

9223425/30

"ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA
RESOLVIDA NO TEMPO:
IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA E APLICAÇÕES"

JOÃO BATISTA MARQUES NOVO - 1961

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine

Co-orientador: Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Instituto de Química - UNICAMP

14 de Agosto de 1992

Composição da banca julgadora da tese:

Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine (presidente)

Prof. Dr. Fernando de Souza Barros (IF-UFRJ)

Prof. Dr. José Manuel Riveros Nigra (IQ-USP)

Prof. Dr. Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP)

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP)

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA POR João Batista Marques Novo, APROVADA PELA COMISSÃO
JULGADORA NO DIA 14 DE AGOSTO DE 1992.



CURRICULUM VITAE

Dados pessoais

Nome: João Batista Marques Novo

Filiação: José Marques Novo e Norma Anello Marques Novo

Data de nascimento: 05 de agosto de 1961

Naturalidade: Araraquara - SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado civil: Casado

Cônjuge: Jusceli Aparecida da Silva Pereira Marques Novo

Curso superior de graduação

Bacharel em Química, pelo Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 1982.

Pós-graduação

Mestrado em Química, área de concentração: Química Inorgânica, pelo IQ-UNESP, Araraquara, 22/06/1987

Título da dissertação: *"Luminescência de Compostos de Coordenação de Európio (III) com Fosfinóxidos"*

Principais cursos de aperfeiçoamento

"Espectroscopia Resolvida no Tempo", ministrado pelo Prof. Dr. J. C. Brochon (LURE/França), com 14 horas, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e IQ-UNICAMP, Campinas, 03-06/12/1991

"Espectroscopia de Raios-X", ministrado pelos Profs. Drs. Alain Fontaine, Anne M. Flank e H. Tolentino, com 25 horas, LNLS, Campinas, 10-14/12/1990

"Aplicações de Laser no Estudo de Mecanismos de Reações Orgânicas", ministrado pelo Prof. Dr. Juan C. Scaiano (Ottawa University, Canada), IQ-USP, São Paulo, 12-22/11/1990

Bolsas de estudo

Iniciação Científica, concedida pelo CNPq, no período de março/82 a fevereiro/83

Mestrado I e II, concedida pela FAPESP, no período de março/83 a fevereiro/85

Doutoramento, concedida pelo CNPq, no período de março/88

a agosto/92

Trabalhos científicos publicados

J. B. M. Novo, E. B. Stucchi, J. M. Luiz e A. M. G. Massabni, "Síntese e Espectroscopia Vibracional de uma Série de Compostos de Coordenação de Eu(III) com Fosfinóxidos", *Eclética Química*, São Paulo, 13, 111 (1988)

J. B. M. Novo e F. B. T. Pessine, "Optimization of a Boxcar Integrator/Averager System for Excited State Lifetime Measurements", *Appl. Spectrosc.* 46, 852 (1992)

Trabalhos de pesquisa apresentados em reuniões científicas (mais recentes)

J. B. M. Novo e F. B. T. Pessine, "Software Development and Computer Interfacing of a Luminescence Spectrometer for Time-resolved Spectroscopy", "NATO-ASI Meeting on Molecular Spectroscopy - Recent Experimental and Computational Advances", Ponta Delgada, Açores, Portugal, 30/08-11/09/1992.

J. B. M. Novo, F. B. T. Pessine e O. L. Alves, "Caracterização do Sólido $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ por Espectroscopia Óptica", 15a. Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, 1992

J. B. M. Novo, F. B. T. Pessine e O. L. Alves, "Simulação, em Computador, de um Modelo Teórico Relativo a um Sistema Boxcar Utilizado em Medidas Cinéticas de Luminescência", 14a. Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, 1991

J. B. M. Novo, F. B. T. Pessine e O. L. Alves, "Auto-Absorção da Luminescência do Nitrato de Uranilo Hexahidratado Sólido Investigada Através da Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo", 13a. Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, 1990

J. B. M. Novo, F. B. T. Pessine e O. L. Alves, "Espectroscopia Resolvida no Tempo: Interfaceamento de um Microcomputador a um Espectrômetro de Luminescência", 13a. Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, 1990

J. B. M. Novo, F. B. T. Pessine e O. L. Alves, "Otimização de um Espectrômetro de Luminescência para Estudo das Propriedades Ópticas de Fosfatos de Uranilo Hidratados no Estado Sólido", 41a. Reunião Anual da SBPC, Fortaleza, CE, 1989

J. B. M. Novo e E. B. Stucchi, "Efeito de Ligantes

Fosfinóxidos na Fotoluminescência do íon Eu(III)", 2o. Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, São Carlos, SP, 1988

Seminários proferidos a convite

"Espectroscopia de Luminescência e Aplicações de Materiais Luminescentes", apresentado durante o curso de Pós-graduação *"Métodos Físicos em Química Inorgânica I"* (Prof. responsável: Celso U. Davanzo), em Dezembro de 1990 e Dezembro de 1991, no IQ-UNICAMP, Campinas

"Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo Utilizando um Integrador Síncrono Boxcar", apresentado durante o curso *"Espectroscopia Resolvida no Tempo"*, em 05/12/1991 no IQ-UNICAMP, Campinas.

Sociedade científica a que pertence

Membro da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) desde 1980

"The gift ..."

*À Jusceli,
ao Ike e à Marina,
pelo amor, carinho, compreensão e ensinamentos.*

*A meus pais,
que me deram a oportunidade de existir,
experimentar, aprender e realizar.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine, pela orientação, amizade e estímulo ao meu desenvolvimento científico.

Ao Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, pela orientação e incentivo.

Ao Prof. Dr. Celso U. Davanzo, pelas discussões, atenção e pelo incentivo.

Aos Profs. Drs. Roy E. Bruns, Célio Pasquini, Teresa D. Z. Atvars, Celso A. Bertran e aos Profs. Pedro A. M. Vazquez, Marcelo G. Oliveira e Edvaldo Sabadini pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Fred Y. Fujiwara pela gentileza em ceder o compilador Basic utilizado neste trabalho.

Aos amigos Deborah e Duva Brunelli, Leda Coltro e Paulo Costa, Vilardes Nunes Jr. e, em especial, à Sandra M. M. Franchetti, pela amizade, convivência, atenção e ensinamentos.

Aos companheiros Lauro C. Dias Jr., Reinaldo A. Baricatti, Ana M. F. Tucci, Adriana N. Rubo e Cláudia A. B. Elias, pela amizade e convivência.

Aos amigos do LQES, em particular ao José Márcio S. Júnior e Marta H. Medeiros, pela amizade, pela interação e pelo auxílio prestado.

Aos funcionários do IQ-UNICAMP, em particular à Cássia, Helena e Cláudia, pelos valiosos auxílios prestados.

Ao CNPq, pela bolsa concedida (Proc. no. 840.276/90-7).

À FAPESP, ao CNPq e Finep, pelos auxílios que possibilitaram a aquisição dos equipamentos.

A todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para minha formação.

ÍNDICE

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
I. INTRODUÇÃO.....	3
II. OBJETIVOS.....	7
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	8
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
IV.1. Otimização das condições de operação de um sistema "Boxcar" em medidas cinéticas de luminescência.....	11
IV.1.a. Introdução.....	11
IV.1.b. Modelo teórico do sistema "Boxcar" em experimentos cinéticos.....	12
IV.1.c. Teste do modelo teórico.....	17
IV.1.c.1. O efeito devido ao parâmetro TC.....	27
IV.1.c.2. O efeito devido ao parâmetro N.....	28
IV.1.c.3. O efeito devido ao parâmetro t_g	28
IV.1.c.4. O efeito devido aos parâmetros f e ST.....	29
IV.1.d. Otimização dos parâmetros ajustáveis.....	30
IV.1.e. Medidas cinéticas de luminescência.....	32
IV.2. Interfaceamento e implementação da técnica ELRT.....	37
IV.2.a. Introdução.....	37
IV.2.b. Calibrações preliminares.....	43
IV.2.b.1. Obtenção da relação número de pulsos TTL/nanometro.....	43
IV.2.b.2. Calibração do monocromador de emissão.....	44
IV.2.b.3. Calibração da voltagem de controle da porta de amostragem do "Boxcar".....	45
IV.2.b.4. Ajuste de escala da intensidade de emissão.....	46
IV.2.c. Implementação da técnica de cinética de luminescência.....	47
IV.2.d. Implementação da técnica de espectroscopia de emissão.....	47
IV.2.e. Implementação da técnica ELRT.....	50
IV.2.f. Programas gráficos e para tratamento de dados.....	54
IV.3. Aplicações da ELRT.....	56
IV.3.a. A estrutura eletrônica do íon uranilo (UO_2^{2+}).....	56
IV.3.b. Auto-absorção da luminescência em nitrato de uranilo hexa-hidratado no estado sólido.....	63
IV.3.c. Estudo da luminescência do composto $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (KUP).....	77

IV.3.c.1. Caracterização preliminar.....	79
IV.3.c.2. Espectros de luminescência.....	87
IV.3.c.3. Medidas cinéticas de luminescência.....	95
IV.3.c.4. Espectros de luminescência resolvidos no tempo.....	102
V. CONCLUSÕES.....	108
V.1. Otimização das condições de operação da instrumentação através do modelo teórico.....	108
V.2. Interfaceamento.....	109
V.3. Aplicações.....	110
V.3.a. Auto-absorção no nitrato de uranilo hexa-hidratado.....	110
V.3.b. Estudo da luminescência do KUP.....	111
VI. ESTUDOS FUTUROS.....	112
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
VIII. APÊNDICE.....	120
Programa SIM-BOXC.BAS.....	120
Programa SIM-HPF.BAS.....	122
Programa OMOTOR.BAS.....	124
Programa ORAMPVOL.BAS.....	125
Fluxograma do programa OERT.BAS.....	127
Artigo publicado.....	128

"Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo: Implementação da Técnica e Aplicações", J. B. M. Novo (autor), F. B. T. Pessine (Orientador), O. L. Alves (Co-orientador), Instituto de Química - UNICAMP, Cx. Postal 6154, 13081 - Campinas - SP, Agosto de 1992.

Resumo: Este trabalho consistiu inicialmente na investigação dos efeitos de distorção linear, provenientes das constantes de tempo RC de um sistema "Boxcar", sobre as formas das curvas de decaimento de luminescência. Foi proposto um modelo teórico quantitativo, a partir do qual foi obtida uma expressão matemática que descreve a forma dessas curvas como função do tempo de vida da espécie no estado excitado e de todos os parâmetros instrumentais ajustáveis, inclusive as constantes de tempo RC. A validade do modelo teórico foi demonstrada através da comparação de curvas de decaimento simuladas em computador com as curvas experimentais. Os excelentes resultados conseguidos demonstraram que a equação matemática pode ser empregada tanto na otimização da instrumentação como também em métodos de redução de dados para a extração do tempo de vida do estado excitado a partir das curvas de decaimento. Após esse estudo, efetuou-se o interfaceamento do sistema a um microcomputador, que trouxe uma série de vantagens na aquisição e no tratamento de dados e permitiu, ainda, a implementação da técnica de Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo. O equipamento interfaceado foi empregado no estudo espectroscópico e cinético de compostos de urânio no estado sólido. A primeira investigação, realizada com amostras de nitrato de urânio hexa-hidratado de diferentes granulometrias, evidenciou que o processo de migração radiativa de energia (auto-absorção) é o principal responsável pela variação observada nas intensidades relativas das componentes vibrônicas dos espectros de emissão resolvidos no tempo e nos tempos de vida do íon urânio no estado excitado. A segunda investigação, efetuada sobre o fosfato de urânio e potássio tri-hidratado, à temperatura do nitrogênio líquido, mostrou que a emissão é caracterizada por uma progressão vibrônica envolvendo, principalmente, o modo de estiramento simétrico do íon urânio e que as curvas de decaimento da luminescência desse composto podem ser descritas por uma função bi-exponencial. Dois mecanismos foram, então, sugeridos para caracterizar a emissão luminescente.

"Time-resolved Luminescence Spectroscopy: Implementation of the Technique and Applications", J. B. M. Novo (author), F. B. T. Pessine (Adviser), O. L. Alves (Co-adviser), Instituto de Química - UNICAMP, Cx. Postal 6154, 13081 - Campinas - SP, August 14, 1992.

Abstract: Initially, the optimization of the SR250 Boxcar integrator and averager's parameters for excited-state lifetime measurements was performed. A quantitative theoretical model which takes into account the linear RC time constant distortions on the excited-state lifetime (τ) decay waveforms was proposed. The computer simulations using a mathematical expression, derived from the model, is in good agreement with the experimental decay curves. The results showed that the expression can be applied to the optimization of instrumental parameters, as well as in least-squares data reduction methods for luminescence kinetics measurements. After this, the interfacing of the equipment to a microcomputer was performed, allowing the implementation of the technique Time-Resolved Luminescence Spectroscopy. The interfaced instrumentation was used for spectroscopic and kinetic investigation of the luminescence of solid uranyl compounds. The first study, on powder uranyl nitrate hexahydrate, showed that the radiative energy migration (self-absorption) phenomena is the main responsible for the observed variations in τ and in the relative intensities of the time-resolved vibronic electronic transitions. The second study, on potassium uranyl nitrate trihydrate at liquid nitrogen temperature, showed that the luminescence spectra is characterized by a vibronic progression in the symmetric stretching mode of the uranyl ion. The luminescence decay curves could be described as a bi-exponential function and two mechanisms were proposed to account for the experimental results.

I. INTRODUÇÃO

A espectroscopia resolvida no tempo teve sua origem há mais de 30 anos com a utilização de um aparelho para a resolução temporal da fosforescência, a qual estava confinada a 1 milissegundo devido a limitações mecânicas. Atualmente, graças ao desenvolvimento de lasers pulsados, fotomultiplicadoras mais rápidas e o avanço da eletrônica digital e de computadores, resoluções temporais da ordem de nanosegundos se tornaram rotineiras.¹

A incorporação da resolução temporal à espectroscopia de luminescência possibilitou o desenvolvimento de técnicas cinéticas² (acompanhamento da concentração de espécies, no estado eletrônico excitado, com o tempo) indispensáveis quando se pretende estudar mecanismos associados a processos fotofísicos e fotoquímicos que ocorrem numa ampla gama de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos.

A Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo (ELRT) permite que se obtenha, simultaneamente, informações espectrais e dinâmicas do sistema sob investigação, tendo aplicação direta em estudos das interações físicas e químicas que ocorrem entre espécies iônicas ou moleculares, luminescentes, com espécies vizinhas, durante o tempo em que elas permanecem no estado eletrônico excitado. Como exemplos, pode-se citar os estudos de reorientação molecular,^{1,3,4} isomerização,⁵ formação de excíplexos e excímeros,⁶ reações ácido-base no estado excitado,⁶ e fenômenos de migração e transferência de energia.⁷⁻¹²

A ELRT permite a discriminação temporal do espectro de luminescência de um sistema durante o tempo de vida (τ) da espécie eletronicamente excitada. Existem, basicamente, três métodos^{2,12} através dos quais se pode obter espectros de luminescência resolvidos no tempo (ERT) nas escalas de microsegundos até sub-nanosegundos:

1. Deslocamento de fase: baseia-se na medida da modulação relativa (D) e do deslocamento de fase temporal (δ) entre a excitação modulada no tempo e a emissão modulada da amostra (Figura 1). A modulação relativa é definida por $D = M_1/M_0 = \cos(\delta)$, onde $M_1 = (H_4 - H_2)/(H_4 + H_2)$ e $M_0 = (H_3 - H_1)/(H_3 + H_1)$. O deslocamento de fase medido depende da frequência de modulação (f) da fonte de excitação

e do tempo de vida (τ) da espécie excitada, de acordo com a equação: $\tan(\delta) = 2\pi f\tau$. Os deslocamentos de fase de formas de onda de alta frequência podem ser medidos com exatidão, o que permite que se determine tempos de vida extremamente curtos, geralmente na faixa de picosegundos. Entretanto, a análise de cinéticas complexas através desse método é bastante difícil, pois apenas um único deslocamento de fase é medido, independentemente da complexidade da cinética do sistema. Nesses casos o problema pode ser superado através de uma série de medidas de deslocamento de fase em várias frequências, o que acaba por comprometer sobremaneira a simplicidade e generalidade do método.

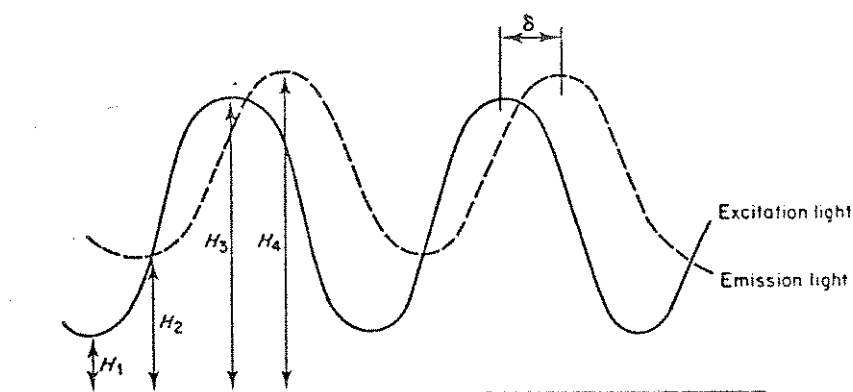


Figura 1. Definição do deslocamento de fase (δ)

2. Registro de múltiplos transientes: o ERT é obtido via excitação pulsada, registrando-se uma curva de decaimento completa da luminescência para cada comprimento de onda de emissão, através de osciloscópios ou, então, através de contagem de fótons correlacionada no tempo. O método de contagem de fótons baseia-se na probabilidade de emissão de um fóton pela amostra. Os equipamentos empregados nesse método (Figura 2) consistem, fundamentalmente, de uma fonte de excitação pulsada, duas fotomultiplicadoras (uma para gerar um pulso correspondente à excitação [gatilho] e a outra para gerar um pulso correspondente à emissão da amostra), um conversor tempo-amplitude (TAC) e um analisador multicanal (MCA) operando no modo de análise de altura de pulso. Quando em operação, o gatilho e o pulso de emissão dispara e finaliza, respectivamente, o funcionamento do TAC. Este gera, então, um pulso de saída cuja amplitude é diretamente proporcional ao tempo entre os pulsos de

excitação e emissão. O MCA digitaliza a altura desse pulso, que corresponde ao canal de memória cujo conteúdo é incrementado de uma unidade. Desse modo, após a contagem de um grande número de pulsos, os conteúdos dos canais de memória do MCA fornecem um histograma, cujo formato se assemelha à curva de decaimento da emissão luminescente da amostra. Esse método tem uma excelente resolução temporal (nanossegundos a sub-nanossegundos) e alta sensibilidade, sendo ideal para amostras que apresentam baixa eficiência de emissão luminescente. Todavia, apresenta a desvantagem de que o tempo de aquisição pode se estender durante horas, dependendo das condições experimentais (intensidade da fonte de excitação e da emissão luminescente, número de canais de memória do MCA e número de contagens necessárias às medidas). Uma outra desvantagem é que a instrumentação necessária está restrita apenas à utilização como método de contagem de fótons.

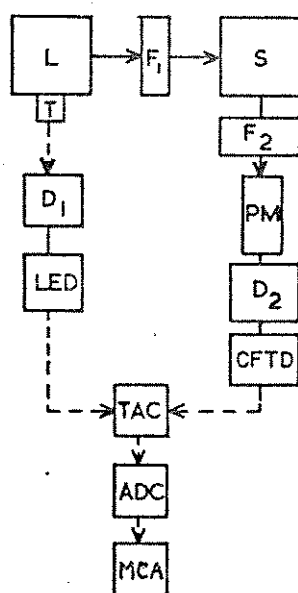


Figura 2. Diagrama de blocos de um equipamento de contagem de fótons: L = fonte de excitação, T = gatilho, S = amostra, F_1 , F_2 = filtros ou monocromadores, PM = fotomultiplicadora de resposta rápida, D_1 , D_2 = linhas de atraso, LED = "leading edge timing discriminator", CFTD = "constant fraction timing discriminator", TAC = conversor tempo-amplitude, ADC = conversor analógico-digital, MCA = armazenador de dados (analisador multicanal ou computador).

3. Amostragem via integrador "Boxcar": este foi o método

utilizado no presente trabalho para a implementação da ELRT. Neste método, emprega-se excitação pulsada e o sinal de luminescência é amostrado dentro de um intervalo de tempo t_g (correspondente àquele durante o qual a porta eletrônica de amostragem permanece aberta), atrasado em relação ao pulso de excitação pelo tempo t_d , conforme ilustrado na Figura 3. Para a obtenção do ERT, estipula-se valores apropriados para t_d e t_g e registra-se o sinal na saída do integrador (intensidade de emissão resolvida no tempo) em função do comprimento de onda da radiação emitida pela amostra.

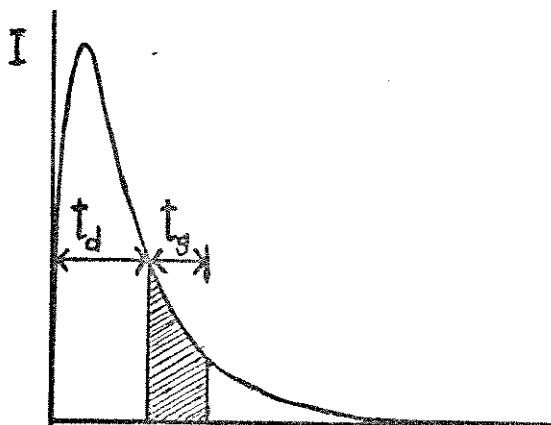


Figura 3. Diagrama esquemático do método Boxcar para discriminação temporal de um sinal. Nesse método, o pulso de excitação é geralmente utilizado como gatilho para sincronizar a excitação com a detecção do sinal pelo integrador Boxcar. A resolução temporal está ligada à especificação do tempo de atraso t_d da porta de amostragem com relação ao gatilho de referência (pulso de excitação) e da largura t_g da porta eletrônica de amostragem do integrador Boxcar. O sinal na saída do integrador é proporcional ao sinal original integrado dentro do intervalo t_g (parte hachuriada na figura). A aquisição do sinal pode ser efetuada com o integrador operando com tempo de atraso fixo ou variável.

Por fim, é preciso mencionar que nos últimos anos têm sido desenvolvidas técnicas que permitem atingir resolução temporal na faixa de picosegundos (10^{-12} segundos) a femtosegundos (10^{-15} segundos), empregando fontes de excitação (lasers "mode-locked") e sistemas de detecção ("streak-cameras") adequados, cuja implementação e manutenção são muito mais dispendiosas e complexas que as anteriormente citadas.

II. OBJETIVOS

Três são os objetivos deste trabalho:

1. Otimização das condições de operação de um sistema "Boxcar" para a obtenção de dados relativos às medidas cinéticas e espectroscópicas da luminescência;
2. Implementação da técnica de Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo através do interfaceamento do sistema mencionado a um microcomputador;
3. Utilização deste instrumental para o estudo de propriedades luminescentes de compostos derivados do íon uranilo (UO_2^{2+}), no estado sólido.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Nitrato de uranilo hexa-hidratado p.a. $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, marca J. T. Baker, foi utilizado na síntese de fosfatos de uranilo lamelares, na otimização da instrumentação e nos experimentos de auto-absorção da luminescência.

A síntese do precursor lamelar $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HUP), foi efetuada segundo procedimento descrito por Pham-Thi e Colomban,¹⁴ através da adição de soluções aquosas equimolares 2,3M de H_2PO_4 e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução resultante foi agitada para homogenização, e a precipitação somente teve início cinco minutos após a adição dos reagentes. Deixou-se em repouso durante 90 horas para a precipitação do sólido. O sobrenadante foi, então, filtrado e o sólido foi seco ao ar, à temperatura ambiente.

O sólido $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KUP) foi sintetizado através de reação de troca iônica intercalativa, de acordo com o método utilizado por Ellis e col.¹⁵ Esta síntese consistiu na agitação de uma suspensão de 0,5g do precursor HUP em 50ml de solução 2,0M do sal KCl durante 48 horas, à temperatura ambiente. O sólido KUP foi isolado por filtração, lavado com 100ml de água bi-destilada e seco ao ar, à temperatura ambiente. A caracterização do mesmo foi realizada através das seguintes técnicas:

1. Análise termogravimétrica (TGA), utilizando o Termoanalizador marca DuPont instruments, modelo 1090B, acoplado ao módulo 951, sob as seguintes condições: massa de amostra = 4,0230mg e velocidade de aquecimento = 5°C/min, sob fluxo de nitrogênio.

2. Difratometria de raios-X (método do pó), utilizando o difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, nas seguintes condições: fonte de radiação CuK_α operada sob 30kV e 20mA, velocidade de varredura no goniômetro = 2°/min, velocidade de registro = 20mm/min e constante de tempo = 0,5s.

3. Espectroscopia vibracional, utilizando o Espectrofotômetro FTIR, marca Nicolet, modelo 60SXB. O espectro foi obtido sob resolução de 4cm^{-1} , com a suspensão da amostra em Nujol, colocada entre janelas de KBr.

4. Espectroscopia eletrônica de absorção (UV-VIS), à temperatura ambiente, utilizando o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 2300, sob as seguintes condições: velocidade de varredura no

monocromador = 0,5nm/s, velocidade de registro = 5nm/s, constante de tempo = 0,5s e fendas correspondentes a uma resolução na largura de banda espectral de 1nm. O espectro foi obtido para a amostra sólida pulverizada, dispersa em Nujol e colocada entre duas lâminas de quartzo. Para a compensação do espalhamento, foi utilizada uma suspensão de CaO em Nujol, colocada no suporte da referência do espectrofotômetro.

5. Espectroscopia de luminescência convencional (excitação e emissão), à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido (77K), empregando o espectrofluorímetro marca SLM-AMINCO, modelo SPF-500C. Esse equipamento emprega uma lâmpada de xenônio de 250Watts como fonte de excitação contínua. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos no modo "Ratio" e "Corr=1", ou seja, com a correção das variações nas intensidades de excitação e da resposta espectral do sistema de detecção.

6. Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo e medidas cinéticas da luminescência, usando a instrumentação de que trata este trabalho, sendo constituída pelos seguintes equipamentos:

6.1. Laser pulsado, marca LAMBDA PHYSIK, modelo EMG 102MSC, utilizado como fonte de excitação e operado a 21kV com uma mistura de gases nitrogênio e hélio a pressões parciais de 60mbar e 940mbar, respectivamente. A emissão laser está centrada em 337,1nm e a largura temporal, à meia altura, desse pulso de radiação é igual a 10 nanosegundos.

6.2. Monocromador, marca Jarrel-Ash, modelo 82-405, de comprimento focal igual a 1/4m e resolução espectral de $\approx 0,25\text{nm}$, cujas fendas (tipo baioneta) de entrada e saída têm largura igual a 25 μm . Foi adotada a geometria ortogonal entre o laser, a amostra e o monocromador e foi utilizado, na fenda de entrada deste último, um filtro Schott Color Filter Glass GG375 para bloquear a luz laser espalhada.

6.3. Fotomultiplicadora, marca Hamamatsu, modelo R928, (resposta espectral 552U) que apresenta tempo de ascensão de 2,2ns.

6.4. Integrador síncrono "Boxcar", modelo SR250, para discriminar temporalmente o sinal de emissão.

6.5. Processador Analógico, modelo SR235.

6.6. "Gate Scanner", modelo SR200 para o controle da varredura da porta de amostragem e aquisição das curvas de

decaimento de luminescência, no equipamento não interfaceado a um microcomputador.

6.7. Interface analógico/digital, modelo SR245, para conexão da instrumentação a um microcomputador.

Estes quatro últimos módulos são fabricados pela Stanford Research Systems.

6.8. Fototransistor, marca Texas Instruments, modelo TIL78, empregado para a sincronização da excitação pulsada proveniente de um laser, com a detecção do sinal de luminescência via "Boxcar".

6.9. Osciloscópio digital, marca Nicolet, modelo 2090III-A, utilizado para observação do sinal e para verificar o posicionamento da porta eletrônica de amostragem do "Boxcar".

6.10. Eletrômetro, marca Keithley, modelo 610C, empregado para amplificação do sinal proveniente da fotomultiplicadora, em experimentos onde a resolução temporal não se fazia necessária.

6.11. Registrador X-Y, marca ECB, modelo RB400, usado para a obtenção das curvas de decaimento de luminescência no sistema não interfaceado.

6.12. Microcomputador compatível com o IBM-PC, utilizado para informatização do sistema. Os programas desenvolvidos para a implementação da técnica de espectroscopia resolvida no tempo foram escritos em linguagem BASIC e executados sob ambiente Quick-BASIC[®] versão 4.5 da Microsoft.

IV. RESULTADOS e DISCUSSÕES

IV.1. Otimização das condições de operação de um sistema "Boxcar" em medidas cinéticas de luminescência

IV.1.a. Introdução

A operação do integrador síncrono "Boxcar" como unidade processadora de sinais pulsados requer a especificação da largura da porta (t_g) de amostragem onde o sinal será integrado e também de um tempo de atraso (t_d), fixo ou variável, após o gatilho de referência ter sido recebido. O modo de operação com o tempo de atraso variável pode ser empregado em experimentos cinéticos para registrar a curva de decaimento do sinal da luminescência emitida pela amostra. O tempo de vida médio desta no estado excitado pode ser extraído destas curvas utilizando-se métodos matemáticos de redução de dados^{2, 16, 17}. Para maior exatidão na extração do tempo de vida, as curvas de decaimento devem ser obtidas maximizando-se a relação sinal/ruído¹⁸⁻²⁰ (S/N) através do aumento das constantes de tempo RC da instrumentação. Entretanto, tal procedimento pode introduzir forte distorção^{2, 21} no sinal, sendo necessário, portanto, uma investigação criteriosa deste efeito para que se possa ter maior confiança nas medidas. Assim, antes de implementar a técnica de luminescência resolvida no tempo, foi necessário realizar um estudo minucioso e criterioso das distorções lineares causadas pelas constantes RC da instrumentação, objetivando-se a otimização das condições experimentais para conseguir a exatidão necessária nas medidas cinéticas e espectroscópicas empregando o integrador.

Nesta primeira parte do trabalho foi realizado um estudo sistemático do efeito dos parâmetros ajustáveis da instrumentação nas curvas de decaimento do sinal de luminescência, através do qual foi possível desenvolver um modelo teórico que explica, quantitativamente, as distorções provenientes de constantes de tempo RC nestas medidas. A partir deste modelo, obteve-se uma expressão matemática que relaciona o tempo de vida (τ) da amostra no estado excitado e os parâmetros ajustáveis dos equipamentos, tais como: frequência de repetição do laser (f), tempo (ST) de aquisição da curva de decaimento, intervalo de tempo de atraso (SW) para

varredura da porta de amostragem, largura temporal (t_g) da porta de amostragem, número de pulsos (N) para o processo de promediar ("averaging"), constantes de tempo (RC) de cabos e terminação na entrada do "Boxcar" e constantes de tempo (TC) de outros aparelhos acoplados na saída do integrador.

A seguir é apresentado o modelo teórico desenvolvido, os testes efetuados e a otimização dos parâmetros ajustáveis da instrumentação para as medidas cinéticas de luminescência.

IV.1.b. Modelo teórico do sistema "Boxcar" em experimentos cinéticos

Os parâmetros instrumentais investigados neste estudo estão definidos na Tabela I.

Tabela I. Definição de parâmetros

Símbolo	Definição	Unidade
τ	Tempo de vida do estado excitado da amostra	[s]
τ_f	Tempo de decaimento do filtro passivo passa alta	[s]
t	Tempo real decorrido desde o primeiro pulso do laser	[s]
t_d	Tempo de atraso da porta relativo ao pulso mais recente	[s]
t_g	Largura da porta de amostragem	[s]
RC	Constante de tempo RC na entrada de sinal do Boxcar	[s]
TC	Constante de tempo RC externa ao módulo Boxcar	[s]
AF	Filtro no módulo Processador Analógico	[s]
ST	Tempo de aquisição da curva no módulo "Gate Scanner"	[s]
SW	Intervalo de tempo de atraso "varrido" pela porta	[s]
f	Frequência de repetição dos pulsos de excitação	[Hz]
N	Nº de pulsos para o processo de promediar ("averaging")	
V_o	Intensidade do sinal no tempo de atraso zero	[volts]

O modelo está baseado nas seguintes premissas:

1. O pulso de excitação é considerado como uma função delta, devido à pequena largura temporal deste em relação ao tempo de vida médio da amostra no estado excitado;

2. O período de repetição do laser é muito maior que o tempo de vida da amostra no estado excitado ($1/f \gg \tau$). Consequentemente, a intensidade do sinal de luz emitido pela amostra se aproxima de zero volts em $t_d > 5\tau$;

3. O sinal de luminescência dependente no tempo, dado pela equação:

$$V(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau) \quad (1)$$

é distorcido por constantes de tempo RC de cabos e terminação na entrada do "Boxcar". O sinal distorcido pelo RC na entrada deste módulo é dado pela seguinte expressão:²

$$V_i(t_d) = \left[V_0 / (1 - RC/\tau) \right] \cdot \left[\exp(-t_d/\tau) - \exp(-t_d/RC) \right] \quad (2)$$

onde V_i representa a voltagem do sinal no instante t_d , admitindo-se $RC < \tau$;

4. O módulo "Gate Scanner" move a porta de amostragem independentemente dos N pulsos selecionados no integrador para o processo de promediar.²² Portanto, o número de posições da porta através do intervalo SW onde o sinal é medido por este aparelho é dado pelo produto $(f \cdot ST)$. Como resultado, a porta de amostragem se move em intervalos $\Delta t_d = SW / (f \cdot ST)$ mesmo durante o tempo efetivo (N/f) para o processo de promediar;

5. O processo de promediar o sinal sobre vários pulsos do laser é dado pela média móvel exponencial,^{22, 23} que pode ser descrita pela seguinte integral de convolução:

$$V_{av}(n) = (1/N) \cdot \int_0^n V(x) \cdot \exp\left[-(n-x)/N\right] \cdot dx \quad (3)$$

onde n representa o n -ésimo pulso do laser, $V(x)$ a voltagem do sinal em função de n e $N > 0$. O número de pulsos (N) do laser sobre os quais o processo de promediar se efetua é tratado como uma constante de tempo, analogamente à constante de tempo em um circuito RC .²²

A Figura 4 mostra a resposta do sinal na escala de tempo real (t) e na escala de tempo de atraso (t_d), baseado neste modelo.

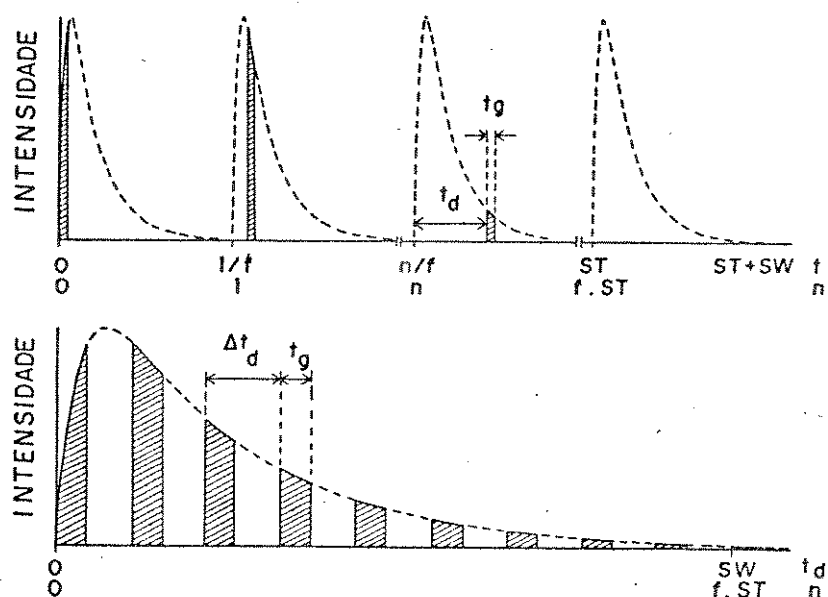


Figura 4. Esquema para o modelo teórico proposto neste trabalho. Na ilustração superior é mostrada a escala de tempo real (t) desde o primeiro pulso de excitação do experimento e a escala de número do pulso de excitação (n). Na ilustração inferior é mostrada a curva de decaimento do sinal reconstruída na escala de tempo de atraso da porta de amostragem (t_d). A porta se move em incrementos de $\Delta t_d = SW/(f \cdot ST)$ entre dois pulsos de excitação consecutivos, independentemente do número de amostragens selecionado para o processo de promediar ("averaging").

As seguintes relações entre estas escalas são válidas:

$$t_d = n \cdot SW / (f \cdot ST)$$

$$t = t_d + n/f$$

$$t = (ST + SW) \cdot t_d / SW$$

onde n pode assumir valores inteiros desde zero até $f \cdot ST$.

Para se obter uma equação relacionando os parâmetros instrumentais e o tempo de vida da amostra no estado excitado, torna-se necessário efetuar o seguinte tratamento matemático:

1. A partir da resposta temporal $V_i(t_d)$ do sinal de luminescência dada pela Equação 2, pode-se obter a voltagem do sinal integrada dentro da porta de amostragem (V_g):^{23,24}

$$V_g(t_d) = \int_{t_d}^{t_d+t_g} V_i(t_d) \cdot dt_d / \int_{t_d}^{t_d+t_g} dt_d \quad (4)$$

resultando na expressão:

$$V_g(t_d) = \left[V_o / (1 - RC/\tau) \right] \cdot \left[F_g^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - F_g^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC) \right] \quad (5)$$

onde:

$$F_g^S = (\tau/t_g) \cdot \left[1 - \exp(-t_g/\tau) \right]$$

$$F_g^{RC} = (RC/t_g) \cdot \left[1 - \exp(-t_g/RC) \right]$$

são fatores pré-exponenciais adimensionais para o sinal de emissão e para o RC, respectivamente.

2. A voltagem média (V_{av}) do sinal sobre vários pulsos do laser na saída do "Boxcar" é uma média móvel exponencial sobre N pulsos dada pela Equação 3 (processo de promediar). Após uma mudança de variável de t_d para n na Equação 5, pode-se encontrar V_{av} resolvendo-se a Equação 3. Deste modo, obtém-se V_{av} em função do tempo de atraso da porta de amostragem:

$$V_{av}(t_d) = \left[V_o / (1 - RC/\tau) \right] \cdot \left\{ F_g^S \cdot F_n^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - F_g^{RC} \cdot F_n^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC) - F_n^N \cdot \exp \left[-f \cdot ST \cdot t_d / (N \cdot SW) \right] \right\} \quad (6)$$

onde:

$$F_n^S = 1 / \left[1 - N \cdot SW / (f \cdot ST \cdot \tau) \right]$$

$$F_n^{RC} = 1 / \left[1 - N \cdot SW / (f \cdot ST \cdot RC) \right]$$

$$F_n^N = F_g^N \cdot F_n^S - F_g^{RC} \cdot F_n^{RC}$$

3. A resposta temporal do sinal V_{av} pode ser distorcida, posteriormente, por qualquer constante de tempo (TC) externa ao "Boxcar", tais como o filtro (AF) do Processador Analógico, aquela proveniente do registrador X-Y, etc.. O efeito de TC sobre a resposta do sinal na saída do "Boxcar" pode ser avaliado pela seguinte integral de convolução:

$$V_{reg}(t) = (1/TC) \cdot \int_c^t V_{av}(x) \cdot \exp[-(t-x)/TC] \cdot dx \quad (7)$$

onde V_{reg} representa a voltagem de saída para o registrador X-Y em função do tempo real t . Após a mudança de variável de t_d para t na Equação 6 e resolvendo a Equação 7, a seguinte expressão na escala de tempo de atraso da porta de amostragem pode ser obtida:

$$V_{reg}(t_d) = \left[V_0 / (1 - RC/\tau) \right] \cdot \left\{ F^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - \right. \\ \left. - F^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC) - F^N \cdot \exp \left[-f \cdot ST \cdot t_d / (N \cdot SW) \right] - \right. \\ \left. - F^{TC} \cdot \exp \left[- (ST + SW) \cdot t_d / (SW \cdot TC) \right] \right\} \quad (8)$$

onde:

$$F_{TC}^S = 1 / \left\{ 1 - TC \cdot SW / \left[(ST + SW) \cdot \tau \right] \right\}$$

$$F_{TC}^{RC} = 1 / \left\{ 1 - TC \cdot SW / \left[(ST + SW) \cdot RC \right] \right\}$$

$$F_{TC}^N = 1 / \left\{ 1 - TC \cdot f \cdot ST / \left[(ST + SW) \cdot N \right] \right\}$$

$$F^S = F_g^S \cdot F_n^S \cdot F_{TC}^S$$

$$F^{RC} = F_g^{RC} \cdot F_n^{RC} \cdot F_{TC}^{RC}$$

$$F^N = F_n^N \cdot F_{TC}^N$$

$$F_{TC} = F^S - F^{RC} - F^N$$

e V_{reg} representa a forma da curva de decaimento da luminescência registrada em função do tempo de atraso da porta de amostragem.

