington)* 2004;108:12724-12728.
- 19 Moskovits M, Jeong DH. Engineering nanostructures for giant optical fields. *Chem Phys Lett (Amsterdam)* 2004;397:91-95.

-
- 20 Zhou Q, Li X, Fan Q, Zhang X, Zheng J. Charge transfer between metal nanoparticles interconnected with a functionalized molecule probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Angew Chem Int Ed (Weinheim)* 2006;45:3970–3973.
 - 21 Liao PF. Silver structures produced by microlithography. In: *Surface Enhanced Raman Scattering*. Chang RK, Furtak TE (Eds.). New York: Plenum Pres: 1982. p. 379-390.
 - 22 Barber PW, Chang RK, Massoudi H. Electrodynamics calculations of the surface-enhanced electric intensities on large Ag spheroids. *Phys Rev B (College Park)* 1983;27:7251-7261.
 - 23 Cline MP, Barber PW, Chang RK. Surface-enhanced electric intensities on transition- and noble-metal spheroids. *J Opt Soc Am B (Washington)* 1986;3:15-21.
 - 24 Ren B, Liu GK, Lian XB, Yang ZL, Tian ZQ. Raman spectroscopy on transition metals. *Anal Bioanal Chem (Heidelberg)* 2007;388:29–45.
 - 25 Chang RK, Furtak TE (Eds.). *Surface Enhanced Raman Scattering*. New York: Plenum Pres: 1982. 423 p.
 - 26 Gersten JI, Birke RL, Lombardi JR. Theory of enhanced light-scattering from molecules adsorbed at the metal-solution interface. *Phys Rev Lett (College Park)* 1979;43:147-150.
 - 27 Burstein E, Chen YJ, Chen CY, Lundquist S, Tosatti E. Giant Raman-scattering by adsorbed molecules on metal-surfaces. *Sol State Commun (Oxford)* 1979;29:567-570.
 - 28 Lombardi JR, Birke RL, Lu TH, Xu J. Charge-transfer theory of surface enhanced Raman-spectroscopy – Herzberg-Teller contributions. *J Chem Phys (Melville)* 1986;84:4174-4180.
 - 29 Rubim JC, Corio P, Ribeiro MCC, Matz M. Contribution of Resonance Raman Scattering to the Surface-Enhanced Raman Effect on Electrode Surfaces. A Description Using the Time Dependent Formalism. *J Phys Chem (Washington)* 1995;99:15765-15774.
 - 30 Arenas JF, Woolley MS, Otero JC, Marcos JI. Charge-transfer processes in surface-enhanced Raman scattering. Franck-Condon active vibrations of pyrazine. *J Phys Chem (Washington)* 1996;100:9254-9261.
 - 31 Lee MT, Wu DY, Tian ZQ, Lin SH. Effect of displacement and distortion of potential energy surfaces and overlapping resonances of electronic transitions on surface-enhanced Raman scattering: Models and ab initio theoretical calculation. *J Chem Phys (Melville)* 2005;122:Art. 094719.
 - 32 Otto A. On the contribution of charge-transfer excitations to SERS. *J Electron Spectrosc Rel Phenom (Amsterdam)* 1983;29:329-342.
 - 33 Otto A. The 'chemical' (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2005;36:497-509.
 - 34 Corio P. A Contribuição do mecanismo de transferência de carga para o efeito SERS em interfaces eletroquímicas [tese]. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 1998.
 - 35 Bockris JO'M, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*, vol. 2. New York: Plenum Publ. Corp; 1970.
 - 36 Heller EJ, Sundberg RL, Tannor D. Simple aspects of Raman-scattering. *J Phys Chem (Washington)* 1982;86:1822-1833.
 - 37 Ribeiro MCC, Santos PS. Espectro eletrônico de absorção e perfil de excitação Raman. Duas faces de uma mesma questão. I. *Quím Nova (São Paulo)* 1992;15:317-322.

