

**Maria Luiza Miranda Rocco**

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - 21945 - Rio de Janeiro - RJ

**Walkiria Santos Schlindwein**

Instituto de Macromoléculas - UFRJ - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - 21945 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 14/1/92; cópia revisada em 11/5/92

The use of synchrotron radiation by means of photoabsorption techniques (NEXAFS and EXAFS) to probe molecular orientation and local structure is discussed. The following examples are given: the adsorption of nickel phthalocyanine on Cu(110) and the study of the cationic local structure of polymer electrolytes, like poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol) containing nickel bromide salt.

**Keywords:** X-ray absorption spectroscopy; synchrotron radiation; polymer electrolytes; phthalocyanine films.

## INTRODUÇÃO

Uma aplicação da luz síncrotron, que apresenta vasto interesse, tanto do ponto de vista da pesquisa básica quanto aplicada, está relacionada ao estudo das propriedades químicas e físicas de sólidos e superfícies. Nesse contexto, os tópicos adsorção, reações de superfície e determinação de estrutura local, vêm recebendo crescente atenção, principalmente por estarem relacionados ao estudo de problemas de várias áreas como catálise, química inorgânica, bioquímica, ciência dos materiais, etc. No estudo da adsorção de uma determinada espécie sobre uma superfície existe o interesse na investigação da estrutura eletrônica bem como na obtenção de informações estruturais, tais como geometria e sítio de adsorção, distância de ligação, etc. Para tal, diversos métodos experimentais são disponíveis, sendo que muitos utilizam as vantagens de se trabalhar com a luz síncrotron<sup>1</sup>. Dentre as técnicas mais conhecidas podemos citar a de fotoelétrons, tanto na região do ultravioleta (UPS - "ultraviolet photoelectron spectroscopy") como de raios-X (XPS - "X-ray photoelectron spectroscopy"), fotoabsorção (NEXAFS - "near-edge X-ray absorption fine structure", EXAFS - "extended X-ray absorption fine structure"), entre outras. Nesse artigo será discutida a aplicação da técnica de fotoabsorção (NEXAFS e EXAFS)<sup>2</sup>, ao estudo da química de superfície e de polímeros.

## FOTOABSORÇÃO USANDO LUZ SÍNCROTRON

A incidência de fótons de diferentes energias sobre um sistema permite-nos observar descontinuidades no coeficiente de absorção, que correspondem às bordas de absorção de determinado átomo presente no sistema em estudo. No processo de absorção mede-se as oscilações (estrutura fina) do coeficiente de absorção, que aparecem nas imediações (acima e abaixo) da borda, quando da excitação de níveis da camada interna (ou do caroço). A região de energia de excitação acima da borda é dividida em duas partes: a região próxima a ela, estudada por NEXAFS ou como também é conhecida XANES ("x-ray absorption near-edge structure") e a região EXAFS, região esta que começa em aproximadamente 50 eV acima da borda de absorção e se estende por várias centenas de eV.

A estrutura fina presente nos espectros de NEXAFS é devida à excitação de elétrons de camadas internas (no caso da molécula de CO por exemplo, elétrons da camada 1s do carbono ou 1s do oxigênio) a orbitais moleculares não ocupados

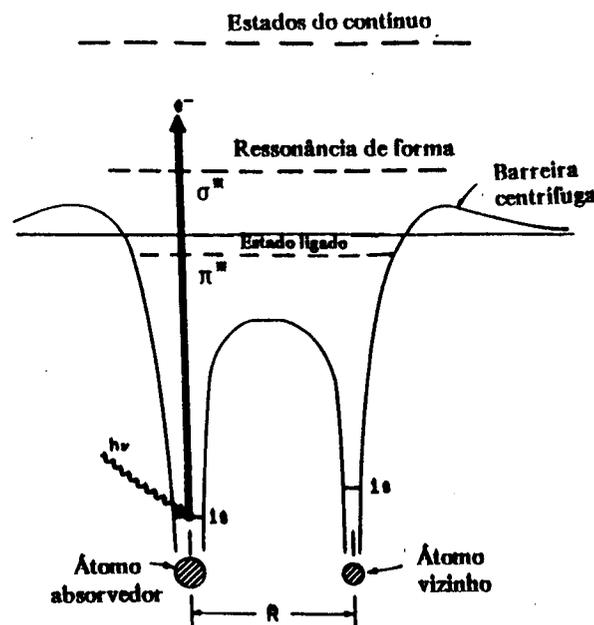


Figura 1. Representação esquemática do processo de fotoabsorção para uma molécula diatômica<sup>3</sup>.

(Fig.1)<sup>3</sup>. Dependendo da simetria do estado final envolvido na transição pode-se distinguir no espectro de fotoabsorção ressonâncias do tipo  $\pi$  ou  $\sigma$ . As ressonâncias, que aparecem abaixo do potencial de ionização, são, em geral, caracterizadas por bandas estreitas e correspondem a transições para orbitais moleculares não ocupados, de simetria  $\pi$ . As bandas largas acima desse potencial representam transições a estados quase ligados do contínuo possuindo simetria  $\sigma$ . Como a posição em energia e a largura dessas últimas ressonâncias dependem da forma do potencial molecular, elas são também chamadas de ressonâncias de forma<sup>4</sup>.

