

MODIFICAÇÕES EM UM ESPECTROFLUORÍMETRO PARA O USO DEDICADO AO ESTUDO DE RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS

T. D. Z. Atvars* e M. Talhavini

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Cx. P. 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 21/6/94; aceito em 12/8/94

The installation of a lock-in amplifier in the detector system of a spectrofluorimeter and the substitution of the analogic motor driver of the monochromator gratings by microcomputer controlled stepper-motors are described. A software that drives the stepper-motors and controls all the lock-in functions enables the spectrofluorimeter to work synchronized with a digitally controlled cryostat (10K-415K) and transform that in an instrument specialized in the study of temperature dependence of luminescence properties.

Keywords: lock-in amplifier; luminescence spectroscopy; low temperature.

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia eletrônica de fluorescência tem sido utilizada como uma importante ferramenta para a caracterização de sítios dopantes e de processos de relaxações em polímeros e blendas poliméricas¹⁻⁴. De uma forma mais generalizada, a espectroscopia de luminescência possui uma grande gama de aplicações, como:

- acompanhamento de reações químicas e fotoquímicas⁵.
- determinação precisa de momentos de dipolo de transição⁶.
- estudos de processos de transferência de energia⁷.
- sondagem do estado de agregação de solutos⁷.
- estudos de transporte dispersivo e transferência de fônons em matrizes rígidas^{8,9}.

Quando uma molécula luminescente encontra-se dispersa em um meio qualquer seu espectro eletrônico de emissão sofre influência constante deste meio, de forma que modificações nas propriedades físico-químicas do meio podem induzir mudanças na posição, perfil e intensidade das bandas de emissão das moléculas dispersas⁷. Assim, para o caso de polímeros como meio dispersante, é possível utilizar substâncias fluorescentes como antraceno, auramina e fluoresceína, ou fosforescentes como a benzofenona, para se sondar relaxações do polímero que variem em função da temperatura^{2-4,10}.

Os espectrofluorímetros convencionais possuem uma fonte de luz (geralmente uma lâmpada de arco curto e alta pressão de xenônio ou mercúrio), um monochromador de excitação e outro de detecção (ou de emissão), um detector de luz (usualmente uma fotomultiplicadora) e componentes ópticos para a focalização da radiação.

O presente trabalho descreve a transformação de um espectrofluorímetro composto por diversos módulos e descrito anteriormente¹⁰, em um sistema de detecção automatizado e especializado na obtenção de espectros de emissão com variações de temperatura da amostra.

2. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE ESPECTROS

A sondagem da variação de propriedades fotofísicas em função da temperatura é feita através da aquisição sucessiva de espectros de luminescência da amostra em várias temperaturas. Em estudos anteriores, a aquisição era obtida em um instrumento totalmente analógico, e a variação da temperatura da amostra se dava em um frasco de Dewar com janela de quart-

zo, no interior do qual nitrogênio líquido se evaporava lentamente (Fig. 1); o sistema de excitação da amostra consistia em uma lâmpada de mercúrio e uma bateria de filtros adequados ao comprimento de onda de excitação desejado; o módulo de detecção compunha-se de um monochromador de 50 cm de caminho óptico com uma grade holográfica de 1800 linhas/mm, uma fotomultiplicadora EMI-6256-B, um eletrômetro Keythley 610C e um registrador potenciométrico de pena X/T Hewlett Packard 7100BM¹⁰. A função do eletrômetro nesse arranjo experimental é a de transformar a corrente da fotomultiplicadora em diferença de potencial como sinal de entrada para o registrador potenciométrico. Neste sistema não existe controle da temperatura da amostra e a faixa de temperaturas de varredura está restrita a 77K (nitrogênio líquido) e temperatura ambiente. Uma varredura completa neste sistema demorava oito horas, exigindo a presença constante do pesquisador junto ao equipamento, além do posterior tratamento manual dos espectros obtidos.

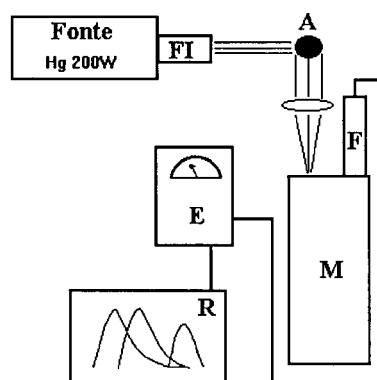


Figura 1. FI-filtros; A-Dewar contendo amostra; F-fotomultiplicadora; M-monochromador de emissão; E-eletrômetro; R-registrador.