-
- 38 Xie Y, Wu DY, Liu GK, Huang ZF, Ren B, Yan JW, Yang ZL, Tian ZQ. Adsorption and photon-driven charge transfer of pyridine on a cobalt electrode analyzed by surface enhanced Raman spectroscopy and relevant theories. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 2003; 554-555:417-425.
- 39 Dornhaus R, Long MB, Benner RE, Chang RK. Time development of SERS from pyridine, pyrimidine, pyrazine, and cyanide adsorbed on Ag electrodes during an oxidation-reduction cycle. *Surf Sci (Amsterdam)* 1980;93:240-262.
- 40 Temperini MLA, Chagas HC, Sala O. Raman-spectra of pyridine adsorbed on a copper electrode. *Chem Phys Lett (Amsterdam)* 1981;79:75-78.
- 41 Owen JF, Chen TT, Chang RK, Laube BL. Irreversible loss of adatoms on Ag electrodes during potential cycling determined from surface enhanced raman intensities. *Surf Sci (Amsterdam)* 1983;131:195-220.
- 42 Rubim JC, Gutz IGR, Sala O. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and fluorescence spectra from mixed copper(I)/pyridine/iodide complexes on a copper electrode. *Chem Phys Lett (Amsterdam)* 1984;111:117-122.
- 43 Chang H, Hwang KC. The behavior of pyridine, pyridinium ion, and pyridinium halide on a silver electrode and their SERS spectra. *J Am Chem Soc (Washington)* 1984;106:6586-6592.
- 44 Kobayashi M, Imai M. SERS intensities of pyridine and its derivatives adsorbed on Ag electrodes. *Surf Sci (Amsterdam)* 1985;158:275-285.
- 45 Temperini MLA, Sala O, Lacconi GI, Gioda AS, Macagno VA, Arvia AJ. Correlation between SERS of pyridine and electrochemical response of silver electrodes in halide-free alkaline solutions. *Langmuir (Washington)* 1988;4:1032-1039.
- 46 Mizutani G, Ushioda S. Normal mode analysis of surface adsorbed and coordinated pyridine molecule. *J Chem Phys (Melville)* 1989;91:598-602.
- 47 Ingram JC, Pemberton JE. Comparison of charge transfer enhancement in the surface enhanced Raman scattering of pyridine on copper and silver electrodes. *Langmuir (Washington)* 1992;8:2034-2039.
- 48 Zhao LL, Jensen L, Schatz GC. Pyridine-Ag-20 cluster: A model system for studying surface-enhanced Raman scattering. *J Am Chem Soc (Washington)* 2006;128:2911-2919.
- 49 Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC. Vogel - Análise Química Quantitativa, 5ª. Edição. Trad. H Macedo. Rio de Janeiro:LTC Editora;1992,p.299-300.
- 50 Irving H, Mellor DH. The stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl. *J Chem Soc (Cambridge)* 1962;5222 – 5237.
- 51 Kitagawa S, Munakata M, Higashie A. Effect of substituents on the charge transfer band of copper(I) complexes with 4-monosubstituted pyridines. *Inorg Chim Acta (Lausanne)* 1982;59:219-223.
- 52 Osipova EO, Prokhorova GV, Agasyan PK, Gryaznov SM. Adsorption of 1,10-phenanthroline on a mercury-electrode. *J Anal Chem USSR (New York)* 1980;35:16-19.
- 53 Prokhorova GV, Osipova EA, Agasyan PK, Fadeeva VI. Electroanalytical chemistry of complex-compounds of 2,2'-dipyridyl and 1,10-phenanthroline. *J Anal Chem USSR (New York)* 1987;42:615-633.
- 54 Yamaoka H, Fischer H. Mechanism of the inhibition by organic compounds in the iron-acid system. III. Reactive additive coatings. *Electrochim Acta (Oxford)* 1965;10:679-711.