Com a possibilidade de se utilizar a luz síncrotron, com o seu alto grau de polarização, e levando-se em consideração que as moléculas na fase condensada apresentam uma orien-

tação fixa, é possível ainda com essa técnica determinar-se a orientação de moléculas sobre superfícies. A intensidade de uma transição  $\pi^*$  no caso de uma molécula diatômica (eixo z paralelo ao eixo internuclear) é dada por<sup>5</sup>:

$$I_{\pi} = [E \cdot M_{x,y}]^2 = \sin^2 \gamma \quad (1)$$

onde  $\gamma$  é o ângulo entre o vetor campo elétrico  $E$  e o eixo  $z$ , e  $M_{x,y}$  o elemento de matriz dado na equação 5. Para uma transição  $\sigma^*$  a intensidade será dada por:

$$I_{\sigma} = [E \cdot M_z]^2 = \cos^2 \gamma \quad (2)$$

O emprego da técnica de NEXAFS será exemplificado com a adsorção de moléculas de ftalocianina de níquel (NiPC) sobre uma superfície de Cu(110), sendo investigadas as regiões de excitação de camada interna dos átomos de carbono e nitrogênio<sup>6</sup>.

A segunda parte da região acima da borda (de aproximadamente 50 eV a 1000 eV) é a região de EXAFS. A estrutura fina presente nos espectros de EXAFS é causada pelas interferências da onda espalhada, pelo átomo absorvedor da radiação eletromagnética com as ondas retroespalhadas pelos átomos vizinhos. A análise desta estrutura permite a obtenção de informações sobre a natureza, o número e a distância dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. O coeficiente de absorção  $\mu$  é medido em função da energia do fotoelétron,  $E$ , acima da borda do átomo absorvedor, e pode também ser calculado conhecendo-se a intensidade dos feixes incidente,  $I_0(E)$ , e transmitido,  $I_t(E)$ , para uma amostra de espessura ( $x$ ), a partir da relação<sup>7</sup>:

$$I_t(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot x} \quad (3)$$

O fenômeno de EXAFS pode ser interpretado comparando-se um átomo isolado a um átomo que possui outros átomos como vizinhos. Para um átomo isolado (ex. gás nobre), o coeficiente de absorção acima da borda varia muito pouco com o aumento de energia. Entretanto, se o átomo absorvedor possui átomos próximos a eles, a função de onda do fotoelétron emitido pode ser modificada pelo retroespalhamento causado pelo(s) átomo(s) vizinho(s). Dependendo do comprimento de onda do fotoelétron, as interferências das ondas espalhadas e retroespalhadas podem ser construtivas ou destrutivas. Estes efeitos de interferência do fotoelétron modificam o espectro, o que resulta em oscilações das intensidades dos raios-X transmitidos acima da borda de energia. O caminho que o fotoelétron percorre é muito pequeno nestes valores de energia cinética, principal motivo porque o fenômeno de EXAFS somente contém informações de curto alcance<sup>2,7</sup>.

A utilização da técnica de EXAFS associada a luz síncrotron pode ser aplicada a materiais que não são cristalinos, como é o caso da maioria dos materiais poliméricos. A estrutura local catiônica de eletrólitos de polímeros baseados em filmes de poli(óxido de etileno) e poli(glicol etilênico) contendo sais de brometo de níquel será exemplificada através desta técnica e os resultados serão mostrados no item IV.

## NEXAFS

A utilização da técnica de NEXAFS (ou XANES) iniciou-se com os trabalhos de Stöhr e colaboradores<sup>2,8</sup> tendo-se revelado como uma técnica poderosa na determinação da orientação de moléculas em superfícies. Inúmeros trabalhos podem ser encontrados na literatura, não somente para a adsorção de moléculas diatômicas como também para hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, e outros<sup>5,9-11</sup>. A adsorção de moléculas de ftalocianina de níquel sobre uma superfície será discutida a seguir.

Os espectros de fotoabsorção na borda K do nitrogênio

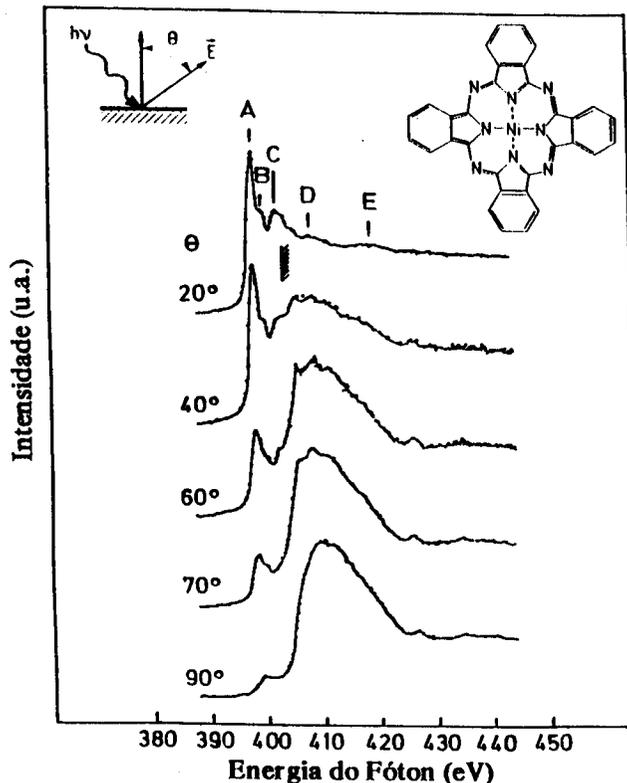


Figura 2. Espectros de NEXAFS na borda K do nitrogênio para NiPC sobre Cu(110).

