

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE MEIA VIDA*

Walter M. de Azevedo e Gilberto F. de Sá

Departamento de Física da UFPE
50000 - Recife - PE - Brasil

(Recebido em 26/05/80)

A medida do tempo de meia vida de um determinado nível excitado é bastante útil para o estudo dos mecanismos de transferência de energia. Esses mecanismos envolvidos podem ser radiativos ou não-radiativos. Entre os mecanismos não-radiativos podem-se citar transições eletrônicas assistidas por multifonons. Com intuito de se estimar probabilidades de transições não-radiativas em terras raras, foram frequentemente registrados e calculados os tempos de meia-vida (τ) dos seus primeiros níveis excitados^{1,2}.

Imhof e Read³ em recente e completo artigo de revisão, descrevem os principais sistemas utilizados na determinação das medidas de tempo de meia vida, com ênfase para aqueles sistemas, nos quais os autores optaram por um arranjo instrumental relativamente sofisticado^{4,5} em função dos pequenos valores de τ que necessitavam em suas medidas.

Na montagem experimental do sistema proposto, foram elaboradas várias modificações técnicas com relação aos processos descritos anteriormente^{2,5}, com adaptação e construção de alguns acessórios e componentes nas oficinas eletrônica e mecânica do Departamento, utilizando-se ainda equipamentos e acessórios já existentes e, o que é mais importante, adequando este sistema às necessidades das medidas de τ para os novos compostos estudados.

Um diagrama de bloco simplificado do sistema usado na determinação dos tempos de meia vida é mostrado na Figura 1. Foram considerados inicialmente, os compostos

hexacoordenados de terras raras, do tipo $\{(C_4H_9)_4N\}_3Eu_xY_{1-x}(NCS)_6$, cujos valores do fator de acoplamento eletrôn-fonon (S_0) do Eu^{+3} foram calculados a partir das bandas laterais observadas nos espectros de emissão ao redor da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, em diferentes concentrações deste complexo⁶. Generalização do efeito observado de aumento de S_0 com a concentração é proposta como nova hipótese, para parte do processo de "self-quenching" de íons de terras raras⁷. Utilizando-se esse sistema foram registrados os tempos de meia vida dos níveis excitados 5D_0 e 5D_1 do íon Eu^{+3} no composto puro $\{(C_4H_9)_4N\}_3Eu(NCS)_6$, a diferentes temperaturas. Resultados previamente selecionados são apresentados nas Figuras 1 e 2 com os τ de 2,2 ms para o nível 5D_0 a 300 K e 62,5 μ s para o nível 5D_1 a 10 K, a partir das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ respectivamente. Cálculos das probabilidades de transições não-radiativos obtidos a partir desses resultados preliminares, foram satisfatórios⁸.

Um dos requisitos básicos para a obtenção do tempo de meia vida de um nível excitado, é que o pulso com que a amostra está sendo excitada tenha uma duração muito menor que o tempo que será determinado experimentalmente.

Para estes casos o ideal seria que a forma do pulso a ser usado fosse uma função delta, deve-se portanto, escolher uma fonte de excitação que tenha uma largura de linha a menor possível.