-
- 55 Banerjee SN, Misra S. 1,10-Phenanthroline as corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Corrosion (Houston)* 1989;45:780-783.
- 56 Agarwala VS. Corrosion inhibition by phenanthrolines. *Corrosion (Houston)* 1990;46:376-379.
- 57 Pessoa MMA. Ação da 1,10 fanantrolina sobre o comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico [tese]. São Paulo:Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 1992.
- 58 Perkampus HH, Rother W. Infrared and Raman-spectra of phenanthrolines. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1974;30:597-610.
- 59 Altmann W, Perkampus HH. Normal coordinate analysis of phenanthrolines. 1. Planar fundamental vibrations. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1979;35:253-257.
- 60 Altmann W, Kleindienst H, Perkampus HH. Normal coordinate analysis of phenanthrolines. 2. Out of plane vibrations. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1979;35:259-262.
- 61 Thornton DA, Watkins GM. A full vibrational assignment ($4000-50\text{ cm}^{-1}$) of 1,10-phenanthroline and its perdeuterated analog. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1991;47:1085-1096.
- 62 Reiher M, Brehm G, Schneider S. Assignment of vibrational spectra of 1,10-phenanthroline by comparison with frequencies and Raman intensities from density functional calculations. *J Phys Chem A (Washington)* 2004;108:734-742.
- 63 Howell HL, Gordon KC. Spectroscopic and density functional theory studies of 1,10-phenanthroline, its radical anion, and $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$. *J Phys Chem (Washington)* 2004;108:2536-2544.
- 64 Van Duyne RP, Janik-Czachor M. Molecular Generality of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Application to the Study of Surface Resonance Raman-Enhanced Complexes of Iron (II) with 1,10-Phenanthroline on Silver and Iron. *J Electrochem Soc (Pennington)* 1983;130:2320-2323.
- 65 El Hajbi A, Alonso Vante N, Chartier P, Goetz-Grandmont G, Heimburger R, Leroy MJF. Interfacial spectroelectrochemical Raman study of the silver/1,10-phenanthroline system in chloride medium. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 1986;207:127-150.
- 66 Jang NH, Suh JS, Moskovits M. Effect of surface geometry on the photochemical reaction of 1,10-phenanthroline adsorbed on silver colloid surfaces. *J Phys Chem B (Washington)* 1997;101:8279-8285.
- 67 Muniz-Miranda M. Surface enhanced Raman scattering and normal coordinate analysis of 1,10-phenanthroline adsorbed on silver sols. *J Phys Chem A (Washington)* 2000;104:7803-7810.
- 68 Corio P, Temperini MLA, Rubim JC, Santos PS. The effects of solvent and electrolyte in the surface enhanced Raman spectrum of iron(II)bis(1,10 phenanthroline)dicyano: evidence for the formation of strong ion-pairs. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1999;55:2411-2421.
- 69 Zawada K, Bukowska J. An interaction of 1,10-phenanthroline with the copper electrode in neutral and acidic aqueous solutions: a surface enhanced Raman scattering study. *J Molec Struct (Amsterdam)* 2000;555:425-432.
- 70 Sugimasa M, Inukai J, Itaya K. Adlayer of 1,10-phenanthroline on Cu-(111) in acidic solution - An in situ STM study. *J Electrochem Soc (Pennington)* 2003;150:E266-E270.
- 71 Peng YD, Niu ZJ, Huang W, Chen S, Li ZL. Surface-enhanced Raman scattering studies of 1,10-phenanthroline adsorption and its surface complexes on a gold electrode. *J Phys Chem B (Washington)* 2005;109:10880-10885.

-
- 72 Niño A, Muñoz-Caro C. Theoretical analysis of the molecular determinants responsible for the K⁺ channel blocking by aminopyridines. *Biophys Chem (Amsterdam)* 2001;91:49-60.
- 73 Niño A, Muñoz-Caro C, Carbó-Dorca R, Gironés X. Rational modelling of the voltage-dependent K⁺ channel inactivation by aminopyridines. *Biophys Chem (Amsterdam)* **104** (2003) 417-427.
- 74 Krol I, Rospenk M, Sobczyk L. On the association of aminopyridines. *J Mol Struct (Amsterdam)* 2000;552:213-221.
- 75 Gardner JN, Katritzky AR. N-oxides and related compounds. 5. The tautomerism of 2-amino and 4-amino- and 2-hydroxy-pyridine and 4-hydroxy-pyridine 1-oxide. *J Chem Soc (Cambridge)* 1957;4375-4385.
- 76 Büyükmurat Y, Akalin E, Özel AE, Akyüz S. Calculation and analysis of IR spectrum of 2-aminopyridine. *J Molec Struct (Amsterdam)* 1999;483:579-584
- 77 Topaçlı A, Bayarı S. Normal coordinate analysis of 4-aminopyridine. Effect of substituent on pyridine ring in metal complexes of 4-substituted pyridines. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 2001;57:1385-1391.
- 78 Akyüz S. FT-IR spectroscopic investigation of transition metal (II) 2-aminopyridine tetracyanonickelate complexes. *Vib Spectrosc (Amsterdam)* 2000;22:49-54.
- 79 Akyüz S. The FT-IR spectroscopic investigation of transition metal(II) 4-aminopyridine tetracyanonickelate complexes. *J Mol Struct (Amsterdam)* 1999;482-483:171-174.
- 80 Spinner E. Vibration spectra and structures of hydrochlorides of aminopyridines. *J Chem Soc (Amsterdam)* 1962:3119-3126.
- 81 Carmona P, Molina M, Escobar R. Studies on aminopyridines in aqueous solution by laser Raman spectroscopy. *Spectrochim Acta A (Oxford)* 1993;49:1-9.
- 82 Jakupca MR, Dutta PK. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy of 4-aminopyridine adsorbed on zeolite Y. *Anal Chem (Washington)* 1992;64:953-957.
- 83 Jeong DH, Suh JS, Moskovits M. Enhanced photochemistry of 2-aminopyridine adsorbed on silver colloid surfaces. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2001;32:1026-1031.
- 84 Allan JR, Baillie GM, Bowley HJ, Gerrard DL. The spectral and magnetic properties of some chloro and thiocyanato transition metal complexes of the aminopyridines and a study of their performance as colouring materials for poly(vinyl chloride). *Eur. Polym J (Oxford)* 1988;24:1149-1153.
- 85 Huang QJ, Yao JL, Mao BW, Gu RA, Tian ZQ. Surface Raman spectroscopic studies of pyrazine adsorbed onto nickel electrodes. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 1997;271:101-106.
- 86 Wu DY, Xie Y, Ren B, Yan JW, Mao BW, Tian ZQ. Surface enhanced Raman scattering from bare cobalt electrode surfaces. *PhysChemComm (Cambridge)* 2001;4:89-91.
- 87 Olson LG, Lo YS, Beebe TP, Harris JM. Characterization of silane-modified immobilized gold colloids as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal Chem (Washington)* 2001;73:4268-4276.
- 88 Mahajan S, Abdelsalam M, Suguwara Y, Cintra S, Russell A, Baumberg J, Bartlett P. Tuning plasmons on nano-structured substrates for NIR-SERS. *Phys Chem Chem Phys (Cambridge)* 2007;9:104-109.
- 89 Oliveira ARM, Zarbin AJG. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. *Quím Nova (São Paulo)* 2005;28:141-144.