para um filme de 2-3 camadas de ftalocianina de níquel (NiPC) sobre Cu(110) são apresentados na Figura 2 em função do ângulo  $\theta$ , entre o vetor campo elétrico da radiação incidente e a normal a superfície. Estes espectros foram obtidos no laboratório de luz síncrotron de Berlin (BESSY), usando o modo "partial electron yield"<sup>2</sup>. No caso de incidência rasante ( $\theta = 20^\circ$ ), observam-se três picos (A,B,C) abaixo do potencial de ionização, que está localizado em 403,6 eV<sup>12</sup>. Esses picos são devidos a transições envolvendo a excitação de elétrons 1s do nitrogênio para orbitais não ocupados de simetria  $\pi$  da molécula de NiPC. As bandas largas (D,E) que aparecem para maiores energias do fóton, correspondem à excitação de elétrons 1s para orbitais  $\sigma^*$ , também conhecidas como ressonâncias de forma. A intensidade das ressonâncias  $\pi$  possui um máximo em  $\theta = 20^\circ$ . Aumentando-se esse ângulo gradativamente, ela é reduzida a quase zero. As ressonâncias  $\sigma$ , como pode ser observado na Figura 2, apresentam um comportamento oposto.

A intensidade de uma transição de um elétron de camada interna para um orbital molecular não ocupado é dada por<sup>11</sup>:

$$I = [E \langle f | M_u | i \rangle]^2 \quad (4)$$

onde  $E$  é o vetor campo elétrico da radiação incidente,  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  representam os estados inicial e final respectivamente e  $M_u$  é um componente cartesiano do dipolo elétrico associado à transição. Para uma transição ser permitida, o produto direto das representações irredutíveis correspondentes a  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  e  $M_u$  deve ser igual, ou pelo menos conter, a representação totalmente simétrica do grupo de ponto da molécula. A molécula de NiPC pertence ao grupo de ponto  $D_{4h}$ , no qual a representação totalmente simétrica é a  $a_{1g}$ . Cálculos teóricos fornecem os oito primeiros orbitais moleculares não ocupados para a molécula de NiPC<sup>13</sup>, possuindo estes as seguintes simetrias:  $7e_g$ ,  $11b_{1g}$ ,  $4b_{2u}$ ,  $3b_{1u}$ ,  $5a_{2u}$ ,  $8e_g$ ,  $3a_{1u}$ , e  $9e_g$ . Desses

orbitais somente o orbital  $1b_{1g}$  possui caráter metálico ( $3d$ ), enquanto todos os outros são orbitais  $\pi^*$ . Para os estados iniciais obtêm-se orbitais de simetria  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ , e  $e_u$  devido aos nitrogênios ligados ao metal e  $a_{1g}$ ,  $b_{2g}$ , e  $e_u$  devido aos nitrogênios da ponte. Dessa forma, utilizando-se simples considerações de simetria é possível obter as atribuições e a polarização das transições observadas na Figura 2. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 1. Todas as transições abaixo do potencial de ionização são polarizadas na direção  $z$ , ou seja, só podem ser excitadas pela componente  $z$  do vetor campo elétrico. Uma exceção surge no caso da transição para o orbital  $b_{1g}$ , que é polarizado em  $x,y$ . A atribuição das bandas, que aparecem acima do potencial de ionização, não é trivial, já que elas representam transições a estados do contínuo.

Com esses dados é possível obter o ângulo  $\alpha$  entre o plano molecular e a superfície. A intensidade  $I_\pi(\theta, \alpha)$  de uma ressonância  $\pi$ , no caso de uma molécula poli-atômica, é dada por<sup>8</sup>:

$$I_\pi(\theta, \alpha) = P(\sin^2\alpha \cos^2\theta + 2\cos^2\alpha \cos^2\theta) + (1-P)\sin^2\alpha \quad (5)$$

onde  $P$  é o grau de polarização da luz síncrotron. Na Figura 3 mostra-se a intensidade do pico A da Figura 2 em função do ângulo  $\theta$ . O melhor ajuste teórico aos dados experimentais segundo a eq. (6) usando  $P = 0,87$  é também indicado nesta Figura e, como resultado, obtêm-se  $\alpha = 15^\circ \pm 10^\circ$ . Para  $\theta = 90^\circ$  (Figura 2) observa-se porém uma intensidade residual para o pico A, que provavelmente deve ser devida à transição ao orbital  $b_{1g}$  (ver Tabela 1) e não à ressonância  $\pi$ . Uma adsorção paralela, ou seja,  $\alpha = 0^\circ$ , não pode ainda ser descartada e mais dados experimentais são necessários para tal conclusão.