A instalação de um amplificador lock-in (SR530 Stanford Instruments) na saída da fotomultiplicadora permitiu a fácil transformação dos registros analógicos em espectros digitais, pois este amplificador é facilmente acoplado a microcomputadores via uma interface RS-232. Este amplificador, na verdade, pode ser ligado tanto à fotomultiplicadora quanto ao eletrômetro, permitindo registros de corrente ou tensão, respectivamente. Esta

montagem eliminou o registrador, os espectros passaram a ser exibidos e armazenados em um microcomputador PC/XT (Dicon-2800) na forma de registros ASCII de intensidade versus comprimento de onda.

Todo o bloco óptico do fluorímetro foi também modificado com o intuito de aumentar a flexibilidade do sistema, preservando porém a excelente qualidade óptica original. O monocromador de emissão (50 cm de distância focal) foi transformado substituindo-se o sistema mecânico de acionamento da grade por um motor de passo (0,72 graus por passo), o que permite uma resolução "mecânica"* de 0,008nm; este motor é ligado a um controlador digital Spectradata SD85, o qual está em comunicação com o microcomputador (via RS-232). O sistema de excitação foi substituído por uma lâmpada de xenônio de 150W e um monocromador de 25cm de caminho óptico e grade de difração com 1800 linhas/mm como filtro óptico; este monocromador possui um motor de passo e também é ligado ao controlador SD85. Opcionalmente pode-se acrescentar filtros líquidos, de interferência e de absorção ao atual sistema de excitação, ou ainda transformá-lo rapidamente no sistema anterior, o qual, embora tenha menor resolução espectral, excita as amostras com feixes de luz mais intensos. Este novo arranjo pode ser representado pela Figura 2.

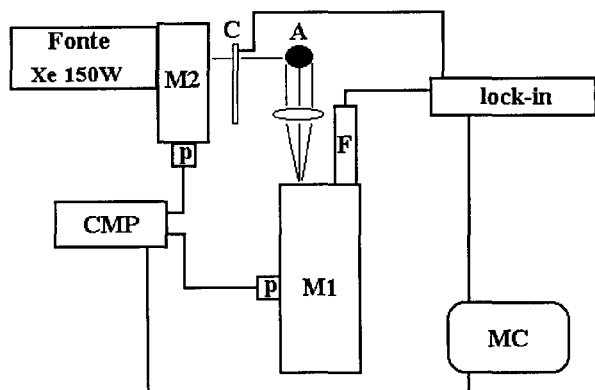


Figura 2. M1 e M2-monocromadores de emissão e excitação; P-motores de passo; C-obturador eletromecânico; A-criostato; CMP-controlador de motores; MC-microcomputador.

Um programa escrito em QuickBasic 4.50, totalmente desenvolvido no laboratório, controla todas as funções do amplificador lock-in (inclusive os ajustes de fase e tempo de integração) e também os motores de passo; desta forma, o espectrofluorímetro passou a armazenar espectros em forma digital e, além disso, obteve-se um ganho real na relação sinal/ruído do instrumento, pois, além da eliminação da radiação espúria que não seja modulada de maneira idêntica à emissão da amostra, a aquisição com variações discretas do comprimento de onda permite uma escolha de tempos de integração relativamente elevados para o amplificador (300 a 1000 ms). Na Figura 3 está mostrado, em um diagrama de blocos, o esquema geral do programa¹¹, e na Figura 4 está exemplificado o ganho em sensibilidade e relação sinal/ruído obtido com as modificações descritas.

3. INSTALAÇÃO DO CRIOSTATO

Em substituição ao frasco de Dewar, onde se introduzia a amostra a ser resfriada, foi instalado um criostato (APD Cryogenics DE-202). Este criostato opera com hélio de alta pureza

* Esta resolução mecânica indica somente a mínima rotação possível da grade, não significando que os dados espectrais obtidos terão a mesma definição.