-
- 90 Sun F, Cai WP, Li Y, Cao B, Lu F, Duan G, Zhang L. Morphology Control and Transferability of Ordered Through-Pore Arrays Based on the Electrodeposition of a Colloidal Monolayer. *Adv Materials (Weinheim)* 2004;16: 1116-1121.
- 91 Gaussian 03, Revision B.04. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery, Jr. JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian, Inc. (Wallingford) 2003.
- 92 Becke AD. Density-functional thermochemistry.3. The role of exact exchange. *J Chem Phys (Melville)* 1993;98:5648-5652; Lee CT, Yang WT, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Phys Rev B (Melville)* 1988;37:785-789.
- 93 Schaftenaar G, Noordik JH. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J Comput-Aided Mol Design (Dordrecht)* 2000;14:123-134.
- 94 GaussView, Version 2.1. Dennington II R, Keith T, Millam J, Eppinnett K, Hovell WL, Gilliland R. Semichem, Inc. (Shawnee Mission) 2003.
- 95 Cai WB, Ren B, Li XQ, She CX, Liu FM, Cai XW, Tian ZQ. Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment. *Surf Sci (Amsterdam)* 1998;406:9-22.
- 96 Huang QJ, Lin XF, Yang ZL, Hu JW, Tian ZQ. An investigation of the adsorption of pyrazine and pyridine on nickel electrodes by in situ surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 2004;563:121-131.
- 97 Gui YP, Kuwana T. Long optical-path length thin-layer spectroelectrochemistry – quantitation and potential dependence of electroinactive species adsorbed on platinum. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1987;222:321-330.
- 98 Conway BE, Mathieson JG, Dhar HP. Orientation behavior of adsorbed pyridine and pyrazine at mercury-water interface in relation to solution thermodynamic properties. *J Phys Chem (Washington)* 1974;78:1226-1234.
- 99 Stolberg L, Lipkowski J, Irish DE. Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1990;296:171-189.
- 100 Trasatti S, Petrii OA. Real surface-area measurements in electrochemistry. *Pure Appl Chem (Triangle Park)* 1991;63:711-734.
- 101 Breiter MW. Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potentials of alpha phase in sulfuric-acid solution. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1977;81:275-284.