Os espectros de NEXAFS na borda K do carbono para NiPC adsorvido sobre Cu(110) são apresentados na Figura 4 para  $\theta = 90^\circ$  e  $\theta = 20^\circ$ . Novamente pode ser observado um

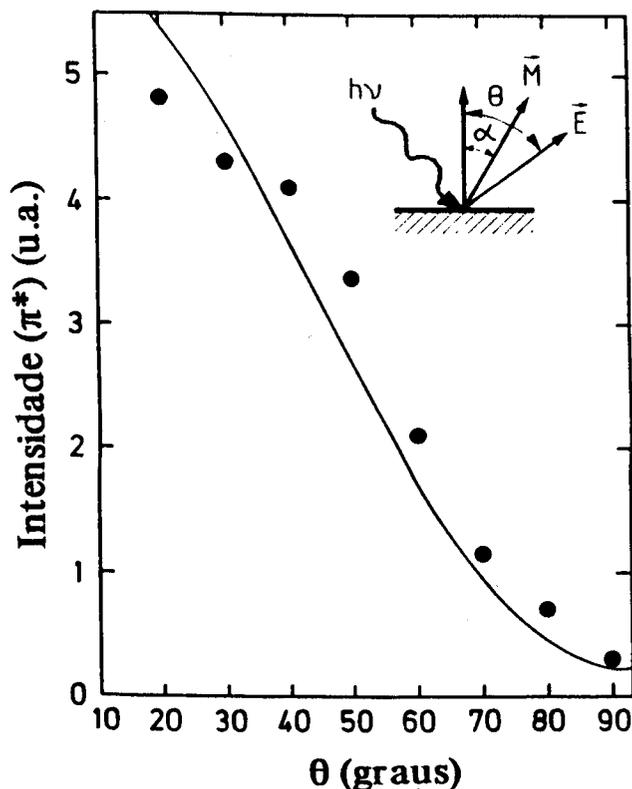


Figura 3. Intensidade da ressonância  $\pi$  (pico A) em função do ângulo  $\theta$ .  $M$  corresponde à normal ao plano molecular.

Tabela 1. Energia e atribuições das ressonâncias observadas nos espectros de NEXAFS de NiPC sobre Cu(110) na borda K do nitrogênio.

Pico	Energia (eV)	Transições	Polarização
A	398,1	$1s(e_u) \rightarrow \pi^*(e_g)$	$z$
		$1s(e_u) \rightarrow b_{1g}$	$x,y$
B	399,8	$1s(b_{1g}) \rightarrow \pi^*(b_{2u})$	$z$
		$1s(b_{2g}) \rightarrow \pi^*(b_{1u})$	$z$
		$1s(a_{1g}) \rightarrow \pi^*(a_{2u})$	$z$
		$1s(e_u) \rightarrow \pi^*(e_g)$	$z$
C	402,3	$1s(e_u) \rightarrow \pi^*(e_g)$	$z$
D	408	$1s \rightarrow \sigma^*$	
E	419	$1s \rightarrow \sigma^*$	

forte efeito de polarização das ressonâncias. Para  $\theta = 20^\circ$  aparecem três picos (A,B,C) abaixo do potencial de ionização (289,5 eV)<sup>12</sup>, que correspondem a transições para orbitais de simetria  $\pi$ . As bandas (D,E), acima desse potencial, correspondem a ressonâncias de forma. Para esta região de excitação da camada  $1s$  do carbono, as ressonâncias  $\pi$  desaparecem entretanto por completo para  $\theta = 90^\circ$ , o que nos permite concluir que as moléculas de ftalocianina de níquel adsorvem com o plano molecular paralelo à superfície de cobre. Este resultado vem também confirmar a contribuição da transição  $e_u \rightarrow b_{1g}$  para o pico A na Figura 2, explicando assim a intensidade residual observada para  $\theta = 90^\circ$ , na região da camada interna do nitrogênio.

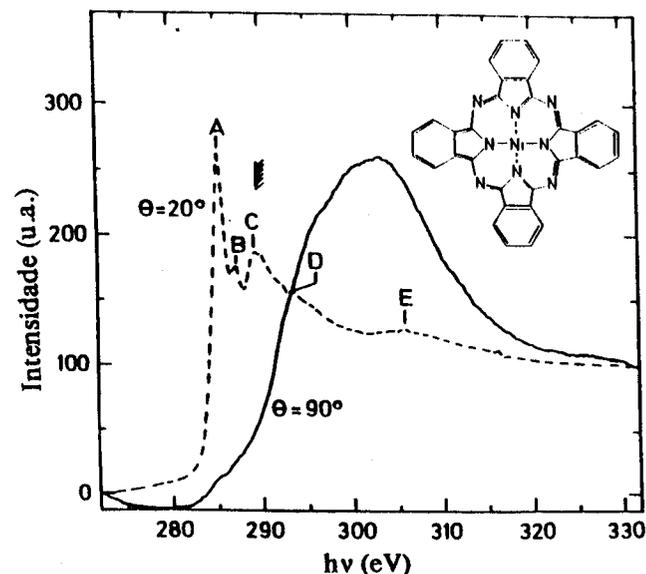


Figura 4. Espectros de NEXAFS na borda K do carbono para NiPC sobre Cu(110).

#### EXAFS

O uso de EXAFS para caracterização de filmes de eletrólitos poliméricos contendo sais de metais divalentes foi primeiramente utilizado por Catlow e colaboradores<sup>14</sup>, que estudaram a variação da estrutura local em função da temperatura e do tipo de ânion presente na amostra. Estudos mais sistemáticos de EXAFS em poli(óxido de etileno) - PEO contendo sais de metais divalentes, principalmente sais de zinco, têm sido feitos por Linford e colaboradores<sup>15,16</sup>. Foi mostrado que

a estrutura local de amostras secas de PEO contendo sais de zinco depende muito do tipo de ânion presente e que os átomos de oxigênio se tornam menos evidentes na seguinte ordem crescente<sup>17</sup>:  $P(OE)_n:ZnI_2 > P(OE)_n:ZnBr_2 > P(OE)_n:ZnCl_2$ .

