

ADAPTAÇÕES EM ESPECTROFLUORÍMETRO PARA USOS EM EXPERIMENTOS NÃO-CONVENCIONAIS

P.C. Isolani e K. Zinner

Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - Universidade de São Paulo - C.P. 20.780 - CEP 01498-970 - São Paulo - SP

Recebido em 5/4/93; cópia revisada em 5/7/93

Several modifications were carried out in a Perkin-Elmer MPF-4 spectrofluorimeter in order to perform unusual experiments, like fluorescence of solid samples, involving a XYZ sample positioner and a gas flow thermostat which works satisfactorily between 85 and 250K. Another modification enables the detection of circularly polarized luminescence; another makes possible to study diffuse reflectance, with the possibility of varying sample temperature. Construction details and performances are discussed.

Keywords: spectrofluorimeter modifications; circularly polarized luminescence; low-temperature thermostat; diffuse reflectance spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

Espectrofluorímetros são instrumentos comuns hoje em dia nos laboratórios químicos. Todos estes instrumentos têm uma fonte de luz (em geral lâmpada de Xe), dois monocromadores e sistema de detecção e medida de luz. Modificações nestes aparelhos (desde que não sejam controlados por computador) podem ser facilmente efetuadas.

O presente trabalho descreve modificações realizadas em um espectrofluorímetro MPF-4. Este instrumento tem excelente projeto e componentes ópticos, aliados a uma parte eletrônica relativamente simples e robusta, o que facilita a realização de modificações. Este aparelho funciona em sistema de comparação, sendo que um fotodetector monitora permanentemente a intensidade do feixe de excitação. A detecção é feita em fotomultiplicadora e amplificador "lock-in", funcionando em fase com um "chopper" que modula o feixe de excitação.

2. LUMINESCÊNCIA CIRCULARMENTE POLARIZADA

A técnica de espectroscopia de luminescência circularmente polarizada (CPL) já foi divulgada recentemente em vários artigos de revisão^{1,2}. Essencialmente, a emissão circularmente polarizada é convertida em luz plano-polarizada por um modulador óptico que funciona como lâmina de quarto de onda^{3,4}. Este feixe passa em seguida por um polarizador fixo (prisma de Nicol), onde a modulação passa a ser em intensidade, já que o componente com campo elétrico perpendicular à direção de transmissão do polarizador é barrado. Esta luz chega à fotomultiplicadora do espectrofluorímetro e o sinal elétrico é processado externamente ao mesmo, por pré-amplificador apropriado e amplificador "lock-in" rápido, já que a frequência de modulação empregada nos moduladores eletro-ópticos é de dezenas de kHz.

A figura 1 mostra o esquema óptico do espectrofluorímetro com as modificações realizadas. Utilizou-se um modulador eletro-óptico (Hinds modelo PEM-80) funcionando à frequência de 55 kHz, posicionado logo após a lente colimadora de emissão, no compartimento de amostra. À entrada do monocromador de emissão adaptou-se um prisma de Nicol, cujo ângulo foi ajustado otimizando-se o sinal final. Apenas um ajuste inicial é necessário, já que o ângulo do prisma refere-se ao ângulo do cristal modulador, que é fixo.

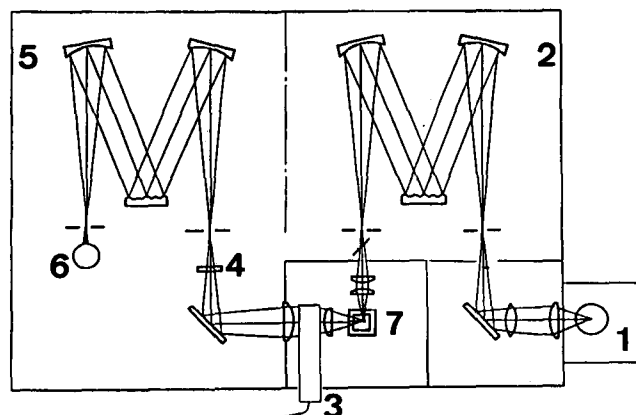


Figura 1. Esquema óptico do espectrofluorímetro MPF-4 modificado para CPL: 1. Lâmpada de Xe; 2. Monocromador de excitação; 3. Modulador eletro-óptico; 4. Prisma de Nicol; 5. Monocromador de emissão; 6. Válvula fotomultiplicadora; 7. Cubeta com amostra.