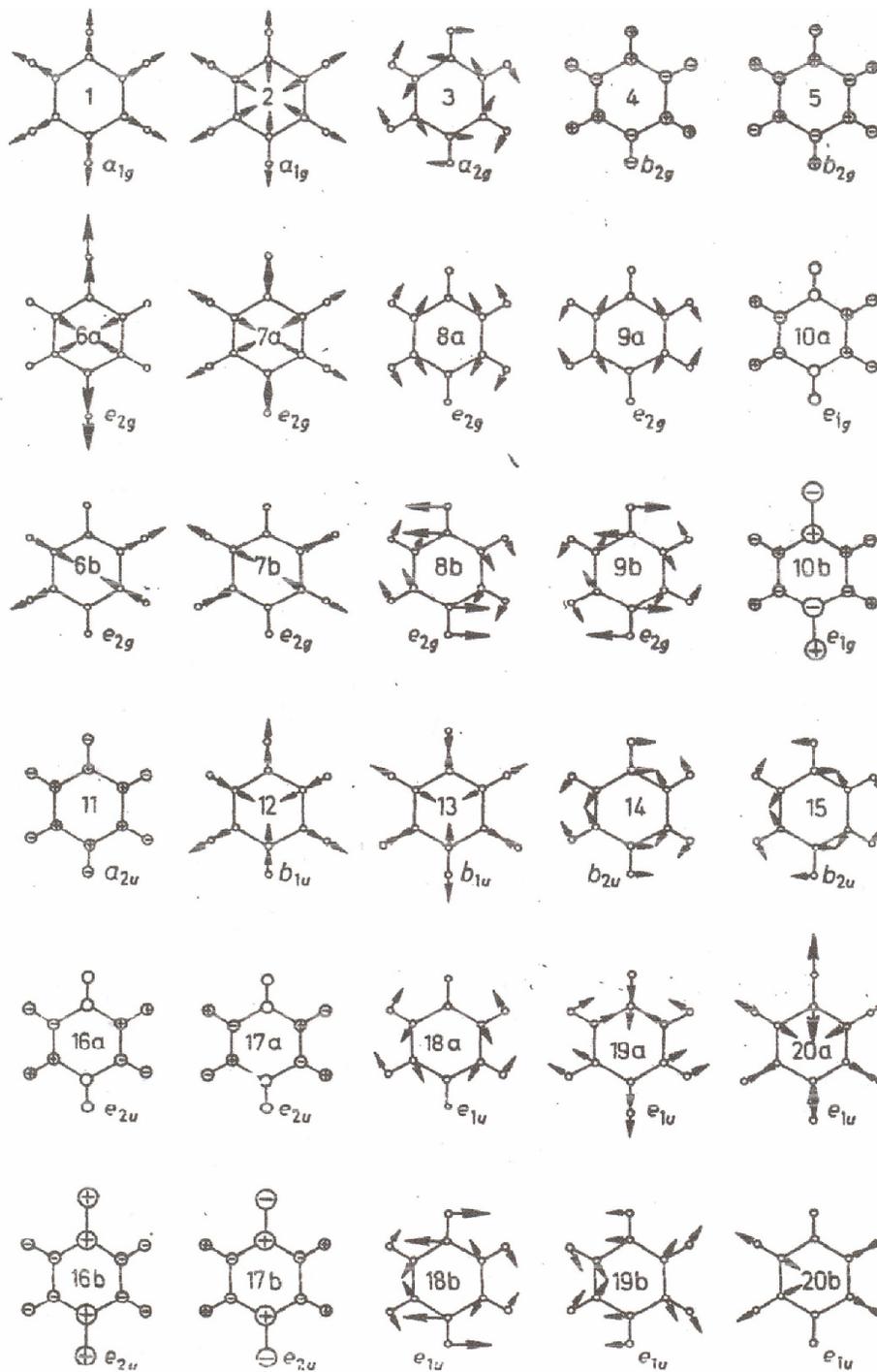
-
- 102 Ohmori T. Measurement of the potential of zero-charge on nickel electrode by the galvanostatic transient method. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1983;157:159-164.
- 103 Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons; 1980. Cap. 9. 718 p.
- 104 Lukomska A, Sobkowski J. Potential of zero charge of monocrystalline copper electrodes in perchlorate solutions. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 2004;567:95-102.
- 105 Bidóia ED, Bulhões LOS, Rocha-Filho RC. Pt/HClO₄ interface CPE: influence of surface roughness and electrolyte concentration. *Electrochim Acta (Oxford)* 1994;39:763-769.
- 106 Lazarova E. Effect of solution pH on the zero charge potential of iron, cobalt, and nickel. *Elektrokimiya (Moscou)* 1978;14:1300-1302.
- 107 Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals II. Potentials of zero charge and “electrochemical” work functions. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1971;33:351-378.
- 108 Huo SJ, Xue XK, Li QX, Xu SF, Cai WB. Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR surface-enhanced IR absorption spectroscopy. *J Phys Chem B (Washington)* 2006;110:25721-25728.
- 109 Brolo AG, Irish DE, Szymanski G, Lipkowski J. Relationship between SERS Intensity and both Surface coverage and morphology for pyrazine adsorbed on a polycrystalline gold electrode. *Langmuir (Washington)* 1998;14:517-527.
- 110 Cao PG, Yao JL, Ren B, Mao BW, Gu RA, Tian ZQ. Surface-enhanced Raman scattering from bare Fe electrode surfaces. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 2000;316:1-5.
- 111 Xie Y, Wu DY, Liu GK, Huang ZF, Ren B, Yan JW, Yang ZL, Tian ZQ. Adsorption and photon-driven charge transfer of pyridine on a cobalt electrode analyzed by surface enhanced Raman spectroscopy and relevant theories. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 2003;554-555:417-425.
- 112 Huang QJ, Li XQ, Yao JL, Ren B, Cai WB, Gao JS, Mao BW, Tian ZQ. Extending surface Raman spectroscopic studies to transition metals for practical applications III. Effects of surface roughening procedure on surface-enhanced Raman spectroscopy from nickel and platinum electrodes. *Surf Sci (Amsterdam)* 1999;427-428:162-166.
- 113 Temperini MLA, Barreto WJ, Sala O. The dependence of SERS on the vibrational-mode, exciting radiation and applied potential. *Chem Phys Let (Amsterdam)* 1983;99:148-152.
- 114 Corrsin L, Fax BJ, Lord RC. The vibrational spectra of pyridine and pyridine-D₅. *J Chem Phys (Melville)* 1953;21:1170-1176.
- 115 Barreto WJ. Estudos sobre o efeito SERS de piridina e metil derivados adsorvidos em eletrodo de prata em diferentes meios eletrolíticos [dissertação]. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 1985.
- 116 Wu DY, Ren B, Xu X, Liu GK, Yang ZL, Tian ZQ. Periodic trends in the bonding and vibrational coupling: Pyridine interacting with transition metals and noble metals studied by surface enhanced Raman spectroscopy and density-functional theory. *J Chem Phys (Melville)* 2003;119:1701-1709.