Poli(óxido de etileno) de alto peso molecular é a matriz polimérica mais utilizada para a formação de eletrólitos poliméricos<sup>18,19</sup>. O cátion do sal dissolvido na matriz polimérica coordena-se com os heteroátomos da cadeia do polímero, que no caso do poli(óxido de etileno) - PEO e poli(glicol etilênico) - PEG são os átomos de oxigênio. O conhecimento do processo de condução iônica nesses polímeros é de grande importância, principalmente para a sua utilização comercial. As interações entre os íons móveis e seus contra-íons podem levar à formação de pares iônicos, principalmente em soluções concentradas, o que é o caso da maioria dos eletrólitos poliméricos. É importante que se conheça a estrutura local em relação ao cátion e, se possível, também em relação ao ânion presente na amostra. Os resultados aqui apresentados mostram a estrutura local, em relação ao átomo de níquel, dos filmes de poli(óxido de etileno) e poli(glicol etilênico) contendo  $NiBr_2$ .

Os resultados foram obtidos no laboratório de luz síncrotron da Inglaterra - Daresbury, na estação de EXAFS 7.1. A análise dos espectros foi feita através do ajuste entre as curvas de EXAFS experimental e teórica, e do cálculo da transformada de Fourier do sinal<sup>20,21</sup>. Pode-se determinar, a partir do ajuste, os valores de:  $r$  = distância entre o átomo absorvedor, e o átomo vizinho mais próximo (Å),  $N$  = número de coordenação do átomo absorvedor,  $T$  = tipo do átomo mais próximo vizinho e  $\sigma^2$  = fator de Debye Waller. O procedimento utilizado para o cálculo da defasagem e da amplitude de espalhamento associados a cada par de átomos da amostra analisada (Ni-O e Ni-Br) foi o de adotar os valores teóricos, já

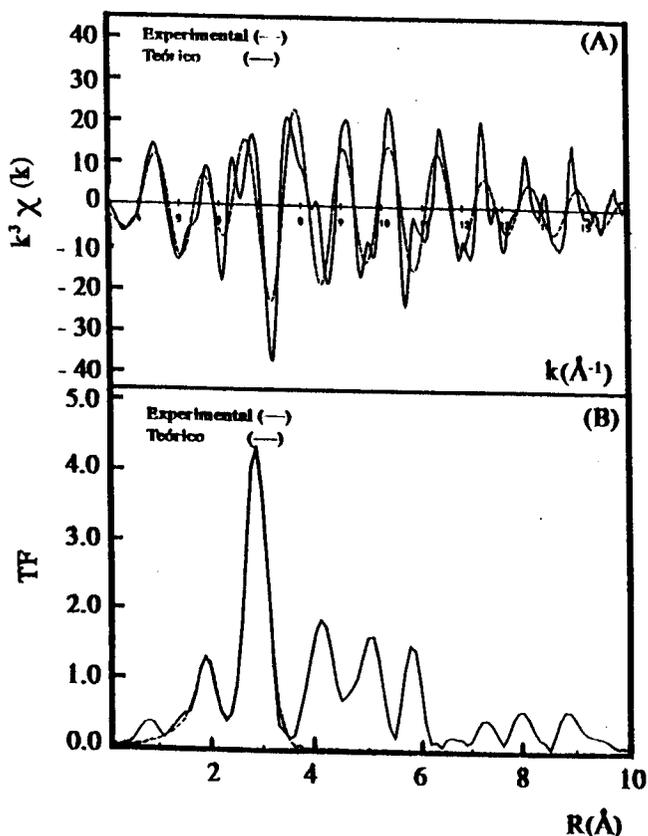


Figura 5. (A) Espectro de EXAFS na borda K do níquel para  $NiBr_2$ . (B) Transformada de Fourier dos espectros: experimental (---) e teórico (—).

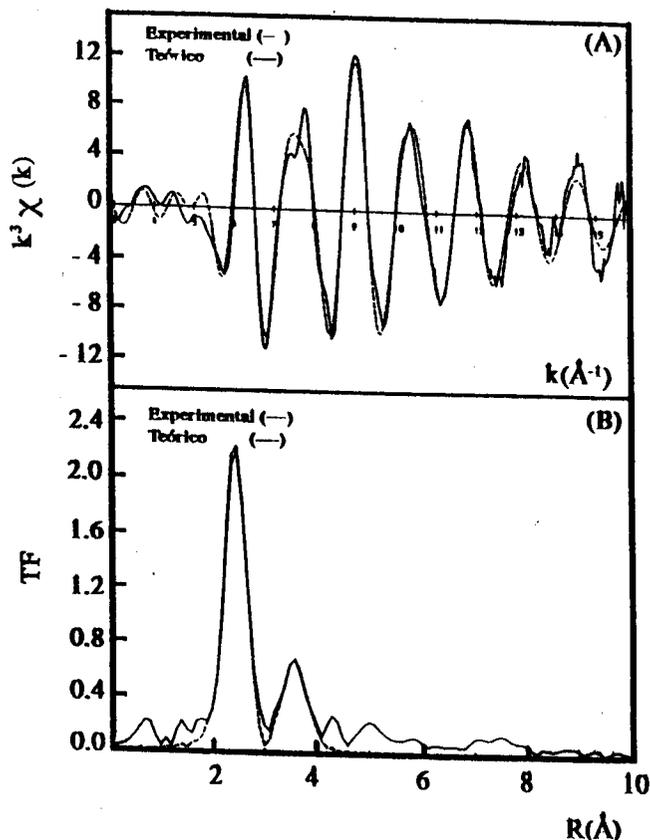


Figura 6. (A) Espectro de EXAFS na borda K do níquel para  $NiO$ . (B) Transformada de Fourier dos espectros: experimental (---) e teórico (—).

conhecidos para cada átomo (oxigênio, bromo e níquel)<sup>22</sup>, e testar esses valores para um composto padrão de estrutura conhecida, como por exemplo:  $NiBr_2$  e  $NiO$ <sup>23,24</sup>.