A saída da fotomultiplicadora do espectrofluorímetro foi ligada por cabo coaxial (50Ω) a um pré-amplificador EG & G Princeton Applied Research mod. 181, com sensibilidade que varia de 10^{-4} a 10^{-9} A/V. Normalmente este pré-amplificador é operado nas faixas de 10^{-6} e 10^{-7} A/V. Este sinal é processado num amplificador "lock-in" Princeton Applied Research mod. 121 e registrado no registrador x-t do fluorímetro original. É desnecessário mencionar que o "chopper" mecânico do espectrofluorímetro precisa ficar desligado e o feixe de excitação permanentemente aberto.

A figura 2 mostra um espectro de CPL do complexo (+) tris-(trifluorometil) canforato Eu(III)⁵, onde podemos verificar picos com sinais positivo e negativo, os quais dependem do sentido da polarização circular das emissões respectivas. Compare-se este espectro com o de emissão de fluorescência (Fig.3).

Após otimização das condições experimentais, o equipamento apresenta boa relação sinal/ruído (equivalente ao desempenho em fluorescência convencional) e vem funcionando a contento já por dois anos em nosso laboratório.

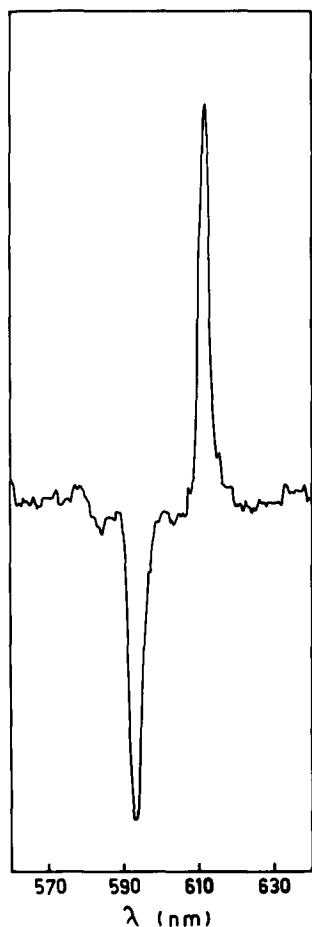


Figura 2. Espectro de CPL de (+) tris-(trifluorometil) canforato Eu(III).

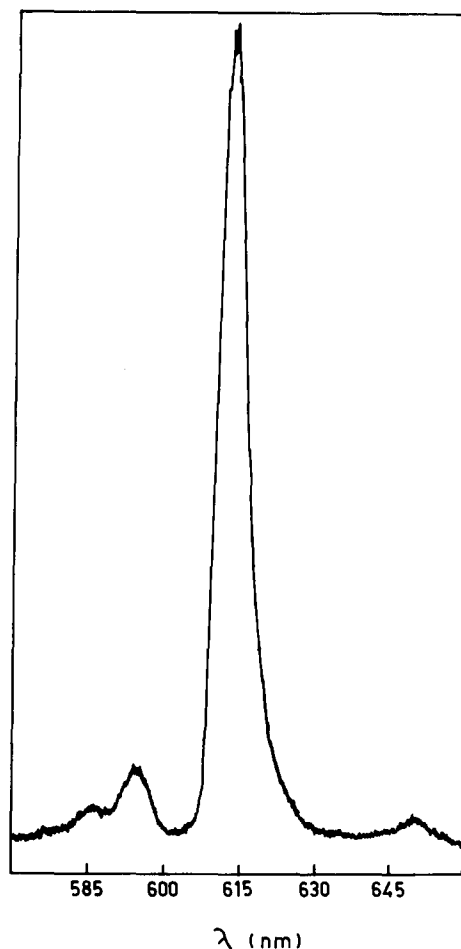


Figura 3. Espectro de fluorescência do mesmo complexo da figura 2.

3. REFLECTÂNCIA DIFUSA

A técnica de reflectância difusa envolve um monocromador e o uso de uma esfera de integração totalmente branca internamente para fazer chegar toda a luz refletida ao detector⁶. Assim, para esta finalidade utilizou-se apenas o monocromador de excitação do espectrofluorímetro. O feixe de saída do monocromador foi introduzido em uma câmara e focalizado sobre a amostra por lente de distância focal de 80mm, conforme mostrado na figura 4. Note-se que a unidade de reflectância é posicionada com relação ao feixe de luz incidente por meio de uma estativa de microscópio.