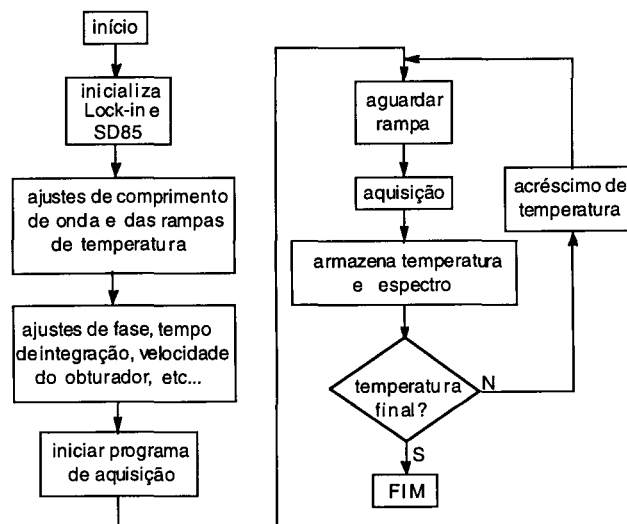


Figura 3. Diagrama de blocos simplificado da subrotina de aquisição de dados.

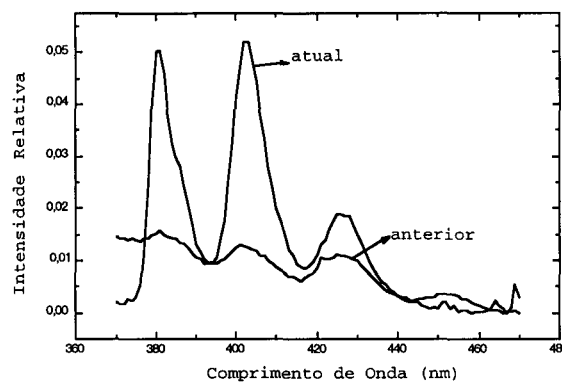


Figura 4. Espectros de fluorescência de antraceno (0,005% em massa) disperso em acetato de polivinila obtidos a 77K com o fluorímetro original e com o sistema atual.

em ciclo fechado como sistema refrigerante e alto-vácuo como isolante térmico entre o porta-amostras e o meio exterior. O compressor de hélio é refrigerado a água e uma linha de vácuo com bomba mecânica e bomba difusora (operando com óleo de silicone) mantém o isolamento do porta-amostras.

Muitas vantagens foram obtidas com este novo sistema de varredura de temperatura:

- o criostato permite um controle efetivo da temperatura; em condições experimentais observam-se variações de 0,1K em torno da temperatura escolhida.
- a faixa de varredura foi ampliada de 77-298K para 10-405K (pode-se chegar a 450K caso se removam os contatos térmicos de índio metálico).
- o tempo dispendido em uma varredura diminuiu significativamente e depende da faixa de temperatura e da rampa de aquecimento/resfriamento.

O criostato possui um controlador digital que permite uma ampla manipulação dos "setpoints" e das velocidades de rampas de temperatura.

Este controlador digital não está interfaceado ao microcomputador do fluorímetro, no entanto ele pode ser programado de forma a criar, no porta-amostras, uma série de rampas e platôs de temperatura em função do tempo. Foi feito um acompanhamento de um experimento real de aquisição e observou-se que a programação é bastante precisa; o módulo de aquisição do programa de controle do espectrofluorímetro foi então modificado de forma a utilizar o relógio interno do micro como marca

para o início de cada novo espectro; então, no início de cada experimento o fluorímetro e o criostato são acionados juntos, passando a funcionar sincronizados, de forma que a varredura completa é feita automaticamente, dispensando a presença do operador junto ao instrumento (Figuras 3 e 5).

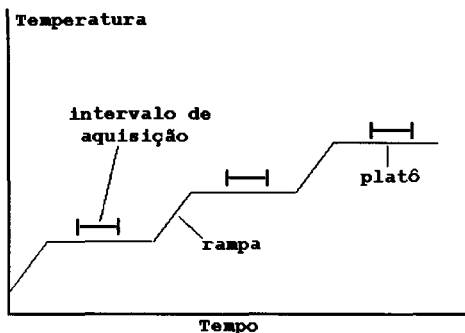


Figura 5. Diagrama representando o sincronismo entre o tempo medido pelo programa de aquisição e o programa de variação de temperatura.

4. AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

O programa escrito para a aquisição de espectros de fluorescência é capaz de controlar todas as funções do amplificador lock-in e também a velocidade e incremento de comprimento de onda dos motores; pode-se também fazer "n" aquisições em cada ponto, de forma que o espectro exibido será, na verdade, a média de "n" espectros.

O módulo de aquisição permite que se obtenham:

- espectros de excitação e de emissão (comprimento de onda versus intensidade).
- varreduras sucessivas de temperatura com acompanhamento dos espectros de emissão ou excitação.
- varreduras de temperatura com aquisição de dois espectros em diferentes faixas de comprimento de onda.
- acompanhamento da variação de máximos de espectros de emissão com o tempo ou com a temperatura.