As Figuras 5 e 6 mostram os espectros de EXAFS experimental e teórico ( $\chi(k)$  = função de EXAFS;  $k$  = módulo do vetor fotoelétrico em função da energia do fóton incidente e da energia da borda)<sup>7</sup> das amostras de  $NiBr_2$  e  $NiO$  e os espectros da transformada de Fourier de cada sinal. A estrutura local deduzida a partir da simulação do espectro experimental é mostrada na Tabela 2 e os valores de  $r$  e  $N$  são comparados com os valores teóricos já conhecidos na literatura. Dessa maneira, utilizou-se o cálculo teórico da diferença de fase e da amplitude de espalhamento para cada átomo das amostras analisadas.

Os resultados da influência da concentração na estrutura local das amostras de  $P(OE)_n:NiBr_2$  e  $P(EG)_n:NiBr_2$  ( $n=8$  e 100 unidades repetidas do monômero em relação a 1 mol de sal) são mostrados na Tabela 3. Foi observado que para  $n=8$ , independente de ter como matriz o PEO ou PEG, cada átomo de níquel possui aproximadamente 3 átomos de bromo como vizinhos mais próximos a uma distância de aproximadamente 2,40 Å. Analisando-se o gráfico da transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS da amostra  $P(OE)_8:NiBr_2$  (Fig.7) nota-se a presença de três picos principais:  $r_1 \approx 2,10$  Å,  $r_2 \approx 2,45$  Å e  $r_3 \approx 3,50$  Å correspondentes às distâncias:  $r_1$  = Ni-O,  $r_2$  = Ni-Br e  $r_3$  = Ni-Ni respectivamente. O gráfico da TF da amostra  $P(EG)_8:NiBr_2$  (Fig. 8) mostra apenas a presença de  $r_1$  e  $r_2$  e nesse caso, a magnitude de  $r_1$  é maior para a amostra contendo PEO. Isso comprova a existência de uma interação muito maior entre Ni e O quando as cadeias poliméricas são menores. O número de coordenação de átomos de oxigênio

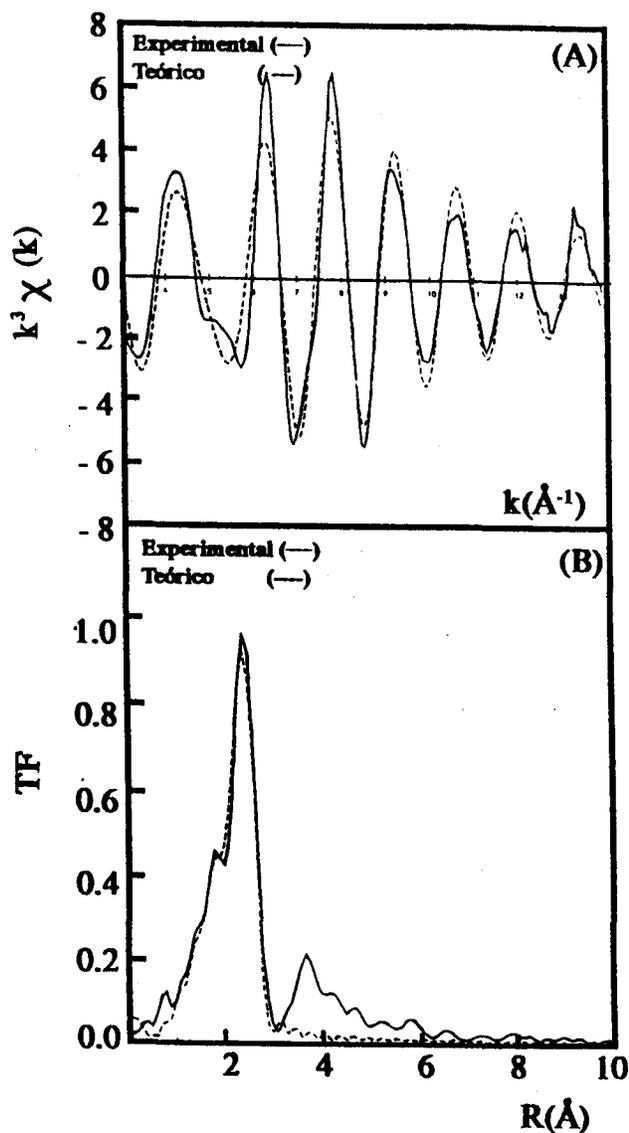
da amostra P(EG)<sub>8</sub>:NiBr<sub>2</sub> é 6, enquanto que para a amostra de P(EO)<sub>8</sub>:NiBr<sub>2</sub> ele corresponde a 3 átomos de oxigênio.