A Equação 8 inclui o tempo de vida (τ) da amostra no estado excitado e todos os parâmetros ajustáveis da instrumentação (RC , t_g , f , ST , SW , N e TC). Esta equação mostra que o desvio da resposta exponencial do sinal original (Equação 1), é causado pela grande interdependência desses parâmetros instrumentais, fato que é evidenciado pelos fatores pré-exponenciais mencionados e, principalmente, pelos últimos três termos exponenciais.

A expressão matemática dada pela Equação 8 foi utilizada no programa **SIM-BOXC.BAS**, cuja listagem se encontra no Apêndice, desenvolvido especialmente para simular o funcionamento do sistema "Boxcar" em experimentos cinéticos, descritos a seguir.

IV.1.c. Teste do modelo teórico

O modelo desenvolvido e representado matematicamente pela Equação 8, foi testado através da comparação de curvas de decaimento simuladas em computador com curvas de decaimento experimentais. Estas últimas foram obtidas utilizando-se um filtro passivo passa alta como gerador de sinal exponencial na entrada do módulo integrador. Este filtro foi "excitado" pela saída "BUSY" em uma dada frequência de repetição determinada pelo gerador de pulsos interno do "Boxcar", como mostra a Figura 5. As curvas de decaimento geradas por este filtro se mostraram apropriadas para uma comparação mais clara e quantitativa com as curvas simuladas, pois não se encontra presente o ruído que normalmente aparece quando, em um experimento real, são empregados um laser pulsado e um sistema de detecção. A regressão linear aplicada a gráficos $\log(V)$ vs. t_d evidenciou que o decaimento do sinal gerado pelo filtro segue uma exponencial pura:

$$V^f(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau_f) \quad (9)$$

com $V_o = 1,87\text{volts}$, $\tau_f = 0,854\mu\text{s}$ e coeficiente de correlação = $-0,9999$.

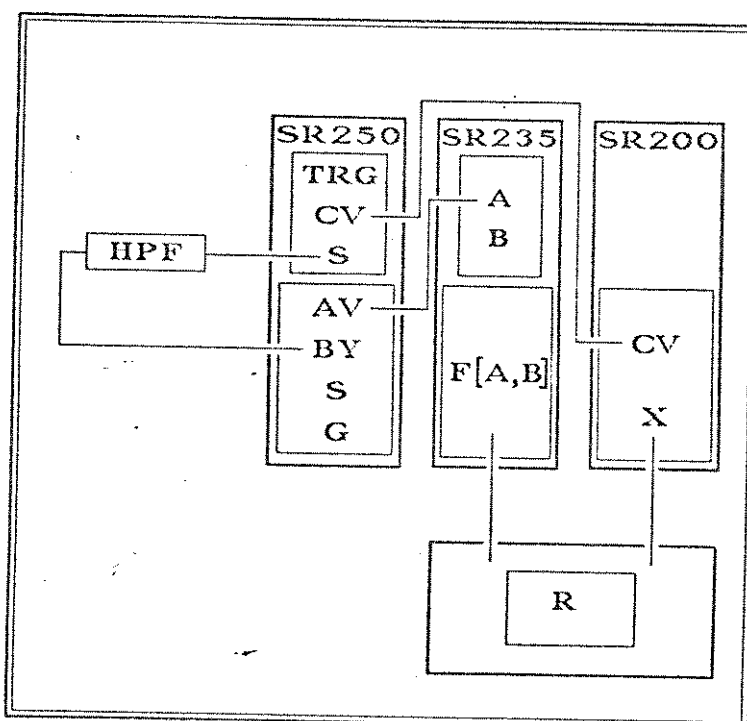


Figura 5. Diagrama de blocos do sistema BOXCAR utilizado na obtenção das curvas de decaimento do filtro passivo passa alta. TRG: frequência do gerador de pulsos interno do módulo BOXCAR, CV: rampa de voltagem (0-10 volts) gerada pelo módulo "Gate Scanner" para mover continuamente a porta de amostragem, S: sinal, AV: saída do sinal médio sobre vários pulsos, BY: saída "busy", G: saída do tempo de atraso da porta, A: canal A, B: canal B, F[A,B]: saída do Processador Analógico, X: saída para eixo X do registrador (tempo). A saída "busy" do módulo BOXCAR é utilizado para excitar um filtro passivo passa alta (HPF) de modo a gerar um sinal de decaimento exponencial ($\tau_f = 0,854\mu\text{s}$) na entrada do sinal no módulo Boxcar.

As distorções introduzidas pelos parâmetros instrumentais sobre a curva de decaimento exponencial desse filtro foram investigadas ajustando-se, no módulo "Boxcar", os seguintes controles: escala de tempo de atraso da porta de amostragem ("Delay scale") = $1\mu\text{s}$, sensibilidade do sinal = $0,5\text{V/V}$ e acoplamento DC. O módulo "Gate Scanner" foi ajustado para uma varredura do

multiplicador do tempo de atraso da porta de amostragem ("Delay multiplier") de 0 a 2,9 resultando em $SW = 2,90\mu s$. O módulo Processador Analógico foi ajustado para "Argument-x" = A, "Function" = x, "Output Gain" = 1 e o registrador X-Y para 0,5 e 0,2volts/cm para os eixos x e y, respectivamente. O gerador de pulsos interno ao "Boxcar" foi previamente calibrado utilizando-se um osciloscópio. Um ajuste da linha de base foi efetuado através do potenciômetro "input offset", mantendo-se a porta de amostragem acima de $10\mu s$, onde a intensidade do sinal é zero volts. Este ajuste da linha de base foi repetido cuidadosamente antes do registro de cada curva. Os experimentos foram realizados obtendo-se inicialmente uma curva de decaimento com mínima distorção instrumental (curvas A nas Figuras 6, 7 e 8), ajustando-se os seguintes parâmetros (ajustes iniciais):

$$N = 1; \quad f = 30,6\text{Hz}; \quad ST = 100s; \quad t_g = 30ns \quad e \quad AF = 0,3ms.$$

Após isso, um destes parâmetros foi modificado sistematicamente, mantendo-se os demais fixos. Para compatibilizar os experimentos e o modelo desenvolvido, a média móvel exponencial foi anulada imediatamente antes do registro de cada curva. As curvas obtidas são mostradas como linhas contínuas nas Figuras 6 a 9. Em todos estes experimentos, houve boa reprodutibilidade das curvas obtidas sob os ajustes iniciais, consequência da alta estabilidade do sinal na entrada do integrador.

Neste tipo de experimento, a constante de tempo RC de cabos e terminação na entrada do "Boxcar" não tem mais significado e, portanto, não se pode aplicar diretamente a Equação 8 em simulações em computador. Assim, fazendo-se $RC \rightarrow 0$ e $\tau = \tau_f$ nessa equação, obtém-se a seguinte expressão:

$$V_{reg}^f(t_d) = V_o \cdot \left\{ F^o \cdot \exp(-t_d/\tau_f) - F_f^N \cdot \exp\left[-f \cdot ST \cdot t_d / (N \cdot SW)\right] - F_f^{TC} \cdot \exp\left[-(ST+SW) \cdot t_d / (SW \cdot TC)\right] \right\} \quad (10)$$

onde:

$$F^o = F_g^o \cdot F_N^o \cdot F_{TC}^o$$

$$F_I^N = F_g^B \cdot F_N^B \cdot F_{TC}^N$$

$$F_I^{TC} = F_g^B - F_I^N$$

Esta equação pode, então, ser utilizada nas simulações em computador das curvas de decaimento do filtro passa alta. O programa SIM-HPF.BAS, cuja listagem está no Apêndice, calcula $V_{reg}^f(t_d)$ no intervalo de tempo de atraso de 0 a SW, em incrementos $\Delta t_d = SW/(f \cdot ST)$ simulando, portanto, o funcionamento da instrumentação em experimentos cinéticos. As curvas simuladas foram obtidas utilizando-se $\tau_f = 0,854\mu s$, $V_o = 1,87V$ e $TC = 4F$, mantendo-se os parâmetros restantes idênticos àqueles utilizados na obtenção das respectivas curvas experimentais. Em todas as simulações, a constante de tempo do registrador X-Y foi desprezada, admitindo-se $TC = 4F$. As curvas simuladas são mostradas como linhas tracejadas nas Figuras 6 a 9.

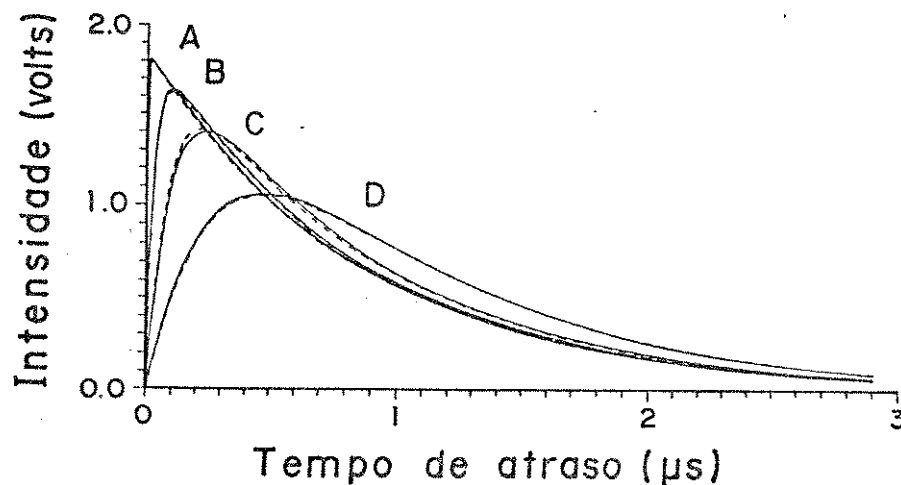


Figura 6. Distorção devido ao aumento no parâmetro AF. As linhas contínuas representam as curvas de decaimento experimentais do filtro passa alta. A curva A foi obtida sob baixa distorção, colocando-se os parâmetros instrumentais nos ajuste iniciais: $AF = 0,3ms$, $N = 1$, $t_g = 30ns$, $f = 30,6\%g$ e $ST = 100s$. As curvas B, C e D foram obtidas aumentando-se o filtro (AF) do Processador Analógico para 1s, 3s e 10s, respectivamente. As linhas tracejadas representam as respectivas curvas simuladas, admitindo-se $TC = AF$, $V_o = 1,87V$, $\tau = \tau_f = 0,954\mu s$, e $SW = 2,9\mu s$ na Equação 10. Maiores detalhes no texto.

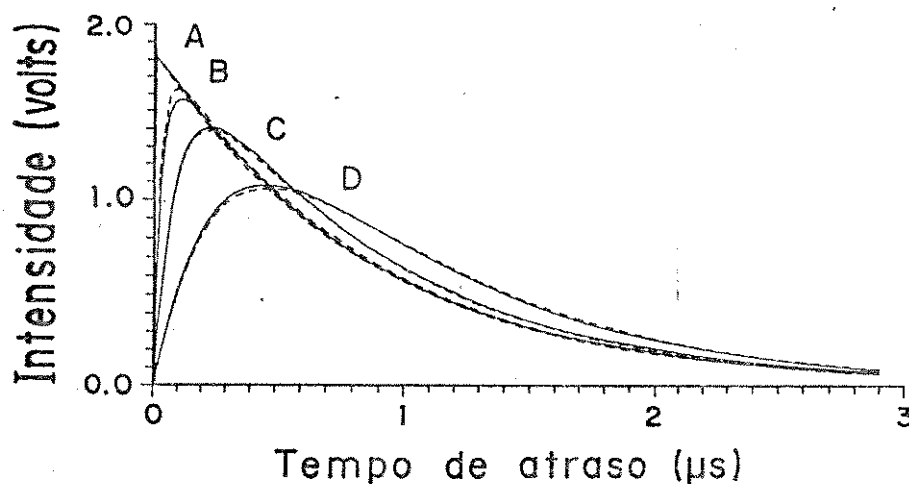


Figura 7. Distorção devido ao aumento no parâmetro N . As linhas contínuas representam as curvas de decaimento experimentais do filtro passa alta. A curva A foi obtida sob baixa distorção, colocando-se todos os parâmetros instrumentais nos ajustes iniciais: $AF = 0,3ms$, $N = 1$, $t_g = 30ns$, $f = 30,6Hz$ e $ST = 100s$. Curvas B, C e D foram obtidas aumentando-se o número de amostragens (ND) no Integrador BOXCAR para 30, 100 e 300, respectivamente. As linhas tracejadas representam as correspondentes simulações, admitindo-se $V_o = 1,97V$, $\tau = \tau_f = 0,854\mu s$, e $SW = 2,9\mu s$ na Equação 10. Maiores detalhes no texto.

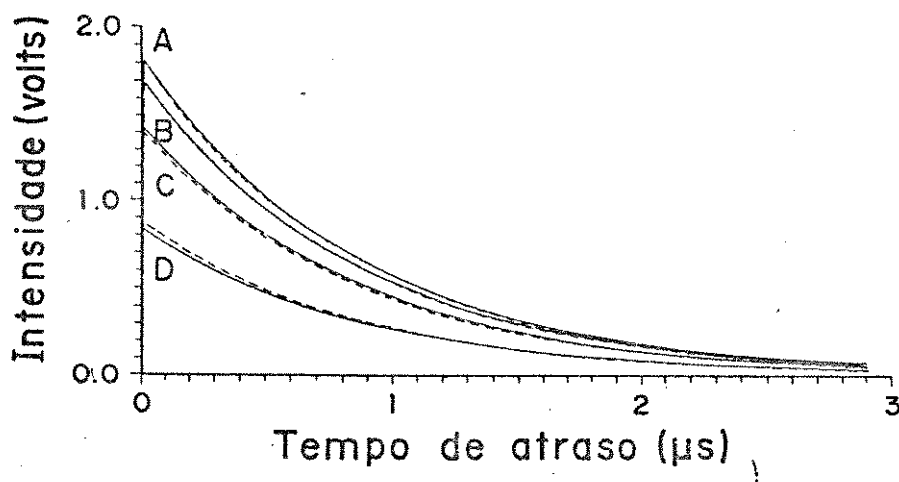


Figura 8. Distorção devido ao aumento no parâmetro t_g . As linhas contínuas representam as curvas de decaimento experimentais do filtro passa alta. A curva A foi obtida sob baixa distorção, colocando-se os parâmetros instrumentais nos ajustes iniciais: $AF = 0,3ms$, $N = 1$, $t_g = 30ns$, $f = 30,5Hz$ e $ST = 100s$. As curvas B, C e D foram obtidas aumentando-se a largura (t_g) da porta de amostragem no Integrador ZOLTEK para $0,150\mu s$, $0,500\mu s$ e $1,500\mu s$, respectivamente. As curvas tracejadas são as correspondentes simulações, admitindo-se $V_o = 1,97V$, $\tau = \tau_f = 0,854\mu s$, e $SW = 2,9\mu s$ na Equação 10. Maiores detalhes no texto.

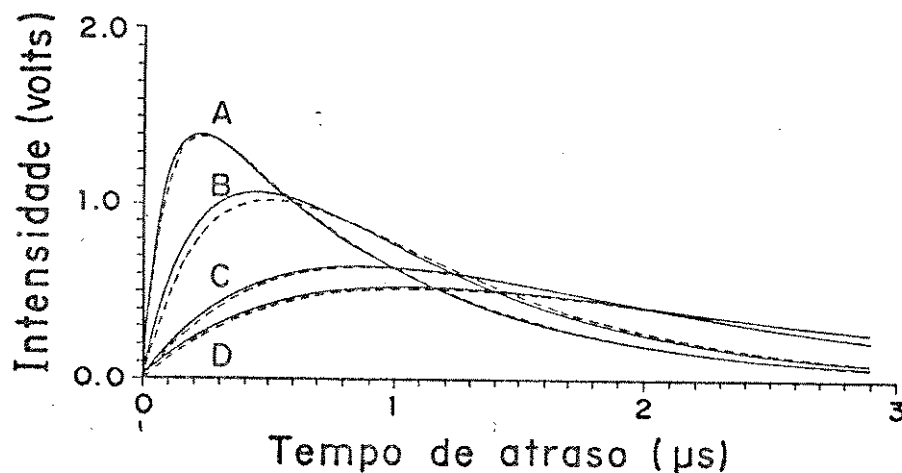


Figura 9. Distorção devido aos parâmetros f e ST . As linhas contínuas representam as curvas de decaimento experimentais do filtro passa alta. A curva A foi obtida ajustando os seguintes parâmetros instrumentais: $AF = 0,3ms$, $N = 100$, $t_g = 30ns$, $f = 30,6KHz$ e $ST = 100s$. As curvas B e C foram obtidas diminuindo-se o tempo de aquisição (ST) da curva no módulo "Gate Scanner" para $30s$ e $10s$, respectivamente. A curva D foi obtida ajustando-se $f = 20,9KHz$ e $ST = 10s$. As linhas tracejadas representam as correspondentes simulações, admitindo-se $V_0 = 1,87V$, $\tau = \tau_f = 0,854\mu s$, e $SW = 2,9\mu s$ na Equação 10. Maiores detalhes no texto.

Observa-se, nessas Figuras, uma boa concordância entre as curvas experimentais e as simuladas, demonstrando que este modelo descreve, com sucesso, as distorções introduzidas pelos parâmetros ajustáveis da instrumentação sobre as curvas de decaimento. Portanto, a Equação 8 (ou a Equação 10, se $RC \ll \tau$) pode ser utilizada na otimização das condições instrumentais em experimentos cinéticos da luminescência.

Para investigar como esses parâmetros devem ser otimizados de modo a obter curvas de decaimento sob pequena distorção instrumental e, portanto, minimizar erros na extração de τ a partir de gráficos $\log(V)$ vs. t_d , torna-se importante definir os seguintes fatores Z :^{2,21}

$$Z_{RC} = RC/\tau \quad (11)$$

$$Z_N = [N \cdot SW / (f \cdot ST)] / \tau \quad (12)$$

$$Z_{TC} = [SW \cdot TC / (ST + SW)] / \tau \quad (13)$$

onde Z_{RC} , Z_N e Z_{TC} devem ser necessariamente menores que a unidade.

Esses fatores relacionam as três constantes de tempo advindas do modelo teórico com o tempo de vida τ : Z_{RC} é definido para a constante de tempo RC de cabos e terminação na entrada do sinal no "Boxcar", Z_N é definido para o processo de média móvel exponencial e Z_{TC} é definido para constantes de tempo externas ao integrador. As Equações 12 e 13 podem, também, ser aplicadas aos experimentos com o filtro passa alta bastando, para tal, substituir τ por τ_f . Os fatores Z mostram a proporcionalidade entre as três escalas propostas neste modelo: escala de tempo de atraso da porta de amostragem (t_d), escala de tempo real (t) e escala de número de pulsos do laser (n), sendo úteis para estimar os erros envolvidos na extração de τ a partir de curvas de decaimento distorcidas.

De acordo com Demas e Crosby,²¹ o erro na extração de τ via cálculos de mínimos quadrados linear em gráficos $\log(V)$ vs. t_d é menor que 10% para $Z < 0,2$ ou menor que 3% para $Z < 0,1$. Assim, os valores numéricos relativos dos fatores Z_{RC} , Z_N e Z_{TC} podem ser úteis para quantificar as distorções nas curvas e as discussões

feitas a seguir são baseadas neste argumento.

O afastamento do comportamento exponencial puro

$$V_{reg}^f(t_d) = V_0 \cdot F^S \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$$

na Equação 10 depende tanto dos fatores pré-exponenciais F_f^N e F_f^{TC} como dos correspondentes termos exponenciais. Os primeiros controlam a magnitude da distorção devido aos parâmetros N ou TC , enquanto os últimos determinam o intervalo temporal onde o efeito de distorção é sentido. Na Tabela II encontram-se os fatores pré-exponenciais e os fatores Z calculados para algumas curvas de decaimento.

A importância dos fatores Z pode ser evidenciada no caso das curvas de decaimento obtidas sob os ajustes iniciais da instrumentação. Os dados que aparecem na referida Tabela mostram que estas curvas têm $F^S = 0,98$ e $F_f^N = 0,99$ indicando que a magnitude da distorção devida ao parâmetro N é tão grande quanto a magnitude do sinal. Se este resultado for analisado isoladamente, pode-se esperar uma grande distorção na curva de decaimento, proveniente do parâmetro N . Entretanto, a análise de regressão linear da curva de decaimento experimental evidencia um comportamento exponencial puro. Esta aparente incoerência pode ser explicada pelo pequeno valor de Z_N , ou seja, a distorção está presente apenas no intervalo de zero a $t_d \approx 10 \cdot N \cdot SW / (f \cdot ST) \approx 10\text{ns}$. Portanto, o comportamento exponencial puro:

$$V_{reg}^f(t_d) = 0,98 \cdot V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$$

é esperado após 10 nanosegundos para as curvas obtidas sob os ajustes iniciais. Neste caso, o tempo de decaimento τ_f pode ser obtido com grande exatidão, enquanto que $V(t_d \rightarrow 0)$, obtido através do coeficiente linear dos gráficos semilog mencionados atinge apenas 98% do valor original V_0 . Este é, portanto, um exemplo da utilidade do modelo desenvolvido na otimização dos parâmetros instrumentais em medidas cinéticas de luminescência.

Tabela II. Fatores F e Z^* calculados para algumas curvas de decaimento do filtro passivo passa alta.

Entrada [†]	F^S	F_f^N	F_f^{TC}	Z_N	Z_{TC}
1	0,98	0,99	0,01	1×10^{-3}	1×10^{-5}
2	1,02	-0,03	1,05	1×10^{-3}	0,03
3	1,49	-3×10^{-3}	1,49	1×10^{-3}	0,34
4	1,02	1,02	0,00	0,03	1×10^{-5}
5	1,47	1,47	0,00	0,33	1×10^{-5}
6	0,92	0,93	-0,01	1×10^{-3}	1×10^{-5}
7	0,47	0,48	0,00	1×10^{-3}	1×10^{-5}
8	1,11	1,11	0,00	0,11	1×10^{-5}
9	1,56	1,56	0,00	0,37	3×10^{-5}
10	-1,57	-1,57	0,00	1,63	1×10^{-4}

* Os fatores F são definidos pela Equação 10, Z_N é definido como $[N \cdot SW / (f \cdot ST)] / \tau_f$ e Z_{TC} como $[SW \cdot TC / (ST + SW)] / \tau_f$.

† O número de entrada especifica as seguintes curvas de decaimento do filtro passivo passa alta: (1) Curva obtida sob as condições iniciais, rotulada "A" nas Figuras 6-8; (2 e 3) Curvas rotuladas "B" e "D", respectivamente, na Figura 6 (efeito do parâmetro AF); (4 e 5) Curvas rotuladas "B" e "D", respectivamente, na Figura 7 (efeito do parâmetro N); (6 e 7) Curvas rotuladas "B" e "D", respectivamente, na Figura 8 (efeito do parâmetro t_g); (8, 9 e 10) Curvas rotuladas "A", "B" e "D", respectivamente, na Figura 9 (efeito dos parâmetros f e ST). Maiores detalhes no texto e nas Figuras 6-9.

As discussões que se seguem estão baseadas no valor numérico relativo desses fatores Z .

IV.1.c.1. O efeito devido ao parâmetro TC

O efeito causado pelas mudanças nas constantes de tempo externas ao módulo "Boxcar" é mostrado na Figura 6. As curvas B-D

ilustram as distorções originárias do aumento sistemático do "Argument-Filter" (AF) no Processador Analógico. A boa concordância entre as curvas experimentais e simuladas mostra que a distorção proveniente da constante de tempo do registrador X-Y é desprezível (conforme mencionado anteriormente), pois nas simulações foi admitido $TC = AF$. Os valores muito pequenos de F_f^N e Z_N comparados aos de F_f^{TC} e Z_{TC} citados na Tabela II, mostram que as distorções são devidas apenas ao parâmetro TC.

De acordo com Demas e Crosby,²¹ o tempo de decaimento pode ser extraído da curva obtida sob $Z_{TC} = 0,03$ com erro menor que 1%, enquanto que um erro da ordem de 22% está incluído na determinação de τ se a curva obtida sob $Z_{TC} = 0,34$ for utilizada para este propósito.

IV.1.c.2. O efeito devido ao parâmetro N

O efeito causado pela mudança da constante de tempo do circuito eletrônico responsável pelo processo de promediar, no integrador, é mostrado na Figura 7. A distorção originária do aumento no número de amostragem (N) para o processo de promediar é ilustrada nas curvas B-D. Como pode ser observado, existe uma boa concordância entre as curvas experimentais e simuladas. Os valores muito pequenos de F_f^{TC} e Z_{TC} comparados aos dos fatores F_f^N e Z_N na Tabela II, mostram que as distorções observadas são provenientes apenas do parâmetro N.

Segundo Demas e Crosby,²¹ o tempo de decaimento pode ser extraído com erro menor que 1% da curva obtida sob $Z_N = 0,03$ enquanto que um erro da ordem de 22% é incluído se a curva obtida sob $Z_N = 0,33$ for utilizada para este propósito.

IV.1.c.3. O efeito devido ao parâmetro t_g

Este efeito foi investigado aumentando-se a largura t_g da porta de amostragem como ilustrado na Figura 8 observando-se, novamente, uma boa concordância entre as curvas de decaimento experimentais e as simuladas. Os valores muito pequenos de F_f^{TC} e Z_{TC} comparados aos de F_f^N e Z_N na Tabela II, evidenciam que o parâmetro TC não contribui com nenhuma distorção. A magnitude da distorção

introduzida pelo parâmetro N é próxima da magnitude do sinal, pois $F^S \approx F_f^N$. Entretanto, devido ao pequeno valor de Z_N , as curvas B-D têm comportamento exponencial puro:

$$V_{reg}^f(t_d) = V_0 \cdot F^S \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$$

após $t_d \approx 10 \cdot N \cdot SW / (f \cdot ST) \approx 10ns$, analogamente à curva obtida sob as condições iniciais (curva A). Assim, a variação na largura da porta de amostragem afeta, principalmente, a grandeza do fator F^S , mantendo inalterado o comportamento exponencial original das curvas B-D. Como consequência, observa-se apenas uma atenuação na intensidade das curvas à medida que a largura da porta aumenta.

O tempo de decaimento pode ser extraído de cada uma destas curvas com uma boa exatidão (erro menor que 1%), resultando no mesmo valor $\tau_f = 0,854\mu s$ relativo àquele obtido com a curva A.

IV.1.c.4. O efeito devido aos parâmetros f e ST

A frequência (f) de engatilhamento e o tempo (ST) de aquisição da curva de decaimento foram investigados neste experimento ajustando-se $N = 100$, como mostrado na Figura 9. Para $N < 100$ as distorções resultantes foram demasiadamente pequenas para serem claramente observadas. As curvas A-C ilustram as distorções originárias da diminuição do parâmetro ST , enquanto que as curvas C e D ilustram a diminuição no parâmetro f . Pode ser observada uma boa concordância entre as curvas experimentais e as simuladas. Os valores muito pequenos de F_f^{TC} e Z_{TC} comparados aos dos fatores F_f^N e Z_N mencionados na Tabela II, demonstram que $f \cdot ST$ tem maior efeito sobre o processo de média móvel exponencial (determinado por Z_N) do que sobre o processo de registro da curva (determinado por Z_{TC}). O parâmetro ST está incluído em ambos os termos: $Z_N = [N \cdot SW / (f \cdot ST)] / \tau$ e $Z_{TC} = [TC \cdot SW / (ST + SW)] / \tau$. Nestes experimentos, TC foi mantido muito pequeno ($TC = AF = 0,3ms$) comparado a N/f e assim Z_N se torna mais importante do que Z_{TC} . Portanto, o parâmetro ST tem maior efeito sobre a constante de tempo do processo de promediar do que sobre constantes de tempo externas ao "Boxcar".

Segundo Demas e Crosby^{2,1} os erros envolvidos na extração de τ a partir das curvas obtidas sob $Z_N = 0,11$ e $0,37$ são,

aproximadamente, 2,5% e 28%, respectivamente. A curva obtida sob $Z_N = 1,63$ está fortemente distorcida pelo processo de média móvel exponencial e o sinal segue o decaimento da constante de tempo do circuito responsável pela média móvel exponencial do integrador.

IV.1.d. Otimização dos parâmetros ajustáveis

Os bons resultados obtidos nos testes do referido modelo demonstram que a Equação 8 é válida e pode ser aplicada na otimização das condições instrumentais em experimentos relativos à cinética de luminescência. Assim, a otimização dos parâmetros instrumentais deve ser orientada de modo a obter valores de Z_{RC} , Z_N e Z_{TC} menores que 0,2 ou 0,1 para que, então, seja possível conseguir τ com erro relativo menor que 10% ou 3%, respectivamente. Com esta finalidade, as seguintes relações devem ser satisfeitas:

$$\begin{aligned} SW/RC &> 5 \cdot SW/\tau, \\ f \cdot ST/N &> 5 \cdot SW/\tau \quad e \\ (ST+SW)/TC &> 5 \cdot SW/\tau \end{aligned} \quad (14)$$

para se extrair τ com erro menor que 10%,

ou:

$$\begin{aligned} SW/RC &> 10 \cdot SW/\tau, \\ f \cdot ST/N &> 10 \cdot SW/\tau \quad e \\ (ST+SW)/TC &> 10 \cdot SW/\tau \end{aligned} \quad (15)$$

para se extrair τ com erro menor que 3%.

Essas relações mostram claramente a proporcionalidade entre as três escalas admitidas no modelo teórico: a escala de tempo de atraso da porta de amostragem (t_d), a escala de número de pulsos do laser (n) e a escala de tempo real (t), sendo de extrema utilidade para se estimar, rapidamente, os melhores valores para os parâmetros RC , N e TC .

Algumas vezes, pode acontecer que a amostra a ser investigada possua tempo de vida no estado excitado e rendimento quântico de luminescência demasiadamente pequenos para que essas relações sejam obedecidas. Nestes casos, espera-se que estejam

presentes consideráveis distorções instrumentais nas curvas de decaimento e, deste modo, a Equação 8 poderia ser utilizada em técnicas de redução de dados para minimização de erros na extração de τ .

Até agora foram apresentadas discussões acerca da otimização da instrumentação considerando experimentos efetuados para uma amostra que apresenta decaimento de primeira ordem simples. Com a finalidade de generalizar o processo de otimização, serão discutidos, a seguir, alguns exemplos onde a amostra apresenta decaimento da luminescência mais complexos:

A. Decaimento do tipo

$$V(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau) \cdot \exp(-K \cdot t_d)$$

onde K é uma constante positiva. Neste caso, observa-se um decaimento exponencial mais rápido da luminescência, governado pelo tempo de vida aparente $\tau_{ap} = (1/\tau + K)$. Utilizando essa função exponencial para o sinal luminescente e refazendo todo o tratamento matemático envolvido no modelo, obtém-se como resultado uma expressão semelhante à Equação 8, substituindo apenas τ por τ_{ap} . Deste modo, a otimização das condições instrumentais é efetuada de maneira semelhante à tratada até aqui, ou seja, deve-se considerar as relações entre as constantes de tempo do equipamento com τ_{ap} , analogamente ao que foi feito nas Equações 14 e 15.

B. Decaimento multi-exponencial do tipo

$$V(t_d) = \sum_{j=1}^J V_{0j} \cdot \exp(-t_d/\tau_j)$$

Neste caso, obtém-se como resultado uma expressão matemática que apresenta uma somatória de J termos, cada um dos quais é semelhante à Equação 8, substituindo-se τ por τ_j . Para registrar todos os J decaimentos com distorção mínima, deve-se efetuar todo o processo de otimização considerando a componente de menor tempo de decaimento, τ_s . Deste modo, uma vez otimizada as condições instrumentais para a obtenção de τ_s , todos os τ_j maiores restantes ($j \neq s$) poderão ser

obtidos, na pior das hipóteses, com a mesma exatidão de τ .

C. Decaimento não exponencial

Este é o caso mais geral e, portanto, mais difícil de analisar quantitativamente como se deve efetuar os ajustes dos parâmetros instrumentais. Sugere-se algumas recomendações gerais baseadas nas discussões anteriores para que seja possível, ter idéia dos ajustes iniciais. Primeiramente, deve-se escolher a região Δt_d adequada para o registro da curva de decaimento. A partir de $t_d = 0$, é necessário especificar o menor intervalo de tempo Δt_d dentro do qual se deseja que a distorção instrumental fique confinada. Depois, admite-se um decaimento exponencial simples nesse intervalo e, para efeito de cálculos, considera-se $\tau = \Delta t_d / 10$ nas Equações 8, 14 ou 15 para estimar os valores dos demais parâmetros instrumentais. Procedendo desta maneira, é possível restringir, com razoável segurança, a distorção instrumental na região Δt_d inicial da curva de decaimento.

IV.1.e. Medidas cinéticas de luminescência

O nitrato de urânio hexa-hidratado pulverizado (granulometria > 150mesh) foi utilizado em experimentos relativos a medidas cinéticas de luminescência. As curvas de decaimento da luminescência desta amostra foram obtidas à temperatura ambiente utilizando-se o equipamento esquematizado na Figura 10. O monocromador de emissão foi posicionado em 508nm e o "Boxcar" foi ajustado para "Delay Scale" = 100 μ s, sensibilidade do sinal = 1V/20mV e acoplamento DC. A saída do sinal foi terminada em 10k Ω e o integrador foi engatilhado externamente pelo feixe de radiação do laser utilizado como fonte de excitação. O módulo "Gate Scanner" foi ajustado para uma varredura do "Delay multiplier" de 0 a 10, resultando em $\Delta t_d = 1$ ms. O Processador Analógico foi ajustado para "Argument-x" = A, "Function" = x, "Output Gain" = 1 e o registrador X-Y para 0,5 e 0,2V/cm para os eixos x e y, respectivamente. Foi realizado um ajuste cuidadoso da linha base através do potenciômetro "input offset", mantendo-se a posição da porta de amostragem acima de 6ms, onde a intensidade do sinal é zero volts. O ajuste da linha base foi repetido e a média móvel exponencial foi anulada

imediatamente e antes de registrar cada curva de decaimento.

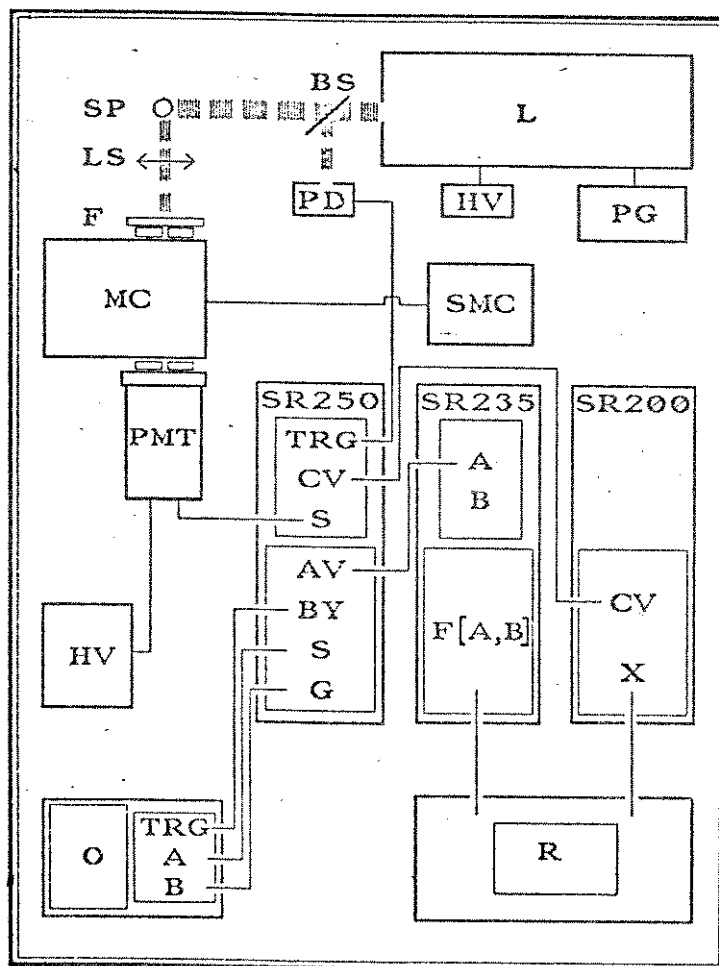


Figura 10. Diagrama de blocos do sistema Boxcar acoplado a um laser e a um espectrômetro de luminescência, utilizado na obtenção das curvas de decaimento da luminescência do nitrato de urânio hexa-hidratado. L: laser, PG: gerador de pulsos, BS: divisor de feixe, SP: amostra, LS: lente, F: filtro, PD: fotodiodo, MC: monocromador, SMC: controlador do motor de passo, PMT: fotomultiplicadora, O: osciloscópio, R: registrador X-Y, HV: fonte de alta tensão, TRG: entrada do gatilho de sincronismo, CV: rampa de voltagem para controle da varredura da porta de amostragem, S: sinal, AV: saída de sinal médio sobre vários pulsos do laser, BY: saída "busy", G: saída do tempo de atraso da porta de amostragem, A: canal A, B: canal B, F[A,B]: saída do sinal do Processador Analógico, X: saída do eixo X (tempo).

O tempo de vida τ foi cuidadosamente extraído de cinco

curvas obtidas sob as seguintes condições otimizadas:

$$N = 1, \quad f = 30\text{Hz}, \quad ST = 100\text{s}, \quad t_g = 30\text{ns} \quad \text{e} \quad AF = 0,3\text{ms}$$

sob as quais nenhuma distorção instrumental está presente, conforme indicado pelos pequenos valores de Z : $Z_{RC} = 4 \times 10^{-3}$, $Z_N = 6 \times 10^{-4}$ e $Z_{TC} = 6 \times 10^{-6}$. Análises de regressão linear efetuadas na região de 50 a 960 μs sobre os cinco gráficos $\log(V)$ vs. t_d resultaram em valores de τ e V_0 dentro dos intervalos 500 - 570 μs e 1,64 - 1,77V, respectivamente e no coeficiente de correlação = 0,999. As variações em τ e V_0 são devidas a flutuações na intensidade do laser que não puderam ser eliminadas por falta de um medidor de energia através do qual pudesse ser feita a normalização do sinal em relação à intensidade da radiação emitida pelo laser. Por causa disso, foi feita uma estimativa da estabilidade da intensidade dessa radiação, posicionando a porta de amostragem em $t_d = 30\mu\text{s}$, e acompanhando a intensidade do sinal de luminescência por um longo período (≈ 15 minutos). A intensidade de emissão permaneceu dentro do intervalo de 1,59V a 1,71V, resultando em $\pm 4\%$ para a flutuação da intensidade do laser e concordando com a variação de $\pm 4\%$ observada para V_0 . Este resultado demonstra que, nesses experimentos, a flutuação na intensidade do laser pode introduzir $\pm 7\%$ de erro na determinação de τ , mesmo sob condições otimizadas da instrumentação.

As curvas de decaimento da luminescência da amostra obtidas sob diferentes condições instrumentais são mostradas como linhas contínuas na Figura 11. As respectivas curvas simuladas, mostradas como linhas tracejadas nessa mesma Figura, foram calculadas utilizando-se a Equação 8 com $RC = 1,89\mu\text{s}$, $\tau = 563\mu\text{s}$ e $V_0 = 1,66\text{V}$ para curvas A, C e $RC = 1,89\mu\text{s}$, $\tau = 509\mu\text{s}$ e $V_0 = 1,75\text{V}$ para curva B. Os valores de τ e V_0 empregados nas simulações foram aqueles extraídos da curva de decaimento obtida sob condições instrumentais otimizadas, imediatamente antes de registrar as curvas A, B ou C, mostradas na Figura 11.

A constante de tempo RC de cabos e terminação foi obtida registrando-se a curva de decaimento do sinal de luminescência do corante Rodamina 6G, em solução aquosa 10^{-3}M . Esta substância apresenta um tempo de vida igual a 3,5ns no estado excitado, muito menor que a constante de tempo RC . Como consequência, o sinal da luminescência desse corante é fortemente distorcido, resultando no registro de uma curva que segue o decaimento característico do RC .

As curvas simuladas na Figura 11 foram calculadas através da Equação 8 (programa SIM-BOXC.BAS, cuja listagem encontra-se no Apêndice) e portanto elas ilustram o comportamento da curva de decaimento obtida sob intensidade de excitação constante. As curvas A e C apresentam um valor para Z_N muito pequeno (6×10^{-4}) e para Z_{TC} iguais a 0,02 e 0,2, respectivamente, indicando que o desvio do comportamento exponencial puro é devido à constante de tempo AF . Já a curva B, nessa mesma Figura, apresenta $Z_N = 0,06$ e um valor para Z_{TC} muito pequeno (6×10^{-5}), indicando uma distorção proveniente do processo de promediar.