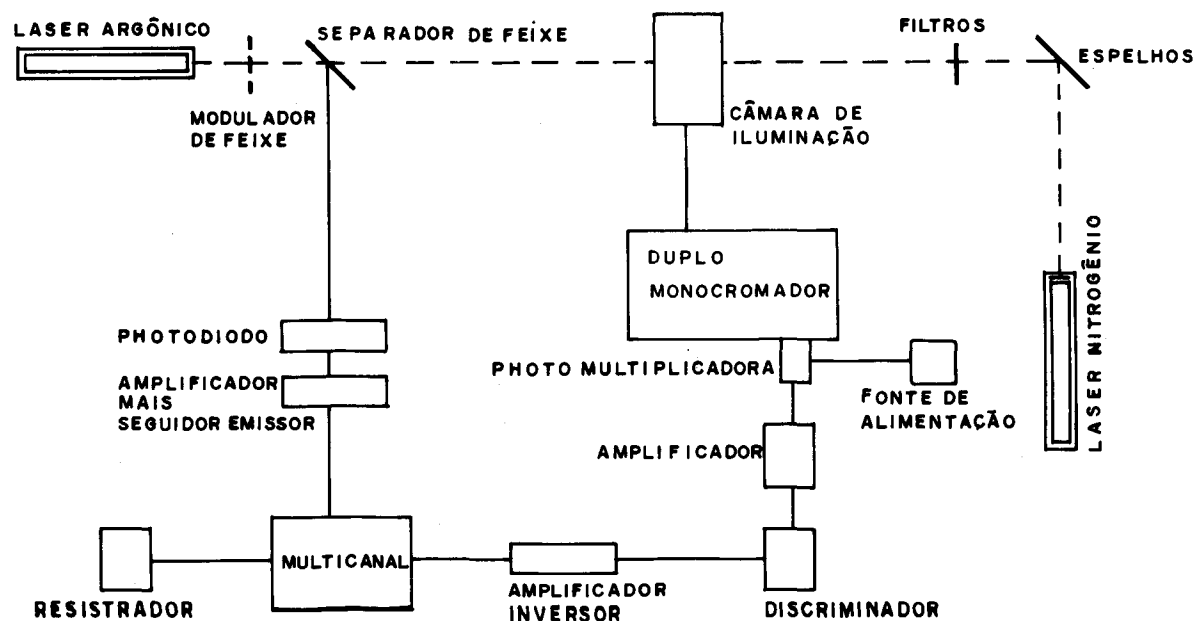


Fig. 1 - Diagrama de bloco utilizado para medida de tempo de meia vida.

*Programa Interdepartamental de Química-Física.

Na montagem do sistema como mostra a Figura 1, temos dois "lasers" como fontes de irradiação de luz monocromática. O primeiro é um laser de Argônio Mod. CR-2 do tipo C.W.. O feixe de luz contínua do laser é interceptado por um "chopper", que está, por sua vez, acoplado a um motor síncrono, criando-se assim uma fonte de amplitude modulada. Na montagem do "chopper", foi assegurada uma taxa uniforme de pulsos, ou seja, os sinais estavam sincronizados em virtude da utilização do motor tipo síncrono. No sistema proposto, conseguiu-se uma taxa de repetição variando de 4 a 30 ms e com largura de pulso de $\approx 0,1$ ms.

Levando-se em conta que o tempo de meia vida do nível excitado 5D_0 é de 2,2 ms, pode-se considerar, não sem uma certa cautela, essas medidas experimentais satisfatórias. Isto porque, está sendo determinado um τ que é da ordem de 20 vezes maior que a largura do pulso utilizado na experiência.