As amostras mais diluídas apresentaram resultados diferentes. Os melhor ajuste entre os espectros de EXAFS experi-

**Tabela 2.** Resultados de EXAFS na borda K do níquel das amostras NiBr<sub>2</sub> e NiO.

	Átomo vizinho	Experimental			Teórico*	
		r <sup>(a)</sup>	N <sup>(b)</sup>	σ <sup>2(c)</sup>	r <sup>(a)</sup>	N <sup>(b)</sup>
NiO	O	2,054	6,4	0,009	2,089	6,0
	Ni	2,918	13,0	0,012	2,954	12,0
NiBr <sub>2</sub>	Br	2,502	4,5	0,012	2,580	6,0
	Ni	3,622	7,6	0,025	3,715	6,0

(a) r=distância interatômica, Å, (b)N=número de coordenação, (c) σ<sup>2</sup> = Fator de DebyeWaller, Å<sup>2</sup>. \*Valores obtidos a partir do banco de dados: "Inorganic Chemical Structure Databank" (ICSD) - Daresbury.



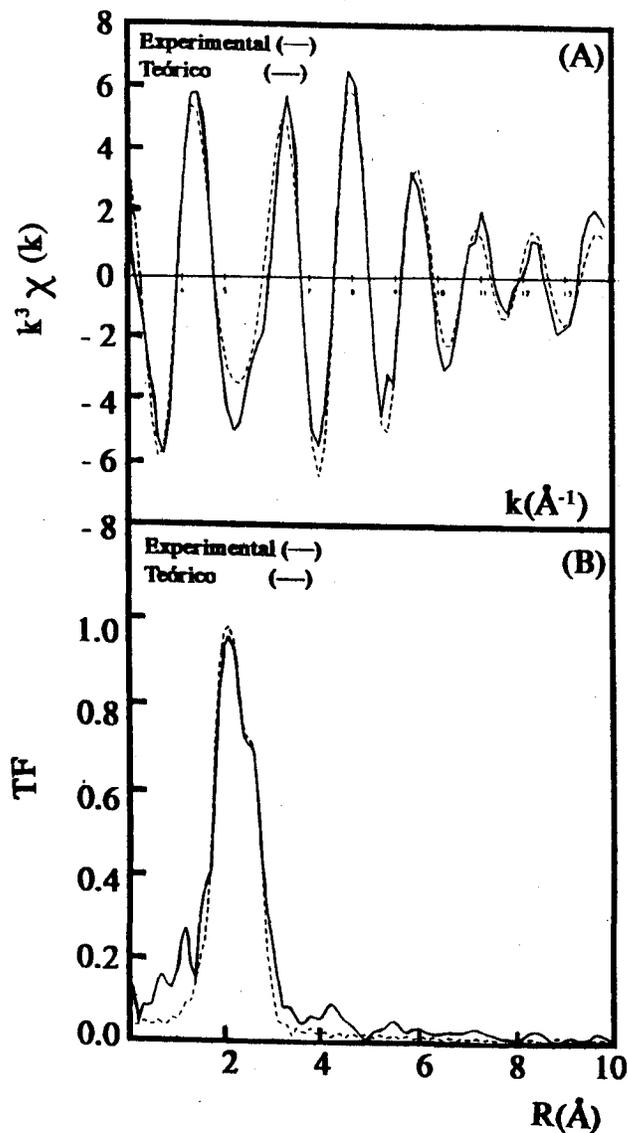
**Figura 7.** (A) Espectro de EXAFS na borda K do níquel para P(EO)<sub>8</sub>:NiBr<sub>2</sub>. (B) Transformada de Fourier dos espectros: experimental (-) e teórico (---).

mental e teórico das amostras de P(EO)<sub>100</sub>:NiBr<sub>2</sub> e P(EG)<sub>100</sub>:NiBr<sub>2</sub> foi obtido considerando-se somente os átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos. Neste caso, os valores de r e N das duas amostras são similares, independente da matriz polimérica. É importante observar que, mesmo após

**Tabela 3.** Resultados de EXAFS na borda K do níquel das amostras de P(EO)<sub>n</sub>:NiBr<sub>2</sub> e P(EG)<sub>n</sub>:NiBr<sub>2</sub>.

Concen- tração	Átomo vizinho	P(EO) <sub>n</sub> :NiBr <sub>2</sub>			P(EG) <sub>n</sub> :NiBr <sub>2</sub>		
		r <sup>(a)</sup>	N <sup>(b)</sup>	σ <sup>2(c)</sup>	r <sup>(a)</sup>	N <sup>(b)</sup>	σ <sup>2(c)</sup>
n=8	O	2,093	3,0	0,022	2,074	6,0	0,033
	Br	2,453	3,4	0,021	2,384	3,0	0,021
n=100	O	2,025	5,7	0,017	2,036	7,4	0,020
	Br	-	-	-	-	-	-

(a) r=distância interatômica, Å, (b)N=número de coordenação, (c) σ<sup>2</sup> = Fator de DebyeWaller, Å<sup>2</sup> (desordem térmica e estática do sistema).



**Figura 8.** (A) Espectro de EXAFS na borda K do níquel para P(EG)<sub>8</sub>:NiBr<sub>2</sub>. (B) Transformada de Fourier dos espectros: experimental (-) e teórico (---).

aquecermos as amostras a 140°C, as mesmas permaneceram com coloração verde (cor característica dos complexos de NiBr<sub>2</sub> com átomos de oxigênio). Isto significa que existe uma interação forte entre níquel e oxigênio nas amostras mais diluídas e neste caso é provável que um átomo de níquel esteja coordenado com 6 átomos de oxigênio e nenhum átomo de bromo.