A luz refletida difusamente pela amostra, colocada entre duas lâminulas de microscópio, reflete-se na parede branca da câmara e chega a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu R 591). Esta câmara e a fotomultiplicadora foram aproveitados de um acessório de reflectância de um espectrofotômetro Cary mod. 14, desativado. A parte eletrônica desse acessório foi descartada.

A saída desta fotomultiplicadora foi ligada à entrada de sinal do espectrofluorímetro (evidentemente desligando-se a fotomultiplicadora interna do mesmo), através de cabo blindado coaxial (50Ω) e conector BNC. A alimentação de alta tensão foi tirada diretamente da placa (fonte de alimentação) respectiva, instalando-se na parte posterior da unidade um conector BNC, ao qual foi acoplado outro cabo blindado coaxial também de 50Ω. Operou-se sempre a fotomultiplicadora com tensões ao redor de 400V, já que a quantidade de luz envolvida é grande.

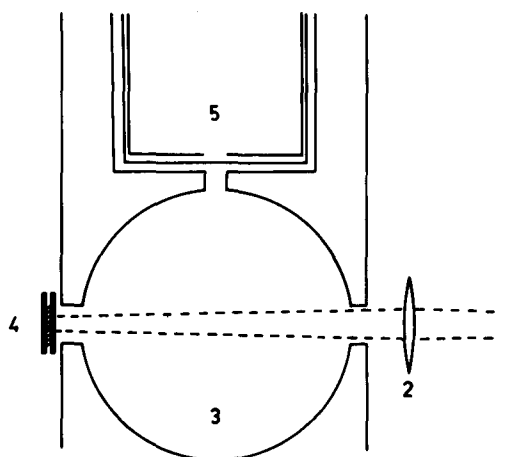


Figura 4. Vista lateral do sistema óptico de medida de reflectância difusa: 1. Feixe de luz proveniente do monocromador de excitação; 2. Lente, $f = 80\text{mm}$; 3. Câmara de integração; 4. Lâminas de vidro ou quartzo contendo a amostra; 5. Válvula fotomultiplicadora.

Os espectros de reflectância difusa são registrados alterando-se o comprimento de onda da luz de excitação. Note-se que o sinal da fotomultiplicadora é processado como se fosse o sinal normal da fotomultiplicadora interna do equipamento, já que o "chopper" mecânico do aparelho permanece ativo.

Devido à importância que tem a técnica de reflectância difusa à análise térmica⁷, adaptou-se a este sistema uma placa de aquecimento termostata para servir de porta-amostras. O sistema descrito permite a obtenção de espectros de reflectância a diversas temperaturas sendo, portanto, apropriado ao estudo de termocromia^{8,9}.

O desempenho deste sistema é muito bom, apresentando excelente relação sinal/ruído e vem funcionando a contento há cerca de um ano e meio.

4. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE SÓLIDOS

Desenvolveu-se um sistema que permite posicionar um tubo de diâmetro interno igual a de 5mm contendo um gargalo e uma bola de mesmo diâmetro na extremidade e que pode ser colocado dentro de um frasco Dewar (para obtenção de espectros à temperatura de nitrogênio líquido) ou dentro de um termostato que também desenvolvemos e que permite variar a temperatura entre 250 e 85K com estabilidade de ± 1 K, que será descrito adiante. O frasco Dewar ou o termostato são fixados em um mecanismo de microscópio (focalização e "charriot") que permitem um posicionamento da amostra tipo XYZ.

O canhão do microscópio foi removido e a esse ponto fixou-se uma sólida base de ferro, que é colocada em frente ao compartimento de amostras do espectrofluorímetro. É necessário remover o suporte de cubetas do compartimento.

Ao "charriot" fixou-se um anel de alumínio que serve de suporte ao frasco Dewar (dotado de anel externo de borracha) ou ao termostato (encaixado em anel que pode ser parafusado ao suporte). Deste modo, o bulbo terminal do tubo de amostras pode ser posicionado corretamente no feixe de luz de excitação e o sinal maximizado facilmente.

Este sistema tem sido utilizado para obter espectros de fluorescência de complexos de terras raras. A fluorescência de sólidos, especialmente a baixa temperatura, pode fornecer informações estruturais¹⁰. É sabido que em casos como por exemplo, európio III, as regras de seleção para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ variam conforme a simetria do campo cristalino; deste modo, o espectro de fluorescência fornece indicações quanto à simetria do composto^{10,11}.