A Figura 6 mostra um exemplo da obtenção de varredura de temperatura com aquisição de espectros de fluorescência do antraceno disperso em polietileno.

Ao programa principal foi incluída uma subrotina para tratamento dos dados armazenados; esta subrotina automatiza os tratamentos comumente empregados no laboratório como:

- integração dos espectros e construção da curva área integrada versus temperatura.
- busca de máximos de intensidade (até quatro regiões por espectro) e obtenção de curvas de máximos versus temperatura

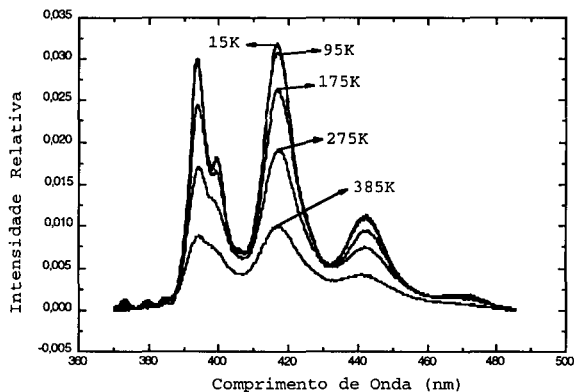


Figura 6. Espectros de fluorescência do antraceno disperso em polietileno em diferentes temperaturas.

e relação entre máximos versus temperatura.

- correção dos espectros de emissão com relação à curva de sensibilidade da fotomultiplicadora.
- correção de espectros de emissão obtidos com luz plano polarizada.
- obtenção, a partir de espectros obtidos com luz plano polarizada, da superfície anisotropia versus temperatura versus comprimento de onda.

A Figura 7 mostra um exemplo da obtenção de uma curva para a intensidade integrada do espectro de fluorescência versus temperatura, utilizando-se os dados da Figura 6.

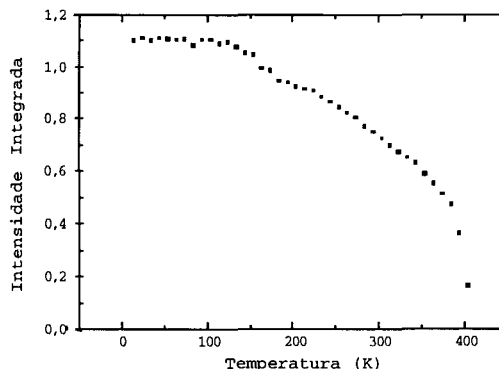


Figura 7. Intensidade integrada de fluorescência do antraceno disperso em polietileno versus temperatura.

AGRADECIMENTOS

M. Talhavini agradece a bolsa de mestrado concedida pela FAPESP.

Os autores agradecem à FAPESP, FINEP-Programa Nacional de Polímeros e ao PADCT/CNPq pelos auxílios financeiros.

REFERÊNCIAS

1. Winnik, M. A. (editor); *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science: Conformation, Dynamics and Morphology*, D, Riedel Publishing Company, NATO ASI series, (1986), **V182**.
2. Atvars, T. D. Z.; Sabadini, E.; Elias, C. A. B.; Talhavini, M.; Martins-Franchetti, S. M.; *Trends in Photochemistry and Photobiology*, (1994), **V.3**, Council of Scientific Research Integration (India).
3. Dibbern-Brunelli, D.; Atvars, T. D. Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, a ser publicado.
4. Elias, C. A. B., Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z.; *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, (1993), **V.2**, 1054.
5. Givens, R. S. et al, *Luminescence Applications in Biological, Environmental and Hydrological Sciences*, (1988), ACS Symposium Series, USA.
6. Thulstrup, E. W.; Michl, J.; *Elementary Polarization Spectroscopy*, (1989), VCH Publishers, USA.
7. Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, (1970), Wiley-Interscience, UK.
8. Rockwitz, K. D.; Bässler, H.; *Chem. Phys.*, (1982), **70**, 307.
9. Stein, A. D.; Peterson, K. A.; Fayer, M. D.; *J. Chem. Phys.*, (1990), **92**, 5622.
10. Sabadini, E.; Atvars, T. D. Z.; *Quím. Nova*, (1989), **12**, 318.
11. Talhavini, M.; *Tese de Mestrado (UNICAMP)*, em preparação.

Publicação financiada pela FAPESP