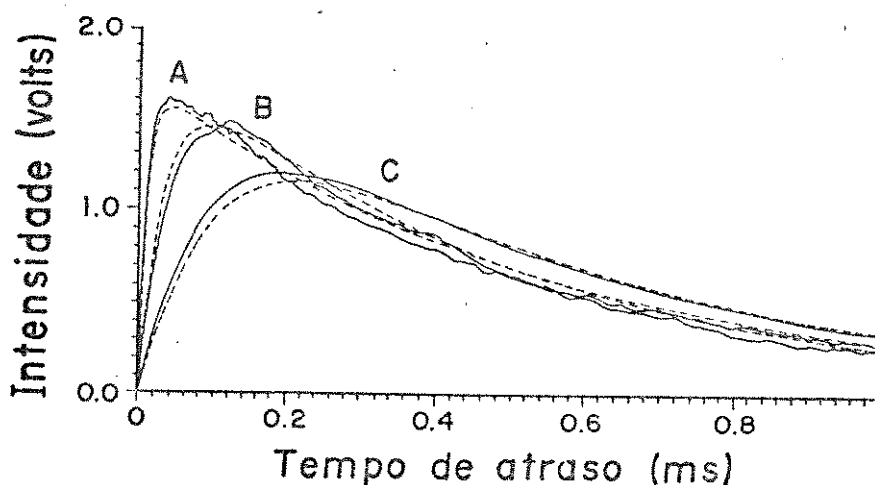


Figura 11. Curvas de decaimento da luminescência do nitrato de urânio hexa-hidratado, à temperatura ambiente. As linhas contínuas representam as curvas de decaimento experimentais. Os seguintes parâmetros instrumentais foram mantidos constantes: $RC = 1,89\mu s$, $SW = 1ms$, $N = 1$, $t_g = 30ns$, $f = 30Hz$ e $ST = 100s$. As curvas A e C foram obtidas ajustando-se o filtro (AF) do Processador Analógico para 1s e 10s, respectivamente. A curva B foi obtida ajustando-se $AF = 0,3ms$, $N = 10$, $f = 30Hz$ e $ST = 10s$. As linhas tracejadas são as correspondentes simulações utilizando-se a Equação 8, admitindo-se $V_o = 1,66V$ e $\tau = 563\mu s$ para curvas A e C, e $V_o = 1,75V$ e $\tau = 509\mu s$ para curva B, respectivamente. Maiores detalhes no texto.

Pode ser observada, na referida Figura, uma concordância razoável na forma geral das curvas experimentais com as respectivas curvas simuladas. Entretanto, nota-se uma diferença pequena e variável entre suas amplitudes, a qual pode ser atribuída à

flutuação na intensidade do laser embutida nas curvas experimentais e aos valores estimados para τ e V_0 utilizados nas simulações. De acordo com o modelo proposto, as flutuações da intensidade do laser poderiam ser minimizadas aumentando-se as constantes de tempo $N.SW/(f.ST)$ e $IC.SW/(ST+SW)$, ou seja, efetuando a média da intensidade do sinal sobre vários pulsos do laser. Entretanto, esse aumento pode acarretar distorções instrumentais nas curvas de decaimento, a menos que a otimização seja conduzida com o auxílio da Equação 8. Um meio mais adequado para reduzir tais flutuações é através da normalização do sinal de fluorescência com relação à intensidade de cada pulso do laser, conforme mencionado. Neste caso, um segundo módulo "Boxcar" deve ser empregado para integrar o sinal proveniente de um medidor de energia. A normalização é efetuada acoplando a saída deste "Boxcar" à entrada do canal B no Processador Analógico e colocando "Argument-x" = $10.A/B$.

Finalmente, o efeito da largura (t_g) da porta de amostragem foi investigado mantendo-se os parâmetros instrumentais restantes sob condições otimizadas. Foi encontrado que o comportamento exponencial das curvas permanece inalterado, ocorrendo apenas uma pequena atenuação na intensidade à medida que a largura da porta aumenta. Este resultado pode ser explicado pelo pequeno valor de t_g comparado a τ , o que permite apenas uma diminuição de 1,00 a 0,986 no fator pré-exponencial F_g^S quando t_g é aumentado de 30ns a 15 μ s (correspondente ao fim de escala), respectivamente.

IV.2. Interfaceamento e implementação da técnica ELRT

IV.2.a. Introdução

As investigações conduzidas anteriormente demonstraram o quão crítica se torna a escolha dos parâmetros instrumentais em experimentos que necessitem de resolução temporal, para que se tenha maior confiança e exatidão nas medidas que são efetuadas.

De acordo com esses resultados concluiu-se que, para a implementação da técnica de Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo, seria conveniente sincronizar a varredura do comprimento de onda do monocromador de emissão com o processo de promediar, de modo a minimizar distorções nos espectros. Um meio seguro de garantir isso é através do interfaceamento do sistema "Boxcar" a um microcomputador onde este pode controlar todo o processo de aquisição do sinal de luminescência por meio da interface analógico/digital SR245. O interfaceamento do sistema foi efetuado através de algumas modificações no espectrômetro citado anteriormente: o módulo "Gate Scanner" SR200 foi substituído pela interface A/D e o registrador por um microcomputador compatível com o IBM-PC, como mostrado na Figura 12.

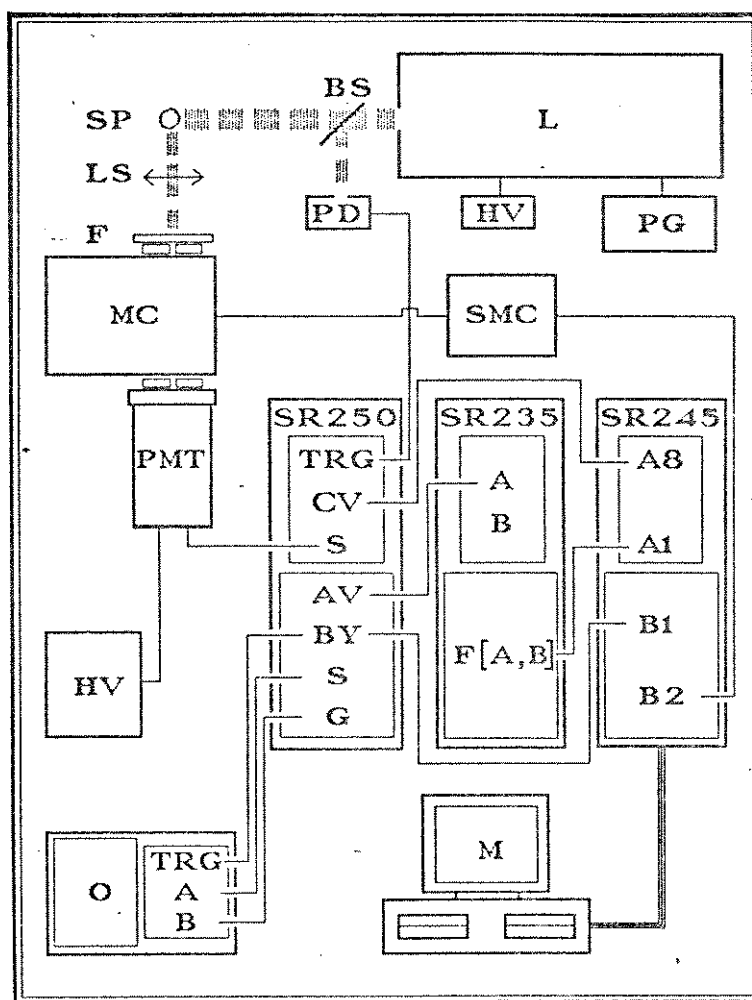
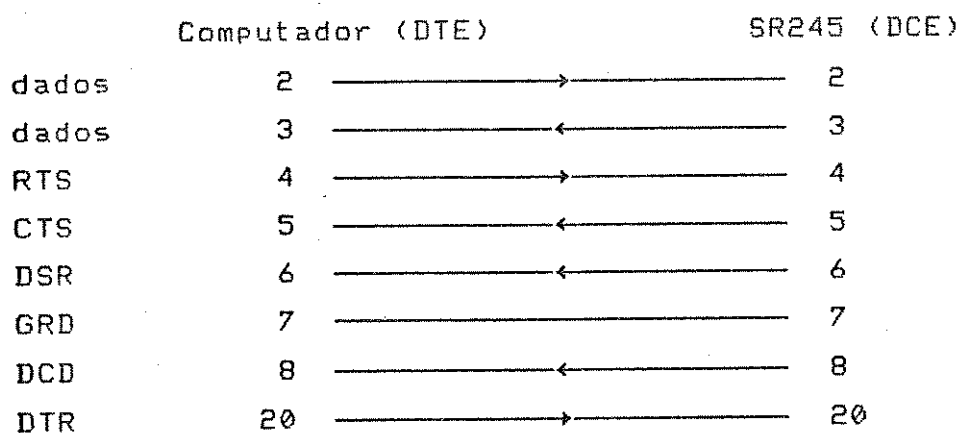


Figura 12. Diagrama de blocos do sistema Boxcar interfaceado a um microcomputador. L: laser, PG: gerador de pulsos, BS: divisor de feixe, SP: amostra, LS: lente, F: filtro, PD: fotodiodo, MC: monocromador, SMC: controlador do motor de passo, PMT: fotomultiplicadora, O: osciloscópio, M: microcomputador, HV: fonte de alta tensão, TRG: entrada do gatilho de sincronismo, CV: entrada de tensão para o controle da varredura da porta de amostragem, S: sinal, AV: saída do sinal médio sobre vários pulsos do laser, BY: saída "busy", G: saída do tempo de atraso da porta de amostragem, A: canal A, B: canal B, F[A,B]: saída de sinal do Processador Analógico, A1: entrada analógica para o sinal, A2: saída analógica de tensão para o controle da porta de amostragem do Boxcar, B1: entrada do gatilho para o modo síncrono de aquisição de dados, B2: saída TTL para o controle do motor de passo.

A seguir são descritas algumas características do módulo SR245. Este apresenta 8 portas analógicas programáveis como entrada ou saída, podendo aceitar voltagens dentro do intervalo de -10 a +10 volts e ainda 2 portas digitais, também programáveis como entrada ou saída de pulsos TTL. Ele é constituído de um microprocessador Z80A interno contendo 8 kbytes de RAM e 8 kbytes de ROM, sendo que nestes últimos estão presentes os comandos pré-programados responsáveis pelas comunicações com um microcomputador através da interface serial RS-232C facilitando, assim, a utilização deste módulo com programas de alto nível tais como BASIC, FORTRAN, C, PASCAL, etc.. A única exigência para interfaceamento desse módulo (configurado como DCE) com um computador (DTE) é que o pino 20 (DTR) da interface RS-232C se torne "alto" para que os dados sejam transmitidos do DCE para o DTE. Isto se torna útil quando o programa solicitar o envio de dados da interface SR245 mas ainda não estiver pronto para recebê-los. Deste modo, se a transmissão de dados não for suspensa, os dados podem ser sobrescritos na UART do computador e, portanto, serão perdidos. Quando isto acontece, o sistema operacional gera um erro E/S que pode, então, ser detectado pelo programa. Foram conectadas as seguintes linhas da interface RS-232C:



A conexão destas linhas foi necessária para que se pudesse detectar adequadamente erros provenientes da comunicação micro - SR245 através dos programas desenvolvidos. Algumas características destes programas serão discutidas posteriormente.

O módulo SR245 é programado para o recebimento e envio de

caracteres ASCII. A entrada de dados neste módulo deve ser efetuada através de uma sequência de comandos separados pelo delimitador ";" e finalizada pelo caractere <CR> (código ASCII = 13). A saída de dados da SR245 é conduzida de modo que cada valor (sequência de caracteres) retornado pela SR245 é finalizado com o caractere <CR> quando configurada para operar com a interface RS232-C em modo "no-echo".

Alguns comandos disponíveis no SR245 e que foram utilizados nos programas desenvolvidos para o controle deste módulo são descritos, resumidamente, a seguir:

a) Comandos para sincronismo entre a excitação pulsada e a aquisição do sinal

MS: Ajusta o modo síncrono. Neste modo, a interface configura automaticamente a porta digital B1 como entrada do gatilho externo e somente executa certos comandos quando recebe um pulso TTL (gatilho) nessa entrada B1.

DT: Inibe a detecção dos próximos gatilhos.

ET: Ativa a detecção dos próximos gatilhos.

PB_n: Envia pulso TTL através da porta digital *n* (*n* = 1, 2).

b) Comandos para Entrada e Saída

In: Configura as *n* primeiras portas analógicas como entradas (*n* = 1 - 8).

Sn=v: Aplica *v* volts na saída analógica *n* (*n* = 1 - 8).

P_n: Retorna o valor da voltagem na porta analógica *n* (*n* = 1 - 8).

SB_n=m: Designa a porta digital *n* como saída e ajusta seu valor a TTL baixo se *m* = 0 ou a TTL alto se *m* = 1 (*n* = 1, 2).

PS: Retorna o "byte" de status e serve para a detecção de erros na comunicação do microcomputador para a SR245. Os "bits" indicadores de erro são: "bit" 0 indica que o módulo SR245 recebeu um comando ilegal; "bit" 1, quando não nulo, indica que a unidade leu um valor nas portas analógicas que excedeu 10,237V ("A/D overflow"); "bit" 2, quando não nulo, indica que o parâmetro associado a um comando está fora do intervalo permitido; "bit" 3, quando não nulo, indica que a taxa de engatilhamento no modo

síncrono excede o valor máximo permitido.

c) Outros comandos

MR: "Master Reset", reinicializa toda a interface, colocando o módulo SR245 em seus valores iniciais ("default").

Wn: Introduz um atraso de $\approx n.400\mu s$ antes do envio de cada caractere à RS-232C ($n = 0 - 255$). Serve para diminuir a velocidade de transmissão de dados da SR245, de modo a acompanhar a aquisição dos dados por computadores mais lentos.

Os programas computacionais foram desenvolvidos em linguagem BASIC, utilizando-se o ambiente Quick-BASIC[®] versão 4.5 para a execução dos mesmos. O seguinte procedimento geral foi empregado no desenvolvimento dos programas de aquisição de dados através da interface SR245:

1) Inicialização da UART do computador. A porta I/O RS232-C do computador foi ajustada à mesma taxa de "baud", paridade e número de "stop bits" da configuração selecionada no módulo SR245. A abertura de comunicação entre o micro (QB45) e a SR245 foi efetuada através do comando OPEN "COM1: 9600, N, 8, 2, ASC, CS1000, DS1000, CD1000, OP3000" FOR RANDOM AS #1 que seleciona a interface RS232-C (periférico #1) para comunicação a 9600 "baud", sem envio de "byte" de paridade, 8 "bits"/"byte" e 2 "stop bits". A opção ASC força o envio de um caractere (CR) após cada linha de comandos pelo QB45, de modo a compatibilizar com o funcionamento do SR245 no modo síncrono. As opções CS1000, DS1000 e CD1000 controlam o tempo de espera (1000 ms) do QB45 para que as linhas CTS, DSR e DCD se tornem "altas". A opção OP3000 controla o período de tempo (3000 ms) que o QB45 espera para uma inicialização, bem sucedida, das comunicações com o SR245. As etapas na abertura de comunicação micro ↔ SR245 via interface RS232-C, através do comando OPEN"COM1:" do QB45 são as seguintes:

a. Alocação de "buffers" de comunicação e ativação de interrupções;

b. A linha DTR (pino 20) é colocada em "alto";

c. O QB45 espera o tempo indicado pelas opções OP ou DS para a

linha DSR (pino 6) estar "alta". Se ocorrer "timeout", o processo vai para a etapa *f*.

d. A linha RTS (pino 4) é colocado "alto".

e. O QB45 espera o tempo indicado nas opções *OP* ou *CD* para a linha DCD (pino 8) ficar "alto". Se ocorrer "timeout" o processo vai para a etapa *f*.

f. A abertura da comunicação falhou devido a "timeout". Os "buffers" são desalocados, as interrupções são desativadas e todas as linhas de controle são inicializadas.

g. Erros de sintaxe no comando *OPEN "COM1:"* resultam na mensagem de erro "Nome de arquivo inválido" ("Bad File Name").

2) Limpar a UART do módulo SR245 de quaisquer caracteres (comandos) pendentes do programa anterior, através do envio de alguns espaços (ASCII=20H) e caracteres de retorno de carro (ASCII=0DH). Exemplo: *PRINT #1, " ";CHR\$(13);CHR\$(13);CHR\$(13)*.

3) Inicializar o módulo SR245, ajustando-o a seus valores "default" através do comando "MR" e configurando-o de acordo com o propósito de aplicação requerido. Exemplo: *PRINT #1, "MR;I7;MS;SB2=1;W10"*, onde o comando *MS* configura a interface para o modo síncrono (a porta digital B1 é automaticamente ajustada como entrada do gatilho externo de sincronismo) e o comando *SB2=1* ajusta a porta digital B2 como saída de pulso TTL para controle de equipamentos externos (monocromador, por exemplo). Os demais comandos funcionam do modo como foi anteriormente descrito.

4) Enviar comandos ao módulo SR245 para requisitar dados e recebê-los adequadamente pelo programa. Exemplo: *PRINT #1, "ET;?1;?S": INPUT #1, V1, STATUS: PRINT #1, "DT"*, onde os comandos *ET* e *DT* são utilizados no modo síncrono para habilitar e inibir, respectivamente, a obtenção da voltagem aplicada à porta A1 (armazenada na variável *V1*) e da condição do "byte" de status (armazenada na variável *STATUS*). O QB45 requer que as cadeias de caracteres a serem lidas através do comando *INPUT #1*, sejam separadas com caractere <CR> ou <LF>, compatível, portanto, com o modo de envio de valores pelo SR245.

5) Retornar ao procedimento no. 4 para obtenção de novos dados ou então finalizar o programa. O comando *CLOSE #1* do QB45

finaliza as comunicações entre micro - SR245.

IV.2.b. Calibrações preliminares

Antes de iniciar o desenvolvimento de programas específicos para obtenção de dados espectroscópicos ou cinéticos da luminescência, foi necessário proceder a uma calibração da instrumentação, como por exemplo: obtenção da relação número de pulsos TTL/unidade de comprimento de onda (nanômetros) e calibração do monocromador de emissão; calibração da "voltagem de controle" aplicada ao módulo "Boxcar". e, finalmente, o ajuste da intensidade. Os procedimentos envolvidos em cada uma destas etapas são descritos a seguir:

IV.2.b.1. Obtenção da relação número de pulsos TTL/nanometro

Isto foi necessário para que o programa de computador pudesse ter um controle sobre o posicionamento da grade de difração do monocromador no comprimento de onda desejado. A configuração do sistema utilizado nesta calibração é muito simples, necessitando-se conectar apenas a saída digital B2 do módulo SR245 à entrada TTL do controlador do motor de passo. A listagem do programa OMOTOR.BAS desenvolvido para esta finalidade consta do Apêndice. O programa desenvolvido envia comandos "PB2" para a interface SR245 toda vez que a tecla M ou m é pressionada. Esta, por sua vez, executa os comandos "PB2" recebidos enviando pulsos TTL através da porta digital B2, fazendo com que o motor de passo se movimente no sentido direto ou reverso, previamente escolhido. Após a movimentação do motor no intervalo de comprimentos de onda desejado, pressiona-se a tecla ENTER para término da varredura e obtenção da razão desejada. A razão 80,015 pulsos/nm foi obtida com o monocromador operando tanto no sentido de varredura direta (aumento do comprimento de onda, 200 → 800nm) quanto no sentido de varredura reverso (diminuição do comprimento de onda, 800 → 200nm). Este valor foi utilizado em todos os programas de obtenção de dados (O*.BAS) descritos nesta tese.

IV.2.b.2. Calibração do monocromador de emissão

Foi efetuada de acordo com o procedimento descrito no manual de instruções.²⁵ Posteriormente, a calibração foi efetuada através da obtenção de espectros de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio e do composto $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{tfpo}$ (tfpo = trifenilfosfinóxido),²⁶ obtidos por meio de programas especificamente desenvolvidos para esta finalidade: OESPCONT.BAS e OESPECT.BAS, respectivamente. Detalhes acerca da configuração do equipamento e das características destes programas serão apresentados mais adiante. Os resultados das calibrações encontram-se na Tabela III. Pode-se observar que os desvios encontrados estão próximos da resolução máxima permitida pelo monocromador, estimada em $0,25\text{nm}$,²⁵ quando se utiliza fendas de largura igual a $25\mu\text{m}$.

Tabela III. Posições de algumas bandas presentes nos espectros de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio e do composto $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{tfpo}$, utilizadas na calibração do monocromador.

Lâmpada de vapor de mercúrio:

Comprimento de onda (nm)		
Observado	Literatura ²⁵	$\Delta\lambda$
404,6	404,7	-0,1
407,7	407,8	-0,1
435,8	435,8	0,0
546,0	546,1	-0,1

Composto $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{tfpo}$:

Comprimento de onda (nm)		
Observado	Literatura ²⁶	$\Delta\lambda$
587,4	587,3	+0,1
593,3	593,3	0,0
609,7	609,8	-0,1
611,0	611,3	-0,3

IV.2.b.3. Calibração da voltagem de controle da porta de amostragem do "Boxcar"

A voltagem gerada pela porta analógica A8 (configurada como saída) do módulo SR245 é utilizada, no equipamento interfaceado, para o posicionamento da porta de amostragem do "Boxcar" em um determinado tempo de atraso após o gatilho de sincronismo ter sido recebido na entrada B1. Deste modo, tornou-se necessário efetuar a sua calibração pois a saída de voltagem A8 está relacionada com a precisão do tempo de atraso da porta de amostragem. A configuração adotada para esta calibração foi a mesma mostrada na Figura 12 e a listagem do programa ORAMPVOL.BAS desenvolvido se encontra no Apêndice. Neste experimento, utilizou-se o gerador de pulsos do próprio "Boxcar", sendo desnecessário o uso do laser, amostra, monocromador e fotomultiplicadora. As teclas E, D, X ou S são empregadas pelo programa para se enviar comandos "S8=";VOLT\$ à interface SR245, onde VOLT\$ é a voltagem que é aplicada à porta analógica A8 que, por sua vez, é responsável pelo posicionamento da porta de amostragem. Após isso, pressiona-se a tecla ENTER para introduzir o tempo de atraso da porta, observado no osciloscópio. Para a finalização da calibração e gravação do arquivo de dados basta pressionar a tecla ESC ("escape"). O arquivo gerado é constituído de uma série de pares de dados, tempo lido no osciloscópio vs. voltagem aplicada na saída A8 da interface SR245. As funções calculadas via regressão linear (Tabela IV) foram utilizadas na calibração dos tempos de atraso da porta de amostragem.

Tabela IV. Funções para calibração da voltagem de controle ("Control Voltage") da porta de amostragem do Boxcar. Estas funções foram obtidas através de análise de regressão linear de gráficos de *Tempo de atraso observado no osciloscópio (y)* vs. *Tempo de atraso fornecido pela interface SR245 (x)*.

Fundo de escala (μs)	Multi- plicador	Função de regressão $y = A.x + B$	
		A	B
1	0 $\rightarrow$ 3	0,9936	$8,434 \times 10^{-3}$
	0 $\rightarrow$ 10	1,005	$-1,473 \times 10^{-2}$
10	0 $\rightarrow$ 3	0,9478	0,1983
	0 $\rightarrow$ 10	0,9554	0,1121
100	0 $\rightarrow$ 3	1,018	-0,8729
	0 $\rightarrow$ 10	1,024	-1,722
1000	0 $\rightarrow$ 3	0,9675	-11,81
	0 $\rightarrow$ 10	0,9772	-29,05

IV.2.b.4. Ajuste de escala da intensidade de emissão

Isto foi necessário pois se deseja que as intensidades de emissão sejam independentes dos parâmetros ajustáveis de sensibilidade ("SENS") do "Boxcar" e de ganho ("GANHO") do Processador Analógico. Segundo o manual do integrador,²³ são válidas as seguintes expressões:

$$V_{BC} = V_{PMT} / SENS \quad e \quad V_{PA} = V_{BC} \cdot GANHO$$

onde:

V_{PMT} = voltagem associada ao sinal na entrada do "Boxcar";

V_{BC} = voltagem na saída do "Boxcar" ou na entrada do Processador Analógico;

V_{PA} = voltagem na saída do Processador Analógico, que é detectada na entrada A1 da interface SR245.

A partir dessas relações pode-se derivar a seguinte expressão:

$$V_{PMT} = V_{PA} \cdot SENS / GAIN,$$

que foi utilizada nos programas de aquisição de dados citados na tese para converter o sinal amplificado V_{PA} em sinal real V_{PMT} .

IV.2.c. Implementação da técnica de cinética de luminescência

Como já foi mencionado, a técnica de cinética da luminescência empregando um sistema "Boxcar" consiste na obtenção das intensidades de emissão (integradas durante t_g) em vários tempos de atraso da porta de amostragem em relação ao gatilho de sincronismo (excitação pulsada). A possibilidade de efetuar o interfaceamento do sistema permite que o processo de promediar seja totalmente controlado via computador e, portanto, a eliminação dos efeitos de distorção linear devidos ao RC do circuito eletrônico responsável pelo processo de média móvel exponencial. Em outras palavras, o microcomputador faz com que a porta de amostragem do "Boxcar" permaneça imóvel durante todo o processo de promediar e, nesse caso, o programa de controle pode calcular a média aritmética simples das intensidades integradas de emissão correspondentes a N gatilhos.

A implementação dessa técnica foi efetuada com o equipamento configurado conforme ilustra a Figura 12, empregando-se o programa OVIDA.BAS. Neste programa computacional, a porta eletrônica do Boxcar permanece imóvel durante o processo de promediar, pois o "loop" de controle que controla esse processo é interno ao "loop" de controle do tempo de atraso da porta.

IV.2.d. Implementação da técnica de espectroscopia de emissão

A possibilidade de controlar a varredura do motor de passo do monocromador através da saída B2 da interface SR245 permitiu o desenvolvimento de dois programas para obtenção de espectros de emissão utilizando-se fonte de excitação contínua ou pulsada, denominados OESPCONT.BAS e OESPECT.BAS, respectivamente.

O programa OESPCONT.BAS foi desenvolvido para a obtenção de espectros convencionais, com alta resolução espectral (6000 pontos), utilizando uma fonte de excitação contínua. A configuração do equipamento empregado nesse experimento é bastante simples, bastando conectar a saída do sinal da fotomultiplicadora diretamente à entrada analógica A1 (1M Ω de impedância) da interface SR245 e a saída B2 desta, ao controlador do motor de passo do monocromador. Neste caso, não se utiliza o integrador "Boxcar" e, portanto, a intensidade do sinal é controlada através da tensão aplicada à fotomultiplicadora. Alternativamente, para conseguir melhor controle sobre a amplificação do sinal, foi acoplado um eletrômetro entre a fotomultiplicadora e o módulo SR245, possibilitando a obtenção do espectro da lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 13) que serviu para calibrar o monocromador. Coube à interface SR245 a digitalização do sinal na entrada analógica A1 e, também, o controle de varredura do motor de passo do monocromador através da saída B2. Esta montagem ilustra a versatilidade do módulo SR245 que, neste caso, funciona no modo assíncrono (comando "MA") ou seja, a leitura do sinal na porta A1 é efetuada pelo SR245 imediatamente após o recebimento do comando "?1" através da interface RS232-C, sem a necessidade de um gatilho.

O programa OESPECT.BAS foi projetado para a obtenção de espectros de emissão com excitação pulsada, utilizando a mesma configuração do equipamento mostrada na Figura 12. O espectro de emissão do composto EuBr₃.4tfpo (Figura 14), obtido com o emprego desse programa, serviu para efetuar a calibração do monocromador. O "loop" do processo de promediar neste programa é interno ao "loop" do controle de varredura do monocromador. Isto se tornou necessário porque a configuração simples utilizada no interfaceamento não permite o controle automático, via programa, do sentido de varredura do motor de passo. O programa OESPECT.BAS possibilita, caso sejam satisfeitas as condições de otimização do "Boxcar" discutidas no início do trabalho, a obtenção de espectros resolvidos no tempo com alta resolução espectral (6000 pontos).

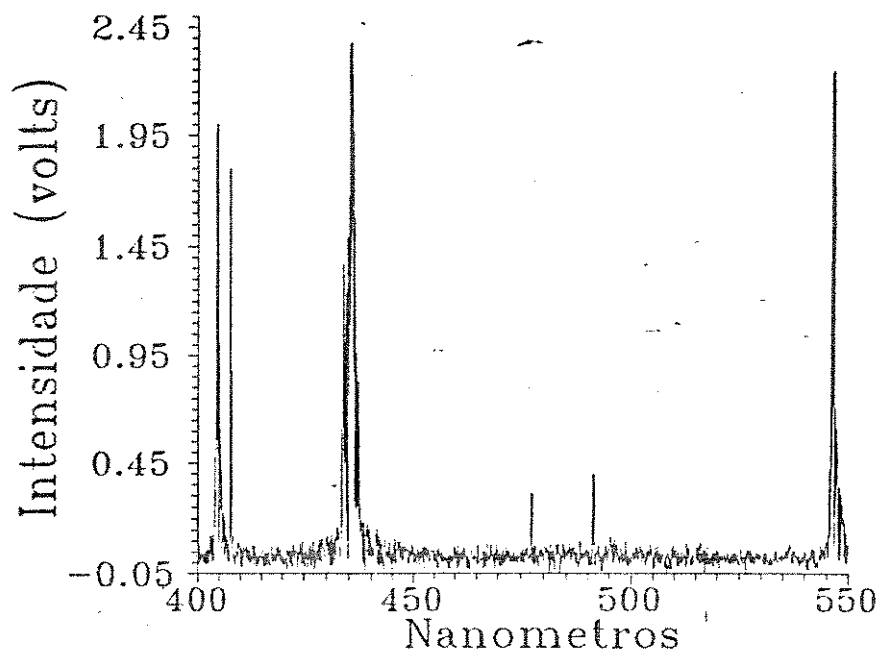


Figura 13. Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio obtido com o programa OESPCONT.BAS.

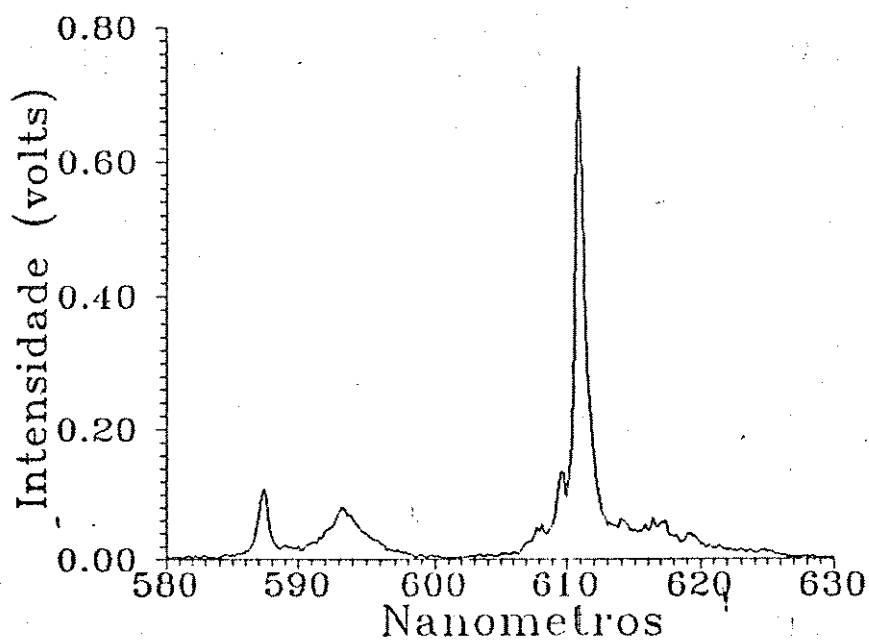


Figura 14. Espectro de emissão do sólido $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtido com o programa OESPECT.BAS, com $t_d = 600\mu\text{s}$, $t_g = 11\text{ns}$ e $N = 30$.

IV.2.e. Implementação da técnica ELRT

Como pode ser observado, o interfaceamento permite não apenas a obtenção de intensidades de emissão digitalizadas (entrada analógica A1 do módulo SR245) mas, também, o total controle do posicionamento da porta eletrônica de amostragem com relação ao pulso de excitação (saída analógica A8 do módulo SR245 acoplada à entrada "Control Voltage" do "Boxcar") e, ainda, o controle da varredura do motor de passo do monocromador (saída digital B2 do SR245).

Após a calibração e a implementação das técnicas de cinética e de espectroscopia de luminescência, foi desenvolvido o programa OERT.BAS, por meio do qual se torna possível a aquisição simultânea de vários espectros resolvidos no tempo. À medida que este programa adquire as intensidades de emissão, em intervalos de λ e t_d pré-definidos pelo usuário, uma superfície tridimensional $I=f(\lambda, t_d)$ é construída ponto-a-ponto na tela gráfica do monitor de vídeo. Após a obtenção da superfície 3D, os dados podem ser gravados em disquete, no formato de uma série de espectros resolvidos no tempo, podendo ser posteriormente recuperados e analisados por programas desenvolvidos para o tratamento de dados (G*.BAS), citados mais adiante. A configuração do equipamento utilizado para a obtenção da referida superfície é a mesma ilustrada na Figura 12, e o fluxograma do programa OERT.BAS encontra-se no Apêndice.

Este programa possibilita resoluções espectral e temporal correspondentes a 525 e 30 pontos, respectivamente, os quais podem ser alterados, de acordo com as necessidades do experimento. O modo síncrono "MS" é utilizado para sincronizar a varredura da porta de amostragem, o movimento da grade de difração do monocromador e a aquisição das intensidades de emissão. A verificação de erros de comunicação micro $\rightarrow$ SR245 é efetuada através do comando "?S". O processo de promediar é totalmente controlado pelo micro, sendo que a porta de amostragem integra o sinal sempre no mesmo tempo de atraso, para N pulsos do laser e o sinal médio é obtido através da média aritmética simples dessas N leituras de intensidade. Isto pode ser verificado através do fluxograma, onde o "loop" do processo de

promediar está localizado dentro do "loop" de controle do tempo de atraso da porta de amostragem, ou seja, a porta de amostragem do "Boxcar" permanece imóvel durante todo o processo de aquisição das intensidades médias. Finalmente, o programa constrói a superfície à medida que as intensidades médias são obtidas, através de uma rotina gráfica simples, mas rápida e eficiente, citada mais adiante.

A Figura 15 mostra a superfície tri-dimensional constituída pelos espectros resolvidos no tempo, para o sólido $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à temperatura ambiente. A eficiência do programa OERT.BAS foi testada através da cronometragem dos tempos de obtenção destas superfícies, considerando diferentes frequências de pulsacão do laser e diferentes números de amostragens (Tabela V). Empregando um microcomputador PC-XT com co-processador matemático, o tempo de obtenção destas superfícies se aproxima do tempo efetivo esperado quanto maior for o número de amostragens selecionado, indicando que o programa desenvolvido se torna mais eficiente para $f \approx 30\text{Hz}$ e $N \geq 10$. Frequências de pulsacão do laser acima de 30Hz não foram utilizadas devido à redução na intensidade da radiação emitida pelo laser.

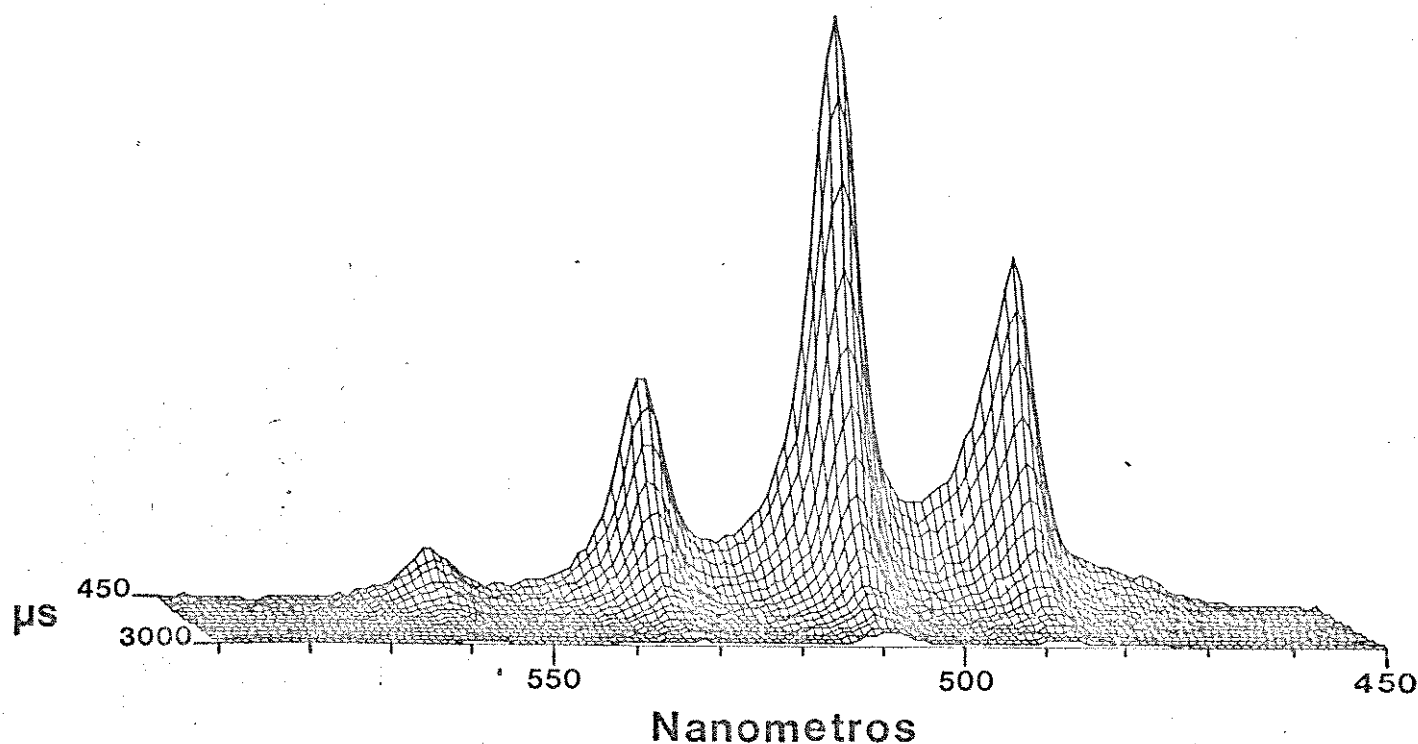


Figura 15. Superfície tridimensional constituída de uma série de espectros de emissão resolvidos no tempo, do sólido $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente, obtida com o programa OERT.BAS. As condições para a aquisição da superfície foram:

$\lambda_{\text{inicial}} = 450\text{nm}$, $\lambda_{\text{final}} = 590\text{nm}$, $\Delta\lambda = 1\text{nm}$

$t_{\text{d inicial}} = 0\text{ms}$, $t_{\text{d final}} = 3\text{ms}$, $\Delta t_{\text{d}} = 0,15\text{ms}$

$\text{RC} = 170\text{-}200\mu\text{s}$, $N = 1$, $\text{AF} = 0,3\text{ms}$, $\text{SENS} = 1$, $\text{GANHO} = 1$

Tabela V. Tempos de computação (em segundos) de algumas rotinas do programa OERT.BAS para a aquisição de superfícies de ERT em diferentes frequências de pulsação (f) do laser e números de amostragem (N). As condições experimentais foram:

$\lambda_{\text{inicial}} = 450\text{nm}$, $\lambda_{\text{final}} = 590\text{nm}$, $\Delta\lambda = 1\text{nm}$ (141 pontos)

$t_{\text{d inicial}} = 0\text{ms}$, $t_{\text{d final}} = 3\text{ms}$, $\Delta t_{\text{d}} = 0,15\text{ms}$ (21 pontos)

Existem duas entradas para algumas linhas nesta tabela. A superior se refere aos tempos cronometrados com um microcomputador PC-XT sem co-processador matemático, enquanto que a inferior se refere aos tempos obtidos com o uso do co-processador.