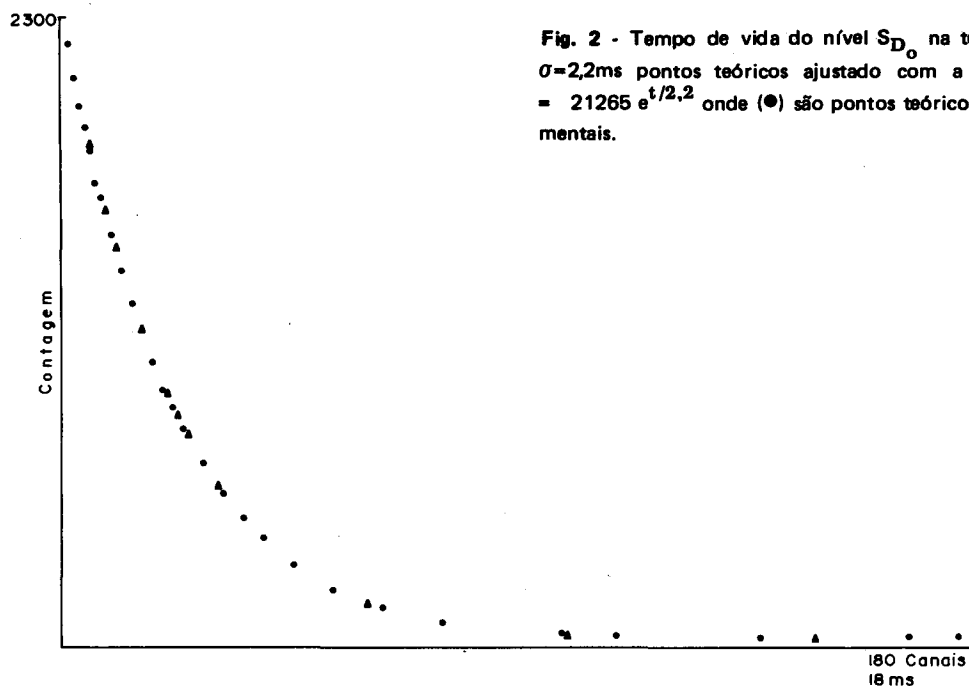


Fig. 2 - Tempo de vida do nível S_{D_0} na temperatura de 300 K $\sigma = 2,2$ ms pontos teóricos ajustado com a equação $I = I_0 e^{-t/\tau}$ = $21265 e^{-t/2,2}$ onde (●) são pontos teóricos e (▲) pontos experimentais.

Entretanto, como para o caso do nível excitado 5D_1 o valor de τ é de $62,5 \mu s$, torna-se impossível de ser determinado experimentalmente com este sistema. Por esta razão foi utilizado um "laser" de nitrogênio como fonte de excitação pulsada, construído nos laboratórios deste Departamento. As características do "laser" pulsado são as seguintes: duração do pulso $\Delta \approx 10$ ns, a taxa de repetição de aproximadamente 40 pulsos por segundo e potência de pico de ~ 100 kW.

Parte do sistema básico mostrado na Figura 1, consiste em uma câmara de iluminação com um conjunto de lentes que permite a focalização simultânea das duas fontes de excitação, na fenda de entrada no monocromador.

Nesta câmara, a amostra é colocada em um criostato (Mod. Air Product) e excitada com a fonte de radiação monocromática apropriada para medidas a temperaturas ajustáveis no intervalo de 10 - 300 K. O alinhamento da

amostra consiste em ajustar o dedo frio montado num sistema apropriado (x,y,z). O próximo passo consiste em selecionar a banda de emissão desejada, sintonizando o monocromador em um comprimento de onda adequado. O espectrofotometro utilizado neste sistema foi o da Spex, modelo 1402, com trajetória ótica do tipo Czerny-Turner, distância focal de 850 mm e resolução de $0,1 \text{ \AA}$ (na região do visível).

A luz espalhada pela amostra é coletada com um conjunto de lentes e detetada pela fotomultiplicadora modelo FW - 130 (ITT), resfriada com nitrogênio líquido a $-60^\circ C$ com a finalidade de melhorar a relação sinal/ruído, reduzindo-se o ruído de origem térmica. Os pulsos da fotomultiplicadora são amplificados através de um pré-amplificador, mod. 1421 da PAR e este sinal é discriminado por um "sistema P.A.R. - Mod. 1121" e invertido por um amplificador inversor, descrito na Figura 4. O sinal é então analisado e armazenado por um multicanal. O sistema utilizado é o Analizador Multicanal da Hewlett-Packard, (HP) mod. 5401 A1B. Finalmente, o sinal gravado na memória do multicanal é transferido e registrado com o auxílio do Registrador Gráfico Mod. 5055 A da HP.

