

Hans Stammreich e o desenvolvimento de técnicas de espectroscopia Raman no *Laboratório de Espectroscopia Molecular* da USP.

Paulo Alves Porto (PQ)*, Paola Corio (PQ), Dalva Lúcia Araújo de Faria (PQ). palporto@iq.usp.br

Instituto de Química – Universidade de São Paulo – CP 26077 - CEP 05513-970 - São Paulo - SP.

Palavras Chave: *Stammreich, Oswaldo Sala, espectroscopia Raman, lâmpada de hélio, história da química.*

Introdução

Hans Stammreich (1902 – 1969), fundador do *Laboratório de Espectroscopia Molecular* da USP (LEM), desenvolveu, ao lado de colaboradores como Oswaldo Sala, Darwin Bassi e Roberto Forneris, técnicas inovadoras para a obtenção de espectros Raman. Este trabalho tem como objetivo investigar algumas dessas inovações, que colocaram o LEM na vanguarda internacional da pesquisa em espectroscopia Raman. Para isso, recorreremos a artigos publicados nas décadas de 1950/60 e a um depoimento gravado com o Prof. Oswaldo Sala.

Resultados e Discussão

No final da década de 1940, Stammreich reconhecia que as aplicações da espectroscopia Raman poderiam ser ampliadas caso se pudesse obter espectros na região de comprimentos de onda mais longos. Uma série de dificuldades técnicas impedia que isso fosse feito, mas a criatividade e o esforço de Stammreich e seus colaboradores permitiram sua resolução. Até então, as fontes de radiação mais utilizadas eram as lâmpadas de Hg, inadequadas para a região do vermelho. Por volta de 1949, Stammreich passou a construir lâmpadas de He: as primeiras tinham 1 cm de diâmetro, e eram pouco luminosas e pouco eficientes. Com o tempo, foram desenvolvidas lâmpadas com maior luminosidade, de 5 mm de diâmetro e 1 m de comprimento, que ficavam como uma “serpentina” em torno do tubo com a amostra. O trabalho na região de comprimentos de onda maiores trazia como inconveniente o menor fator de espalhamento, o que tinha de ser compensado por maiores tempos de exposição (que chegavam a dezenas de horas). Um problema associado era o aquecimento das paredes da lâmpada, o que demandava um banho para resfriamento. Foi utilizado um banho de parafina líquida – a qual, com o tempo, se queimava na superfície da lâmpada, enegrecendo-a. A alternativa era um banho de água, que se tornava perigosa quando se trabalhava com tensões elevadas (que podia chegar a 10 mil volts). Outros grupos no exterior também utilizaram lâmpadas de He, mas eram mais instáveis. No LEM, as lâmpadas foram dotadas de uma maior reserva de He, de forma que

pudessem funcionar por 300 horas ou mais. Além disso, o controle da pressão nas lâmpadas permitia modificar a intensidade relativa das linhas emitidas, podendo-se assim construir lâmpadas mais adequadas para determinada necessidade. As amostras comerciais de He, em geral, continham Ne como impureza – o que era muito inconveniente, visto que o Ne apresenta muitas linhas na região do vermelho e IV próximo. Por isso, o He era preparado pelos próprios pesquisadores do LEM, a partir de areia monazítica (obtinha-se 1L de He por quilo da areia). Outra modificação na técnica foi a substituição dos prismas por redes de difração, que variavam de 600 a 2200 linhas/mm, e com as quais se podia obter grandes dispersão e luminosidade. As inovações permitiram a obtenção de espectros Raman de substâncias fluorescentes, fotossensíveis e fortemente coloridas, entre as quais as primeiras foram: Br₂, BrCl e muitos outros inter-halogênios, Cr₂O₇²⁻, CrO₄⁻, etc. Exemplo de superioridade das técnicas desenvolvidas no LEM foi o estudo do Fe(CO)₅: King e Lippincott², utilizando uma lâmpada de Na, puderam observar apenas 4 bandas de seu espectro Raman em 1956. Pouco depois, pesquisadores do LEM³ obtiveram o espectro completo (13 bandas), confirmando sua estrutura D_{3h}.

Conclusões

Alguns trabalhos de Stammreich e colaboradores podem ser considerados “clássicos” da espectroscopia Raman: seu estudo do espectro vibracional do CrO₄⁻, por exemplo, recebeu 130 citações entre 1959 e 2006 (fonte: *ISI Web of Science*). As habilidades de Stammreich no planejamento e montagem de instrumentos, aliada a sua criatividade, ajudam a explicar o sucesso do LEM no período aqui estudado – o qual se deve, também, ao esforço de seus colaboradores, que igualmente compartilhavam do entusiasmo e dedicação do mestre.

Agradecimentos

Ao CNPq (401472/2006-0), e ao Centro de Apoio à Pesquisa em História (FFLCH-USP).

¹ Porto, P. A.; Millen, R. P. e Faria, D. L. A. 29^o. *RA SBQ* 2006, HQ-009.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² King, F. T. e Lippincott, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4192.

³ Stammreich, H.; Sala, O. e Tavares, Y. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 856.