	Frequência do laser (f)							
	$f = 10\text{Hz}$				$f = 30\text{Hz}$			
	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=10$	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=10$
Tempo efetivo	296	592	1481	2961	98.7	197	494	987
"Averaging"	313	625	1564	3144	201	398	996	2008
	351	699	1742	3482	112	223	557	1114
Cálculo da média e registro gráfico	101	101	101	101	101	101	101	101
do decaimento	23	23	23	23	23	23	23	23
Controle do Monocromador	51	51	51	51	51	51	51	51
	51	51	51	51	51	51	51	51
Mostrador do λ_{em} e k	21	21	21	21	21	21	21	21
Toda superfície	488	799	1738	3304	373	573	1173	2177
	417	765	1809	3564	186	299	633	1190

IV.2.f. Programas gráficos e para tratamento de dados

Os programas G3D2.BAS e GLOTTE2.BAS permitem a construção da superfície tri-dimensional na tela gráfica do monitor CGA de um microcomputador e no traçador gráfico (plotter), respectivamente. A confecção desses programas foi necessária porque tornou-se imprescindível o desenvolvimento de uma rotina gráfica suficientemente rápida e compatível com o modo de aquisição de dados do "Boxcar" interfaceado, para ser utilizada nos programas OERT*.BAS. Além disso, programas gráficos disponíveis comercialmente, tais como GRAPHER e STATGRAPH, não permitem a obtenção de uma superfície com um número adequado de pontos (500x30) necessário para a apresentação dos espectros. O programa PLOT3D.BAS escrito por Ebert e col.,²⁷ apresenta esta resolução de pontos (quando executado sob o ambiente do Quick-BASIC®) e emprega, ainda, uma rotina para rotação dos eixos z e x mas, em compensação, dispende muito mais tempo nos cálculos. Pior ainda, o algoritmo empregado pelo mesmo na ocultação de linhas não permitiu sua adaptação aos programas OERT*.BAS. Sendo assim, optou-se pelo desenvolvimento de uma rotina gráfica simples que gerasse, por exemplo, uma projecção isométrica dos ERT, com a orientação dos eixos x , y e z fixa. As seguintes expressões matemáticas foram utilizadas para o cálculo das coordenadas gráficas da tela de um monitor CGA:

$$X = 100 + 496 \cdot \text{KONL} / \text{LL} - 100 \cdot \text{KONT} / \text{TL}$$

$$Y = 138 - 138 \cdot [\text{INTENS}(\text{KONL}, \text{KONT}) - \text{IMIN}] / (\text{IMAX} - \text{IMIN}) + 50 \cdot \text{KONT} / \text{TL}$$

onde:

(X, Y) = coordenada do ponto da tela a ser acendido,

IMAX e IMIN = intensidades máxima e mínima do eixo z do gráfico,

LL e TL = números máximos para os "loops" de λ e tempo,

KONL e KONT = contadores para os "loops" de λ e tempo,

INTENS(KONL, KONT) = intensidade correspondente ao ponto (KONL, KONT).

Uma rotina simples para apagar os pontos e linhas na tela, sugerida pelo Prof. Vazquez²⁸ foi também implementada a fim de

realçar a percepção de tri-dimensionalidade.

O programa GERTVID.BAS foi desenvolvido para a extração do tempo de vida (τ) da amostra no estado eletrônico excitado, a partir da série de ERT gerados pelo programa OERT.BAS. Em realidade, este programa faz uma série de "cortes" na superfície 3D, paralelos ao plano definido pelos eixos z e y (intensidade e tempo, respectivamente), em comprimentos de onda de emissão escolhidos pelo usuário. Essas curvas de decaimento escolhidas são, deste modo, utilizadas na análise de regressão linear de gráficos $\log(V)$ vs. t_d . O programa executa os cálculos dentro do intervalo de tempo escolhido pelo usuário, empregando as fórmulas matemáticas para os coeficientes angular, linear e de correlação definidos na literatura.²⁹⁻³²

O programa GVIDA.BAS foi desenvolvido para a extração de τ das curvas de decaimento geradas pelo programa OVIDA.BAS, dentro do intervalo de tempo que o usuário desejar. Para o cálculo dos coeficientes de regressão linear utilizou-se as mesmas fórmulas citadas anteriormente. Este programa mostra, após a regressão linear, a curva de decaimento calculada juntamente com os pontos experimentais e, ainda, um gráfico dos resíduos, para avaliação da precisão do ajuste da curva.

O último programa a ser citado é o GSNORMA.BAS. Com ele, é possível o tratamento matemático e a visualização gráfica de um conjunto de espectros de emissão obtidos nas mesmas condições espectrais (λ_{inicial} , λ_{final} e $\Delta\lambda$) através dos programas OESPCONT.BAS, OESPECT.BAS e OERT.BAS. As rotinas matemáticas implementadas consistem na multiplicação e adição por escalar, procura de máximos e mínimos e cálculo de área de bandas, na região espectral que o usuário desejar. Com estas rotinas, pode-se efetuar o ajuste da linha de base, a normalização e a subtração de espectros, procedimentos bastante úteis quando se deseja comparar intensidades relativas e larguras de bandas espectrais.

IV.3. Aplicações da ELRT

IV.3.a. A estrutura eletrônica do íon uranilo (UO_2^{2+})

As propriedades de absorção e de emissão de luz de sais contendo o íon uranilo foram investigadas inicialmente por Brewster^{33,34} em 1833 e sistematicamente por Stokes³⁴ em 1852, o que permitiu a este a formulação da lei sobre a emissão de fluorescência. Estes estudos propiciaram o desenvolvimento da fosforoscopia em 1871 e, indiretamente, a descoberta da radioatividade em 1896 por Becquerel^{33,34}. Desde então, as propriedades espectroscópicas do íon uranilo têm sido bastante investigadas.

Dentre os íons poliatômicos conhecidos, o uranilo apresenta grande estabilidade e estrutura linear, com distâncias de ligação U-O axiais muito pequenas (1,7 - 1,8 Å) quando comparadas com as distâncias de ligação U-O de ligantes situados no plano equatorial (2,2 - 2,5 Å)^{34,35}. A elevada estabilidade do íon UO_2^{2+} , cuja identidade permanece inalterada mesmo quando em solução, é evidenciada por essa pequena distância de ligação U-O axial e, também, pelo fato de que a energia do primeiro estado eletrônico excitado muda muito pouco em um grande número de amostras cristalinas ou vítreas ($\approx 20000\text{cm}^{-1}$) quando comparada com a do íon hidratado ($\approx 20600\text{cm}^{-1}$)³³. Os efeitos da repulsão eletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo resultante da coordenação de ligantes no plano equatorial podem ser considerados como perturbações nos estados eletrônicos do íon uranilo, ou seja, o Hamiltoniano para os elétrons de valência pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{axial}} + e^2/r_{12} + H_{\text{eo}} + \hat{H}_{\text{eq}}$$

admitindo-se que os últimos três termos são pequenos comparados ao primeiro. Desse modo, a estrutura eletrônica do íon uranilo pode ser inferida a partir da teoria de orbitais moleculares (OM), considerando-se inicialmente as propriedades de simetria dos orbitais atômicos (OA) de valência dos átomos de oxigênio axiais e

do urânio, quando submetidos à simetria cilíndrica $D_{\infty h}$. O conjunto de base comumente adotado consiste nos orbitais atômicos 2p dos oxigênios axiais e nos orbitais atômicos 5f, 6d, 7s e 7p do urânio. Os trabalhos de McGlynn e Smith³⁶ e Denning e col.³⁷ citam os orbitais moleculares e as respectivas simetrias. Os orbitais moleculares ligantes são:

σ_g^+ , que tem contribuição dos OA $O(2p_z)$ e $U(7s, 6d_z^2)$;

σ_u^+ , que é formado a partir dos OA $O(2p_z)$ e $U(7p_z, 5f_z^3)$;

π_u , pelos OA $O(2p_x, 2p_y)$ e $U(7p_x, 5f_{xz}^2, 7p_y, 5f_{yz}^2)$ e, finalmente,

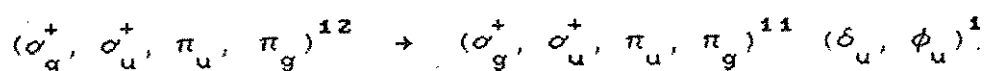
π_g , formado a partir dos OA $O(2p_x, 2p_y)$ e $U(6d_{xz}, 6d_{yz})$.

é observado, experimentalmente, que compostos de uranilo no estado eletrônico fundamental apresentam paramagnetismo independente da temperatura^{36,38} e, portanto, esses quatro orbitais moleculares ligantes se encontram completamente preenchidos com elétrons, resultando numa configuração eletrônica $(\sigma_g^+)^2(\sigma_u^+)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^4$ e numa representação totalmente simétrica $^1\Sigma_g^+$ para o estado fundamental do íon UO_2^{2+} , quando submetido a um campo cilíndrico hipotético (grupo puntual $D_{\infty h}$). Alguns sistemas diamagnéticos podem apresentar fraco paramagnetismo independente da temperatura, o qual não é originário de nenhum dipolo magnético existente no composto, mas sim induzido pelo campo magnético externo, devido ao acoplamento do estado fundamental com estados excitados³⁹. Energeticamente acima dos orbitais ligantes, encontram-se os orbitais não ligantes vazios do urânio: δ_u , que corresponde aos OA $5f_{zx^2-y^2}, 5f_{xyz}$; ϕ_u aos OA $5f_{xx^2-y^2}, 5f_{yx^2-y^2}$ e δ_g aos OA $6d_{x^2-y^2}, 6d_{xy}$. Estes são os orbitais que estão comumente envolvidos nas transições eletrônicas de menor energia e, portanto, no fenômeno de emissão de luminescência apresentado pelo íon uranilo.

A dedução da ordem de energia desses orbitais moleculares é mais complicada observando-se, frequentemente, discordância na literatura. McGlynn e Smith³⁶, por exemplo, utilizaram funções de onda de Slater para a avaliação das integrais de recobrimento na técnica da equação secular, obtendo a ordem relativa de energia $\sigma_u^+ <$

$\sigma_g^+ < \pi_u < \pi_g$. Belford e Belford⁴⁰ e Newman,⁴¹ através de cálculos mais elaborados sobre integrais de recobrimento utilizando funções de onda SCF, sugeriram a ordem $\pi_g < \sigma_g^+ < \pi_u \approx \sigma_u^+$. Estes autores observaram que as referidas integrais envolvendo os orbitais 6d são quatro a cinco vezes maiores que as integrais envolvendo os orbitais 5f, sendo que os cálculos efetuados não definiram claramente a ordem relativa de energia dos dois últimos orbitais. Boring e Wood,⁴² através de tratamento SW-X α não-relativístico obtiveram a ordem $\sigma_g^+ < \pi_u < \sigma_u^+ \approx \pi_g$. Jorgensen e Reisfeld³⁴ efetuaram uma revisão bibliográfica sobre a estrutura eletrônica do íon urânio e comentaram que as energias de ionização preditas por alguns cálculos relativísticos, realizados com alto grau de sofisticação, também não apresentam a precisão necessária para a descrição do espectro eletrônico desse íon.

A ordem de energia dos orbitais moleculares não ligantes vazios é mais clara pois as energias dos orbitais 5f do urânio são bem menores que as dos orbitais 6d.^{33-35,37} Evidências para isto são dadas pelas características espectrais da configuração eletrônica f em compostos de U(V), U(IV) e U(III). Dentro do conjunto de orbitais 5f do íon urânio, os orbitais δ_u e ϕ_u são os que possuem a menor energia.^{33-35,37} Vários autores^{33-37,41,43} consideram, então, que as transições eletrônicas de menor energia em compostos de urânio são originárias de excitações do tipo



Estudos efetuados por Gorller-Walrand e Vanquickenborne⁴⁴ sobre vários complexos de urânio permitiram demonstrar, através da teoria de grupos e da teoria de orbitais moleculares, que os sistemas de bandas situadas entre 20000-22000 cm⁻¹ e 22500-27000 cm⁻¹ são devidos às transições eletrônicas $\Sigma_g^+ \rightarrow \Phi_g(\sigma_u^+ \phi_u)$ e $\Sigma_g^+ \rightarrow \Delta_g(\sigma_u^+ \delta_u)$, respectivamente. Estudos espectroscópicos minuciosos foram efetuados por Denning e col.^{37,38,45,46} que investigaram as propriedades de polarização de monocristais de Cs₂UO₂Cl₄, CsUO₂(NO₃)₃ e NaUO₂(CH₃COO)₃ à temperatura de 4,2K. Estes autores observaram que no sistema centro-simétrico Cs₂UO₂Cl₄ todas as

transições eletrônicas puras são permitidas apenas por mecanismo de dipolo magnético ou de quadrupolo elétrico; as transições via mecanismo de dipolo elétrico somente eram permitidas pelo acoplamento com modos vibracionais de simetria u . As características espectroscópicas desses compostos puderam ser explicadas por Denning e col.³⁷ admitindo-se, também, estados eletrônicos excitados originários das configurações $\sigma_u^+ \delta_u$ e $\sigma_u^+ \phi_u$ mas, contrária à previsão de Gorller-Walrand e Vanquickenborne,⁴⁸ encontraram que a simetria do orbital vazio de menor energia deveria ser necessariamente δ_u . Esses resultados^{37, 48} concordam com as observações feitas por Jorgensen e Reisfeld,³⁴ que admitem não haver qualquer dúvida que as transições eletrônicas de pequena intensidade no íon uranilo são todas proibidas por paridade e, conseqüentemente, envolveriam transições eletrônicas de orbitais π_u ou σ_u para orbitais vazios ϕ_u ou δ_u .

Como foi citado anteriormente, os efeitos da repulsão eletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo equatorial são tratados como perturbações sobre os estados eletrônicos. Entretanto, o tratamento destas interações se torna complicado pois a magnitude desses efeitos são comparáveis entre si. Para preservar a generalidade, alguns autores^{37, 48} desenvolveram um formalismo apropriado para o acoplamento nos limites (Λ, Σ) e (ω, ω) , obtendo, então, diagramas de correlação³⁷ para o caso de acoplamento intermediário. O acoplamento no limite (Λ, Σ) é análogo ao esquema de acoplamento Russell-Saunders, considerando-se os orbitais moleculares em simetria cilíndrica $D_{\infty h}$. Em ambos os casos, os estados finais são caracterizados pelo número quântico $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$, com $\Sigma = S, \dots, -S$.⁴⁸ As representações de simetria dos estados obtidos por meio do acoplamento (Λ, Σ) e (ω, ω) são mostradas na Tabela VI.^{37, 48}

Tabela VI. Termos e estados originários dos acoplamentos Λ, Σ e ω, ω

Configuração eletrônica σ_{axial}	Acoplamento (Λ, Σ)		Acoplamento (ω, ω)	
	$+e^2/r_{12}$	$+\lambda LS$	$+e^2/r_{12}$	$+\lambda LS$
$\sigma_u^+ \delta_u$	$^1\Delta_g$	Δ_g	Δ_g	$(1/2, 5/2)$
		Φ_g	Φ_g	
	$^3\Delta_g$	Δ_g	Δ_g	$(1/2, 3/2)$
		Π_g	Π_g	
$\sigma_u^+ \phi_u$	$^1\Phi_g$	Φ_g	Φ_g	$(1/2, 7/2)$
		Γ_g	Γ_g	
	$^3\Phi_g$	Φ_g	Φ_g	$(1/2, 5/2)$
		Δ_g	Δ_g	
$\pi_u^2 \delta_u^1$	$^1\Pi_g$	Π_g	Φ_g	$(1/2)(3/2)^2(5/2)$
	$^1\Phi_g$	Φ_g	Δ_g	
		Δ_g	Γ_g	$(1/2)^2(3/2)(5/2)$
	$^3\Pi_g$	Π_g	Π_g	
		Σ_g	Δ_g	$(1/2)(3/2)^2(3/2)$
		Γ_g	Π_g	
	$^3\Phi_g$	Φ_g	Φ_g	$(1/2)^2(3/2)(3/2)$
		Δ_g	Σ_g	
$\pi_u^2 \phi_u^1$	$^1\Delta_g$	Δ_g	Γ_g	$(1/2)(3/2)^2(7/2)$
	$^1\Gamma_g$	Γ_g	Φ_g	
		Φ_g	Δ_g	$(1/2)^2(3/2)(7/2)$
	$^3\Delta_g$	Δ_g	H_g	
		Π_g	Δ_g	$(1/2)(3/2)^2(5/2)$
		H_g	Φ_g	
	$^3\Gamma_g$	Γ_g	Γ_g	$(1/2)^2(3/2)(5/2)$
		Φ_g	Π_g	

O efeito do campo dos ligantes situados no plano equatorial do íon urânio foi investigado sistematicamente através de espectroscopia de absorção por Gorller-Walrand e col.^{44,47} Eles concluíram que a geometria da coordenação determina as intensidades e as frequências das transições eletrônicas nesses compostos. Como foi citado, esses autores sugeriram⁴³ que as bandas de absorção de menor energia no espectro são devidas a transições $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Phi_g$ (20000 a 22000 cm^{-1}) e $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Delta_g$ (22500 a 27000 cm^{-1}), envolvendo as configurações $(\sigma_u^+)^1(\phi_u)^1$ e $(\sigma_u^+)^1(\delta_u)^1$, respectivamente, e consideraram a seguinte ordem de magnitude das interações sobre o íon urânio: $\Phi_{\text{axial}} > e^2/r_{12} > H_{\text{eo}} > \Phi_{\text{eq}}$. Esses resultados concordam com os de Denning e col.³⁷ até o ponto que considera os primeiros estados excitados como originários das configurações mencionadas, mas discordam quanto à magnitude relativa dos efeitos de repulsão eletrônica e de acoplamento spin-órbita. Comprovações experimentais do modelo proposto por Denning foram apresentadas posteriormente por Flint e Tanner,^{48,49} ao estudarem os espectros eletrônicos de absorção polarizados e de luminescência de monocristais de $M_2\text{UO}_2\text{F}_5$ ($M = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ e NH_4^+) e $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Br}_4$ em baixas temperaturas (85 a 4K). Ao contrário de Denning e col.³⁷, esses autores observaram transições eletrônicas puras, bastante intensas, nos espectros dos compostos $M_2\text{UO}_2\text{F}_5$, permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Tais intensidades eram possíveis pelo fato dos íons UO_2^{2+} ocuparem sítios não centro-simétricos (simetria puntual C_2) nesses monocristais. Baseado nas propriedades de polarização, esses autores confirmaram a hipótese de Denning, ou seja, observaram que os estados excitados de mais baixa energia nos compostos $M_2\text{UO}_2\text{F}_5$ têm simetria E'_1 e E'_2 no grupo puntual D_{5h} , correspondendo aos estados de simetria Π_g e Δ_g no grupo puntual $D_{\infty h}$, originários da configuração de estado excitado $\sigma_u^1\delta_u^1$. Por questão de simplicidade será empregada, a partir deste momento, uma nomenclatura análoga à de Denning e col.³⁷ para a citação dos estados: o estado excitado de menor energia Π_g , por exemplo, seria representado por $\Pi_g(^3\Delta_g, \sigma\delta)$, que o identificaria como a componente do acoplamento spin-órbita ($\Omega = 1$) associada ao termo $^3\Delta_g$ da configuração $\sigma_u^1\delta_u^1$.

De acordo com as observações feitas, pode-se notar que os

espectros eletrônicos de compostos do íon uranilo são difíceis de serem completamente entendidos do ponto de vista quantitativo e dúvidas surgem quanto à escolha do modelo teórico que seria mais conveniente para se empregar no estudo espectroscópico. Dentre os vários modelos presentes na literatura, destaca-se aquele proposto por Denning e col.³⁷ que, por estar baseado em comprovações experimentais^{38,45,46,48,49} minuciosas das propriedades de polarização da absorção de luz por monocristais, apresenta maior consistência. Nesse modelo,³⁷ a repulsão eletrônica tem magnitude comparável à da interação spin-órbita e os três estados excitados de menor energia, Π_g , Δ_g e Φ_g , são as componentes $\Omega = 1, 2$ e 3 originárias da interação spin-órbita sobre o termo $^3\Delta_g(\infty)$. Pode ser observado, ainda, um desdobramento posterior destes estados, devido ao abaixamento da simetria $D_{\infty h}$ imposta pelo campo dos ligantes equatoriais. Como exemplo, admitindo-se um campo equatorial com simetria D_{4h} , D_4 ou C_4 , somente o estado excitado Δ_g é desdobrado em outros dois [simetrias B_{1g} , $B_{2g}(D_{4h})$, B_1 , $B_2(D_4)$ ou $2B(C_4)$], enquanto que os estados Π_g e Φ_g permanecem degenerados [simetrias $E_g(D_{4h})$ ou $E(D_4, C_4)$]

Nesta tese, será considerado o modelo de Denning, pelas razões já expostas.

IV.3.b. Auto-absorção da luminescência em nitrato de urânio hexa-hidratado no estado sólido

Durante o trabalho de otimização dos parâmetros ajustáveis do "Boxcar", foi verificada uma grande dependência do tempo de vida do estado excitado do íon urânio com o tamanho de grão de amostras de nitrato de urânio hexa-hidratado no estado sólido. Observou-se, na ocasião, que a granulometria da amostra poderia aumentar o valor de τ obtido experimentalmente de $\approx 25\%$. Os tempos de vida desse sólido, à temperatura ambiente, presentes na literatura^{50,51} também são bastante discrepantes, variando desde $\approx 540\mu\text{s}$ até $\approx 765\mu\text{s}$. Estes resultados estimularam, assim, uma investigação sistemática do efeito do tamanho de grão do composto mencionado, nas intensidades relativas das componentes vibrônicas dos espectros de emissão resolvidos no tempo (ERT) e no tempo de vida (τ) do íon urânio no estado eletrônico excitado, à temperatura ambiente. Os procedimentos adotados nestas investigações são descritos a seguir.

Amostras de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com diferentes tamanhos de grão foram cuidadosamente separadas por meio de uma série de peneiras com diferentes aberturas de malha: 0,71mm (24mesh); 0,42mm (35mesh); 0,35mm (42mesh); 0,25mm (60mesh); 0,149mm (100mesh) e 0,105mm (150mesh). Para cada uma destas amostras foram obtidas superfícies tridimensionais de ERT, com o programa OERT.BAS. Duas séries de experimentos em diferentes condições experimentais foram levados a efeito, segundo as condições especificadas abaixo.

Primeiro experimento:

A amostra foi cuidadosamente empacotada em tubo de quartzo de $\approx 3\text{mm}$ de diâmetro interno e as superfícies espectrais foram obtidas a partir da amostra de maior granulometria para as de menor granulometria, nas seguintes condições:

$\lambda_{\text{inicial}} = 450\text{nm}$, $\lambda_{\text{final}} = 590\text{nm}$, $\Delta\lambda = 1\text{nm}$

$t_{\text{d inicial}} = 0\text{ms}$, $t_{\text{d final}} = 3\text{ms}$, $\Delta t_{\text{d}} = 0,15\text{ms}$

$t_{\text{g}} = 11\text{ns}$, $RC \approx 170$ a $200\mu\text{s}$, $N = 1$, $AF = \text{desligado}$

$\text{SENS} = 1\text{V/V}$, $\text{GANHO} = 1$

laser: $f = 31\text{Hz}$

Segundo experimento:

A amostra foi cuidadosamente empacotada em cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico com as faces laterais vedadas para evitar que a luz emitida através destas fosse detectada pela fotomultiplicadora. Utilizou-se, ainda, fendas para restringir a área da cubeta exposta à excitação. Ao contrário do que foi efetuado no experimento anterior, as superfícies 3D foram obtidas alternando-se as amostras, de modo a evitar erro sistemático nas medidas.

λ inicial = 460nm, λ final = 570nm, $\Delta\lambda$ = 1nm

t_d inicial = 0ms, t_d final = 3ms, Δt_d = 0,15ms

t_g = 15 μ s, $RC \approx 20\mu$ s, $N = 9$, AF = desligado

SENS = 1V/V, GANHO = 1

laser: f = 30Hz

O programa GERTVID.BAS foi utilizado para a extração do tempo de vida do íon UO_2^{2+} no estado excitado para cada uma das amostras, em diferentes comprimentos de onda de emissão. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 16 e 17.

O programa GSNORMA.BAS foi empregado na comparação das intensidades relativas dos ERT obtidos em diferentes tempos de atraso, de amostras com diferentes granulometrias. Neste caso, foi necessário efetuar uma multiplicação das intensidades dos ERT de uma das amostras por um escalar, conforme mostrado nas Figuras 18 e 19.

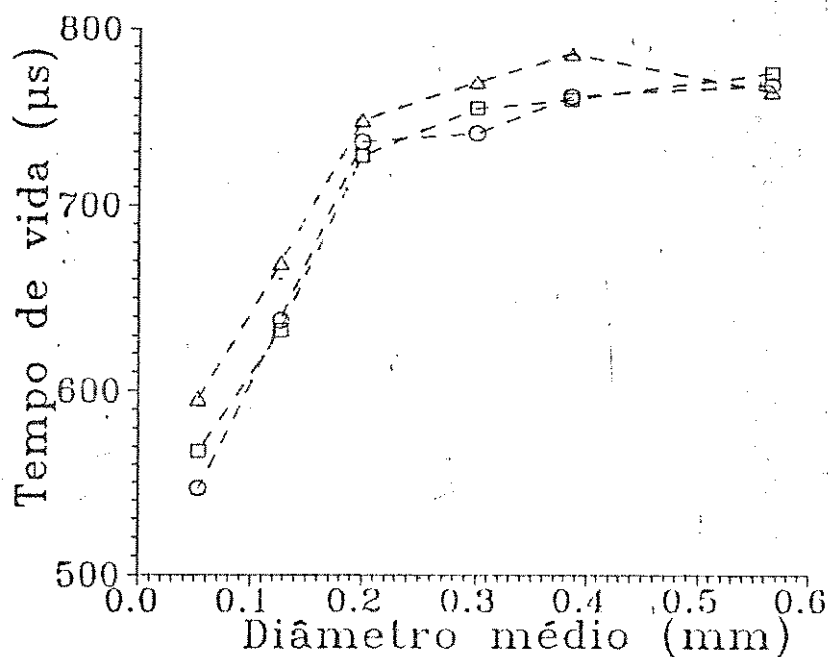


Figura 16. Influência da granulometria da amostra $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nos tempos de vida do UO_2^{2+} no estado eletrônico excitado (primeiro experimento). A ordenada do gráfico corresponde aos tempos de vida τ calculados através do programa GERTVID.BAS no intervalo de tempo de 750 a 2100 μs e a abscissa corresponde ao tamanho médio dos grãos de cada amostra. O RE estimado para o equipamento neste experimento foi de $\approx 200 \mu s$ envolvendo, portanto um erro na determinação de τ via regressão linear da ordem de $\approx 10\%^{2,1}$ além do erro de $\approx 7\%$ introduzido pelas flutuações na intensidade do laser. Os tempos de vida foram calculados nos comprimentos de onda de emissão 487nm (□), 509nm (○) e 533nm (Δ).

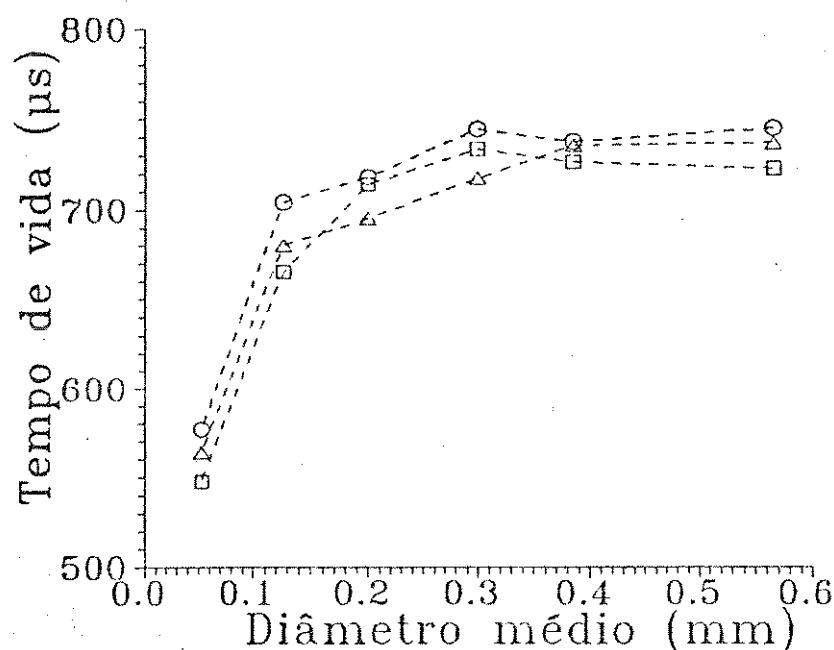


Figura 17. Influência da granulometria da amostra $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nos tempos de vida do UO_2^{2+} no estado eletrônico excitado (segundo experimento). A ordenada do gráfico corresponde aos tempos de vida τ calculados através do programa GERTVID.BAS no intervalo de tempo de 600 a 2400 μs e a abscissa corresponde ao tamanho médio dos grãos de cada amostra. O RE estimado para o equipamento neste experimento foi mantido em $\approx 20 \mu s$, dez vezes menor que no primeiro experimento. Os tempos de vida foram calculados para comprimentos de onda de emissão em 485-7nm (□), 505-8nm (○) e 530-2nm (Δ), apresentando um erro da ordem de 7% devido a flutuações na intensidade do laser.

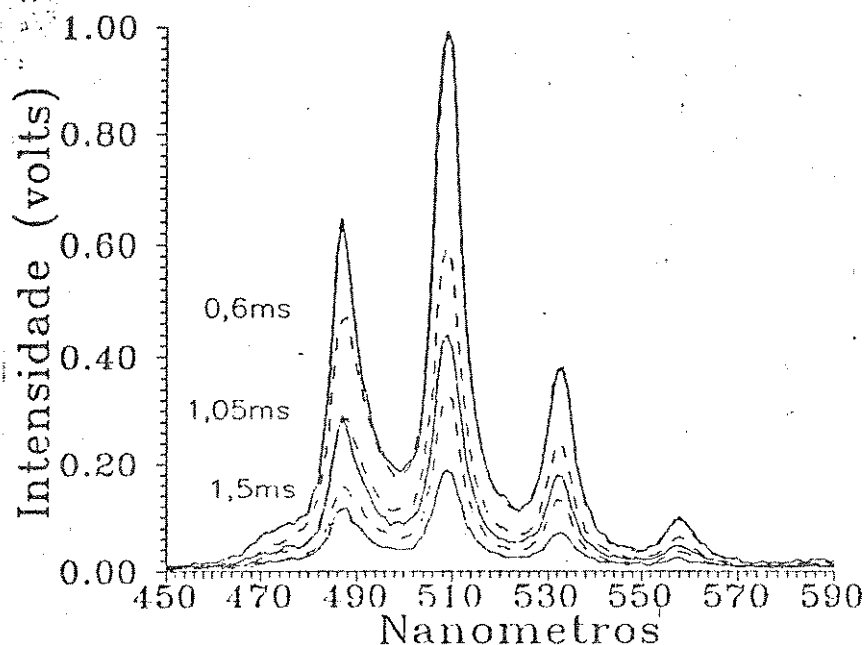


Figura 18. Influência da granulometria da amostra $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nos espectros de emissão resolvidos no tempo (primeiro experimento). Os espectros mostrados com linha contínua correspondem à amostra com tamanho médio de grão menor que 0,105mm, enquanto que os tracejados referem-se à amostra com tamanho médio de grão de 0,565mm. Os espectros foram obtidos através do programa OERT.BAS, nos tempos de atraso $t_d = 0,6\text{ms}$, $1,05\text{ms}$ e $1,5\text{ms}$. Para a comparação das intensidades, os três $\%R$ obtidos para a amostra de maior granulometria (0,565mm) foram multiplicados pelo mesmo fator 0,5348 de modo a coincidir com a intensidade da banda em 532nm, do espectro da amostra de menor granulometria, obtido em $t_d = 0,6\text{ms}$. A multiplicação por escalar foi efetuada através do programa GSNORMA.BAS.

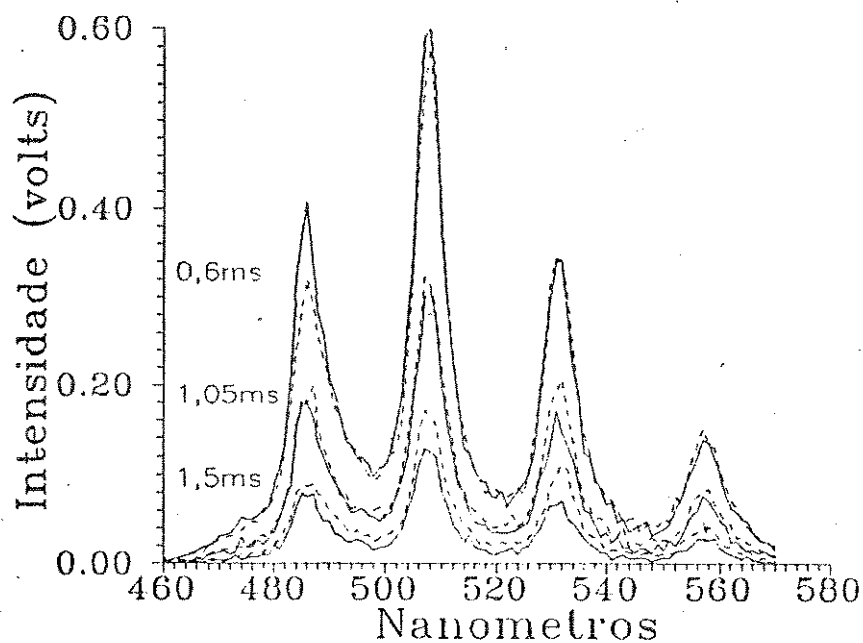


Figura 19. Influência da granulometria da amostra $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ nos espectros de emissão resolvidos no tempo (segundo experimento). Os espectros mostrados com linha contínua nesse gráfico correspondem à amostra contendo tamanho médio de grão menor que 0,105mm enquanto que os tracejados referem-se à amostra com tamanho médio de grão de 0,565mm. Os espectros foram obtidos através do programa OERT.BAS, nos tempos de atraso $t_d = 0,6ms$, $1,05ms$ e $1,5ms$. Para a comparação das intensidades, os três ERT obtidos para a amostra de menor granulometria foram multiplicados pelo mesmo fator 1,397, de modo a coincidir com a intensidade da banda em 532nm, do espectro da amostra de maior granulometria, obtido em $t_d = 0,6ms$. A multiplicação por escalar foi efetuada com o programa GSNORMA.BAS.

Observa-se nas Figuras 16 e 17 que, para uma dada granulometria da amostra, os valores de τ obtidos em diferentes comprimentos de onda de emissão são semelhantes, pois estão dentro dos erros experimentais estimados em 17% e 7% no primeiro e no segundo experimento, respectivamente, levando-se em consideração os erros devido a flutuação na intensidade do laser ($\approx 7\%$) e aqueles devido à extração de τ através de regressão linear^{2,21}. Pode-se observar, ainda, um aumento em τ de ≈ 570 a $730\text{--}770\mu\text{s}$ com o aumento do tamanho de grão, enquanto que os ERT obtidos em $t_d = 600\mu\text{s}$ (Figuras 18 e 19) apresentam uma menor intensidade da banda 0-0 ($\approx 486\text{nm}$) para a amostra de maior granulometria. É interessante notar que esta componente vibrônica dos ERT apresenta uma grande sobreposição com o espectro de absorção (Figura 20), sugerindo que a auto-absorção da emissão luminescente pode ser responsável pela variação observada em τ com a granulometria da amostra.

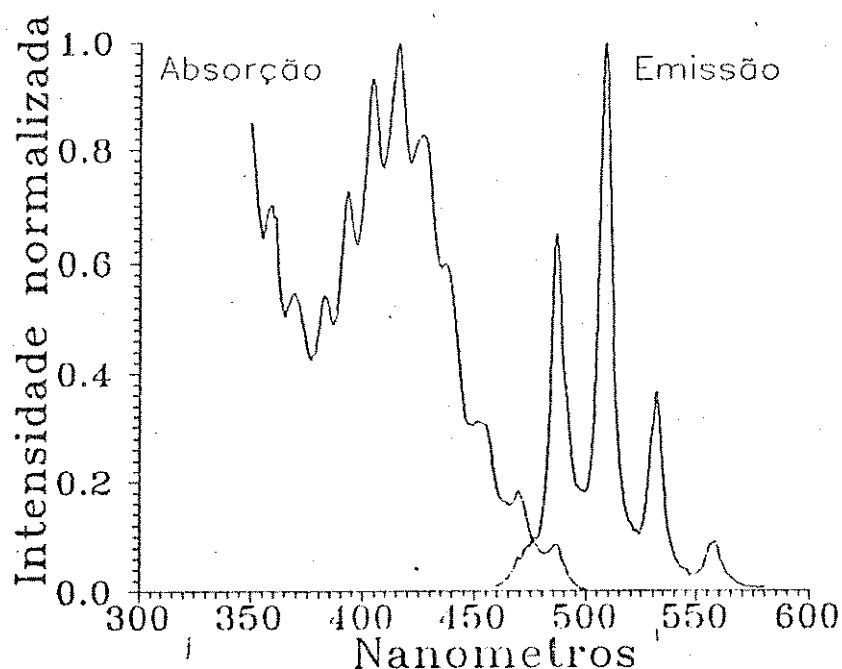


Figura 20. Espectros eletrônicos de absorção (UV-VIS) e de luminescência (emissão) para o $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sólido à temperatura ambiente.

Segundo Birks,⁵²⁻⁵⁴ a auto-absorção corresponde ao fenômeno de migração radiativa de energia que ocorre em soluções concentradas, em líquidos e em cristais, sendo que sua presença modifica o espectro de emissão, o rendimento quântico e o tempo de vida (τ) do estado excitado obtidos experimentalmente. Por exemplo, τ está relacionado com o tempo de vida "real" τ_M através da expressão:

$$\tau = \tau_M / (1 - \alpha \cdot q)$$

onde q é o rendimento quântico de emissão e α é o parâmetro de auto-absorção. Este parâmetro depende da sobreposição entre o espectro de absorção $\epsilon(\bar{\nu})$ e o espectro de emissão $F(\bar{\nu})$, da concentração $[M]$ do íon emissor e da "espessura" x da amostra, de acordo com a expressão:

$$\alpha \cdot q = \int_0^{\infty} F(\bar{\nu}) \cdot \left[1 - 10^{-\epsilon(\bar{\nu}) \cdot [M] \cdot x} \right] d\bar{\nu}$$

Essas equações mostram que τ aumenta com o aumento da espessura x da amostra, e isto é, de fato, observado nos gráficos τ vs. *Diâmetro médio dos grãos* obtidos para o $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, que aparecem nas Figuras 16 e 17. Este resultado sugere, portanto, que a migração radiativa da emissão luminescente pode ser responsável pelas variações observadas nos valores de τ obtidos experimentalmente.

Esse mecanismo foi confirmado através da evolução temporal das intensidades relativas das bandas vibrônicas nos ERT obtidos em $t_d > 1000\mu s$, onde se observa um aumento nas intensidades das bandas vibrônicas 0-1 ($\approx 508nm$) e 0-2 ($\approx 532nm$) da amostra com maior granulometria, relativo àsquelas da amostra com menor tamanho de grão. Isso demonstra que a radiação emitida em 486nm é re-absorvida pelos grãos e re-emitada, em média, em tempos maiores que $\approx 600\mu s$ nos comprimentos de onda compreendidos principalmente entre 508 e 532nm.

Outra confirmação experimental para esse mecanismo foi

dada pela observação da dependência das alterações espectrais e cinéticas com a geometria adotada no espectrômetro, descrita a seguir.

Os efeitos da migração radiativa (auto-absorção) são mais pronunciados quanto maior for o caminho óptico percorrido pela luz emitida, por um íon situado na superfície ou no interior de um grão, até a sua saída efetiva da amostra. Consequentemente, a geometria⁵²⁻⁵⁴ empregada, ou seja, a posição relativa entre a fonte de excitação, a amostra e o detetor também é um fator que determina a intensidade dos efeitos espectrais e cinéticos causados pelo processo de migração radiativa. Desta maneira, foram realizados alguns experimentos nos quais adotou-se sempre um ângulo de 90° entre a fonte de excitação (laser) e o sistema de detecção (monocromador e fotomultiplicadora), de modo a minimizar a intensidade da luz de excitação refletida e/ou espalhada. Para isto foi, então, modificado o posicionamento da cubeta contendo a amostra, conforme ilustrado na Figura 21.

a. **Frontal (F):** a excitação é efetuada quase que perpendicularmente à superfície da cubeta. Como as laterais desta são revestidas de material opaco, a radiação luminescente que é detectada pela fotomultiplicadora consiste, em grande parte, pela radiação emitida pela(s) primeira(s) camada(s) de grão(s).

b. **Rasante (R):** a excitação é efetuada num ângulo rasante, quase que paralela e iluminando apenas a superfície frontal da cubeta, a qual se encontra quase perpendicular ao sistema de detecção.

c. **Posterior (P):** a cubeta é posicionada de modo a que a radiação luminescente emergente da face posterior àquela que está sendo excitada seja detectada pela fotomultiplicadora.

Os ERT obtidos para amostras contendo tamanho médio de grão de 0,565mm e 0,053mm em diferentes posicionamentos da cubeta são mostrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente, e os tempos de vida obtidos em diferentes comprimentos de onda de emissão aparecem na Figura 24.