-
- 117 Zuo C, Jagodzinski PW. Surface-enhanced Raman scattering of pyridine using different metals: differences and explanation based on the selective formation of α -pyridyl on metal surfaces. *J Phys Chem B* (Washington) 2005;109:1788-1793.
- 118 DiNardo NJ, Avouris P, Demuth JE. Chemisorbed pyridine on nickel(001): a high-resolution electron energy loss study of vibrational and electronic excitations. *J Chem Phys* (Melville) 1984;81:2169-2180.
- 119 Bridge ME, Connolly M, Lloyd DR, Somers J, Jakob P, Menzel D. Electron spectroscopic studies of pyridine on metal surfaces. *Spectrochim Acta A* (Oxford) 1987;43:1473-1478.
- 120 Haq S, King DA. Configurational transitions of benzene and pyridine adsorbed on Pt{111} and Cu{110} surfaces: an infrared study. *J Phys Chem* (Washington) 1996;100:16957-16965.
- 121 Andersson, M. P.; Uvdal, P. Transformation of pyridine to α -pyridyl on W(110) as probed by vibrational spectroscopy: experiments and calculations. *J Phys Chem B* (Washington) 2001;105:9458-9462.
- 122 Wright PC, Stein P, Burke JM, Spiro TG. Resonance Raman spectra, excitation profiles and excited (iron \rightarrow pyridine charge transfer) state geometry of bispyridine iron(II) heme. *J Am Chem Soc* (Washington) 1979;101:3531-3535.
- 123 Schick GA, Bocian DF. Resonance Raman studies of bis(pyridine) adducts of iron(II), ruthenium(II), and osmium(II) octaethylporphyrins. Effects of heavy-metal substitution on porphyrin and axial-ligand vibrational and electronic properties. *J Am Chem Soc* (Washington) 1984;106:1682-1694.
- 124 Wu DY, Hayashi M, Chang CH, Liang KK, Lin SH. Bonding interaction, low-lying states and excited charge-transfer states of pyridine-metal clusters: Pyridine-M-n (M=Cu, Ag, Au; n=2-4). *J Chem Phys* (Melville) 2003;118:4073-4085.
- 125 Wu DY, Hayashi M, Shiu YJ, Liang KK, Chang CH, Yeh YL, Lin SH. A quantum chemical study of bonding interaction, vibrational frequencies, force constants, and vibrational coupling of pyridine-M-n (M = Cu, Ag, Au; n=2-4). *J Phys Chem A* (Washington) 2003;107:9658-9667.
- 126 Wiberg KB, Lewis TP. Polarographic Reduction of the Azines. *J. Am. Chem. Soc.* 1970;92:7154-7160.
- 127 Meites L, editor. *Handbook of Analytical Chemistry*, 1st Ed. New York:McGraw-Hill;1963, p. 42.
- 128 Heller EJ, Sundberg RL, Tannor D. Simple aspects of Raman-scattering. *J Phys Chem* (Washington) 1982;86:1822-1833.
- 129 Tannor DJ, Heller EJ. Polyatomic Raman-scattering for general harmonic potentials. *J Chem Phys* (Woodbury) 1982;77:202-218.
- 130 Altmann W, Perkampus HH. Normal coordinate analysis of phenanthrolines. 1. Planar fundamental vibrations. *Spectrochim Acta A* (Oxford) 1979;35:253-257.
- 131 Clark RJH, Turtle PC, Strommen DP, Streusand B, Kincaid J, Nakamoto K. Resonance Raman-spectra and excitation profiles of tris(alpha-diimine) complexes of iron(II). *Inorg Chem* (Washington) 1977;16:84-89.
- 132 Alexander BD, Dines TJ. Chemical interactions in the surface-enhanced resonance Raman scattering of ruthenium polypyridyl complexes. *J Phys Chem B* (Washington) 2005;109:3310-3318.
- 133 Virdee HR, Hester RE. Surface-enhanced Raman-spectra of $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and electrochemically generated $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_3]^+$ on a silver electrode. *J Phys Chem* (Washington) 1984;88:451-455.