5. TERMOSTATO PARA AMOSTRAS SÓLIDAS

Para espectros de fluorescência de sólidos a temperaturas baixas, controladas e maiores que 77K, desenvolveu-se o termostato esquematizado na figura 5. Um fluxo de nitrogênio seco passa por um rotâmetro e em seguida por uma serpentina imersa em nitrogênio líquido. Da saída da serpentina o gás resfriado vai, por tubo isolado termicamente, para um porta-tubos de amostra, feito de vidro e com vácuo entre as paredes duplas. A temperatura é regulada pelo fluxo de nitrogênio que passa pela amostra: mais calor é removido com o aumento do fluxo de gás frio. Vazões típicas de 14 L/min reduzem a temperatura a cerca de 100K nesse sistema. A temperatura é medida por termopar colocado no bulbo do tubo de amostras. A estabilidade da temperatura, para fluxo constante de gás, é de ± 1 K.

Este sistema vem sendo utilizado para medidas de fluorescência de complexos de terras raras, nos quais várias transições de fase a baixa temperatura já foram detectadas^{12,13}.

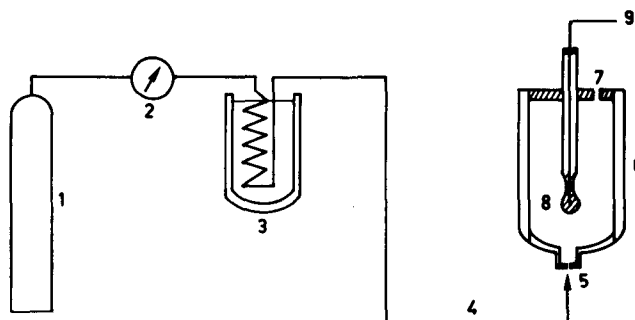


Figura 5. Esquema do termostato de fluxo de gás: 1. Cilindro de N seco; 2. Rotâmetro; 3. Frasco Dewar com serpentina imersa em N líquido; 4. Tubulação com isolamento térmico; 5. Entrada de gás frio; 6. Frasco Dewar transparente; 7. Saída de gás; 8. Tubo com amostra; 9. Termopar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini, que cedeu seu laboratório para os nossos equipamentos e à FAPESP, que financiou a construção do aparelho de CPL.

REFERÊNCIAS

- Zinner, K.; Isolani, P.C. e Sá, A.J.S.L.; *Quím. Nova*, (1991), 14, 26.
- Riehl, J.P. e Richardson, F.S.; *Chem. Rev.*, (1986), 86, 1.
- Richardson, F.R. e Riehl, J.; *Chem. Rev.*, (1977), 77, 773.
- Steinberg, I. e Gafni, A.; *Rev. Sci. Inst.*, (1972), 43, 409.
- Brittain, H.G. e Richardson, F.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 98, 5858.
- Wendlandt, W.W. e Hecht, H.G.; "Reflectance Spectroscopy", *Chemical Analysis*, vol. 21, P.J. Elving, J.D. Winefordner e I.M. Kolthoff, eds., John Wiley, New York, (1989).
- Wendlandt, W.W.; "Thermal Analysis", 3- ed., *Chemical Analysis*, P.J. Elving, P.J. Winefordner e I.M. Kolthoff, eds., vol. 19, pp. 559 et seq., John Wiley, New York, (1986).
- Ref. 5, pp. 577 et seq.
- Wendlandt, W.W.; *Pure Appl. Chem.*, (1971), 25, 825.
- Forsberg, J.H.; *Coord. Chem. Rev.*, (1973), 10, 195.
- Vicentini, G. e Becker, R.W. in "The Rare Earths in Modern Science and Technology", G.Y. McCarthy and J.J. Rhyne, eds., Plenum Press; New York, (1977) p. 141.
- Zinner, L.B.; Santos, V.D.; Zinner, K. e Isolani, P.C.; *International Conference on Luminescence'93*, Storrs, Conn., USA, (1993).
- Melo, W.C.; Zinner, L.B.; Matos, J.R.; Zinner, K.; Isolani, P.C.; Zain, M. e Vicentini, G.; *Latin American Inorganic Chemistry Meeting*, Santiago de Compostela, Espanha, (1993).

Publicação financiada pela FAPESP