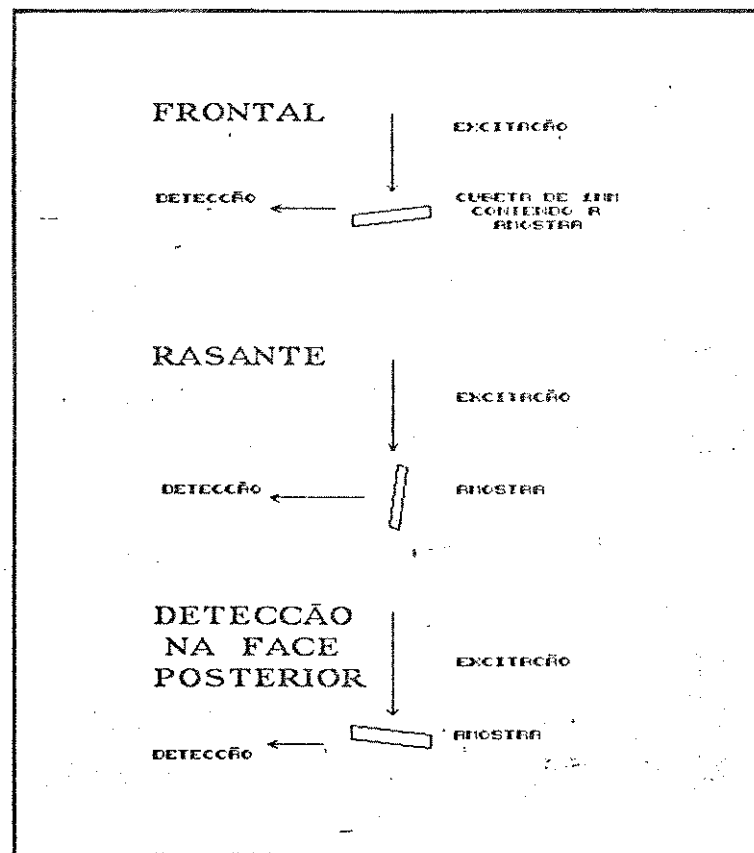


Figura 21. Diferentes posicionamentos da cubeta de quartzo relativo à geometria ortogonal entre o laser de excitação e o sistema de detecção. Frontal (F): posicionamento frontal da cubeta de quartzo relativo ao feixe de excitação laser; Rasante (R): posicionamento em ângulo rasante da cubeta em relação ao feixe de excitação laser; Posterior (P): posicionamento de modo a se detectar a emissão emergente da face posterior da cubeta.

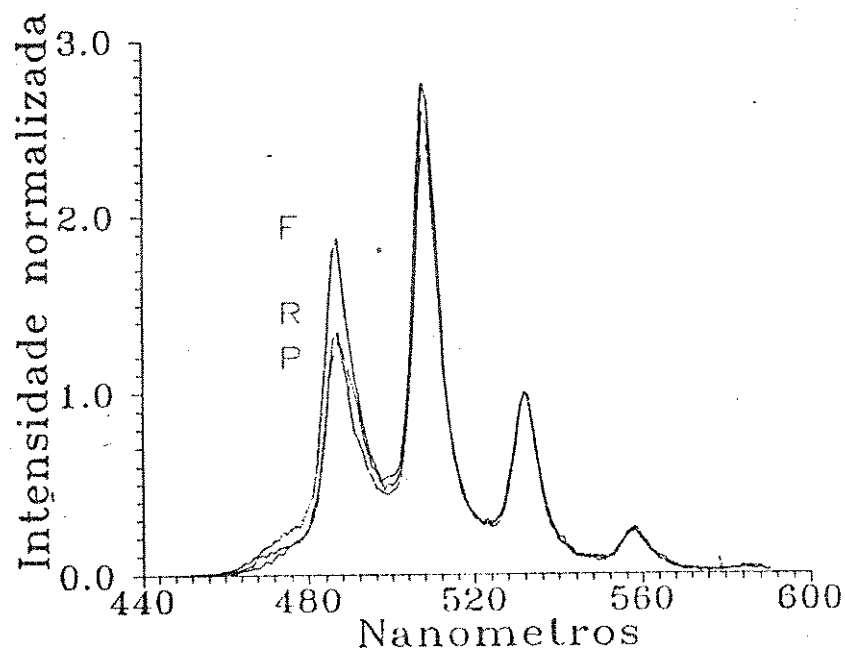


Figura 22. Efeito do posicionamento da cubeta sobre os espectros de emissão resolvidos no tempo da amostra $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com tamanho médio de grão de 0,565mm. F, R e P correspondem aos posicionamentos frontal, rasante e posterior da cubeta contendo a amostra com relação à geometria ortogonal entre o feixe de excitação e o sistema de detecção. Os espectros foram normalizados em 532nm através do programa GSNORMA.BAS.

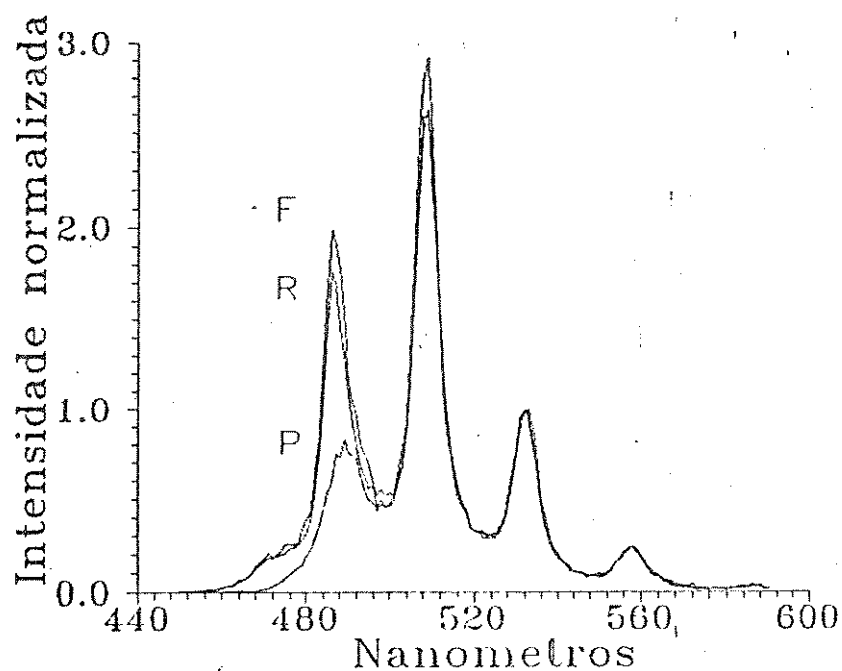


Figura 23. Efeito do posicionamento da cubeta sobre os espectros de emissão resolvidos no tempo da amostra $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com tamanho médio de grão de 0,053mm. F, R e P correspondem aos posicionamentos frontal, rasante e posterior da cubeta contendo a amostra com relação à geometria ortogonal entre o feixe de excitação e o sistema de detecção. Os espectros foram normalizados em 532nm através do programa GSNORMA.BAS.

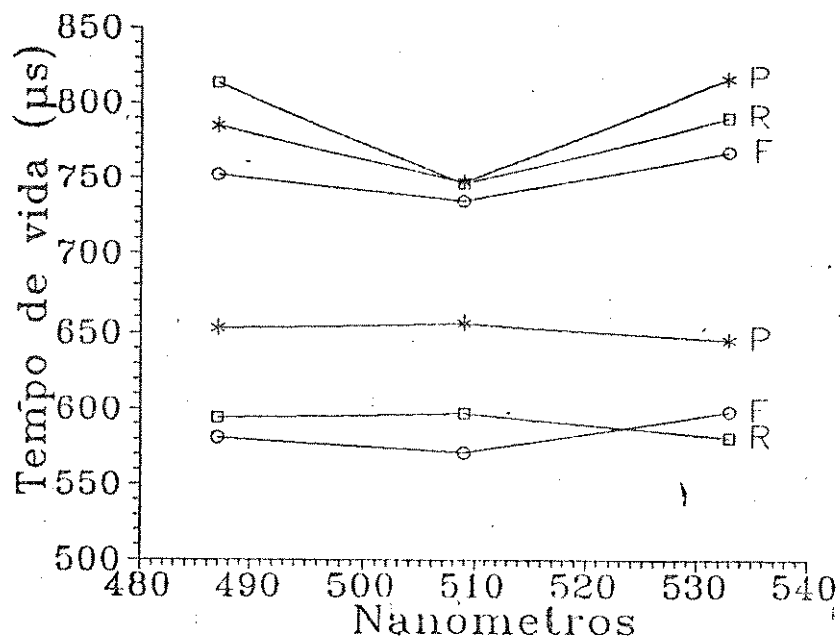


Figura 24. Tempos de vida τ do UO_2^{2+} no estado excitado obtidos para amostras com tamanho médio de grão de 0.565mm (parte superior na figura) e 0.053mm (parte inferior) para diferentes posicionamentos da cubeta e diferentes comprimentos de onda de emissão.

As variações observadas nos espectros e nos tempos de vida da amostra de maior granulometria são devidas, principalmente, ao tamanho de grão e não ao posicionamento da cubeta. Isto ocorre porque o tamanho médio dos cristais nessa amostra é tão grande que, praticamente, tem-se apenas uma só camada de cristais empacotados na cubeta. Isto explica a grande semelhança entre os espectros e os tempos de vida obtidos utilizando-se as geometrias rasante e posterior. A geometria frontal, por sua vez, minimiza o pequeno efeito de auto-absorção proveniente do posicionamento adotado, mas é incapaz de minimizar o efeito intrínseco ao tamanho do grão, o que é evidenciado pelo elevado valor do tempo de vida ($\approx 750\mu\text{s}$) obtido com essa geometria.

Para a amostra com menor granulometria as diferenças espectrais e cinéticas podem ser mais claramente atribuídas à geometria adotada. As configurações frontal e rasante proporcionam as maiores intensidades na banda 0-0 (em $\approx 486\text{nm}$) e os menores tempos de vida ($540-600\mu\text{s}$), correspondendo ao menor efeito de auto-absorção. A geometria posterior resultou no maior efeito de auto-absorção, evidenciado nos tempos de vida maiores ($\approx 650\mu\text{s}$) e na drástica diminuição da intensidade da banda 0-0. Neste caso, a auto-absorção é tão intensa que, paralelamente à diminuição de intensidade, ocorre uma aparente diminuição na largura da banda devido ao perfil do espectro de absorção, como descrito por Birks.⁵²⁻⁵⁴ Esses resultados confirmam, novamente, a existência da migração radiativa nesse sistema.

Finalmente, deve-se considerar, também, a possível existência da migração não radiativa de energia, ou seja, transferência não radiativa de energia entre íons urânio presentes no sólido. Este fenômeno⁷⁻¹² pode ocorrer em sistemas que apresentam elevada concentração de íons com níveis emissores ressonantes entre si, como é o caso do nitrato de urânio estudado neste trabalho. Entretanto, as grandes variações observadas nos espectros e nas medidas cinéticas, bem como a coerência entre os resultados obtidos, confirmam que o processo de migração radiativa (auto-absorção) se constitui no mecanismo predominante, responsável pelos fenômenos observados à temperatura ambiente.

IV.3.c. Estudo da luminescência do composto $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KUP)

O sólido KUP pertence a uma família de compostos caracterizados pela fórmula química geral $\text{M}^{m+}(\text{UO}_2\text{XO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde X é P ou As e M é um cátion mono ou bi-valente.⁵⁵ O número de moléculas de água nesses sólidos depende das condições de síntese e da natureza^{55, 56} do íon metálico M: aqueles contendo íons M bi-valentes geralmente apresentam $n = 8 - 12$, enquanto que aqueles contendo íons M mono-valentes tem menor valor de n . Esses compostos mostram algumas propriedades interessantes relativas à troca iônica, podendo inclusive "hospedar" espécies orgânicas grandes em sua estrutura cristalina. Essas propriedades são consequência de sua estrutura lamelar, permitindo que os vários membros dessa família sejam sintetizados através de reações de troca catiônica intercalativa (reação topotática) a partir de dois sais ácidos precursores, $\text{H}(\text{UO}_2\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}(\text{UO}_2\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O precursor $\text{H}(\text{UO}_2\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pertence ao sistema tetragonal, grupo espacial P4/ncc (D_{4h}^0) e apresenta quatro unidades fórmula por cela unitária ($Z=4$).⁵⁷ A estrutura cristalina deste sólido (Figura 25) consiste de um número infinito de lamelas aniônicas constituídas de $[\text{UO}_2\text{PO}_4]_m^{-m}$, intercaladas com moléculas de água e íons H_3O^+ . Os íons UO_2^{2+} estão ligados, no plano equatorial, a quatro átomos de oxigênio de quatro grupos PO_4^{-3} distintos, resultando numa distância de ligação $\text{U}-\text{OPO}_3$ de $2,35\text{\AA}$. O íon UO_2^{2+} é linear, mas apresenta duas distâncias de ligação diferentes, $1,78\text{\AA}$ e $1,75\text{\AA}$. Esse composto exibe alta condutividade protônica, podendo ser empregado como eletrólito sólido em dispositivos micro-iônicos, tais como sensores e "displays" eletrocromicos.⁵⁸

O sólido $\text{K}(\text{UO}_2\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (KUP) também pertence ao sistema tetragonal, grupo espacial P4/ncc ($Z=4$) e é isomorfo ao $\text{K}(\text{UO}_2\text{AsO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A estrutura deste último composto foi determinada por Ross e Evans,⁵⁹ e nela um íon potássio e três moléculas de água estão distribuídos ao acaso em quatro sítios de água dentro do espaço inter-lamelar, à temperatura ambiente.

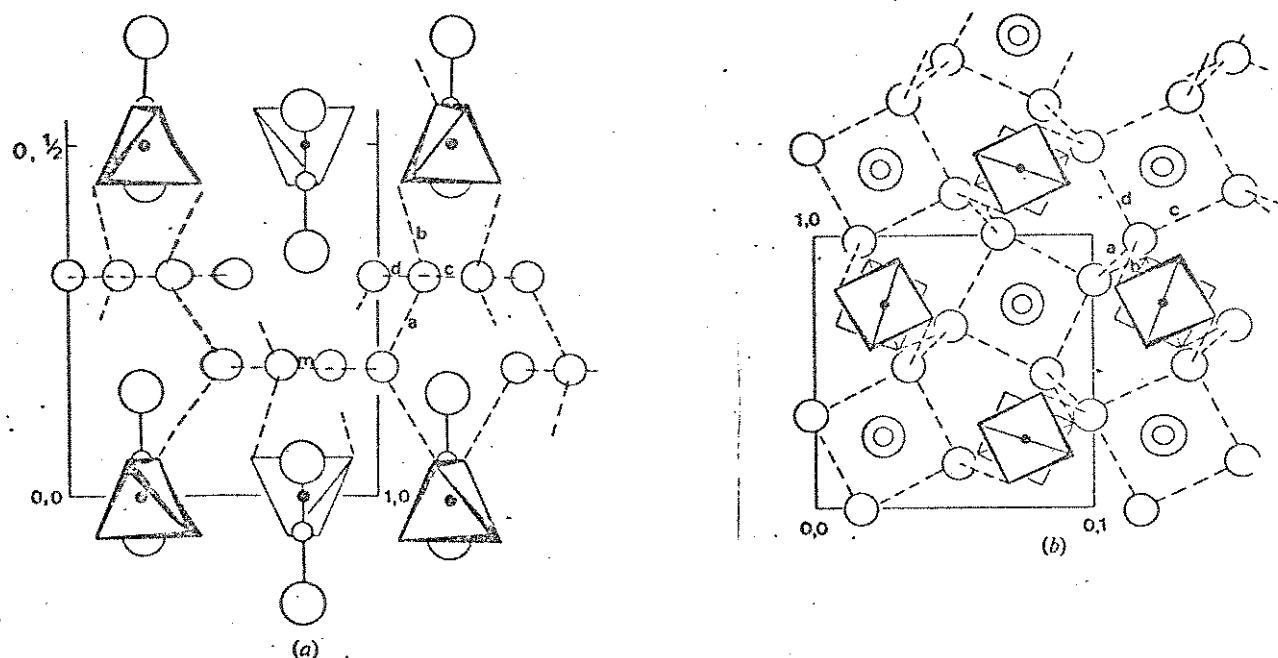


Figura 25. Projeções da estrutura⁵⁷ do HUP através de (a) [100], e (b) [001]. As moléculas de água da rede com $z = 3/4$ foram omitidas para maior clareza. Os círculos grandes correspondem aos átomos de oxigênio do íon uranilo, os círculos médios a moléculas de água, os círculos pequenos aos átomos de urânio e os círculos pequenos em negrito aos átomos de fósforo. Os átomos de oxigênio de um grupo fosfato estão nos vértices do tetraedro. Os valores das distâncias O-O para as pontes de hidrogênio (linhas tracejadas) são (a) $2,56\text{\AA}$; (b) $2,83\text{\AA}$; (c) igual a (d) $2,81\text{\AA}$, com ângulos (ab) $116,2^\circ$; (ac) $121,7^\circ$; (ad) $99,8^\circ$; (bc) $113,9^\circ$; (bd) $109,3^\circ$ e (cd) $90,0^\circ$. Na estrutura do HUP existe um sítio octaédrico não ocupado (m) que contém íons menores em materiais estruturalmente relacionados.

A literatura mostra que o interesse no estudo dessa família de compostos esteve centrado principalmente sobre equilíbrios químicos nas reações de intercalação,⁶¹⁻⁶³ comportamento térmico,^{55, 62-64} na elucidação do mecanismo de condutividade protônica^{58, 60, 65, 66} e na síntese e caracterização de compostos intercalados com diferentes espécies catiônicas.⁶⁷⁻⁷⁰ Alguns estudos explorando as propriedades fotoluminescentes e fotoquímicas do íon uranilo nestes compostos são descritos na literatura,^{15, 71-76} mas a caracterização é geralmente efetuada com a amostra à temperatura ambiente, o que impede uma investigação espectroscópica e cinética mais detalhada da natureza e do mecanismo da emissão luminescente.

Nesta tese, os estudos realizados foram orientados de modo a empregar a espectroscopia e a cinética de luminescência na sondagem estrutural do(s) sítio(s) ocupado(s) pelo íon emissor UO_2^{2+} no KUP, visando o estudo futuro de processos fotofísicos (migração e transferência de energia, por exemplo) existentes nesse sólido.

IV.3.c.1. Caracterização preliminar

A curva termogravimétrica (TGA) do KUP consta da Figura 26. Observa-se que o composto apresenta, inicialmente, uma grande perda de massa quando aquecido a $\approx 300^\circ\text{C}$, devido à saída das moléculas de água da estrutura. O sal anidro KUO_2PO_4 é, então, formado^{5, 14, 58, 62-64} e permanece termicamente estável até temperaturas próximas a 650°C , o que é evidenciado pela presença de um grande patamar na curva TGA. Os cálculos efetuados considerando essa perda de massa permitiram sugerir a fórmula estequiométrica $\text{KUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ para o composto sintetizado. Este resultado está próximo dos valores mencionados em outros trabalhos da literatura^{15, 55, 58, 60} nos quais também se obteve composições próximas do tri-hidrato.

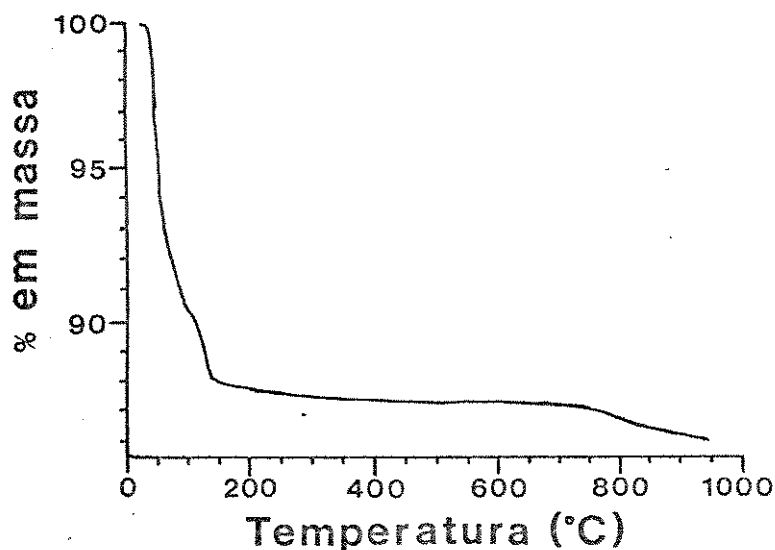


Figura 26. Curva termogravimétrica do $KUD_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ sintetizado.

O difratograma de raios-X do $KUD_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ sintetizado foi obtido utilizando-se fonte de radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) e está na Figura 27. Todas as reflexões presentes neste difratograma puderam ser indexadas no sistema tetragonal, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 6,98\text{\AA}$ e $c = 17,74\text{\AA}$ (Tabela VII). Foi observada a presença das seguintes reflexões sistemáticas no difratograma:

- Reflexões $hk0$ com $h + k = 2n$, indicativo da existência de um plano de deslizamento diagonal n perpendicular ao eixo c ;
- Reflexões $0kl$ com $l = 2n$, indicativo da existência de planos de deslizamento c perpendiculares aos eixos a e b ;
- Reflexões hhl com $l = 2n$.

Estas reflexões evidenciam⁷⁷⁻⁸⁰ que o grupo espacial mais provável para o KUP sintetizado é $P4/ncc$ (D_{4h}^8), sendo que os resultados estão em ótima concordância com aqueles obtidos para monocristais, mencionados na literatura ($P4/ncc$, $a = 6,99\text{\AA}$, $c = 17,78\text{\AA}$ e $Z = 4$)^{15,55,60}. Cabe destacar que o composto KUP obtido pertence ao mesmo grupo espacial do precursor HUP,⁶⁰ no qual a magnitude do parâmetro c da cela unitária é o dobro da distância inter-lamelar.^{57,69,75}

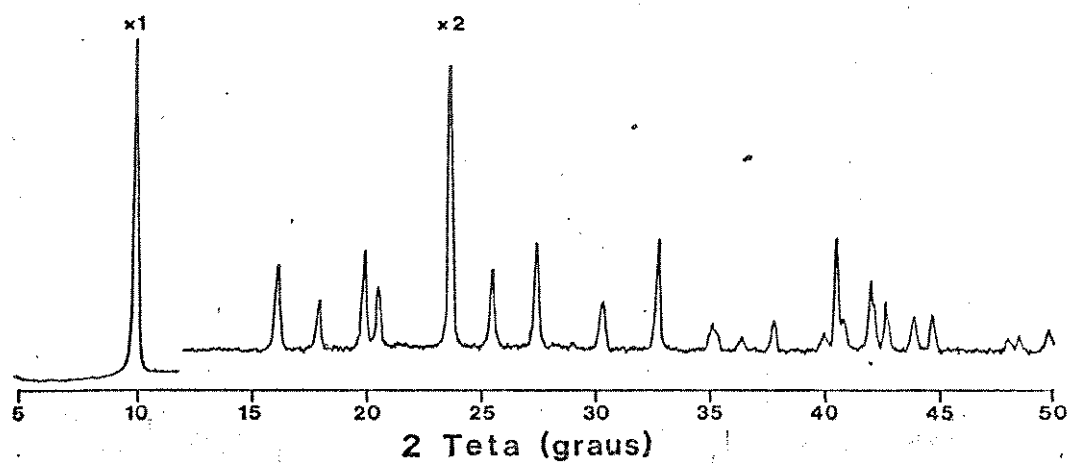


Figura 27. Difratoograma de raios-X do pó de $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Tabela VII. Indexação das reflexões presentes no difratograma de raios-X da amostra $KUO_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$. Os índices hkl e os ângulos 2θ foram calculados com o auxílio do programa BRAGG.BAS,²⁷ a partir dos parâmetros de cela unitária tetragonal ($a = 6,98\text{\AA}$ e $c = 17,74\text{\AA}$) e $\lambda = 1,5418\text{\AA}$. A presença de reflexões sistemáticas indicaram que o grupo espacial mais provável é $P4/ncc$ (D_{4h}^6).

Indexação $h\ k\ l$	Reflexão 2θ ($^\circ$)		$100 \times I/I_0$	d_{hkl}	Parâmetros de cela ($\text{\AA}$)
	obtida	calc.			
002	10,0	9,97	100,0	8,845	$c=17,69$
012, 102	16,2	16,16	12,6		
110	18,0	17,98	7,2	4,928	$a=6,969$
004	20,0	20,02	14,2	4,439	$c=17,76$
112	20,6	20,60	9,1		
014, 104	23,8	23,77	41,5		
020, 200	25,5	25,53	12,3	3,493	$a=6,986$
022, 202	27,5	27,47	15,1		
122, 212	30,4	30,36	6,9		
024, 204	32,8	32,65	16,0		
016, 106		32,90			
124, 214	35,2	35,16	4,1		
116	35,3	35,39	2,5		
220	36,4	36,42	2,2	2,468	$a=6,981$
222	37,8	37,85	4,4		
026, 206	40,0	39,97	2,2		
032, 302		40,07			
008	40,6	40,68	16,4	2,222	$c=17,78$
130, 310	40,9	40,90	4,7	2,206	$a=6,977$
224	42,0	41,90	10,1		
126, 216		42,10			
132, 312		42,20			
018, 108	42,7	42,79	7,2		
034, 304	43,9	43,95	5,3		
118	44,7	44,81	5,3		
226	48,0	48,03	1,9		
232, 322		48,12			

O espectro vibracional do KUP foi registrado com resolução de 4cm^{-1} na região de 1300 a 400cm^{-1} , e se encontra na Figura 28. As bandas presentes nesse espectro podem ser identificadas com as frequências vibracionais dos grupos PO_4^{3-} e UO_2^{2+} individualmente, indicando que as forças intra-moleculares em cada íon são mais fortes que as forças inter-moleculares que unem esses grupos para a formação da estrutura lamelar $[\text{UO}_2\text{PO}_4]_n^{n-}$ no KUP. A atribuição das bandas presentes no espectro foi efetuada considerando-se os estudos realizados por Colombari e col.⁶⁰ para o composto KUP, como consta da Tabela VIII.

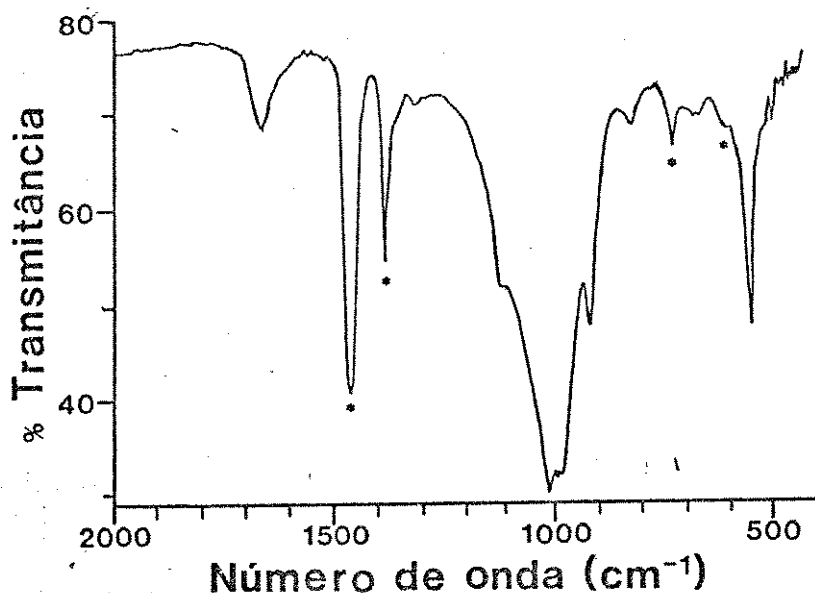


Figura 28. Espectro vibracional (FTIR) de $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$. As bandas do Nujol estão assinaladas com *.

Tabela VIII. Atribuição das bandas presentes no espectro vibracional (FTIR) do KUP na região de 1200 a 400cm^{-1} , à temperatura ambiente. Estão também reproduzidas na tabela algumas das principais bandas observadas por Colomban e col.⁶⁰ em espectros de IV e Raman, às temperaturas de 300K e 130K . Esses autores não investigaram a região do IV longínquo (assinalada com n) à temperatura de 130K .

observado	Número de onda (cm ⁻¹)				Atribuição	
	literatura ⁶⁰					
	300K		130K			
	IV	Raman	IV	Raman		
1117sh	1120s		1120s	}	$\nu_3(\text{PO}_4)$	
1000vs	1000s		1016vs			
			998vs			
			985vs			
		1005vw		1005s	}	$\nu_1(\text{PO}_4)$
		992s		992s		
916m	916s		920sh	}	$\nu_3(\text{UO}_2)$	
			918s			
814w	816w	830vs	814m	832vs	$\nu_1(\text{UO}_2)$	
			635vw	}	$\nu_4(\text{PO}_4)$	
544m	545s		616w			
			546s			
			535sh			
	455vw		502w	}	$\nu(\text{U-O}^+\text{PO}_3)$	
			488w			
			456m			
		400w		400w	$\nu_2(\text{PO}_4)$	
	304vs	292w	300vs	296w	$\text{R}'(\text{PO}_4)$	
	250s		250s		$\nu_2(\text{UO}_2)$	
			230vw	220vw		
	196s	198s	n	198s	$\text{R}'(\text{UO}_2)$	
	180sh		n		$\text{T}'(\text{PO}_4)$	
	109m	112w	n	115w	}	$\text{R}', \text{T}'(\text{PO}_4)$
	97m		n			
		75w	n	75w	}	$\text{T}'(\text{rede})$
		50w	n	50w		

Os resultados obtidos através do difratograma de raios-X e do espectro vibracional concordam com aqueles citados na literatura,^{15,55,60} donde se conclui que a síntese da fase cristalina desejada foi efetuada com sucesso. São experimentalmente observadas^{14,56,58} variações no teor de água nos fosfatos de urânio lamelares, devido ao fato de que essas moléculas estão localizadas no interior do espaço interlamelar e não formam ligações químicas fortes (covalentes) com os grupos UO_2^{2+} e PO_4^{3-} . As pequenas variações no número de moléculas de água no composto não são suficientes para induzir modificações perceptíveis na estrutura lamelar, pois a integridade desta é mantida pelas fortes forças inter-moleculares entre os grupos UO_2^{2+} e PO_4^{3-} . Assim, pequenas variações no grau de hidratação do composto não comprometem a integridade da estrutura cristalina do KUP.

Finalmente, vale a pena destacar que os modos de estiramento simétrico e assimétrico da espécie UO_2^{2+} são as vibrações que, geralmente, estão mais fortemente acopladas às transições eletrônicas, sendo responsáveis pelo aparecimento de bandas vibrônicas em espectros de compostos constituídos pelo íon urânio. Consequentemente, o conhecimento dessas frequências é importante no estudo dos espectros eletrônicos (absorção e luminescência) destas substâncias.

O espectro eletrônico de absorção do KUP à temperatura ambiente (Figura 29), foi obtido com resolução correspondente à largura de banda espectral de 1nm ($\approx 40\text{cm}^{-1}$). Maiores detalhes sobre a origem das transições eletrônicas será apresentada juntamente com a discussão dos espectros de luminescência obtidos à temperatura do nitrogênio líquido (77K). Segundo as observações de Gorller-Walrand e col.^{43,44,47} as diferenças na intensidade e no espaçamento das progressões vibrônicas evidenciam a presença de transições eletrônicas puras distintas. Pode-se observar claramente a presença de três regiões no espectro do KUP à temperatura ambiente, que se distinguem pelas diferentes intensidades relativas das bandas. Consequentemente, seriam esperadas, pelo menos, três transições eletrônicas puras, ou seja, no mínimo uma transição pura para cada

região.

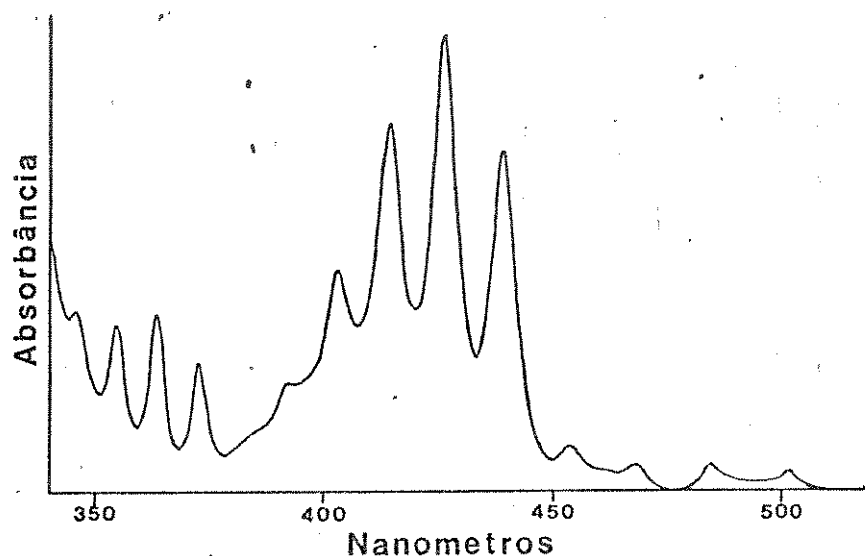


Figura 29. Espectro eletrônico de absorção UV-VIS de $K_2UO_2(PO_3)_4 \cdot 3,25H_2O$ no estado sólido (pó).

A primeira região do espectro de absorção (500 a 450nm) apresenta bandas de pequena intensidade relativa, podendo ser atribuídas à transição $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Delta_g(\sigma\sigma)$, segundo o modelo de Denning³⁷. Em realidade, nessa região podem ser esperadas não apenas uma, mas várias transições eletrônicas puras pois a interação spin-órbita desdobra o termo $^3\Delta_g(\sigma\sigma)$ em três componentes ($\Omega = 1, 2, 3$) resultando nos estados Π_g , Δ_g e ϕ_g , que são posteriormente desdobrados pelo campo equatorial não centro-simétrico (simetria C_4), resultando em 4 outros estados: $E(\Pi_g)$, $2B(\Delta_g)$ e $E(\phi_g)$. Considerando-se que a cada um desses quatro estados eletrônicos estão associadas as respectivas transições eletrônicas puras e também as transições vibrônicas envolvendo o modo de estiramento simétrico do íon urânio, pode-se prever um grande número de bandas nessa região.

A segunda região do espectro (440 a 390nm) apresenta uma

série de bandas com as maiores intensidades relativas, originária da transição eletrônica $^1\Sigma_g \rightarrow ^1\Delta_g(\phi\phi)$ permitida por spin, segundo o modelo de Denning.⁸⁷ A interação spin-órbita sobre o termo $^1\Delta_g$ resulta em apenas uma componente $\Delta_g(\Omega = 2)$ que é posteriormente desdobrada pelo campo equatorial, resultando em dois estados de simetria B no grupo puntual C_4 . Nessa região do espectro são observadas, principalmente, bandas vibrônicas originárias das transições eletrônicas envolvendo esses dois estados eletrônicos.

A terceira região do espectro (380 a 350nm) seria associada à transição eletrônica $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Phi_g(\phi\phi)$, segundo o modelo de Denning.⁸⁷ A interação spin-órbita e o campo equatorial desdobram o termo $^3\Phi_g(\phi\phi)$ em um grande número de estados excitados.

A análise detalhada do espectro de absorção do KUP seria difícil mesmo se este tivesse sido obtido em temperaturas próximas do nitrogênio líquido, pois nessas três regiões espectrais existe uma grande sobreposição de bandas de absorção provenientes de numerosas transições eletrônicas puras e vibrônicas, causando uma variação bastante irregular no espaçamento. Apesar disso, pode-se observar que o espaçamento médio entre essas "componentes vibrônicas" é de aproximadamente 700cm^{-1} , ou seja, menor que a frequência do modo de estiramento simétrico do íon uranilo no estado fundamental, observado nos espectros vibracionais (814cm^{-1}).

IV.3.c.2. Espectros de luminescência

O espectro de emissão do KUP obtido sob excitação contínua, à temperatura ambiente, encontra-se na Figura 30. O espaçamento médio entre as bandas é da ordem de 821cm^{-1} concordando, razoavelmente, com a frequência do modo de estiramento simétrico do íon uranilo obtido do espectro infravermelho (814cm^{-1}). Isto indica, de modo grosseiro, a presença de progressões vibrônicas envolvendo o modo de estiramento simétrico do íon uranilo no estado fundamental. Pode-se observar que a frequência de estiramento simétrico do íon uranilo no estado excitado ($\approx 700\text{cm}^{-1}$), obtido do espectro eletrônico de absorção, é menor que aquela para o íon no estado eletrônico fundamental, conseguida dos espectros de emissão

(821cm^{-1}) e infravermelho (814cm^{-1}). Essa menor frequência evidencia que o íon urânio, eletronicamente excitado, apresenta menor ordem da ligação U-O do que no estado fundamental. Consequentemente, as transições eletrônicas nesse íon envolveriam a transferência de um elétron situado em um orbital molecular de maior caráter O(2p), ϕ_u^+ ou ϕ_u , para um orbital molecular de maior caráter U(5f).^{3,4} Um estudo mais detalhado dessas progressões vibrônicas é apenas viável com o abaixamento de temperatura da amostra, permitindo a verificação da estrutura fina dessas bandas.

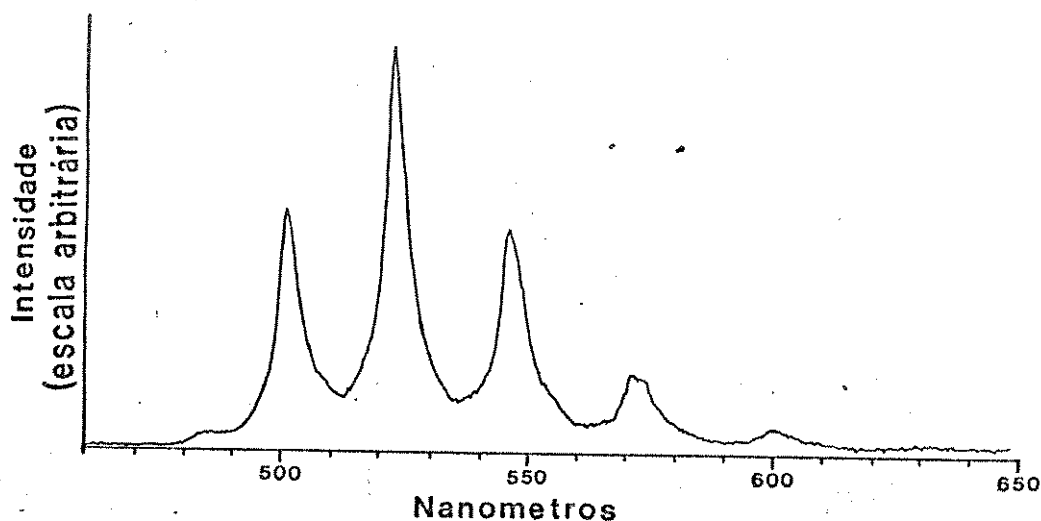


Figura 30. Espectro de luminescência (emissão) do $\text{KUP}_2\text{PO}_4 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente, obtido sob excitação contínua de uma lâmpada de xenônio ($\lambda_{\text{exc}} = 337\text{nm}$).

O espectro de emissão do KUP, obtido sob excitação contínua e resolução de $0,25\text{nm}$ ($\approx 10\text{cm}^{-1}$), à temperatura do nitrogênio líquido, está na Figura 31. É apresentada, a seguir, uma discussão detalhada das transições eletrônicas do espectro de emissão do KUP.

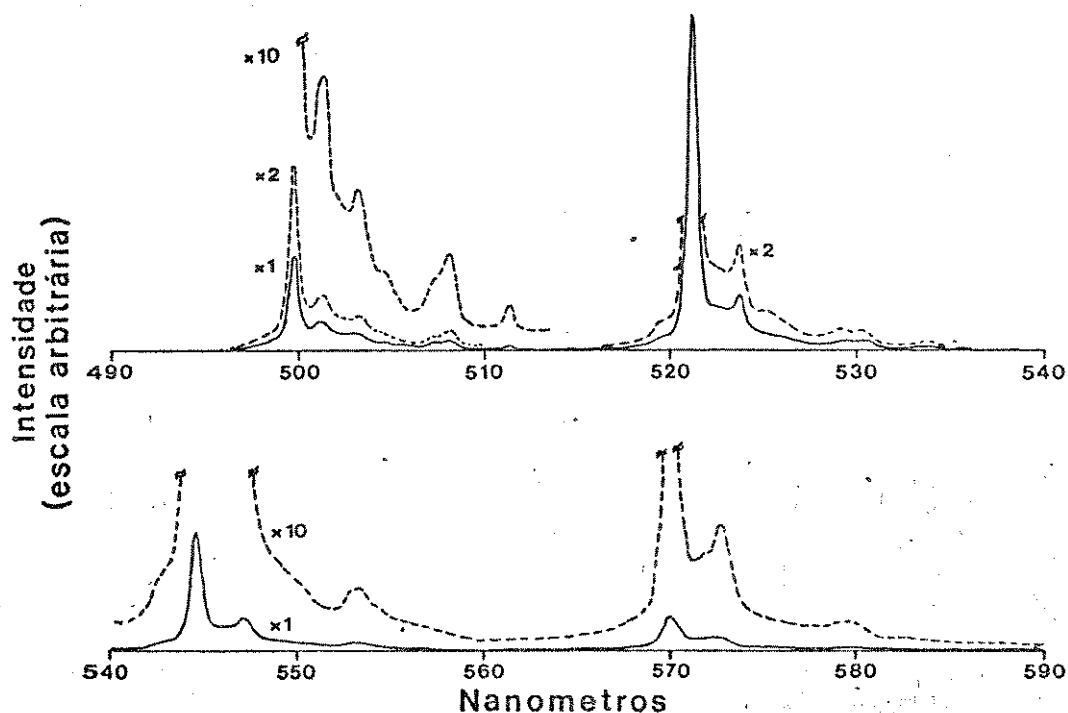


Figura 31. Espectro de luminescência (emissão) do $K_2UO_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ obtido à temperatura de nitrogênio líquido, sob excitação contínua de uma lâmpada de xenônio ($\lambda_{exc} = 337\text{nm}$).