A gravação do sinal no multicanal é feita pulso a pulso; para cada pulso da fonte é feita uma contagem do sinal. Consequentemente, quanto maior for o número de contagens menor o erro na medida e, desde que isto não é feito independentemente, um modo de sincronização ("trigger") é utilizado. O feixe que se origina na fonte de irradiação é dividido em dois, um dos quais excita a amostra, e o outro é desviado pelo espelho e focalizado sobre um foto-diodo mod. 5082-4220 da HP. Este cria uma d.d.p. em seus terminais, que alimenta o Amplificador Inversor resultando um sinal de suficiente amplitude para disparar o multicanal (aproximadamente entre 7 e 10V).

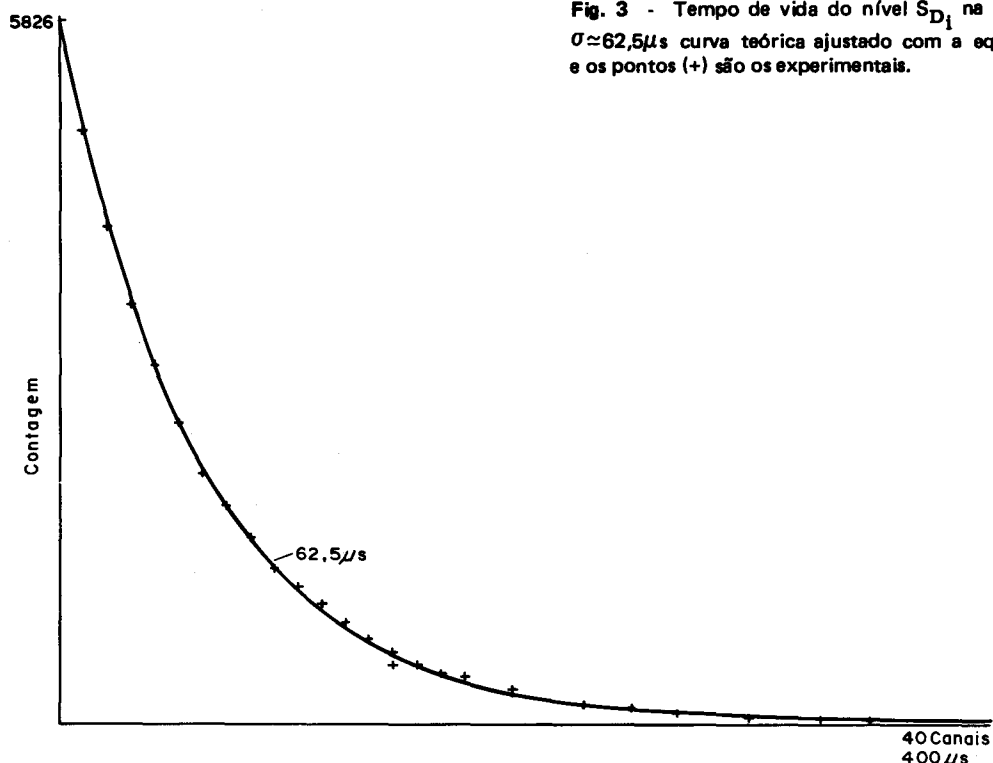


Fig. 3 - Tempo de vida do nível S_{D1} na temperatura de 10 K $\sigma \approx 62,5 \mu s$ curva teórica ajustado com a equação $I = 5826 e^{-t/62,5}$ e os pontos (+) são os experimentais.

É importante salientar, que o pulso é então analisado, ao mesmo tempo em que a amostra é excitada.