Os resultados de EXAFS, tanto das amostras contendo PEO quanto PEG, dependem da concentração. A presença de bromo como átomo vizinho mais próximo não foi evidenciada nas amostras diluídas (n = 100), ao contrário das amostras concentradas, que apresentaram mais átomos de bromo do que o esperado (3 ou 4 átomos ao invés de 2 átomos). Considerando que além dos átomos de oxigênio e de bromo, o átomo absorvedor também possui um átomo de níquel como vizinho a r<sub>3</sub> ≈ 3.6 Å, é possível que 2 dos átomos de bromo estejam coordenados ao átomo de níquel vizinho mais próximo formando uma rede [Ni<sup>2+</sup>-2Br]<sub>n</sub>. Entretanto, somente com esses resultados, essa conclusão não pôde ser obtida para as amostras contendo PEG, onde não foi observado o pico em 3.6 Å, tornando necessário a obtenção de mais dados experimentais.

### AGRADECIMENTOS

Ao professor Gerardo G.B. de Souza (IQ - UFRJ) pelo incentivo e apoio dado a este trabalho. M.L.M. Rocco agradece ao BMFT (Bundesministerium für Forschung und Technologie) pelo apoio financeiro e ao Prof. E.-E. Koch, Dr.K.-H. Frank e Dr. P. Yannoulis do Instituto Fritz-Haber da Sociedade Max-Planck pelas valiosas discussões no estudo da adsorção de ftalocianinas. W.S. Schlindwein agradece ao United Kingdom National Advisory Board e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Prof R.G. Linford (Politécnica de Leicester - UK) e Dr. Steven Gurman (Universidade de Leicester - UK) pelo incentivo e importantes discussões no estudo da caracterização dos eletrólitos de polímeros.

### REFERÊNCIAS

1. Koch, E.-E.; "Handbook on Synchrotron Radiation", North Holland, Amsterdam, (1983) vols. **Ia**, **Ib**.
2. Stöhr, J.; "Principles, Techniques and Applications of EXAFS, SEXAFS and XANES", eds. D.Konigsberger and R. Prins, Wiley, New York (1988).
3. Sette, F.; Stöhr, J.; and Hitchcock, A.P.; *J. Chem. Phys.*, (1984) **81**, 4906.
4. Dehmer, J.L.; and Dill,D.; *J. Chem. Phys.*, (1976) **65**, 5327.
5. Bradshaw, A.M.; "Structure and Reactivity of Surfaces", eds. C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1989).
6. Rocco, M.L.M.; Frank, K.-H.; Yannoulis, P.; and Koch, E.-E.; *J. Chem. Phys.* (1990) **93**, 6859.
7. Teo, B.K.; "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, New York, (1986).
8. Johnson, A.L.; Muettterties, E.L.; Stöhr, J.; and Sette, F.; *J. Phys. Chem.* (1985) **89**, 4071.
9. Yannoulis, P.; Dudde, R.; Frank, K.-H.; and Koch, E.-E.; *Surf. Sci.*, (1987) **189/190**, 519.
10. Stöhr, J.; Outke, D.A.; Baberschke, K.; Arvanitis, D.; and Horsley, J.A.; *Phys. Rev.* (1987) **B36**, 2976.
11. Somers, J.S.; Robinson, A.W.; Lindner, Th.; Ricken, D.; and Bradshaw, A.M.; *Phys. Rev.*, (1989) **B40**, 2053.
12. Koch, E.-E.; Jugnet, Y.; and Himpfel, F.J.; *Chem. Phys. Lett.* (1985) **7**, 116.
13. Kutzler, F.W.; and Ellis, D.E.; *J. Chem. Phys.* (1986) **84**, 1033.
14. Catlow, C.R.A.; Chadwick, A.V.; Greaves, G.N.; Moroney, L.M.; Worboys, M.R., *Solid State Ionics* (1983) **9-10**, 1107.
15. Cole, M.; Latham, R.J.; Linford, R.G.; Schlindwein, W.S.; Sheldon, M.H., Materials Research Soc. Fall Meeting (1988), paper M6.1.
16. Cole, M.; Sheldon, M.H.; Glasse, M.D.; Latham, R.J.; Linford, R.G., *Applied Physics A Solids and Surfaces* (1989) **49**, 249.
17. Latham, R.J.; Linford, R.G.; Schlindwein, W.S., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* (1989) **88**, 103.
18. Vincent C.A., *Prog Solid St. Chem* (1987) **17**, 145.
19. Armand, M.B.; Chabagno, J.M.; Duclot, M.J., In Fast Ion Transport in Solids, eds. Vashishta, P.; Mundy, J.N.; Shenoy, G.K., Elsevier North Holland Inc., (1979).
20. Gurman, S.J.; Binsted, N.; Ross, I., *J. Phys. C: Solid State Phys.* (1984) **17**, 143.
21. Gurman, S.J.; Binsted, N.; Ross, I., *J. Phys. C: Solid State Phys.* (1986) **19**, 1845.
22. Morrel, C.; Baines, J.T.M.; Campbell, J.C.; Diakun, G.P.; Dobson, B.R.; Greaves, G.N.; Hasnain, S.S. (1987), EXAFS Users' Manual, Daresbury Laboratory (publicação interna).
23. Smith, N., *J. Am. Chem. Soc.* (1936) **58**, 173.
24. Ketelaar, J.A.A., *Zeitschrift fuer Kristallographie* (1934), **88**, 26.