O espaçamento entre as bandas mais intensas nesse espectro é de 821cm^{-1} e coincide, dentro do erro experimental, com a frequência de 814cm^{-1} do modo de estiramento simétrico do íon UO_2^{2+} obtido do espectro vibracional. Esse modo normal de vibração possui representação de simetria σ_g^+ ou a_{1g} nos grupos pontuais $D_{\infty h}$ ou D_{4h} , respectivamente.²⁶ De acordo com o modelo de Denning,²⁷ as transições eletrônicas puras $\sigma_u \delta_u \rightarrow \sigma_u^2$, que estariam envolvidas no fenômeno da luminescência, seriam estritamente proibidas por simetria (via mecanismo de dipolo elétrico) em compostos onde o íon uranilo ocupa um sítio centro-simétrico. Deste modo, a elevada intensidade da transição eletrônica pura situada em $499,9\text{nm}$ no espectro de emissão (Figura 31) e em $499,8\text{nm}$ no espectro de excitação (Figura 32) do KUP, relativamente às intensidades das componentes vibrônicas,

somente pode ser explicada admitindo-se o relaxamento das regras de seleção que controlam as transições permitidas por dipolo elétrico, o que implica considerar que o íon urânio se localiza em sítio não centro-simétrico no composto KUP sintetizado. O grupo puntual de maior ordem que poderia representar a simetria deste sítio, compatível com o arranjo estrutural dos grupos UO_2^{2+} e PO_4^{3-} na cela unitária tetragonal $P4/ncc$ do KUP, seria o grupo C_4 . Assim, os estados eletrônicos $\sigma\delta$ e σ^2 seriam desdobrados pela repulsão inter-eletrônica e interação spin-órbita e pelo campo dos ligantes equatoriais. Esta situação está resumida no esquema ilustrado na Tabela IX.

Tabela IX. Esquema dos desdobramentos causados pela repulsão inter-eletrônica (RE), interação spin-órbita (SO) e pelo campo dos ligantes equatoriais (V_{eq}) sobre as configurações eletrônicas σ_u^2 (estado fundamental) e $\sigma_u^1\delta_u^1$ (estado excitado).

$\sigma_u^1 \delta_u^1$	$\rightarrow$	$\left[\begin{array}{l} {}^1\Delta_g \\ {}^3\Delta_g \end{array} \right]$	$\rightarrow$	$\left[\begin{array}{l} \Phi_g \\ \Delta_g \\ \Pi_g \end{array} \right]$	$\rightarrow$	$\left[\begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{1g} \\ E_g \\ B_{1g} \\ B_{2g} \\ E_g \end{array} \right]$	$\rightarrow$	$\left[\begin{array}{l} B \\ B \\ E \\ B \\ B \\ E \end{array} \right]$
σ_u^2	$\rightarrow$	${}^1\Sigma_g^+$	$\rightarrow$	Σ_g^+	$\rightarrow$	A_{1g}	$\rightarrow$	A
RE		SO		V_{eq}		V_{eq}		
Simetria sobre íon UO_2^{2+}		$D_{\infty h}$		D_{4h}		C_4		

Segundo Denning³⁷ e Flint e Tanner,^{48,49} o estado excitado de menor energia responsável pela emissão de luminescência corresponde a Π_g no grupo puntual $D_{\infty h}$. É interessante citar que nos grupos de ponto que apresentam operações de rotação em torno de um eixo de ordem quatro, tal estado se encontra sempre degenerado, sendo representado pelas espécies de simetria E_g ou E . Assim, o aparecimento de duas transições eletrônicas puras nessa região pode ser um indício de que a simetria do sítio é mais baixa que C_4 .

Na Tabela X encontram-se os mecanismos para as transições eletrônicas a diferentes estados excitados do íon urânio considerando-se o grupo puntual C_4 . As transições eletrônicas puras envolvendo os estados excitados representados pelas espécies de simetria A e E , são permitidas por dipolo elétrico nesse grupo puntual não centro-simétrico. Todos os modos vibracionais envolvendo o grupo O_2U-OPO_3 no KUP podem ser representados pelas espécies de simetria α , b ou e . Desse modo, a emissão luminescente no KUP é caracterizada pela transição eletrônica pura $\nu_0 (E \rightarrow A)$ situada em 499,9nm e, também, por uma progressão vibrônica que poderia envolver todos os modos normais de vibração do grupo O_2U-OPO_3 , como indicado na Tabela X.

Tabela X. Mecanismos para as transições eletrônicas puras e vibrônicas envolvendo os estados excitados do íon uranilo em sítio C_4 . As abreviações DE, DM e QE se referem aos mecanismos via dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico, respectivamente.

Simetria do estado excitado	Grupo puntual C_4	
	Momentos de Transição	Simetrias das vibrações permitidas por DE
A	z	DE
	R_z	DM
	$x^2 + y^2, z^2$	QE
B	$x^2 - y^2, xy$	QE
E	x, y	DE
	R_x, R_y	DM
	yz, zx	QE

As atribuições das bandas vibrônicas presentes no espectro de emissão se encontram na Tabela XI e concordam, de um modo geral, com as frequências observadas nos espectros vibracionais (Tabela VIII). Observa-se que o modo de estiramento simétrico da espécie UO_2^{2+} é aquele que está mais fortemente acoplado à emissão de luminescência, sendo responsável pelo aparecimento das bandas vibrônicas mais intensas. As bandas de pequena intensidade situadas em 498,2nm; 519,7nm; 542,8nm e 568,1nm podem ser atribuídas à emissão anti-Stokes.⁴⁰ Isso equivaleria a considerar um nível situado a $60-68\text{cm}^{-1}$ acima de ν_e correspondendo, portanto, ao modo de vibração T' da rede cristalina.⁶⁰ As únicas bandas cujos deslocamentos relativos à ν_e não puderam ser identificados com as frequências vibracionais foram aquelas situadas em 503,3nm; 508,2nm; 525,2nm e 530,4nm.

Tabela XI. Atribuição das bandas presentes no espectro de emissão do KUP à temperatura do nitrogênio líquido. Os deslocamentos $\Delta\bar{\nu}$ se referem à transição eletrônica pura ν_e , e seguem a nomenclatura utilizada para as frequências vibracionais.

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuição
498.2	20072	+68	+ T'(rede)
499.9	20004	0	ν_e
501.3	19948	-56	- T'(rede)
503.3	19869	-135	?
504.7	19814	-190	- R'(UO ₂)
507.3	19712	-292	- R'(PO ₄)
508.2	19677	-327	?
511.3	19558	-446	- ν (U-O'PO ₃)
513.7	19467	-537	- ν_4 (PO ₄)
519.7	19242	-821+59	- ν_1 (UO ₂) + T'
521.3	19183	-821	- ν_1 (UO ₂)
522.7	19131	-821-52	- ν_1 (UO ₂) - T'
523.7	19095	-909	- ν_3 (UO ₂)
525.2	19040	-964	?
526.6	18990	-821-193	- ν_1 (UO ₂) - R'(UO ₂)
529.2	18896	-821-287	- ν_1 (UO ₂) - R'(PO ₄)
530.4	18854	-1150	?
533.7	18737	-821-446	- ν_1 (UO ₂) - ν (U-O'PO ₃)
536.5	18639	-821-544	- ν_1 (UO ₂) - ν_4 (PO ₄)
542.8	18423	-2×821+61	- 2 ν_1 (UO ₂) + T'
544.6	18362	-2×821	- 2 ν_1 (UO ₂)
546.1	18312	-2×821-50	- 2 ν_1 (UO ₂) - T'
547.2	18275	-821-908	- ν_1 (UO ₂) - ν_3 (UO ₂)
549.8	18188	-2×908	- 2 ν_3 (UO ₂)
553.4	18070	-2×821-292	- 2 ν_1 (UO ₂) - R'(PO ₄)
568.1	17603	-3×820+59	- 3 ν_1 (UO ₂) + T'
570.0	17544	-3×820	- 3 ν_1 (UO ₂)
571.9	17486	-3×820-58	- 3 ν_1 (UO ₂) - T'
572.7	17461	-2×821-901	- 2 ν_1 (UO ₂) - ν_3 (UO ₂)
579.7	17250	-3×820-294	- 3 ν_1 (UO ₂) - R'(PO ₄)

O espectro de excitação do KUP, à temperatura do nitrogênio líquido, encontra-se na Figura 32. Conforme citado anteriormente, a ocupação de um sítio não centro-simétrico na cela unitária do KUP pelo íon uranilo traz, como consequência, o relaxamento das regras de seleção e, portanto, o aparecimento de um grande número de bandas no espectro. As únicas transições eletrônicas puras proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico na região de 400 a 500nm do espectro de excitação são aquelas que envolvem estados excitados de simetria B (Tabela X), originários dos estados $\Delta_g(^3\Delta_g, o\delta)$ e $\Delta_g(^1\Delta_g, o\delta)$. Entretanto, o acoplamento com modos vibracionais de simetria b e e do grupo O_2U-OPo_3 permite o aparecimento de transições vibrônicas envolvendo esses estados prevendo-se, conseqüentemente, uma grande sobreposição das diversas progressões vibrônicas nessa região. Uma atribuição minuciosa das bandas nesse espectro se torna, então, complicada, mas se observa que o espaçamento entre os grupos de bandas mais intensas é da ordem de 680 a 780cm^{-1} , correspondendo à frequência do modo de estiramento simétrico da espécie UO_2^{2+} no estado eletrônico excitado. A região mais próxima a 500nm poderia estar relativamente menos congestionada pois o formato do espectro de excitação nessa região parece seguir o perfil da imagem especular do espectro de emissão. Desse modo, as atribuições dessas primeiras bandas vibrônicas poderiam ser idênticas àquelas sugeridas para o espectro de emissão (Tabela XI). Pode-se observar a presença de bandas pouco intensas situadas a $\approx 56\text{cm}^{-1}$ e $\approx 135\text{cm}^{-1}$ abaixo da transição eletrônica pura $\nu_o(A \rightarrow E)$ em $499,8\text{nm}$. Esses deslocamentos relativos à ν_o são coincidentes com aqueles observados no espectro de emissão para as bandas vibrônicas situadas em $501,3\text{nm}$ e $503,3\text{nm}$. Isso parece evidenciar que essas bandas sejam originárias de transições eletrônicas que ocorrem a partir de níveis vibracionais termicamente excitados do estado eletrônico fundamental.

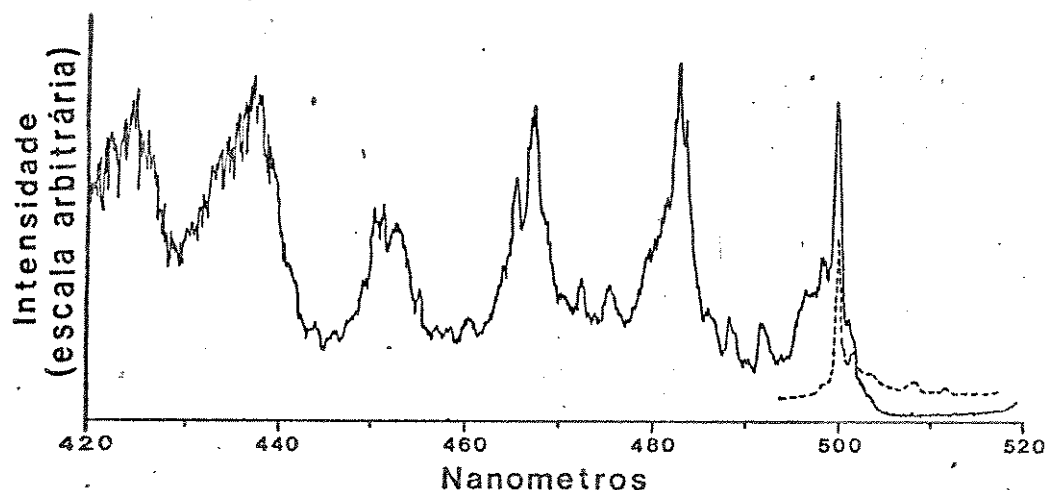


Figura 32. Espectro de excitação do $KUO_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ obtido à temperatura do nitrogênio líquido ($\lambda_{em} = 521,3nm$). A curva tracejada corresponde ao início do espectro de emissão (banda ν_e em 499,9nm).

IV.3.c.3. Medidas cinéticas de luminescência

As curvas de decaimento da luminescência do composto KUP sintetizado foram obtidas em diferentes comprimentos de onda de emissão (499,9nm; 521,3nm ou 544,3nm), nas seguintes condições experimentais:

t_d inicial = 0 μ s, t_d final = 600 μ s, $\Delta t_d = 10\mu$ s

$t_g = 2\mu$ s, RC $\approx$ 2 μ s (terminação = 10k Ω), AF = desligado

SENS = 1V/V, GANHO = 1, 2 ou 10

laser: f = 11Hz, 23kV.

Programa: OVIDA.BAS (N = 25 ou 36).

Nessas condições, é esperada que a distorção devido às constantes de tempo RC da instrumentação fique confinada no intervalo $t_d = 0$ -

20 μ s, de acordo com a otimização feita anteriormente. As curvas de decaimento foram obtidas em duplicata, para certificar que a amostra não estava sendo decomposta pela radiação do laser. Os tempos de vida calculados foram sempre reprodutíveis indicando que, nessas condições experimentais, não houve fotodegradação da amostra.

As Figuras 33-35 mostram as curvas de decaimento da luminescência obtidas em diferentes comprimentos de onda de emissão, para o composto KUP à temperatura do nitrogênio líquido. Os tempos de vida da espécie UO_2^{2+} no estado eletrônico excitado foram extraídos dessas curvas através de regressão linear, com o programa GVIDA.BAS e também através de regressão não-linear (método Simplex⁰¹) com o programa SIMPLEX.BAS desenvolvido por Ebert e col.²⁷ Os resultados encontram-se na Tabela XII e evidenciam que as curvas cinéticas do KUP não podem ser descritas através de um decaimento exponencial simples, como discutido a seguir.

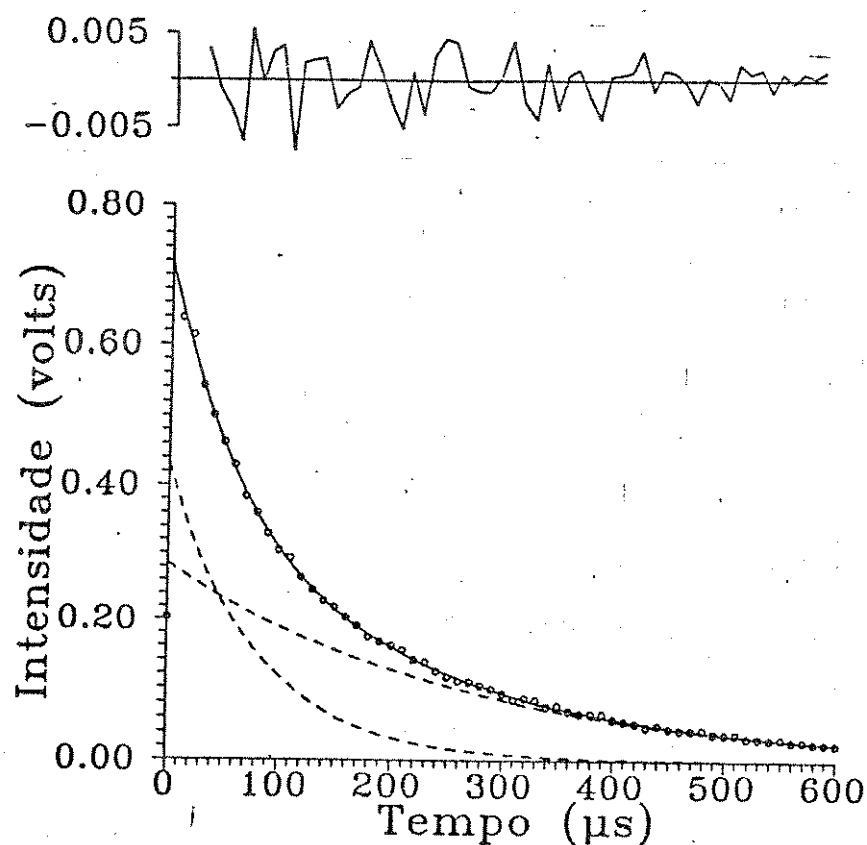


Figura 33. Curva de decaimento da luminescência do $KUO_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ obtida à temperatura de nitrogênio líquido, em $\lambda_{em} = 499,9nm$. Os círculos correspondem aos pontos experimentais, a curva contínua à função de decaimento bi-exponencial ajustada via método Simplex e as curvas tracejadas às componentes do decaimento. Maiores detalhes no texto.

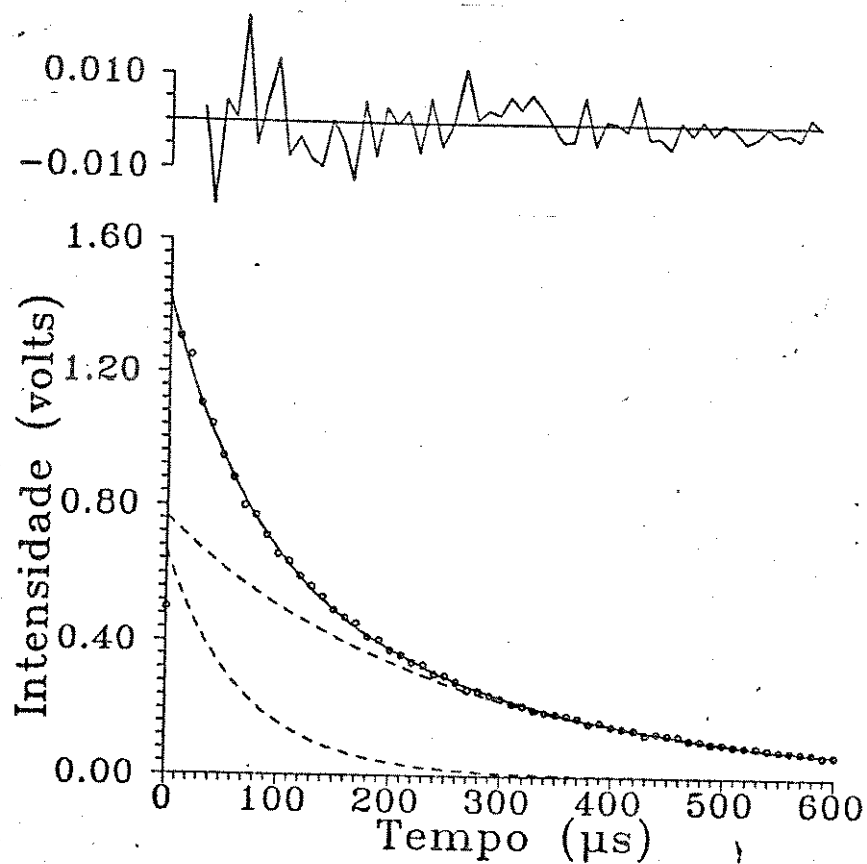


Figura 34. Curva de decaimento da luminescência do $\text{KNO}_2\text{PO}_4 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ obtida à temperatura de nitrogênio líquido, em $\lambda_{\text{em}} = 521,3\text{nm}$. Os círculos correspondem aos pontos experimentais, a curva contínua à função de decaimento bi-exponencial ajustada via método Pimplex e as curvas tracejadas às componentes do decaimento. Maiores detalhes no texto.

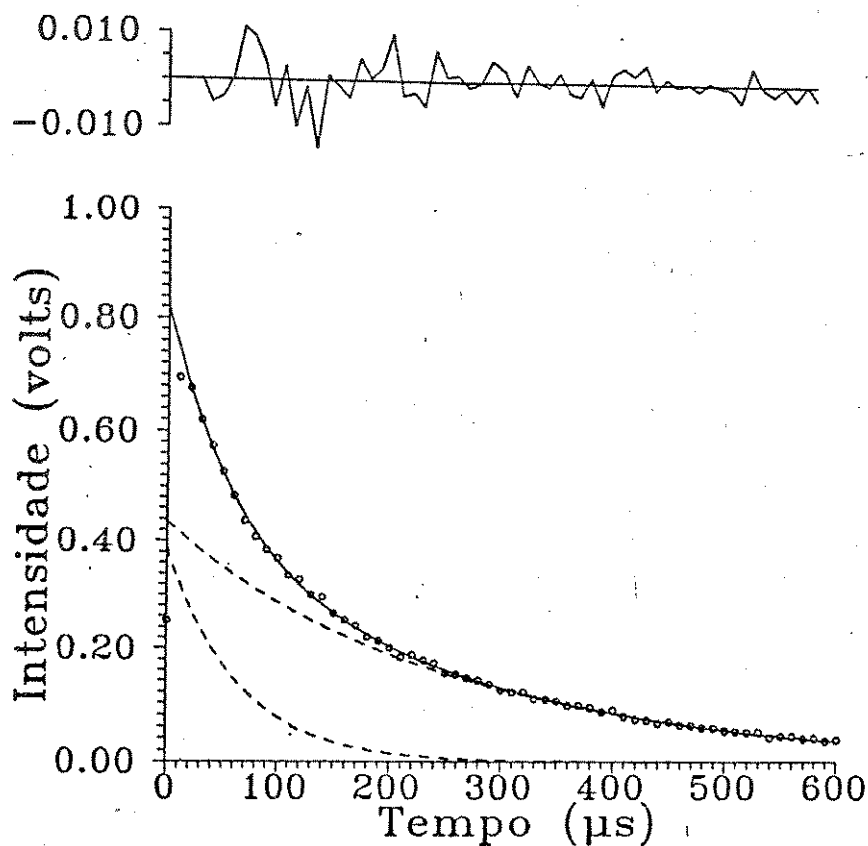


Figura 35. Curva de decaimento da luminescência do $\text{KUD}_2\text{PO}_4 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ obtida à temperatura de nitrogênio líquido, em $\lambda_{\text{em}} = 544,3\text{nm}$. Os círculos correspondem aos pontos experimentais, a curva contínua à função de decaimento bi-exponencial ajustada via método Pimplex e as curvas tracejadas às componentes do decaimento. Maiores detalhes no texto.

Tabela XII. Resultados obtidos na análise de regressão linear e não-linear (método Simplex) das curvas de decaimento da luminescência do KUP à temperatura do nitrogênio líquido. A seguinte nomenclatura é utilizada: τ_1 e $V_o^{(1)}$ correspondem ao tempo de vida (μs) e intensidade (volts) para a primeira componente do decaimento, τ_2 e $V_o^{(2)}$ correspondem ao tempo de vida e intensidade para a segunda componente, CC corresponde ao coeficiente de correlação obtido da regressão linear e $\Sigma \delta^2$ à soma dos quadrados dos erros. Na regressão não linear foi empregada uma função bi-exponencial do tipo: $V(t_d) = V_o^{(1)} \cdot \exp(-t_d/\tau_1) + V_o^{(2)} \cdot \exp(-t_d/\tau_2)$. Maiores detalhes no texto.

λ_{em} (nm)	Regressão Linear			Regressão Linear		
	região 30 - 80 μs			região 300 - 600 μs		
	$V_o^{(1)}$	τ_1	CC	$V_o^{(2)}$	τ_2	CC
499,9	0,700	120	-0,9983	0,348	226	-0,9967
521,3	1,397	130	-0,9946	0,780	246	-0,9984
544,3	0,807	116	-0,9992	0,422	245	-0,9953

Regressão não linear na região 30 - 600 μs (método Simplex)					
λ_{em} (nm)	$V_o^{(1)}$	τ_1	$V_o^{(2)}$	τ_2	$\Sigma \delta^2$
499,9	0,431	77,4	0,287	245	$4,13 \times 10^{-4}$
521,3	0,664	70,3	0,763	247	$2,08 \times 10^{-3}$
544,3	0,385	61,6	0,435	239	$1,03 \times 10^{-3}$

A análise de regressão linear de gráficos $\log(V)$ vs. t_d foi realizada restringindo-se os cálculos nas regiões inicial (30-80 μs) e final (300-600 μs) das curvas. Observa-se que os tempos de vida obtidos via regressão linear estão mais próximos dos valores obtidos pelo método SIMPLEX apenas na região final da curva, onde $\tau_2 \approx 230-250 \mu s$. Isto ocorre porque, na região inicial, existe uma grande contribuição do decaimento devido a τ_2 , que não é considerado pelo método de cálculo e, portanto, espera-se que os tempos de vida assim conseguidos estejam embutidos de erro devido à limitação do

próprio método de cálculo. De qualquer modo, esse resultado demonstra, claramente, que as curvas de decaimento não são do tipo exponencial simples e dão uma idéia da magnitude dos tempos de vida nestas duas regiões.

No ajuste não-linear através do método SIMPLEX foi utilizada uma função de regressão do tipo bi-exponencial:

$$V(t_d) = V_o^{(1)} \cdot \exp(-t_d/\tau_1) + V_o^{(2)} \cdot \exp(-t_d/\tau_2)$$

admitindo-se quatro parâmetros: $V_o^{(1)}$, $V_o^{(2)}$, τ_1 e τ_2 . Todos os pontos experimentais situados na região de 30 a 600 μ s foram utilizados nos cálculos. Os tempos de vida obtidos por esse método podem ser considerados como os mais próximos dos valores reais. Isso é evidenciado nas Figuras 33-35, onde se verifica uma ótima concordância da função de regressão bi-exponencial calculada (representada como uma curva contínua), com os dados experimentais (representados na forma de círculos). Nessas figuras estão também representadas as duas componentes do decaimento bi-exponencial (curvas tracejadas).

O comportamento bi-exponencial das curvas de decaimento colocam em evidência dois prováveis mecanismos⁸²⁻⁸⁵ para a luminescência apresentada pelo KUP sintetizado. Esta emissão poderia se originar a partir de 1) dois estados eletrônicos excitados de um mesmo íon urânio, ou 2) dois íons urânios distintos.

No primeiro caso, seria suficiente um abaixamento da simetria do campo equatorial sobre o íon urânio para quebrar a degenerescência do estado excitado E (no grupo puntual C_4), responsável pela emissão da luminescência. Este desdobramento deve ser menor que 20 cm^{-1} , segundo as observações de Flint e col.⁸⁴

O segundo considera a existência de dois íons urânios emissores, cada um dos quais estaria submetido a campos equatoriais distintos entre si, ou seja, localizar-se-iam em diferentes sítios no sólido. Os resultados obtidos através da regressão não-linear demonstram que, dentro da resolução temporal de $\approx 20 \mu$ s imposta pelas constantes de tempo RC (2 μ s) da instrumentação, as curvas de decaimento de cada uma das componentes podem ser consideradas como

exponenciais simples distintas. Assim, torna-se possível obter os espectros de emissão individuais de cada sítio, através da espectroscopia de luminescência resolvida no tempo, cujos resultados são apresentados a seguir.

IV.3.c.4. Espectros de luminescência resolvidos no tempo

Os espectros de emissão resolvidos no tempo, à temperatura do nitrogênio líquido, foram obtidos em $t_d = 0\mu s$ e $500\mu s$, nas seguintes condições experimentais:

$$\Delta\lambda = 0,1nm$$

$$t_g = 15\mu s, \quad RC \approx 2\mu s \text{ (Terminação = } 10k\Omega), \quad AF = \text{desligado}$$

$$SENS = 1V/V, \quad GANHO = 2, 5 \text{ ou } 10$$

$$\text{laser: } f = 11Hz, \quad 23kV$$

$$\text{Programa: OESPECT.BAS (N = 25 ou 36).}$$

Nessas condições, espera-se que as intensidades das bandas espectrais obtidas em $t_d = 0\mu s$ sejam ligeiramente diferentes das reais, devido à largura da porta eletrônica de amostragem e à presença de distorção RC no intervalo $t_d = 0 - 20\mu s$.

De acordo com o estudo cinético, a luminescência observada seria composta de duas componentes, apresentando tempos de vida $\tau_1 \approx 70\mu s$ e $\tau_2 \approx 245\mu s$. A intensidade de emissão observada em $t_d = 500\mu s$ seria composta de, no mínimo, 99% da intensidade da componente que possui o maior tempo de vida (τ_2). O espectro obtido nesse tempo possui, portanto, as características inerentes à segunda componente. O espectro correspondente à primeira componente poderia ser obtido subtraindo-se a contribuição espectral da segunda componente, do espectro obtido em $t_d = 0\mu s$. Essa subtração foi efetuada somente após a multiplicação das intensidades do espectro obtido em $t_d = 500\mu s$ por um fator de escala adequado. Este fator (m_λ) foi encontrado através da fórmula:

$$m_\lambda = \frac{I^{(1+2)}}{I^{(2)}} \times \frac{V_o^{(2)}}{[V_o^{(1)} + V_o^{(2)}]}$$

onde $V_o^{(1)}$ e $V_o^{(2)}$ são as voltagens obtidas através do método SIMPLEX para as componentes 1 e 2, respectivamente; $I^{(1+2)}$ e $I^{(2)}$ são as intensidades extraídas dos espectros obtidos em $t_d = 0\mu s$ e $t_d = 500\mu s$, respectivamente, nos comprimentos de onda de emissão (λ_{em}) correspondentes. Os fatores m_λ calculados se encontram na Tabela XIII e os espectros originários de cada uma das componentes 1 e 2 estão nas Figuras 36-38. Pode-se notar uma semelhança no formato geral dos mesmos, indicando que as emissões das duas componentes no KUP são originárias de íons urânio. Pode-se observar, ainda, algumas diferenças nas intensidades relativas, no deslocamento e na largura de bandas espectrais (Tabela XIII). Entretanto, estas diferenças devem ser consideradas com cautela pois as variações nos deslocamentos e nas larguras das bandas são menores que a resolução máxima (0,25nm) permitida pelo monocromador empregado. Além da restrição imposta pela resolução do monocromador tem-se ainda que, na temperatura do nitrogênio líquido, as bandas espectrais são intrinsecamente largas, impedindo uma separação mais nítida das componentes e, conseqüentemente, a distinção entre os dois mecanismos propostos no estudo cinético. Desse modo, as medidas cinéticas de luminescência seriam mais sensíveis que a técnica de espectroscopia de luminescência resolvida no tempo, por causa das limitações impostas pela temperatura (77K) e pela resolução do monocromador, para o estudo particular da luminescência apresentada pelo composto KUP.

Tabela XIII. Fatores de escala m_λ utilizados na multiplicação das intensidades dos espectros de emissão obtidos em $t_d = 500\mu s$ (ERT = 2) e em $t_d = 0\mu s$ (ERT = 1). Estão também tabeladas as posições e as larguras à meia altura das bandas de maior intensidade presentes nos espectros da componente 1, de menor tempo de vida ($\tau = 70\mu s$) e da componente 2, de maior tempo de vida ($\tau = 245\mu s$). Maiores detalhes no texto.

λ_{em} (nm)	ERT	m_λ	τ (μs)	posição (nm)	largura à meia altura (nm)
499,9	1	1,000	70	499,93	0,60
	2	5,849	245	499,89	0,71
521,3	1	1,000	70	521,14	0,60
	2	13,335	245	521,29	0,67
544,3	1	1,000	70	544,62	0,84
	2	4,835	245	544,56	0,79

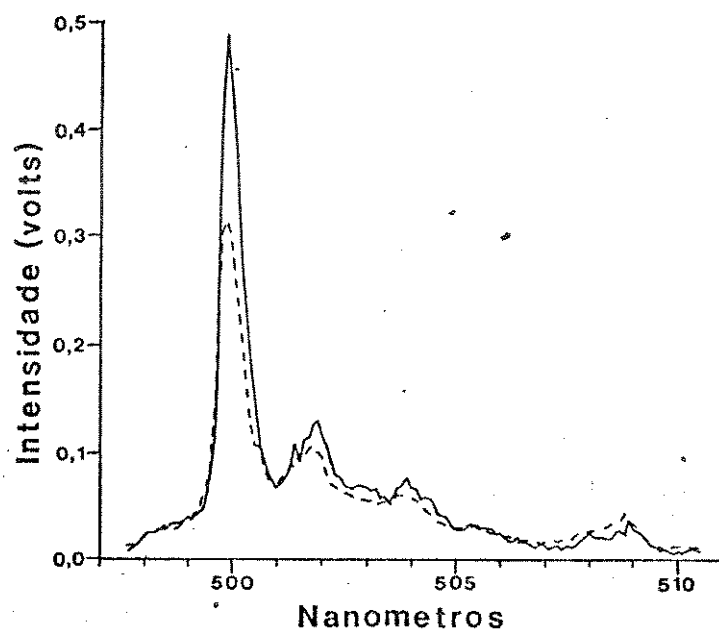


Figura 36. Componentes do espectro de emissão do $K_2UO_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ à temperatura do nitrogênio líquido. Linha contínua = componente 1 ($\tau_1 \approx 70\mu s$). Linha tracejada = componente 2 ($\tau_2 \approx 245\mu s$). Maiores detalhes sobre a obtenção desses espectros se encontra no texto.

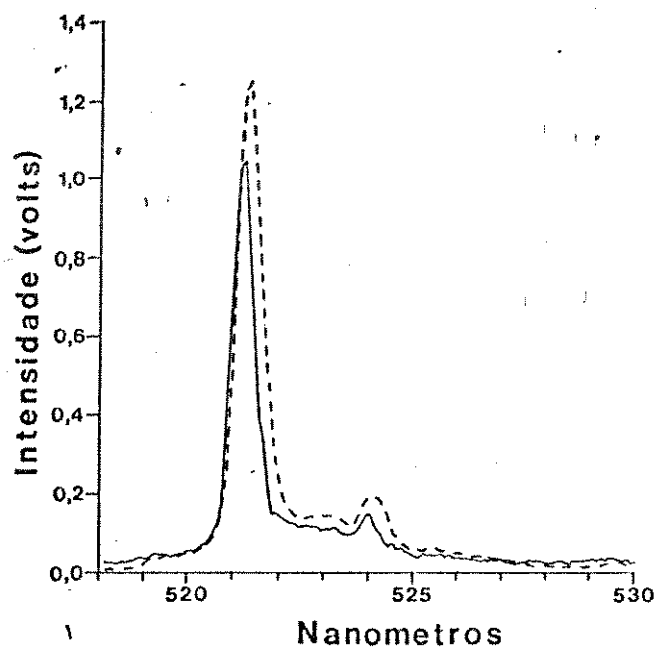


Figura 37. Componentes do espectro de emissão do $\text{KNO}_2\text{PO}_4 \cdot 3,25\text{H}_2\text{O}$ à temperatura do nitrogênio líquido. Linha contínua = componente 1 ($\tau_1 \approx 70\mu\text{s}$). Linha tracejada = componente 2 ($\tau_2 \approx 245\mu\text{s}$). Maiores detalhes sobre a obtenção desses espectros se encontra no texto.

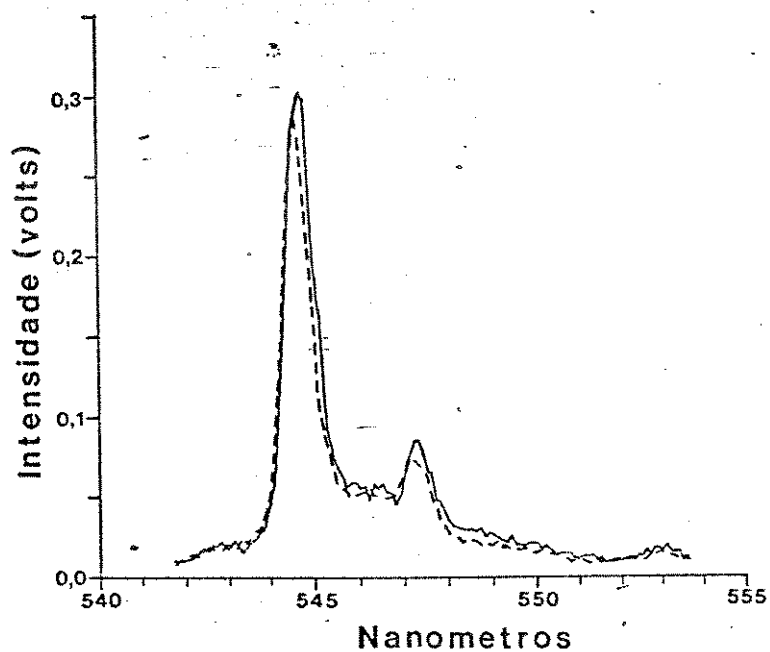


Figura 38. Componentes do espectro de emissão do $KUD_2PO_4 \cdot 3,25H_2O$ à temperatura do nitrogênio líquido. Linha contínua = componente 1 ($\tau_1 \approx 70\mu s$). Linha tracejada = componente 2 ($\tau_2 \approx 245\mu s$). Maiores detalhes sobre a obtenção desses espectros se encontra no texto.

V. CONCLUSÕES

V.1. Otimização das condições de operação da instrumentação através do modelo teórico

O modelo desenvolvido nesta tese consta de um trabalho publicado recentemente,⁸⁶ cuja cópia se encontra no Apêndice.

Os estudos efetuados acerca da utilização do sistema "Boxcar" em medidas cinéticas de luminescência revelaram que a otimização das condições instrumentais é extremamente importante quando se deseja boa resolução temporal em medidas cinéticas e/ou espectrocópicas. Como pode ser observado, caso esta otimização não seja feita, são introduzidas fortes distorções nas curvas de decaimento em virtude das constantes de tempo RC, o que leva a resultados errôneos nos valores dos tempos de vida extraídos das referidas curvas. O modelo aqui desenvolvido, e matematicamente representado pela Equação 8, descreve quantitativamente os efeitos de distorção RC. Basicamente, esta é devida a três fontes presentes no equipamento utilizado para as medidas cinéticas: a primeira é inerente a cabos, terminação e resistor de carga da fotomultiplicadora (parâmetro RC); a segunda provém de constantes de tempo do Processador Analógico e do registrador (parâmetros AF e TC) e a terceira, tem origem no módulo "Boxcar". Esta última é devida à falta de sincronismo²² entre este integrador e módulo "Gate Scanner", ou seja, a porta de amostragem se movimenta independentemente do número de amostragens N selecionado para o processo de promediar. Deste modo, as distorções originárias deste processo são devidas ao pequeno valor do produto $f \cdot ST$ (que determina o número de posições da porta no intervalo de tempo de atraso SW onde o sinal é medido pelo integrador) frente a N . Finalmente, o aumento na largura da porta de amostragem não causa nenhuma distorção, mas apenas uma atenuação na intensidade da curva.

A Equação 8 descreve, com sucesso, a forte inter-dependência dos parâmetros ajustáveis da instrumentação em medidas cinéticas de luminescência. Esta é uma expressão matemática bastante útil pois, através dela, pode-se encontrar, com

antecedência, os melhores ajustes da instrumentação de modo a minimizar as distorções nas curvas de decaimento da luminescência obtidas em experimentos similares. Além disso, a referida Equação pode, também, ser empregada em técnicas matemáticas de redução de dados^{2,16,17,21} com a finalidade de extrair τ e V_0 quando a curva de decaimento é obtida sob forte distorção instrumental.

De modo análogo, as mesmas regras de otimização seriam aplicadas quando se pretende realizar medidas espectroscópicas com boa resolução temporal do sinal luminescente. Neste caso, como não existe função matemática que descreva a forma do espectro de luminescência e, portanto, um meio de eliminar distorções RC provenientes da varredura demasiadamente rápida do monocromador, torna-se extremamente desejável o interfaceamento do equipamento a um microcomputador.

V.2. Interfaceamento

O interfaceamento da instrumentação a um microcomputador é de grande serventia principalmente quando se deseja obter medidas cinéticas ou espectroscópicas resolvidas no tempo de compostos fracamente luminescentes. Neste caso, torna-se necessário a utilização de um grande número de amostragens do sinal para aumento da relação sinal/ruído e, portanto, esperar-se-ia grandes distorções nas curvas de decaimento obtidas com a instrumentação não interfaceada. Como o interfaceamento permite controle total do posicionamento da porta de amostragem e do movimento da grade de difração do monocromador, este problema é eliminado. Entretanto, algumas precauções tornam-se, ainda, necessárias para se obter ERT sem distorções. É indispensável proceder a uma otimização de t_g e RC, ajustar N na posição "LAST" e ainda otimizar AF e TC de modo a ter uma resolução temporal adequada; caso contrário, obtém-se espectros semelhantes àqueles conseguidos em um espectrômetro convencional. Assim, mesmo com o interfaceamento deve-se, ainda, atentar àquele estudo e ao modelo desenvolvido nesta tese para esta otimização preliminar, já que o interfaceamento apenas elimina distorções devido ao processo de promediar. Finalmente, caso seja

impossível a diminuição das distorções RC, torna-se necessário a utilização de métodos matemáticos de redução^{2,16,17,21} que permitem extrair τ a partir dos dados cinéticos experimentais.