O circuito construído especialmente com a finalidade de disparar o multicanal é mostrado esquematicamente na Figura 5. Sua função é proporcionar o nível de tensão necessário para disparar o "trigger" do multicanal e acoplar as impedâncias do foto-diodo e do multicanal; essa a razão

pela qual utiliza-se o amplificador inversor e um seguidor emissor. Este amplificador, possui outras características de acoplar as impedâncias e propiciar a inversão do sinal, desde que o multicanal só dispara com um determinado nível de tensão. Outro tipo de amplificador, com características muito especiais, foi também construído; seu esquema é apresentado esquematicamente na Figura 4. Este

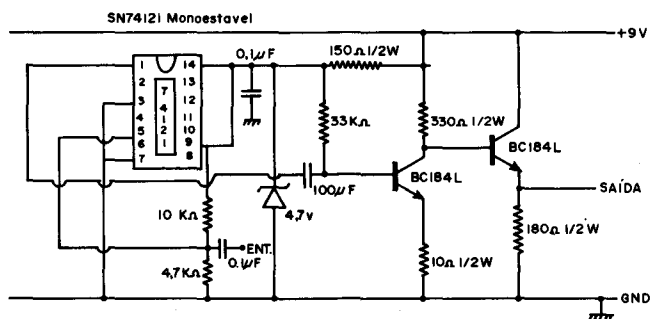


Fig. 4 - Esquema do amplificador que faz a ligação entre o multicanal e o amplificador discriminador.

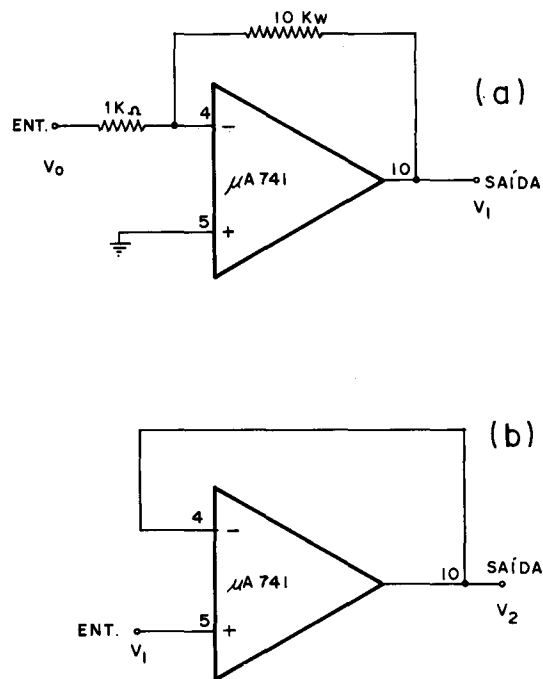


Fig. 5 - Esquema do amplificador inversor (a) e seguidor emissor (b).

outro amplificador, além de acoplar o multicanal ao discriminador (v. Figura 1), também produz a inversão do sinal. Entretanto sua maior importância consiste em produzir uma resposta temporal muito rápida, uma vez que se está analisando pulsos de curta duração.

É importante destacar, que se faz indispensável a utilização do multicanal para o registro dos dados experimentais, quando o sinal a ser analisado possuir uma pequena intensidade.

O uso do osciloscópio de memória, para estes casos, implica em um maior erro experimental⁹, tipicamente da ordem de ~5.

Vale ressaltar, que usando-se o multicanal para este caso, o erro experimental pode ser estimado em torno de 0,3%. A estimativa se processou do seguinte modo: Na Figura 2 pode-se observar que o sinal analisado ocupou 40 canais. Cada canal ficou exposto 10 μ s e o tempo total foi então de 400 μ s. Consequentemente, a razão entre o tempo de exposição de cada canal e o tempo total nos dá uma estimativa do erro experimental (\approx 0,25%).