-
- 134 Musumeci S, Rizzarelli E, Fragala I, Sammartano S, Bonomo RP. Low valence state of metal chelates. I. Complexes of iron(II) perchlorate with 1,10-phenanthroline, 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *Inorg Chim Acta (Lausanne)* 1973;7:660-664.
- 135 Thornton DA, Watkins GM. The infrared-spectra ($4000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) of complexes of 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and their perdeuterated analogs with metal(II) perchlorates of the 1st transition series. *J Coord Chem (Abingdon)* 1992;25:299-315.
- 136 Arenas JF, Soto J, López-Tocón I, Fernández DJ, Otero JC, Marcos JI. The role of charge-transfer states of the metal-adsorbate complex in surface-enhanced Raman scattering. *J Chem Phys (Melville)* 2002;116:7207-7216.
- 137 Clark RJH, Dines TJ. Resonance Raman-spectroscopy, and its application to inorganic chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl (Weinheim)* 1986;25:131-158.
- 138 Arnaudov M, Dinkov S. IR-LD-spectral study on the self-association effects of 2-aminopyridine. *J Mol Struct (Amsterdam)* 1999;476:235-241.
- 139 Lide DR, Editor-in-Chief. *Handbook Chem. Phys.* 82nd ed. Washington: CRC Press; 2001-2002:8-48.
- 140 Fleischmann M, Tian ZQ, Li LJ. Raman-Spectroscopy of adsorbates on thin-film electrodes deposited on silver substrates. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1987;217:397-410.
- 141 Fleischmann M, Tian ZQ. The effects of the underpotential and overpotential deposition of lead and thallium on silver on the Raman-spectra of adsorbates. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1987;217:385-395.
- 142 Leung LWH, Weaver MJ. Extending the metal interface generality of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy – underpotential deposited layers of mercury, thallium, and lead on gold electrodes. *J Electroanal Chem (Amsterdam)* 1987;217:367-384.
- 143 Leung LWH, Weaver MJ. Extending Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy to transition-metal surfaces – carbon-monoxide adsorption and electrooxidation on platinum-coated and palladium-coated gold electrodes. *J Am Chem Soc (Washington)* 1987;109:5113-5119.
- 144 Zou SZ, Weaver MJ. Surface-enhanced Raman scattering on uniform transition metal films: Toward a versatile adsorbate vibrational strategy for solid-nonvacuum interfaces? *Anal Chem (Washington)* 1998;70:2387-2395.
- 145 Zou SZ, Williams CT, Chen EKY, Weaver MJ. Surface-enhanced Raman scattering as a ubiquitous vibrational probe of transition-metal interfaces: Benzene and related chemisorbates on palladium and rhodium in aqueous solution. *J Phys Chem B (Washington)* 1998;102:9039-9049.
- 146 Mrozek MF, Wasileski SA, Weaver MJ. Periodic trends in electrode-chemisorbate bonding: Benzonitrile on platinum-group and other noble metals as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy combined with density functional theory. *J Am Chem Soc (Washington)* 2001;123:12817-12825.
- 147 Mrozek MF, Weaver MJ. Periodic trends in electrode-chemisorbate bonding: Ethylene on platinum-group and gold electrodes as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Phys Chem B (Washington)* 2001;105:8931-8937.
- 148 Yang HZ, Yang YQ, Zou SZ. Surface-enhanced Raman spectroscopic evidence of methanol oxidation on ruthenium electrodes. *J Phys Chem B (Washington)* 2006;110:17296-17301.