Portanto, as vantagens oferecidas pelo interfaceamento são:

1) total controle do processo de promediar. A porta de amostragem do "Boxcar" permanece no mesmo tempo de atraso t_d durante todo esse processo, o mesmo não ocorrendo com o sistema não interfaceado onde a falta de sincronismo com o "Gate Scanner" pode causar grandes distorções nas curvas de decaimento obtidas, à medida que se aumenta o número de amostragens.

2) Eliminação da dependência entre f , ST e TC .

3) Facilidade e rapidez na aquisição e no tratamento dos dados.

Finalmente, os resultados de calibração apresentados demonstraram que o sistema "Boxcar" pode ser utilizado na obtenção de medidas cinéticas e espectroscópicas com grande confiabilidade para quaisquer tipo de amostra, independentemente do estado físico em que elas se encontram.

V.3. Aplicações

V.3.a. Auto-absorção no nitrato de uranilo hexa-hidratado

O trabalho desenvolvido sobre a auto-absorção do nitrato de uranilo sólido se constitui num bom exemplo da potencialidade da técnica ELRT com a instrumentação interfaceada a um microcomputador. A coerência existente entre os resultados espectroscópicos e cinéticos apresentados demonstra que a auto-absorção é a principal responsável pelas diferenças observadas nos espectros e nos tempos de vida. Ficou, ainda, evidente que a granulometria da amostra e a geometria (para excitação/deteccção) adotada no espectrômetro são fatores bastante críticos nas medidas experimentais cinéticas e espectroscópicas para compostos que apresentam re-absorção da luminescência, sendo necessário minimizar⁸⁷ este efeito sob pena de, não o fazendo, haver alterações significativas nas mesmas, levando a resultados, interpretações e conclusões equivocadas.

V.3.b. Estudo da luminescência do KUP

Os estudos com a substância KUP evidenciaram que a emissão luminescente é caracterizada pela transição eletrônica pura em 20004cm^{-1} e por uma progressão vibrônica envolvendo o modo de estiramento simétrico do íon uranilo. O modo de estiramento assimétrico desse íon e algumas vibrações da rede cristalina e do grupo fosfato também se acoplam à transição eletrônica, mas originam bandas vibrônicas pouco intensas. A elevada intensidade relativa da transição eletrônica pura indicou que o íon uranilo se localiza em um sítio não centro-simétrico (provavelmente grupo puntual C_4). As curvas de decaimento da luminescência desse composto puderam ser descritas como a soma de duas exponenciais, que indicaram a possibilidade da existência de dois mecanismos para a emissão luminescente. O primeiro seria devido ao desdobramento do estado excitado em virtude de uma pequena distorção da simetria C_4 e o outro seria causado pela existência de íons uranilo em dois sítios distintos. Através da espectroscopia de luminescência resolvida no tempo pode-se discriminar os espectros de emissão originários desses dois estados ou sítios, mas a distinção entre os dois mecanismos não pode ser feita por causa da pequena resolução do monocromador disponível e da largura espectral das bandas na temperatura em que os experimentos foram realizados (77K).

VI. ESTUDOS FUTUROS

Visando a continuidade deste trabalho e melhor aproveitamento da potencialidade dos equipamentos existentes no laboratório são sugeridos, a seguir, alguns experimentos que poderão ser desenvolvidos no futuro próximo.

A instrumentação disponível é bastante flexível, permitindo o acoplamento de outros equipamentos, tais como, medidor de energia do feixe do laser, essencial para a normalização das medidas e consequente eliminação da influência causada pela flutuação na intensidade da radiação de excitação; controlador de temperatura de um criostato, para estudo de transições de fase e de fenômenos fotofísicos; laser de corante e monocromador de emissão com maior resolução espectral para implementação da Espectroscopia Seletiva de Sítio, etc.. Esta última técnica^{7,8,10,11} é particularmente interessante pois possibilita, por exemplo, excitar seletivamente, sintonizando a frequência da radiação emitida pelo laser de corante, um conjunto particular de espécies emissoras presentes em sólidos que apresentam grande diversidade de sítios (por exemplo, materiais não cristalinos, desordenados). Com esta técnica pode-se obter informações espectrais e cinéticas bastante sutis dessas espécies e, ainda, informações estruturais dos diversos sítios presentes nestes materiais, impossíveis de serem obtidas em equipamentos convencionais.

O estudo levado a efeito sobre o composto KUP evidenciou a provável presença de diferentes sítios no material. Torna-se interessante, portanto, investigar espectroscópica e cineticamente esses sistemas quando submetidos a temperaturas mais baixas que a do nitrogênio líquido (de preferência próximas a 4K), utilizando-se um espectrômetro com maior poder de resolução, que permita discriminar as emissões originárias dos diferentes sítios. Esta é a situação em que o emprego da espectroscopia seletiva de sítio aliada à resolução temporal se revela particularmente poderoso e elegante para a caracterização bastante detalhada destes sítios e dos processos de migração não radiativa de energia em sólidos.⁷⁻¹²

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. J. Wirth, "Ultrafast Spectroscopy", *Anal. Chem.* **62**, 270A (1990)
2. J. N. Demas, "Excited State Lifetime Measurements", Academic Press, New York, 1983 e comunicações pessoais
3. W. Tsay e R. M. Hochstrasser, "Picosecond Spectroscopy in Chemistry and Biology", *J. Chem. Ed.* **59**, 490 (1982)
4. G. E. Bush e P. M. Rentzepis, "Picosecond Chemistry", *Science* **194**, 276 (1976)
5. R. E. Dale, "Polarized Nanosecond Time-Resolved Fluorimetry", *J. Lumin.* **18/19**, 120 (1979)
6. J. H. Easter, R. P. De Toma e L. Brand, "Nanosecond Time-Resolved Emission Spectroscopy of a Fluorescent Probe Adsorbed to L- α -Egg Lecithin Vesicles", *Biophys. J.* **16**, 571 (1976)
7. R. C. Powell, "Modern Techniques in Optical Spectroscopy", in "Luminescence of Inorganic Solids", Ed. B. Di Bartolo, Plenum Press, New York, 1978, p.547
8. G. Blasse, "Energy Migration in Rare-Earth Compounds", *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **105**, 143 (1986)
9. R. C. Powell e G. Blasse, "Energy Transfer in Concentrated Systems", *Structure and Bonding* **42**, 43 (1980)
10. R. Reisfeld, "Excited States and Energy Transfer from Donor Cations to Rare Earths in the Condensed Phase", *Structure and Bonding* **30**, 65 (1976)
11. D. L. Huber, "Transfer and Trapping of Optical Excitation", in "Excited State Spectroscopy in Solids", Ed. U. M. Grassano e N. Terzi, North-Holland/Elsevier, 1987, p.272
12. R. Reisfeld e C. K. Jorgensen, "Excited States of Chromium(III) in Translucent Glass-Ceramics as Prospective Laser Materials", *Structure and Bonding* **69**, 63 (1988)
13. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics - Part 2", John Wiley & Sons, New York, 1982
14. M. Pham-Thi e Ph. Colomban, "Morphological, X-Ray and Vibrational Study of Various Uranyl Phosphate Hydrates", *J. Less-Common Met.* **108**, 189 (1985)

15. M. M. Olken, R. N. Biagioni e A. B. Ellis, "Excited-State Properties of Lamellar Solids Derived from Hydrogen Uranyl Phosphate", *Inorg. Chem.* 22, 4128 (1983)
16. D. V. O'Connor, W. R. Ware and J. C. Andre, "Deconvolution of Fluorescence Decay Curves: A Critical Comparison of Techniques", *J. Phys. Chem.* 83, 1333 (1979)
17. A. E. McKinnon, A. G. Szabo and D. R. Miller, "The Deconvolution of Photoluminescence Data", *J. Phys. Chem.* 81, 1564 (1977)
18. E. Voigtman and J. D. Winefordner, "Basis and Use of Boxcar Detection in Analytical Spectrometry", *Anal. Instrum.* 15, 309 (1986)
19. G. M. Hieftje, "Signal-to-Noise Enhancement Through Instrumental Techniques. Part I: Signals, Noise, and S/N Enhancement in the Frequency Domain", *Anal. Chem.* 44, 81A and "Part II: Signal Averaging, Boxcar Integration, and Correlation Techniques", 44, 69A (1972)
20. K. Neelakantan and S. Dattagupta, "Analysis of Signal-to-Noise Enhancement of Box-Car Averagers", *Pramāna* 11, 295 (1978)
21. J. N. Demas and G. A. Crosby, "Photoluminescence Decay Curves: An Analysis of the Effects of Flash Duration and Linear Instrumental Distortions", *Anal. Chem.* 42, 1010 (1970)
22. Stanford Research Systems, comunicações pessoais.
23. *Operation and Service Manual - Model SR250 - Gated Integrator & Boxcar Averager* (Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, 1987)
24. C. G. Barnes and J. D. Winefordner, "Optimization of Time Resolved Phosphorimetry", *Appl. Spectrosc.* 38, 214 (1984)
25. *Operating and Service Instructions for the JA82-405 1/4-meter Minichromator* (Jarrel-Ash Div., Fisher Scientific Co., Waltham, Mass., 1969)
26. J.B.M. Novo, "Luminescência de Compostos de Coordenação de Európio (III) com Fosfinóxidos", Dissertação de Mestrado, IQ-UNESP, Araraquara, 1987
27. K. Ebert, H. Ederer e T.L. Isenhour, "Computer Applications in Chemistry - An Introduction for PC Users", VCH Publishers, New York, 1989, p.390 e 463
28. P. A. M. Vazquez, IQ-UNICAMP, comunicação pessoal
29. A. Naiman, "Understanding Statistics", McGraw-Hill Book Co., 2a.

ed., p.208

30. A. S. C. Ehrenberg, "Data Reduction", John Wiley & Sons, New York, 1975, p.234
31. D. L. Harnett, "Introduction to Statistical Methods", Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Mass., 1971, Cap.9
32. B. Demidovitch e I. Maron, "Elements de Calcul Numérique", Mir, Moscow, 2a. ed., 1987, p.25-35
33. C. K. Jorgensen, "Excited States of the Uranyl Ion", J. Lumin. 18/19, 63 (1979)
34. C. K. Jorgensen e R. Reisfeld, "The Uranyl Ion, Fluorescent and Fluorine-Like: A Review", J. Electrochem. Soc. 130, 681 (1983)
35. C. K. Jorgensen e R. Reisfeld, "Uranyl Photophysics", Structure and Bonding 50, 121 (1982)
36. S. P. McGlynn e J.K. Smith, "The Electronic Structure, Spectra, and Magnetic Properties of Actinyl Ions - Part I: The Uranyl Ion", J. Mol. Spectry. 6, 164 (1961)
37. R. G. Denning, T. R. Snellgrove e D. R. Woodward, "The Electronic Structure of the Uranyl Ion - III. Theory", Mol. Phys. 37, 1109 (1979)
38. R. G. Denning, T. R. Snellgrove e D. R. Woodward, "The Electronic Structure of the Uranyl Ion - Part I. The Electronic Spectrum of $Cs_2UO_2Cl_4$ ", Mol. Phys. 32, 419 (1976)
39. F. A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text", John Wiley & Sons, New York, 1972, p.539
40. R. L. Belford e G. Belford, J. Chem. Phys. 34, 1330 (1961) apud ref.41
41. J. B. Newman, "Near-Visible Absorption Spectra of the $Cs_2UO_2(NO_3)_6$ Crystal", J. Chem. Phys. 47, 85 (1967)
42. M. Boring, J. H. Wood e J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 63, 638 (1975) apud ref.37
43. C. Gorller-Walrand e L. G. Vanquickenborne, "On the Coupling Scheme in Uranyl Complexes", J. Chem. Phys. 57, 1436 (1972)
44. C. Gorller-Walrand e L. G. Vanquickenborne, "Identification of the Lower Transitions in the Spectra of Uranyl Complexes", J. Chem. Phys. 54, 4178 (1971)
45. R. G. Denning, T. R. Snellgrove e D. R. Woodward, "Observation

- of a Pure Electric Quadrupole Mechanism for a Solid-State Electronic Transition", *Mol. Phys.* **30**, 1819 (1975)
46. R. G. Denning, D. N. P. Foster, T. R. Snellgrove e D. R. Woodward, "The Electronic Structure of the Uranyl Ion - II. The Electronic Spectra of $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ", *Mol. Phys.* **37**, 1089 (1979)
47. C. Gorller-Walrand e S. de Jaegere, "Correlation Between the Vibronic Spectra of the Uranyl Ion and the Geometry of its Coordination", *Spectrochim. Acta* **28A**, 257 (1972)
48. C. D. Flint e P. A. Tanner, "Luminescence Spectra and Electronic Structure of the $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ Ion", *Mol. Phys.* **43**, 933 (1981)
49. C. D. Flint e P. A. Tanner, "Luminescence and Vibrational Spectra of the $\text{UO}_2\text{Br}_4^{2-}$ Ion", *Inorg. Chem.* **20**, 4405 (1981)
50. H. D. Burrows, S. J. Formosinho e M. G. Miguel, "Luminescence Behaviour of Uranyl Nitrate Hydrates", *Inorg. Chim. Acta* **139**, 301 (1987)
51. D. D. Pant e H. C. Pant, "Role of Impurities & D_2O Substitution on Fluorescence Lifetimes of Uranyl Salts", *Indian J. Pure Appl. Phys.* **6**, 219 (1968)
52. J. B. Birks, "Energy Transfer in Organic Phosphors", *Phys. Rev.* **94**, 1567 (1954)
53. J. B. Birks in "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", Ed. H. P. Kalmann e G. Spruch, John Wiley & Sons, New York, 1962, p. 291-294
54. J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1970, Caps. 4 e 11
55. F. Weigel e G. Hoffmann, "The Phosphates and Arsenates of Hexavalent Actinides. Part I. Uranium", *J. Less-Common Met.* **44**, 99 (1976)
56. J. Beintema, "On the Composition and the Crystallography of Autunite and the Meta-Autunites", *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **57**, 155 (1938)
57. B. Morosin, "Hydrogen Uranyl Phosphate Tetrahydrate, a Hydrogen Ion Solid Electrolyte", *Acta Cryst.* **B34**, 3732 (1978)
58. C. M. Johnson, M. G. Shilton e A. T. Howe, "Studies of Layered Uranium(VI) Compounds. VI. Ionic Conductivities and Thermal

- Stabilities of $MUO_2PO_4 \cdot nH_2O$, where $M = H, Li, Na, K, NH_4$ or $1/2Ca$, and where n is Between 0 and 4", J. Solid State Chem. 37, 37 (1981)
59. M. Ross e H. T. Evans, Am. Miner. 49, 1578 (1964) apud ref.60
60. M. Pham-Thi, Ph. Colomban e A. Novak, "Vibrational Study of $H_9OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (HUP) and Related Compounds. Phase Transitions and Conductivity Mechanisms: Part I, $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (KUP)", J. Phys. Chem. Solids 46, 493 (1985)
61. V. Vesely, V. Pekárek e M. Abbrent, "A Study on Uranyl Phosphates - III: Solubility Products of Uranyl Hydrogen Phosphate, Uranyl Orthophosphate and some Alkaly Uranyl Phosphates", J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1159 (1965)
62. V. Pekárek e M. Benesová, "A Study on Uranyl Phosphates - I: Sorption Properties of Uranyl Hydrogen Phosphate", J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1743 (1964)
63. V. Pekárek e V. Vesely, "A Study on Uranyl Phosphate - II: Sorption Properties of some 1- to 4- valent Cations on Uranyl Hydrogen Phosphate Heated to Various Temperatures", J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1151 (1965)
64. H. Barten e E. H. P. Cordfunke, "The Formation and Stability of Hydrated and Anhydrous Uranyl Phosphates", Thermochim. Acta 40, 357 (1980)
65. M. Pham-Thi, Ph. Colomban e A. Novak, "Vibrational Study of $H_9OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (HUP) and Related Compounds. Phase Transitions and Conductivity Mechanism: Part II, $H_9OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ ", J. Phys. Chem. Solids 46, 565 (1985)
66. Ph. Colomban, M. Pham-Thi e A. Novak, "Vibrational Study of Phase Transitions and Conductivity Mechanism in $H_9OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (HUP)", Solid St. Comm. 53, 747 (1985)
67. R. Pozas-Tormo, L. Moreno-Real, M. Martinez-Lara e S. Bruque-Gamez, "Layered Metal Uranyl Phosphates. Retention of Divalent Ions by Amine Intercalates of Uranyl Phosphates", Can. J. Chem. 64, 30 (1986)
68. R. Pozas-Tormo, L. Moreno-Real, M. Martinez-Lara e E. Rodriguez-Castellón, "Ion Exchange Reactions of n-Butylamine Intercalates of Tin(IV) Hydrogen Phosphate and Hydrogen Uranyl Phosphate with Cobalt(III) Complexes", Can. J. Chem. 64, 35 (1986)

69. R. Pozas-Tormo, L. Moreno-Real, M. Martinez-Lara e S. Bruque-Gamez, "Intercalation of Lanthanides into $H_2O_2UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ and $C_4H_9NH_2UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ ", *Inorg. Chem.* 26, 1442 (1987)
70. R. Pozas-Tormo, S. Bruque-Gamez, M. Martinez-Lara e L. Moreno-Real, "Interlayer Ammine Complexes of Metal Uranyl Phosphates", *Can. J. Chem.* 66, 2849 (1988)
71. Y. Sugitani, K. Kato e K. Nagashima, "Emission Spectra and Luminescence Life Times of Uranium-Mica Type Compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 918 (1979)
72. Y. Sugitani, H. Nomura e K. Nagashima, "A Photoacoustic and Fluorescent Spectroscopic Study of Uranyl Compounds", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 2677 (1980)
73. L. V. Haley e J. A. Koningstein, "Time Resolved Stimulated Fluorescence Spectrum of the Uranyl Ion in the Mineral Metaautunite", *J. Phys. Chem. Solids* 44, 431 (1983)
74. M. M. Olken, C. M. Verschoor e A. B. Ellis, "Host-to-Guest, Excited-State Energy Transfer in Lamellar Solids. Photoluminescent Properties of Hydrated Europium Uranyl Phosphate", *Inorg. Chem.* 25, 80 (1986)
75. L. R. Hunsberger e A. B. Ellis, "Excited-State Properties of Lamellar Solids Derived from Metal Complexes and Hydrogen Uranyl Phosphate", *Coord. Chem. Reviews* 97, 209 (1990)
76. S. P. Sinha, "Time Resolved Fluorescence Spectrum and Lifetime of the Mineral Autunite $[Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6-9H_2O]$ ", *Lanthanide and Actinide Research* 2, 221 (1988)
77. N. F. M. Henry e K. Lonsdale (Ed.), "International Tables for X-Ray Crystallography", vol. I, Kynoch Press, Birmingham, 1965
78. H. Lipson e H. Steeple, "Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns", MacMillan and Co. Ltd., London, 1970, Cap. 8
79. M. F. C. Ladd e R. A. Palmer, "Structure Determination by X-Ray Crystallography", Plenum Press, New York, 2a. ed., 1985, Caps. 1.11 e 4.12
80. G. H. Stout e L. H. Jensen, "X-Ray Structure Determination - A Practical Guide", John-Wiley & Sons, New York, 2a. ed., 1989, Caps. 5.11 e 5.12
81. J. A. Nelder e R. Mead, *Computer Journal*, 7, 308 (1965) apud

ref.27

82. L. A. Hall e G. H. Dieke, "Fluorescent Lifetimes of Uranyl Salts at Different Temperatures", J. Opt. Soc. Am. 47, 1092 (1957)
83. H. G. Brittain e D. L. Perry, "Photophysical Studies of Uranyl Complexes. 2. Evidence for Splitting of the Luminescent Excited State of the Uranyl Ion", J. Phys. Chem. 85, 3073 (1981)
84. C. D. Flint, P. Sharma e P. A. Tanner, "Comments: Splitting of the Luminescent Excited State of the Uranyl Ion", J. Phys. Chem. 86, 1921 (1982)
85. H. D. Burrows, S. J. Formosinho, F. P. Coelho, M. G. M. Miguel e M. E. D. G. Azenha, "Estrutura e Reactividade do Estado Excitado do Ião Urânio" em "Memórias da Academia das Ciências de Lisboa - Classe de Ciências", Vol. XXX, 1989, p.33
86. J. B. M. Novo e F. B. T. Pessine, "Optimization of a Boxcar Integrator/Averager system for Excited-State Lifetime Measurements", Appl. Spectrosc. 46, 852 (1992)
87. Y. Sakai, M. Kawahigashi, T. Minami, T. Inoue e S. Hirayama, J. Lumin. 42, 317 (1989) apud ref.88
88. M. Kawahigashi e S. Hirayama, "Microscopic Fluorescence Decay Measurements on Thin Liquid Films and Droplets of Concentrated Dye Solutions", J. Lumin. 43, 207 (1989)

VIII. APÊNDICE

```

CLS : SCREEN 0
DIM VOLT(16000), TIME(16000)
REM The product (f.ST) gives the maximum # of elements for TIME()
PRINT "*****"
PRINT "**"
PRINT "**          Joao Batista Marques Novo          "**
PRINT "**"
PRINT "**          Institute of Chemistry - UNICAMP      "**
PRINT "**"
PRINT "**          January 17, 1991                      "**
PRINT "**"
PRINT "**          SIM-BOXC.BAS                          "**
PRINT "**"
PRINT "**          Computer Simulation of SR250 BOXCAR,   "**
PRINT "**          SR200 GATE SCANNER & SR235 ANALOG PROCESSOR "**
PRINT "**          system in Luminescence Kinetic Measurements "**
PRINT "**"
PRINT "**          Includes Exponential Moving Averaging  "**
PRINT "**          and RC distortions on the signal        "**
PRINT "**"
PRINT "*****"
PRINT
PRINT "Voltage at ZERO Delay Time (V) "; : INPUT V0
PRINT "Sample Lifetime           (us) "; : INPUT TAU
TAU = TAU * .000001
PRINT "Internal RC from cables     (us) "; : INPUT RC
RC = RC * .000001
PRINT "External RC (TC, AF)        (s) "; : INPUT TC
PRINT "Number of Samples for Averaging "; : INPUT N
PRINT "Laser Repetition Rate       (Hz) "; : INPUT F
PRINT "Scan Time                    (s) "; : INPUT ST
PRINT "Scan Width                   (us) "; : INPUT SW
SW = SW * .000001
PRINT "Gate Width                   (us) "; : INPUT GW
GW = GW * .000001
REM **** Preexponential factors ****
F1 = V0 / (1 - RC / TAU)
F2 = F * ST / (N * SW)
F3 = (ST + SW) / (SW * TC)
PGS = TAU * (1 - EXP(-GW / TAU)) / GW
PGRC = RC * (1 - EXP(-GW / RC)) / GW
PNS = 1 / (1 - N * SW / (F * ST * TAU))
PNRC = 1 / (1 - N * SW / (F * ST * RC))
PNN = PGS * PNS - PGRC * PNRC
PTCS = 1 / (1 - TC * SW / ((ST + SW) * TAU))
PTCRC = 1 / (1 - TC * SW / ((ST + SW) * RC))
PTCN = 1 / (1 - F * ST * TC / ((ST + SW) * N))
PS = PGS * PNS * PTCS
PRC = PGRC * PNRC * PTCRC
PN = PNN * PTCN
PTC = PS - PRC - PN
PRINT

```

```

PRINT " Calculating...      Please Wait!!"
REM **** Decay curve ****
FOR KONT = 0 TO F * ST
    TIME(KONT) = KONT * SW / (F * ST): REM Time in seconds!!!
    T1 = PS * EXP(-TIME(KONT) / TAU)
    T2 = PRC * EXP(-TIME(KONT) / RC)
    T3 = PN * EXP(-F2 * TIME(KONT))
    T4 = PTC * EXP(-F3 * TIME(KONT))
    VOLT(KONT) = F1 * (T1 - T2 - T3 - T4)
NEXT KONT
PRINT " Calculations finished"
PRINT " Press a key for a graphic display!!!"
1 R$ = INKEY$: IF R$ = "" THEN 1
REM **** Distorted and true decay curves graph ****
CLS : SCREEN 2
Z = RC / TAU
VMAX = V0: REM / (1 - Z)
WINDOW (0, 0)-(SW, VMAX)
REM ***** True decay curve *****
FOR KONT = 0 TO F * ST STEP (F * ST) / 200
    PSET (TIME(KONT), V0 * EXP(-TIME(KONT) / TAU))
NEXT KONT
REM ***** Distorted decay curve *****
PSET (TIME(0), VOLT(0))
FOR KONT = 1 TO F * ST
    LINE -(TIME(KONT), VOLT(KONT))
NEXT KONT
2 R$ = INKEY$: IF R$ = "" THEN 2
3 CLS : SCREEN 0
PRINT "**** Save Files (Y)";
R$ = INPUT$(1)
IF R$ = "y" OR R$ = "Y" OR R$ = CHR$(13) THEN 4 ELSE 7
4 PRINT : PRINT "Drive (A,C)";
INPUT DRV$
DRV$ = DRV$ + ":"
FILES DRV$
PRINT "Subdirectory (PESSINE\DADOS)";
INPUT SDIR$
IF SDIR$ = "" THEN SDIR$ = "PESSINE\DADOS"
FILES (DRV$ + "\" + SDIR$ + "\")
PRINT "Save File in this Disk\Subdirectory (N)";
INPUT R$
IF R$ = "y" OR R$ = "Y" THEN 5 ELSE 3
5 PRINT : PRINT "File name (*.DAT)";
INPUT ARQ$
PRINT "Heading:"
TIT$ = "V0=" + STR$(V0) + " tau=" + STR$(TAU * 1000000!)
TIT$ = TIT$ + " RC=" + STR$(RC * 1000000!) + " TC=" + STR$(TC)
TIT$ = TIT$ + " N=" + STR$(N) + " f=" + STR$(F)
TIT$ = TIT$ + " ST=" + STR$(ST)
TIT$ = TIT$ + " SW=" + STR$(SW * 1000000!)
TIT$ = TIT$ + " GW=" + STR$(GW * 1000000!) + ""
PRINT TIT$
PRINT : PRINT "Save File "; ARQ$; ".DAT (Y)"
R$ = INPUT$(1)

```

```

6 IF R$ = CHR$(13) OR R$ = "Y" OR R$ = "y" THEN 6 ELSE 1000
PRINT
PRINT "Number of x,y points to be saved (<0 -"; F * ST; ">: ";
INPUT NP
INC = F * ST / NP
OPEN (DRV$ + "\" + SDIR$ + "\" + ARQ$ + ".dat") FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, TIT$
FOR KONT = 0 TO F * ST STEP INC
  PRINT #1, TIME(KONT) * 1000000!; VOLT(KONT)
NEXT KONT
7 CLOSE #1: CLS : PRINT "End...      Have a nice day !!!": END

```

```

CLS : SCREEN 0
DIM VOLT(16000), TIME(16000)
REM The product (f.ST) gives the maximum # of elements for TIME()
PRINT "*****"
PRINT "***"
PRINT "***      Joao Batista Marques Novo      ***"
PRINT "***"
PRINT "***      Institute of Chemistry - UNICAMP      ***"
PRINT "***"
PRINT "***      August 21, 1991      ***"
PRINT "***"
PRINT "***      SIM-HPF.BAS      ***"
PRINT "***"
PRINT "***      Computer Simulation of SR250 BOXCAR,"
PRINT "***      SR200 GATE SCANNER & SR235 ANALOG PROCESSOR      ***"
PRINT "***      system in Luminescence Kinetic Measurements      ***"
PRINT "***"
PRINT "***      Includes Exponential Moving Averaging      ***"
PRINT "***      (No RC from cables)      ***"
PRINT "***"
PRINT "*****"
PRINT
PRINT "Voltage at ZERO Delay Time (V) "; : INPUT V0
PRINT "Sample Lifetime (us) "; : INPUT TAU
TAU = TAU * .000001
REM Internal RC = -> 0
PRINT "External RC (TC, AF) (s) "; : INPUT TC
PRINT "Number of Samples for Averaging "; : INPUT N
PRINT "Laser Repetition Rate (Hz) "; : INPUT F
PRINT "Scan Time (s) "; : INPUT ST
PRINT "Scan Width (us) "; : INPUT SW
SW = SW * .000001
PRINT "Gate Width (us) "; : INPUT GW
GW = GW * .000001
REM **** Preexponential factors ****
F1 = V0: REM ... F1 = V0 / (1 - RC / TAU)
F2 = F * ST / (N * SW)
F3 = (ST + SW) / (SW * TC)
PGS = TAU * (1 - EXP(-GW / TAU)) / GW
PGRC = 0: REM ... PGRC = RC * (1 - EXP(-GW / RC)) / GW
PNS = 1 / (1 - N * SW / (F * ST * TAU))

```

```

PNRC = 0: REM ...PNRC = 1 / (1 - N * SW / (F * ST * RC))
PNN = PGS * PNS - PGRC * PNRC
PTCS = 1 / (1 - TC * SW / ((ST + SW) * TAU))
PTCRC = 0: REM ...PTCRC = 1 / (1 - TC * SW / ((ST + SW) * RC))
PTCN = 1 / (1 - F * ST * TC / ((ST + SW) * N))
PS = PGS * PNS * PTCS
PRC = PGRC * PNRC * PTCRC: REM =0 !!
PN = PNN * PTCN: REM =PGS*PNS*PTCN !!
PTC = PS - PRC - PN: REM =PS-PN !!
PRINT
PRINT " Calculating... Please Wait!!"
REM ***** Decay curve *****
FOR KONT = 0 TO F * ST
    TIME(KONT) = KONT * SW / (F * ST): REM Time in seconds!!!
    T1 = PS * EXP(-TIME(KONT) / TAU)
    T2 = 0: REM =PRC * EXP(-TIME(KONT)/RC)
    T3 = PN * EXP(-F2 * TIME(KONT))
    T4 = PTC * EXP(-F3 * TIME(KONT))
    VOLT(KONT) = F1 * (T1 - T2 - T3 - T4)
NEXT KONT
PRINT " Calculations finished"
PRINT " Press a key for a graphic display!!!"
1 R$ = INKEY$: IF R$ = "" THEN 1
REM ***** Distorted and true decay curves *****
CLS : SCREEN 2
Z = RC / TAU
VMAX = V0: REM / (1 - Z)
GOSUB 8: REM VIEW (24, 182)-(616, 40)
VIEW (24, 182)-(616, 40)
WINDOW (0, 0)-(SW, VMAX)
LINE (0, 0)-(SW, VMAX), , B
REM ***** True decay curve *****
FOR KONT = 0 TO F * ST STEP (F * ST) / 200
    PSET (TIME(KONT), V0 * EXP(-TIME(KONT) / TAU))
NEXT KONT
REM ***** Distorted decay curve *****
PSET (TIME(0), VOLT(0))
FOR KONT = 1 TO F * ST
    LINE -(TIME(KONT), VOLT(KONT))
NEXT KONT
2 R$ = INKEY$: IF R$ = "" THEN 2
3 CLS : SCREEN 0
PRINT "*** Save Files (Y)";
R$ = INPUT$(1)
IF R$ = "y" OR R$ = "Y" OR R$ = CHR$(13) THEN 4 ELSE 7
4 PRINT : PRINT "Drive (A,C)";
INPUT DRV$
DRV$ = DRV$ + "."
FILES DRV$
PRINT "Subdirectory (PESSINE\DADOS\simboxc5)";
INPUT SDIR$
IF SDIR$ = "" THEN SDIR$ = "PESSINE\DADOS\SIMBOXC5"
FILES (DRV$ + "\" + SDIR$ + "\")
PRINT "Save File in this Disk\Subdirectory (N)";
INPUT R$

```

```

5 IF R$ = "y" OR R$ = "Y" THEN 5 ELSE 3
PRINT : PRINT "File name (*.DAT)";
INPUT ARQ$
PRINT "Heading:"
TIT$ = "'V0=" + STR$(V0) + " tau=" + STR$(TAU * 1000000!)
TIT$ = TIT$ + " RC=" + STR$(RC * 1000000!) + " TC=" + STR$(TC)
TIT$ = TIT$ + " N=" + STR$(N) + " f=" + STR$(F)
TIT$ = TIT$ + " ST=" + STR$(ST)
TIT$ = TIT$ + " SW=" + STR$(SW * 1000000!)
TIT$ = TIT$ + " GW=" + STR$(GW * 1000000!) + "'
PRINT TIT$
PRINT : PRINT "Save File "; ARQ$; ".DAT (Y)"
R$ = INPUT$(1)
IF R$ = CHR$(13) OR R$ = "Y" OR R$ = "y" THEN 6 ELSE 7
6 PRINT
PRINT "Number of points to be saved (<0 -"; F * ST; "): ";
INPUT NP
INC = F * ST / NP
OPEN (DRV$ + "\" + SDIR$ + "\" + ARQ$ + ".dat") FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, TIT$
FOR KONT = 0 TO F * ST STEP INC
PRINT #1, TIME(KONT) * 1000000!; VOLT(KONT)
NEXT KONT
7 CLOSE #1: CLS : PRINT "End... Have a nice day !!!": END
8 REM SBR Graph tic marks
WINDOW (0, 0)-(SW, VMAX)
REM ..... eixo x
INCX = SW / 10
VIEW (24, 199)-(616, 182)
FOR I = 0 TO 10
LINE (I * INCX, VMAX)-(I * INCX, VMAX - VMAX / 5)
NEXT I
REM ..... eixo y
INCY = VMAX / 10
VIEW (0, 182)-(24, 40)
FOR I = 0 TO 10
LINE (SW, I * INCY)-((SW - SW / 5), I * INCY)
NEXT I
RETURN

```

```

CLS: PRINT "***** OMOTOR.BAS *****": PRINT
PRINT "Obtencao da relacao PULSOS/NM do motor de passo"
PRINT
OPEN "COM1:9600,N,8,2,ASC,CS1000,DS1000,CD1000,OP3000" FOR
RANDOM AS #1
PRINT #1, " ", CHR$(13); CHR$(13); CHR$(13)
PRINT #1, "MR;I7;MS;W20;SB2=1": REM BIT2=TTL p/ MC
PRINT "MODO SINCRONO"
PRINT "Verificar direcao de varredura"
PRINT "Posicionar no LAMBDA inicial"
PRINT "<M) = Movimenta motor ";
PRINT "<CR)= Finaliza o posicionamento"
GOSUB 1

```

```

PRINT: INPUT "LAMBDA inicial (nm)= "; LAMBDI
PRINT "<M> = Movimenta motor ";
PRINT "<CR>= Termina varredura"
TRIG=0: GOSUB 1
INPUT "Entre o LAMBDA final (nm)= "; LAMBDF
IF LAMBDF<LAMBDI THEN SWAP LAMBDF,LAMBDI
PRINT TRIG/(LAMBDF-LAMBDI); " PULSOS/NM"
CLOSE #1
END
1 REM SBR Resposta do teclado (teclas M m <CR>)
2 R$= INKEY$: IF R$="" THEN 2
  IF R$="M" OR R$="m" THEN 3 ELSE 4
3 PRINT #1,"PB2": REM Novo pulso
  TRIG= TRIG+1: LOCATE 15,1: PRINT TRIG
  GOTO 2
4 IF R$=CHR$(13) THEN RETURN ELSE 2

```

```

CLS: PRINT"***** ORAMPVOL.BAS *****"
PRINT "Calibracao da 'CONTROL VOLTAGE' do Boxcar"
PRINT "atraves da leitura do tempo de atraso"
PRINT "no osciloscopio": PRINT
CLS
OPEN "COM1:9600,N,8,2,ASC,CS1000,DS1000,CD1000,OP3000" FOR
                                                    RANDOM AS #1
PRINT #1,"      ", CHR$(13); CHR$(13); CHR$(13)
PRINT #1,"MR;I7;MS;SB2=1;S8=0;W20"
REM Porta A8=Tempo; Porta B2=Trig
DIM TEMPO(200),VOLT(200)
TRIG=1: VOLT(0)=0
1 LOCATE 8,14: PRINT "TRIGGER= "; TRIG
  LOCATE 10,13: PRINT"VOLTAGEM= ";
  REM Posiciona porta de amostragem do Boxcar
  GOSUB 5
  IF R$=CHR$(27) THEN 2
  VOLT(0) = ABS(VOLT(0))
  VOLT$=STR$(VOLT(0)): REM Transforma VOLT(0) em VOLT$
  PRINT #1, "S8=";VOLT$: REM Ajusta CONTROL VOLTAGE (Porta)
  PRINT #1, "?8": REM Le voltagem aplicada (CONTROL VOLTAGE)
  LOCATE 10,40: PRINT "Volt. BOXCAR= ";
  PRINT #1, "PB2": INPUT #1, VBOXCAR: REM Dispara TRG e le volt.
  PRINT VBOXCAR: VOLT(TRIG)= VOLT(0)
  LOCATE 12, 1: PRINT "Tempo lido no osciloscopio= ";
  INPUT TEMPO(TRIG)
  CLS: TRIG=TRIG+1: GOTO 1
2 CLS: PRINT "SALVAR DADOS? (S/N)": PRINT
3 R$=INKEY$: IF R$="" THEN 3
  IF R$="N" OR R$="n" THEN 4
  IF R$(<)"S" THEN IF R$(<)"s" THEN 3
  INPUT "NOME DO ARQUIVO= ";NM$
  OPEN ("A:"+NM$) FOR OUTPUT AS #2
  TRIG=TRIG-1: PRINT #2, 2*TRIG
  FOR I=1 TO TRIG
    PRINT #2, TEMPO(I)

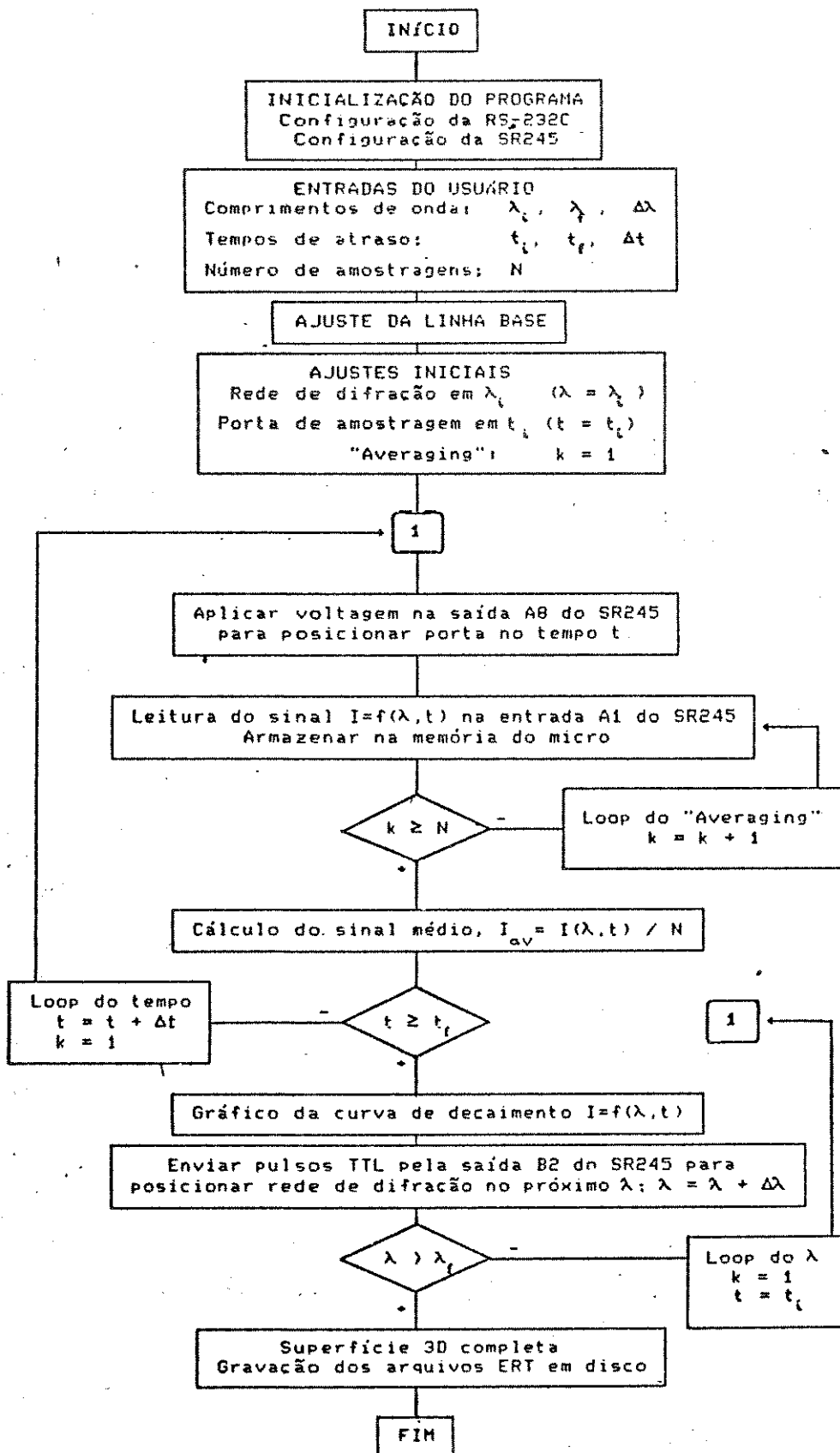
```

```

        PRINT #2, VOLT(I)
    NEXT I
    CLOSE #2
    CLOSE #1
4  PRINT " FIM "
    END
5  REM Ajusta a voltagem aplicada ao Boxcar (CONTROL VOLTAGE)
    IF VOLT(0) >10 OR VOLT(0) <0 THEN VOLT(0)=0
    LOCATE 10,23: PRINT VOLT(0); "      ";
    R$=INKEY$:IF R$="" THEN 5
    IF R$="E" OR R$="e" THEN VOLT(0)=VOLT(0)+.5: GOTO 5
    IF R$="X" OR R$="x" THEN VOLT(0)=VOLT(0)-.125: GOTO 5
    IF R$="D" OR R$="d" THEN VOLT(0)=VOLT(0)+.025: GOTO 5
    IF R$="S" OR R$="s" THEN VOLT(0)=VOLT(0)-.0025: GOTO 5
    IF R$=CHR$(13) THEN RETURN
    IF R$=CHR$(27) THEN RETURN ELSE GOTO 5

```

Fluxograma simplificado do programa OERT.BAS desenvolvido para a aquisição de superfícies tridimensionais de espectros de luminescência resolvidos no tempo.