O sistema experimental foi projetado de modo a se obter uma parte básica, comum a outras experiências, e uma parte complementar, compreendendo todos os acessórios eletrônicos necessários ao processamento do sinal para diferentes tipos de medidas. Tal montagem apresenta várias possibilidades de extensão; pode-se por exemplo, introduzir um acessório, tipo "box-car", que permite um atraso no disparo

(trigger) de multicanal. Esta modificação na montagem está em desenvolvimento e possibilitará a implantação de uma importante técnica denominada de espectroscopia resolvida no tempo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu financiamento do CNPq, FINEP e OEA. Os autores agradecem a colaboração de Anderson Stevens L. Gomes (laser de N₂), Prof. Erivaldo M. R. Lima (câmara de iluminação), Fernando L. Machado (multicanal), Francisco A. De A. Barros e João Carlos C. de Albuquerque (accessoria na parte eletrônica e técnica). Ao Prof. Cid B. de Araujo por seus comentários ao manuscrito.

¹T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B*, 1, 2951 (1970).

²M. J. Weber, *Phys. Rev.* 171, 283 (1968).

³R. E. Inhof and F. M. Read, *Rep. Prog. Phys.* 40, 1 (1977).

⁴M. Gustavsson, H. Lundberg and S. Sanberg, *Phys. Letters* 64A, 289 (1977).

⁵M. Gustavsson, L. Nilsson and S. Svanberg, *J. Opt. Soc. Am.*, 69, 984 (1979).

⁶F. Auzel, G. F. de Sá and W. M. de Azevedo, *Bull. of the American Physical Society* U-24, n^o 7, Sep. 1979.

⁷F. Auzel, G. F. de Sá and W. M. de Azevedo, *J. Luminescence* 21, 187 (1980).

⁸W. M. de Azevedo e G. F. de Sá, a ser apresentado na 32ª Reunião da SBPC, Rio, julho (1980), 3ª Reunião Anual da SBQ.

⁹P. Porcher and P. Caro, *J. Chem. Phys.* 68, 4183 (1978).

NOTA TÉCNICA

SÍNTESE E ATIVIDADE ESQUISTOSSOMICIDA DE N-HETEROCICLO-p-[4-(2-DIETILAMINOETILAMINO)-1-NAFTILAZO]BENZENOSSULFONAMIDAS*

Andrejus Korolkovas, E. G. N. Yang, Toshio Haraguchi e Veni M. A. Felli

*Departamento de Farmácia
Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo
C.P. 30.786 - São Paulo, S. P. - Brasil*

(Recebido em 13/02/80)

Visando à obtenção de esquistossomicidas dotados de melhor atividade, introduziu-se a cadeia lateral básica dietilaminoética em alguns derivados 1-naftilazólicos que foram ativos em esquistossomose experimental, sintetizados em trabalhos anteriores. Estes compostos, três dos quais novos, foram preparados mediante copulação de N-(2-dietilaminoetil)-1-naftilamina com sais de diazônio de determinadas sulfas. Submetidos a ensaios biológicos em esquistossomose experimental, os produtos obtidos manifestaram atividade.

INTRODUÇÃO

Em 1963 Elslager e colaboradores^{1,2} sintetizaram diversos naftilazoderivados, alguns dos quais foram ativos em esquistossomose experimental. Em geral, os derivados 4-(2-dialquilaminoalquilamino)-1-naftilazólicos apresentaram atividade melhor que os 4-amino-1-naftilazólicos correspondentes^{2,3}

Entre dezenas de p-(4-amino-1-naftilazo)benzenossulfonamidas sintetizadas^{5,6,7}, quatro manifestaram atividade contra o *Schistosoma mansoni*⁸. Elas não contém, todavia, a cadeia lateral básica.

A fim de obter compostos com atividade esquistossomicida maior e melhor, no presente trabalho foram sintetizados alguns p-[4-(2-dietilaminoetilamino)derivados] dos referidos compostos, mediante copulação da N-(2-dietilaminoetil)-1-naftilamina com sais de diazônio de determinadas sulfas: sulfametazina, sulfadimetoxina, sulfametoxazol, sulfadiazina, sulfatiazol e sulfametoxipridazina.

SÍNTESE

Os compostos já descritos na literatura foram sintetizados pelo método original⁹. São os derivados da sulfadiazina, sulfatiazol e sulfametoxipridazina.