-
- 149 Gruenbaum SM, Henney MH, Kumar S, Zou SZ. Surface-enhanced Raman spectroscopic study of 1,4-phenylene diisocyanide adsorbed on gold and platinum-group transition metal electrodes. *J Phys Chem B* (Washington) 2006;110:4782-4792.
- 150 Li X, Heryadi D, Gewirth AA. Electroreduction activity of hydrogen peroxide on Pt and Au electrodes. *Langmuir* (Washington) 2005;21:9251-9259.
- 151 Allongue P, Joiret S. Structure sensitive in situ Raman study of iron passive films using SERS-active Fe/Au(111) substrates. *Phys Rev B* (College Park) 2005;71:Art.115407.
- 152 Somojai GA. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. New York. John Wiley & Sons; 1994. 667p.
- 153 Wasileski SA, Zou SZ, Weaver MJ. Surface-Enhanced Raman Scattering from substrates with conducting or insulator overlayers: Electromagnetic model prediction and comparisons with experiment. *Applied Spectrosc.* (Frederick) 2000;54:761-772.
- 154 Zou SZ, Weaver MJ, Li XQ, Ren B, Tian ZQ. New strategies for Surface-Enhanced Raman Scattering at transition-metal interfaces: thickness-dependent characteristics of electrodeposited Pt-group films on gold and carbon. *J Phys Chem B* (Washington) 1999;103:4218-4222.
- 155 Hulteen JC, Van Duyne RP. Nanosphere lithography: a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *J Vac Sci Technol A* (Melville) 1995;13:1553-1558.
- 156 Dimitrov AS, Nagayama K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, (Washington) 1996;12:1303-1311.
- 157 Hu JW, Zhao B, Xu WQ, Li BF, Fan YG. Surface-enhanced Raman spectroscopy study on the structure changes of 4-mercaptopyridine adsorbed on silver substrates and silver colloids. *Spectrochim Acta A* (Oxford) 2002;58:2827-2834.

Anexo I – Modos vibracionais do benzeno, segundo numeração de Wilson.



Varsanyi G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene derivatives. New York: John Wiley & Sons; 1974. 668p.

Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Gustavo Fernandes Souza Andrade

Local e data de nascimento: Lambari - MG, 29 de março de 1978.

EDUCAÇÃO

E.E. Profa. Maria Rita Lisboa Pereira Santoro, Lambari - MG, 1993-1995. Ensino Médio

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1997-2000.

Graduação (Bacharelado em Química)

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2001-2003.

Mestrado em Química (Físico-Química)

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 08/2003-07/2007.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos)

- Andrade GFS, Temperini MLA. 1,10-phenanthroline adsorption on iron electrode monitored by SERS. Comparison to SERS of phen and its transition metal complex on silver electrode. *J Phys Chem C (Washington)* 2007; aceito para publicação.
- Andrade GFS, Temperini MLA. The adsorption and faradaic processes of formylferrocene thiosemicarbazone monitored by in-situ SERS and UV-VIS spectroscopies. *J Solid St Electrochem (New York)* 2007;11:1497-1503.
- Diógenes ICN, Carvalho IMM, Longhnotti E, Lopes LGF, Temperini MLA, Andrade GFS, Moreira IS. A study of pyridinethiolate derivative complexes adsorbed on gold by surface-enhanced Raman scattering. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2007;605:1-7.

- Pinheiro SO, Silva FON, Carvalho IMM, Lopes LGF, Temperini MLA, Andrade GFS, Moreira IS, Diógenes ICN. Tetraammine Ruthenate Complexes: Cationic SAMs for Cytochrome c Recognition. *J Braz Chem Soc (São Paulo)* 2006;17:1594-1599.
- Andrade GFS, Siqueira LJA, Ribeiro MCC, Sala O, Temperini MLA. Resonance Raman effect of ferrocene and formylferrocene thiosemicarbazone. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2006;37:498-507.
- Andrade GFS, Micke GA, Tavares MFM, Temperini MLA. Re-examination of the adsorption and reduction processes of thiosemicarbazide at a silver electrode: SERS, UV-visible and capillary electrophoresis studies. *J Raman Spectrosc (Sussex)* 2004;35:1034-1041.
- Sousa JR, Batista AA, Diógenes ICN, Andrade GFS, Temperini MLA, Lopes LGF, Moreira IS. Characterization of a 1,4-dithiane gold self-assembled monolayer: an electrochemical sensor for the cyt-c redox process. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2003;543:93-99.
- Pessôa MMB, Andrade GFS, Santos MR, Temperini MLA. The electrochemical reduction of 2-formylpyridine thiosemicarbazone monitored by SERS and UV-vis spectroscopies. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2003;545:117-122.
- Corio P, Andrade GFS, Diógenes ICN, Moreira IS, Nart FC, Temperini MLA. Characterization of the $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{4-}$ ion complex adsorbed on gold, silver and copper substrates by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2002;520:40-46.
- Pessôa MMB, Andrade GFS, Paoli Monteiro VRP, Temperini MLA. 2-formylpyridinethiosemicarbazone and methyl derivatives: spectroscopic studies. *Polyhedron (Oxford)* 2001;20:3133-3141.
- Apresentou 10 trabalhos em congressos nacionais e 6 trabalhos em congresso internacionais.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)