Optimization of a Boxcar Integrator/Averager System for Excited-State Lifetime Measurements

JOÃO B. MARQUES NOVO and FRANCISCO B. T. PESSINE*

Instituto de Química, UNICAMP, C. P. 6154, 13081, Campinas, SP, Brazil

The instrumental distortions due to adjustable parameters of the SR250 boxcar integrator/averager system and a pulsed-laser luminescence spectrometer on the excited-state lifetime decay waveforms were investigated. A theoretical model which takes into account the exponential moving average for this instrument and also RC distortion on the time-dependent luminescence signal is presented. An analytical expression relating the sample's excited-state lifetime and the adjustable instrumental parameters such as laser repetition rate, gate scan time, gate width, scan width, number of samples averaged, and RC time constants from cables, termination, and other coupled instruments was obtained. Computer simulation using this expression was performed, and the good agreement found between the simulated and the experimental decay curves showed that the proposed mathematical equation can be applied to the optimization of instrumental parameters as well as in least-squares data reduction methods for luminescence kinetics measurements.

Index Headings: Time resolution; Decay curves; Lifetime; Boxcar integrator; Luminescence; Computer application.

INTRODUCTION

Boxcar integrators and averagers have been widely used to recover signals entirely buried in noise. The basic requirements for this approach are that the signal must be repeatable and the reference trigger must accompany the signal source. This signal-to-noise enhancement technique is often identified as signal averaging because, as one averages many noisy samples of a signal, the average will converge to the mean value of the signal, and the noise, being random, will average to zero.

Operation of the boxcar integrator and averager as a processing unit for pulsed signals requires the specification of a gate width and a delay time (fixed or variable) after the reference trigger is received. The variable gate delay time operation mode can be employed to record the entire waveform of a lifetime decay curve in luminescence kinetic measurements. The extraction of a sample's decay time can be performed by data reduction methods; for an accurate lifetime measurement, the experimental decay curves must be obtained with a maximization of the signal-to-noise ratios by using large RC time constants on the instrument, while the distortions (and consequent losses in accuracy) must be minimized or kept within acceptable limits. The signal-to-noise enhancement feature of the boxcar integrator/averager,¹⁻³ linear instrumental distortions,^{4,5} and data reduction methods⁶⁻⁷ have been widely studied by several authors; for more information about these subjects, we direct the reader to the recommended literature.

During the last years, our laboratory has made a great effort to optimize the adjustable parameters of the SR250

boxcar integrator/averager, the SR200 gate scanner, and the SR235 analog processor system for obtaining undistorted photoluminescence decay curves. The goal of this work was to deduce useful mathematical expression relating the excited-state lifetime of a luminescent sample and the adjustable parameters of a pulsed-laser luminescence spectrometer coupled to a boxcar-based detection system. Therefore, it was not our purpose to do a thorough study of the signal-to-noise ratio related to the decay curves but to get the most accurate and undistorted waveforms. From this viewpoint, the results reported in this paper involve the proposition of a theoretical model that accounts for the exponential moving average process for that boxcar. An analytical expression relating the sample's excited-state lifetime and the adjustable instrumental parameters (such as laser repetition rate, gate scan time, gate width, number of samples averaged, internal RC time constants from cables, termination, etc. and the external time constants of other coupled instruments) is presented. Finally, this expression is used in computer simulations of the decay curves, and the results are compared and discussed with respect to the experimental results.

EXPERIMENTAL

The decay waveforms were obtained with the following instruments: A 10-ns-FWHM Lambda-Physik laser (Model EMG 102MSC) filled with 60 mbar of nitrogen/940 mbar of helium and operated at 21 kV was used as the excitation source. A Jarrell-Ash Model 82-405 (¼-meter focal length) emission monochromator with 25-μm entrance/exit bayonet slits and a GG375 Schott color filter glass to block the scattered laser light was placed at 90° to the excitation light beam. A 2.2-ns-rise-time, side-on Hamamatsu photomultiplier tube (Model R928), operated at 570 V from a well-regulated power supply, and a photodiode were employed for luminescence detection and for triggering, respectively. The time-dependent emission signal was acquired by a SR250 gated boxcar integrator/averager coupled to both the SR200 gate scanner and the SR235 analog processor modules from Stanford Research Systems. A two-channel Nicolet digital oscilloscope (Model 2090III-A) was used to achieve signal optimization and to check the decay time scale. The decay curves were recorded on an ECB X-Y recorder, Model RB400.

Powder p.a. uranyl nitrate hexahydrate from J. T. Baker placed in a Wilmad clear fused-quartz sample tube was used as a luminescent sample to get the experimental lifetime decay curves.

A BASIC program to run on an IBM-PC compatible

Received 10 June 1991; revision received 6 December 1991.

* Author to whom correspondence should be sent.
W_IQ1@CCVAX.UNICAMP.ANSP.BR (INTERNET).

microcomputer was developed for computer simulations and is available upon request.

RESULTS AND DISCUSSION

Theoretical Considerations. The instrumental parameters investigated in this work are defined in Table I, and the following assumptions are made in the theoretical model throughout this paper:

1. The excitation pulse is assumed to be a delta function, due to the short laser pulse width in comparison to the sample's excited-state lifetime;
2. The laser repetition period is greater than the excited-state lifetime ($1/f \gg \tau$). Thus, the luminescence emission intensity approaches zero volts at $t_d > 5\tau$;
3. The time-dependent luminescence signal is distorted by RC time constants from cables, load resistor, etc., before the detection by the boxcar module. The RC modified signal at the input of this module can be given by:³

$$V_i(t_d) = [V_0/(1 - RC/\tau)] \cdot [\exp(-t_d/\tau) - \exp(-t_d/RC)] \quad (1)$$

where V_i is the instantaneous signal voltage at the gate delay time t_d , assuming $RC < \tau$;

4. The SR200 gate scanner module continuously scans the sampling gate, independently of the N samples selected for averaging on the SR250 gated integrator.⁸ Therefore, the number of gate positions through the SW interval where the signal is measured by the gated integrator is given by the product $f \cdot ST$. As a result, the gate moves by $\Delta t_d = SW/(f \cdot ST)$ delay time increments even during the effective time (N/f) for the averaging process;
5. The averaging process over many triggers is given by an exponential moving average,^{8,9} which can be described by the following convolution integral:

$$V_{av}(n) = (1/N) \int_0^n V(x) \cdot \exp[-(n-x)/N] \cdot dx \quad (2)$$

where n is the n th trigger, $V(x)$ is the trigger-dependent voltage, and $N > 0$. The number of samples (N) over which averaging takes place is treated as a time constant, similar to the time constant in an RC circuit.⁸

Figure 1 shows the signal response in both the real time scale (t) and the delay time scale (t_d) based on this theoretical model. Thus, the following expressions can be achieved:

$$\begin{aligned} t_d &= n \cdot SW/(f \cdot ST) \\ t &= t_d + n/f \\ t &= (ST + SW) \cdot t_d / SW \end{aligned}$$

where n ranges from zero to $f \cdot ST$.

For obtaining an equation relating the instrumental parameters and the sample's lifetime, the following mathematical treatment is necessary:

1. From the luminescence decay response V_i given by Eq. 1, an averaged voltage over the gate (V_g) can be obtained:^{3,10}

$$V_g(t_d) = \int_{t_d}^{t_d + t_g} V_i(t_d) \cdot dt_d / \int_{t_d}^{t_d + t_g} dt_d$$

which results in

$$V_g(t_d) = [V_0/(1 - RC/\tau)] \times [F_g^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - F_g^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC)] \quad (3)$$

where

$$\begin{aligned} F_g^S &= (\tau/t_g) \cdot [1 - \exp(-t_g/\tau)], \\ F_g^{RC} &= (RC/t_g) \cdot [1 - \exp(-t_g/RC)] \end{aligned}$$

are dimensionless pre-exponential factors for the sample and RC signals, respectively.

2. The averaged output voltage (V_{av}) is an exponential moving average over N samples given by Eq. 2. By changing the variable t_d to n in Eq. 3, we can find V_{av} by solving Eq. 2. In this way, V_{av} as a function of the delay time scale can be obtained:

$$\begin{aligned} V_{av}(t_d) &= [V_0/(1 - RC/\tau)] \\ &\times \{F_g^S \cdot F_n^S \cdot \exp(-t_d/\tau) \\ &- F_g^{RC} \cdot F_n^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC) \\ &- F_n^N \cdot \exp[-f \cdot ST \cdot t_d/(N \cdot SW)]\} \quad (4) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} F_n^S &= 1/[1 - N \cdot SW/(f \cdot ST \cdot \tau)], \\ F_n^{RC} &= 1/[1 - N \cdot SW/(f \cdot ST \cdot RC)], \\ F_n^N &= F_g^S \cdot F_g^{RC} - F_g^{RC} \cdot F_g^N. \end{aligned}$$

3. The V_{av} averaged output response can be later distorted by any time constant (TC) external to the boxcar module, such as the argument filter (AF) from the analog processor, that arising from the X-Y recorder, etc. The TC effect over the averaged output voltage can be evaluated by the following convolution integral:

$$\begin{aligned} V_{rec}(t) &= (1/TC) \\ &\times \int_0^t V_{av}(x) \cdot \exp[-(t-x)/TC] \cdot dx \quad (5) \end{aligned}$$

where V_{rec} is the recorded output voltage in the X-Y recorder as a function of the real time scale t . By changing the variable t_d to t in Eq. 4 and then solving Eq. 5, we can obtain the following expression in the delay time scale:

$$\begin{aligned} V_{rec}(t_d) &= [V_0/(1 - RC/\tau)] \\ &\times \{F_{TC}^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - F_{TC}^{RC} \cdot \exp(-t_d/RC) \\ &- F_{TC}^N \cdot \exp[-f \cdot ST \cdot t_d/(N \cdot SW)] \\ &- F_{TC}^{TC} \cdot \exp[-(ST + SW) \\ &\times t_d/(SW \cdot TC)]\} \quad (6) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} F_{TC}^S &= 1/[1 - TC \cdot SW/((ST + SW) \cdot \tau)], \\ F_{TC}^{RC} &= 1/[1 - TC \cdot SW/((ST + SW) \cdot RC)], \end{aligned}$$

TABLE I. Definition of parameters.

Symbol	Definition
τ	True luminescence decay lifetime of the sample, s.
τ_f	Decay time of the passive high-pass filter, s.
t	Real time, viz., elapsed time since the first trigger, s.
t_d	Gate delay time, viz., elapsed time since the last trigger, s.
t_g	Gate width, s.
RC	RC at the boxcar signal input, s.
TC	RC external to the boxcar module, s.
AF	Argument filter in the analog processor module, s.
ST	Scan time in the gate scanner module, s.
SW	Scan width, delay time interval scanned by the gate, s.
f	Trigger repetition rate, Hz.
N	Number of samples (triggers) set for averaging.
V_0	Intensity at zero delay time, volts.

$$F_{TC}^N = 1/(1 - TC \cdot f \cdot ST / [(ST + SW) \cdot N]),$$

$$F^S = F_i^S \cdot F_A^S \cdot F_{TC}^S,$$

$$F^{RC} = F_i^{RC} \cdot F_A^{RC} \cdot F_{TC}^{RC},$$

$$F^N = F_A^N \cdot F_{TC}^N,$$

$$F^{TC} = F^S - F^{RC} - F^N$$

and V_{rec} is the recorded luminescence decay waveform in the delay time scale.

Equation 6 includes the sample's excited-state lifetime (τ) and all the adjustable instrumental parameters (RC , t_d , f , ST , SW , N , and TC) and shows that the distortions come from the interdependence of these parameters, as given by the pre-exponential factors and mainly by the

last three exponential terms. This mathematical expression was used in computer simulations described in the next part of this paper.

Test of the Theoretical Model. In order to test Eq. 6, the passive high-pass filter supplied with this boxcar system was used as an exponential signal generator at the signal input of the gated integrator. This filter was excited by the busy output at a given repetition rate determined by the internal rate generator of the boxcar module, as shown in Fig. 2. The decay curves generated by this filter were appropriate for a quantitative and cleaner comparison with the computer simulated ones, eliminating noise that could be present when a pulsed laser and the detection system are employed in an actual experiment. Linear least-squares analysis on semilogarithmic (semilog) plots of the signal intensity (in volts) vs. gate delay time showed that the filter's decay signal is a pure exponential, $V(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$, with $V_0 = 1.87$ V, $\tau_f = 0.854$ μ s, and a coefficient of correlation = -0.9999.

The distortions introduced by the instrumental parameters on the high-pass filter's decay curves were investigated by setting the boxcar module to a delay scale of 1 μ s, signal sensitivity to 1 V/0.5 V, and dc coupling. The gate scanner module was set to scan a delay multiplier from 0 to 2.9, thus yielding $SW = 2.90$ μ s. The analog processor module was set to Argument-x = A, Function = x, Output Gain = 1; and the X-Y recorder to 0.5 and 0.2 V/cm for the x-axis and y-axis, respectively. The internal trigger rate adjustment was previously calibrated by using an oscilloscope. A baseline adjustment

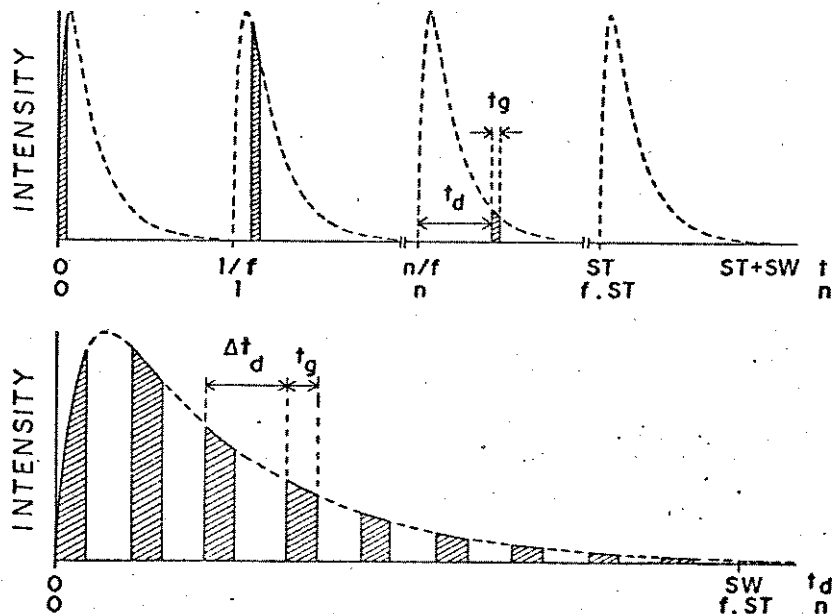


Fig. 1. Scheme for the theoretical model assumed in this work. (Top) Real time scale (t) since the first trigger in the experiment. The corresponding trigger number (n) is also shown. (Bottom) Signal waveform reconstructed in the gate delay time scale (t_d). The gate moves by $\Delta t_d = SW/(f \cdot ST)$ delay time increment between two consecutive triggers, independently of the number of samples set for averaging.

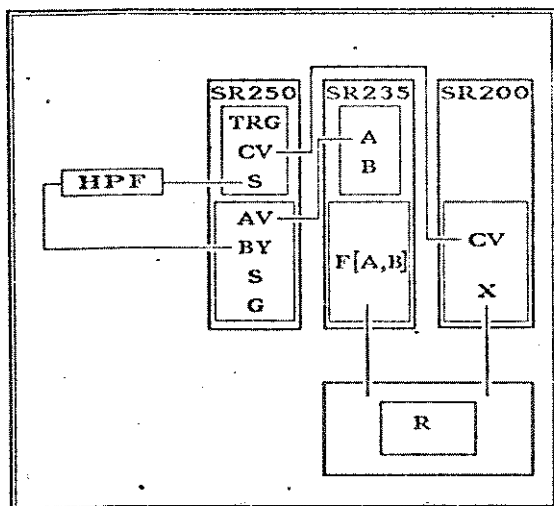


Fig. 2. Block diagram of the boxcar system used to obtain the decay curves from a passive high-pass filter. TRG: internal trigger rate generator in boxcar module; CV: control voltage generated by the gate scanner module to scan the sampling gate; S: signal; AV: averaged output; BY: busy output; G: gate output; A: channel A; B: channel B; F[A,B]: analog processor output; X: x-axis output. The busy output of the boxcar module is used to excite a passive high-pass filter (HPF) in order to generate a single exponential decay signal ($\tau_f = 0.854 \mu\text{s}$) at the signal input of the boxcar module.

was performed through the input offset pot, by holding the sampling gate over $10 \mu\text{s}$, where the signal intensity is zero volts. This baseline adjustment was carefully repeated before the recording of each waveform. Initially, the experiments were run by recording a decay curve with minimum instrumental distortion (curves labeled A in Figs. 3, 4 and 5), setting the following parameters (initial settings): $N = 1$, $f = 30.6 \text{ Hz}$, $ST = 100 \text{ s}$, and $AF = 0.3 \text{ ms}$. Then, one of these parameters was

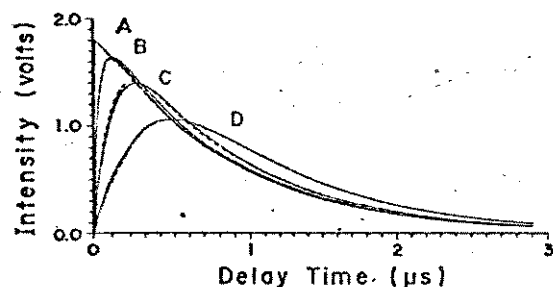


Fig. 3. Distortion effect due to the increase in the AF parameter. The heavy-line curves are the experimental decay curves. Curve A was obtained under low distortion, by setting all instrumental parameters to the initial settings: $AF = 0.3 \text{ ms}$, $N = 1$, $t_s = 30 \text{ ns}$, $f = 30.6 \text{ Hz}$, and $ST = 100 \text{ s}$. Curves B, C, and D were obtained by increasing the argument filter (AF) of the analog processor module to 1 s, 3 s, and 10 s, respectively. The broken-line curves are the corresponding computer simulated ones, by assuming $TC = AF$, $V_0 = 1.87 \text{ V}$, $\tau = \tau_f = 0.854 \mu\text{s}$, and $SW = 2.9 \mu\text{s}$ in Eq. 7. See text for details.

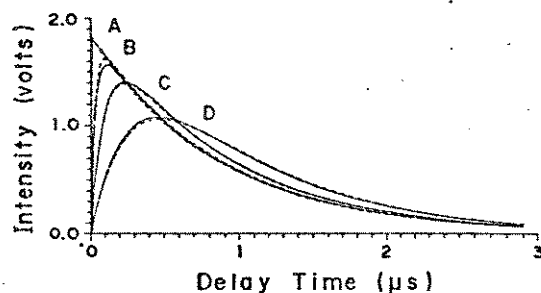


Fig. 4. Distortion effect due to the increase in the N parameter. The heavy-line curves are the experimental decay curves. Curve A was obtained under low distortion, by setting all instrumental parameters to the initial settings: $AF = 0.3 \text{ ms}$, $N = 1$, $t_s = 30 \text{ ns}$, $f = 30.6 \text{ Hz}$, and $ST = 100 \text{ s}$. Curves B, C, and D were obtained by increasing the number (N) of samples for averaging in the boxcar integrator/averager module to 30, 100, and 300, respectively. The broken-line curves are the corresponding computer simulated ones, by assuming $V_0 = 1.87 \text{ V}$, $\tau = \tau_f = 0.854 \mu\text{s}$, and $SW = 2.9 \mu\text{s}$ in Eq. 7. See text for details.

systematically changed while the remaining were kept fixed. To establish compatibility between the experiments and the developed theoretical model, we immediately reset the exponential moving average before recording each curve. The obtained waveforms are shown as heavy lines in Figs. 3 to 6. In all these experiments, there was a good reproducibility of the curves obtained under the initial settings, a consequence of the high stability of the signal at the input of the boxcar module.

Equation 6 could not be directly applied to computer simulations in this kind of experiment because the RC time constant from cables has no more meaning. Therefore, assuming $RC \rightarrow 0$ and $\tau = \tau_f$ in this equation, the following expression can be obtained:

$$V_{ac}(t_d) = V_0 \times \{F^S \cdot \exp(-t_d/\tau) - F^S \cdot \exp[-f \cdot ST \cdot t_d/(N \cdot SW)] - F^T \cdot \exp[-(ST + SW) \cdot t_d/(SW \cdot TC)]\} \quad (7)$$

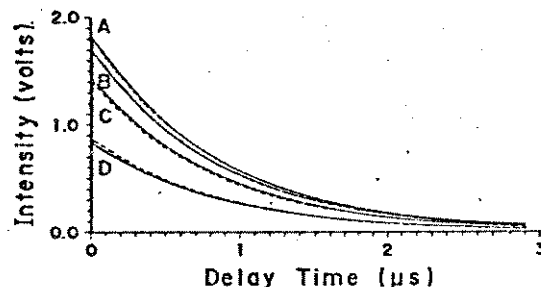


Fig. 5. Distortion effect due to the increase in t_s parameter. The heavy-line curves are the experimental decay curves. Curve A was obtained under low distortion, by setting the instrumental parameters to the initial settings: $AF = 0.3 \text{ ms}$, $N = 1$, $t_s = 30 \text{ ns}$, $f = 30.6 \text{ Hz}$, and $ST = 100 \text{ s}$. Curves B, C, and D were obtained by increasing the width (t_s) of the sampling gate in the boxcar integrator/averager module to $0.150 \mu\text{s}$, $0.500 \mu\text{s}$, and $1.500 \mu\text{s}$, respectively. The broken-line curves are the corresponding computer simulated ones, by assuming $V_0 = 1.87 \text{ V}$, $\tau = \tau_f = 0.854 \mu\text{s}$, and $SW = 2.9 \mu\text{s}$ in Eq. 7. See text for details.

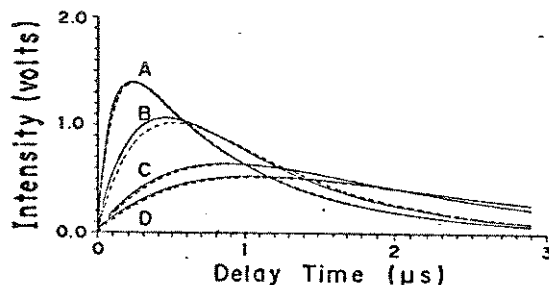


FIG. 6. Distortion effect due to f and ST parameters. The heavy-line curves are the experimental decay curves. Curve A was obtained by setting the following instrumental parameters: $AF = 0.3$ ms, $N = 100$, $t_p = 30$ ns, $f = 30.6$ Hz, and $ST = 100$ s. Curves B and C were obtained by decreasing the gate scan time (ST) in the gate scanner module to 30 s and 10 s, respectively. Curve D was obtained by setting $f = 20.9$ Hz and $ST = 10$ s. The broken-line curves are the corresponding computer simulated ones, by assuming $V_0 = 1.87$ V, $\tau = \tau_f = 0.854$ μ s, and $SW = 2.9$ μ s in Eq. 7. See text for details.

where

$$F^S = F_f^S \cdot F_N^S \cdot F_{TC}^S$$

$$F_f^N = F_f^S \cdot F_N^S \cdot F_{TC}^N$$

$$F_f^{TC} = F_f^S - F_f^N$$

This expression was used for high-pass filter decay curve computer simulations, by evaluating $V_{TC}(t_d)$ on 0 to SW delay time interval at $\Delta t_d = SW/(f \cdot ST)$ increments, as the boxcar's module operation. The simulated curves were obtained by using $\tau = 0.854$ μ s, $V_0 = 1.87$ V, and $TC = AF$, holding the remaining parameters identical to those used for obtaining the corresponding experimental curves. In all simulations, the X-Y recorder's time constant was neglected, by assuming $TC = AF$. The simulated waveforms are shown as broken lines in Figs. 3 to 6. There is a good agreement between the experimental and the corresponding simulated curves, showing that the theoretical model successfully describes the instrumental parameter effects on the shape of the recorded decay curves. Therefore, Eq. 6 (or sometimes Eq. 7, if $RC \ll \tau$) can be used for the optimization of the equipment in actual luminescence kinetic experiments.

In order to investigate the way the parameters can be optimized to obtain a decay curve under low instrumental distortion and to minimize errors in the determination of τ from semilog plots, it is important to define the following Z factors:^{4,5}

$$Z_{RC} = RC/\tau \quad (8)$$

$$Z_N = [N \cdot SW/(f \cdot ST)]/\tau \quad (9)$$

$$Z_{TC} = [SW \cdot TC/(ST + SW)]/\tau \quad (10)$$

where Z_{RC} , Z_N , and Z_{TC} must be less than 1.

These factors relate the three time constants derived from the theoretical model with the sample's decay time τ to be measured. Z_{RC} is defined for the time constant RC coming from cables and termination at the signal input of the boxcar module, Z_N is defined for the expo-

TABLE II. Calculated F and Z factors* for the simulated high-pass filter decay curves.

Entry ^b	F^S	F_f^N	F_f^{TC}	Z_N	Z_{TC}
1	0.98	0.99	0.01	1×10^{-3}	1×10^{-4}
2	1.02	-0.03	1.05	1×10^{-3}	0.03
3	1.49	-3×10^{-3}	1.49	1×10^{-3}	0.34
4	1.02	1.02	0.00	0.03	1×10^{-4}
5	1.47	1.47	0.00	0.33	1×10^{-4}
6	0.92	0.93	-0.01	1×10^{-3}	1×10^{-4}
7	0.47	0.48	0.00	1×10^{-3}	1×10^{-4}
8	1.11	1.11	0.00	0.11	1×10^{-4}
9	1.56	1.56	0.00	0.37	3×10^{-4}
10	-1.57	-1.57	0.00	1.63	1×10^{-4}

* The F factors are defined for Eq. 7, Z_N is defined as $[N \cdot SW/(f \cdot ST)]/\tau$, and Z_{TC} is defined as $[SW \cdot TC/(ST + SW)]/\tau$.

^b The entry number specifies the following high-pass filter's decay curves: (1) curve obtained under the initial conditions, labeled A in Figs. 3-5; (2 and 3) curves labeled B and D, respectively, in Fig. 3 (effect of TC parameter); (4 and 5) curves labeled B and D, respectively, in Fig. 4 (effect of N parameter); (6 and 7) curves labeled B and D, respectively, in Fig. 5 (effect of t_p parameter); (8, 9, and 10) curves labeled A, B, and D, respectively, in Fig. 6 (effect of f and ST parameters). See text and Figs. 3-6 for details.

ponential moving average process, and Z_{TC} is defined for time constants external to the boxcar module. Equations 9 and 10 can also be applied for the high-pass filter experiments, by replacing τ for τ_f . These Z factors keep the proportionality between the three scales assumed in this proposed model: gate delay time scale (t_d), real time scale (t), and number of samples scale (n), being useful for estimation of errors in lifetime extraction from distorted decay curves. According to Demas and Crosby,⁴ the error in lifetime extraction by linear least-squares on semilog plots of intensity vs. time is less than 10% for $Z < 0.2$ or less than 3% for $Z < 0.1$. Thus, the relative magnitudes of the Z_{RC} , Z_N , and Z_{TC} factors can be useful to quantify those distortions. The following discussions are based on this argument.

The deviation from a pure exponential decay $V(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$ in Eq. 7 depends on the F_f^N and F_f^{TC} pre-exponential factors as well as on the corresponding exponential terms. The first control the magnitude of the distortion due to N or TC parameters, while the latter determine the temporal range where the distortion effect can be sensed. Found in Table II are the pre-exponential and the Z factors calculated for some experimental curves. The importance of the Z factors can be seen in the case of the decay curves obtained under the initial settings of the instrumentation. The data in Table II show that these curves have $F^S = 0.98$ and $F_f^N = 0.99$, indicating that the magnitude of the distortion due to the N parameter is close to the signal. If this single result is analyzed, a big distortion coming from the N parameter is expected for the decay curve. However, linear least-squares analysis of the experimental decay curve shows single exponential behavior. This apparent conflict can be explained by the small value of Z_N ; i.e., the distortion is present only from zero to $t_d \approx 10 \cdot N \cdot SW/(f \cdot ST) \approx 10$ ns. Therefore, pure exponential behavior, $V_{TC}(t_d) = V_0 \cdot \exp(-t_d/\tau_f)$, is expected after 10 ns for the decay curves obtained under the initial settings. For this case, the decay time τ_f can be achieved with high accuracy, but $V(t_d \rightarrow 0)$, obtained through the linear coefficient of semilog plots, is only 98% from the original value, V_0 .

This is an example of the usefulness of Eq. 6 for the optimization of the instrumental parameters in luminescence kinetic measurements. The following discussions are supported by the relative magnitude of these Z factors.

The TC Effect. The effects due to time constants external to the boxcar module are shown in Fig. 3. Curves B-D illustrate the distortions arising from a systematic increase of the argument filter (AF) in the analog processor module. The good agreement between the experimental and simulated curves shows that the X-Y recorder's time constant can be neglected, and this was done by assuming $TC = AF$ in the simulations. The very small values of F_T^c and Z_N , in comparison to F_T^c and Z_{TC} , in Table II, show that the observed distortions are due only to the TC parameter. In the case of the decay curve obtained under $Z_{TC} = 0.03$, the decay time can be extracted with an error less than 1%, while an error as big as 22% is included if the curve obtained under $Z_{TC} = 0.34$ is used for this purpose.

The N Effect. The effect caused by the time constant of the boxcar's averaging circuit is shown in Fig. 4. The distortion due to an increase in the number of samples (N) for averaging is given by curves B-D. As can be seen, there is a good agreement between the experimental and the simulated waveforms. The very small values of F_T^c and Z_{TC} to F_T^c and Z_N , in Table II, show that the observed distortions are due only to the N parameter. For the waveform obtained under $Z_{TC}^c = 0.03$, the decay time can be calculated with an error less than 1%, while an error as big as 22% is included if the curve obtained under $Z_{TC}^c = 0.33$ is used for this purpose.

The t_s Effect. This effect was investigated by increasing the sampling gate width (t_s), as shown in Fig. 5, and a good agreement is found between the experimental and simulated decay curves. The very small values of F_T^c and Z_{TC} in comparison to F_T^c and Z_N , in Table II, show that no distortion is introduced by the TC parameter. The magnitude of both the distortion introduced by the N parameter and the signal is similar because $F^s \approx F_T^c$. However, due to the small value of the Z_N factor, curves B-D have single exponential behavior, $V_{in}(t_d) = V_0 \cdot F^s \cdot \exp(-t_d/\tau)$, after $t_d \approx 10 \cdot N \cdot SW/(f \cdot ST) \approx 10$ ns, similar to the curve obtained under the initial settings (curve A). Therefore, the increase in the sampling gate width modifies mainly the magnitude of the F^s factor while keeping unchangeable the original exponential behavior of curves B-D, with only an attenuation on the waveform's intensity being observed. Thus, the decay time can be extracted from each of these curves with good accuracy (error less than 1%), giving the same value $\tau = 0.854 \mu s$ as for curve A.

The f - ST Effect. The trigger repetition rate and the gate scan time parameters were investigated in this experiment by setting $N = 100$, as shown in Fig. 6. For $N < 100$, the resulting distortions were too small to be clearly observed. The curves A-C illustrate the distortions arising from a systematic decrease in the ST parameter, while curves C and D show the decrease in the f parameter. A good agreement is found between the experimental and simulated decay curves. The very small values of F_T^c and Z_{TC} in comparison to F_T^c and Z_N , in Table II, show that f - ST has a stronger effect on the

exponential moving average process (determined by Z_N) than on the recording one (determined by Z_{TC}). The ST parameter is included in either the $Z_N = [N \cdot SW/(f \cdot ST)]/\tau$ and $Z_{TC} = [TC \cdot SW/(ST + SW)]/\tau$ term. In these experiments, TC was kept too small ($TC = AF = 0.3$ ms) compared to N/f , and thus Z_N becomes more important than Z_{TC} . Therefore, the ST parameter has a stronger effect on the averaging time constant than on external time constants. The errors involved in the decay time extracted from curves obtained under $Z_N = 0.11$ and 0.37 are $\approx 2.5\%$ and $\approx 28\%$, respectively. The waveform obtained under $Z_N = 1.63$ is strongly distorted by the exponential moving average process, and the signal follows the decay of the averaging circuit's time constant.

Optimization of the Adjustable Parameters. Supported by the previous discussions, Eq. 6 can be applied to actual luminescence kinetic measurements. Thus, the optimization of the instrumental parameters should be directed to get Z_{RC} , Z_N , and Z_{TC} values less than 0.2 and 0.1, in order to obtain τ with error less than 10% and 3%, respectively. To do this, all the following relationships should be satisfied:

$$\begin{aligned} SW/RC &> 5 \cdot SW/\tau, \\ f \cdot ST/N &> 5 \cdot SW/\tau, \\ (ST + SW)/TC &> 5 \cdot SW/\tau \end{aligned} \quad (11)$$

to get less than 10% error in τ , or

$$\begin{aligned} SW/RC &> 10 \cdot SW/\tau, \\ f \cdot ST/N &> 10 \cdot SW/\tau, \\ (ST + SW)/TC &> 10 \cdot SW/\tau \end{aligned} \quad (12)$$

to obtain less than 3% error in τ .

These relationships clearly show the proportionality between three scales assumed in this proposed model—the gate delay time scale (t_d), the number of samples scale (n), and the real-time scale (t)—and they are very useful for estimation of the best values for RC , N , and TC parameters. Sometimes it may happen that both the lifetime and the quantum yield of a sample are too small to allow these adjustments to be accomplished. In these cases, there is a considerable distortion of the waveforms, and then Eq. 6 can be successfully employed to minimize errors in lifetime measurements using data reduction methods. Finally, it should be emphasized that this equation cannot be applied when Z_{RC} , Z_N , or Z_{TC} is mathematically equal to 1.

Luminescence Kinetic Measurements. The uranyl nitrate hexahydrate was used for actual luminescence kinetic experiments. The lifetime decay curves of this sample were obtained at room temperature by using the instrument schematized in Fig. 7. The emission wavelength in the monochromator was positioned at 503 nm and the boxcar module was set to a delay scale = 100 μs , signal sensitivity = 1 V/20 mV, and dc coupling. The signal output was terminated into 10 k Ω , and the module was externally triggered by the laser beam used as the excitation source. The gate scanner module was set to scan a delay multiplier from 0 to 10, thus yielding $SW = 1$ ms. The analog processor module was set to Argument-x = A, Function = x, Output Gain = 1, and the X-Y recorder to 0.5 and 0.2 V/cm for the x-axis and

* errata: Z_N ao invés de Z_{TC} .

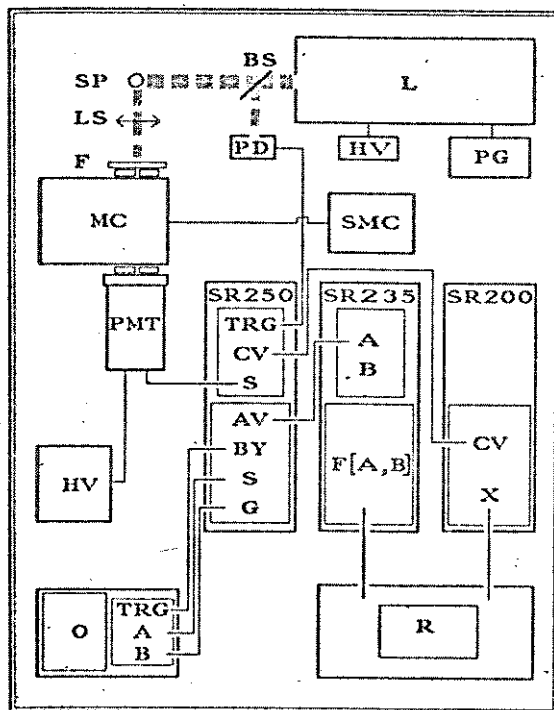


Fig. 7. Block diagram of the boxcar system coupled to a laser luminescence spectrometer used in this work for obtaining the excited-state lifetime decay waveforms. L: laser; PG: pulse generator; BS: beam splitter; SP: sample; LS: lens; F: filter; PD: photodiode; MC: monochromator; SMC: stepper motor controller; PMT: photomultiplier; O: oscilloscope; R: X-Y recorder; HV: high-voltage power supply; TRG: trigger input; CV: control voltage; S: signal; AV: averaged output; BY: busy output; G: gate output; A: channel A; B: channel B; F[A,B]: analog processor output; X: x-axis output.

y-axis, respectively. A careful baseline adjustment was performed through the input offset plot by holding the sampling gate over 6 ms, where the signal intensity is zero volts. The baseline adjustment was repeated, and the exponential moving average was immediately reset before the recording of each waveform. The sample's lifetime was carefully extracted from five decay curves obtained under the following optimized instrumental settings: $N = 1$, $f = 30$ Hz, $ST = 100$ s, $t_r = 30$ ns, and $AF = 0.3$ ms. Under this condition, no instrumental distortions are present, as indicated by the very low Z values: $Z_{RC} = 4 \times 10^{-3}$, $Z_N = 6 \times 10^{-4}$, and $Z_{TC} = 6 \times 10^{-6}$. Linear least-squares analysis on these five semilog plots, across the 50 to 960 μ s delay time interval, gave τ and V_0 values within 500–570 μ s and 1.64–1.77 V ranges, respectively, and a coefficient of correlation = -0.999. The variations in τ and V_0 were then ascribed to laser intensity fluctuations that could not be eliminated. Although an extensive laser output energy characterization¹¹ is beyond our purposes for the present paper, we have made an estimate of the long-term laser stability, by positioning the sampling gate to a 30- μ s delay time and moni-

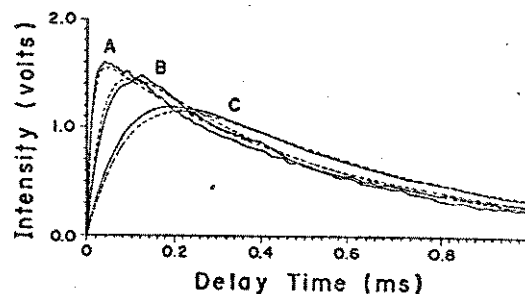


Fig. 8. Luminescence decay curves of powder uranyl nitrate hexahydrate at room temperature. The heavy-line curves are the experimental decay curves. The following instrumental parameters were kept constant: $RC = 1.89$ μ s, $SW = 1$ ms, $N = 1$, $t_r = 30$ ns, $f = 30$ Hz, and $ST = 100$ s. Curves A and C were obtained by increasing the argument filter (AF) in the analog processor module to 1 s and 10 s, respectively. Curve B was obtained by setting $AF = 0.3$ ms, $N = 10$, $f = 30$ Hz, and $ST = 10$ s. The broken-line curves are the corresponding computer simulated ones using Eq. 6, by assuming $V_0 = 1.66$ V and $\tau = 563$ μ s for curves A and C, and $V_0 = 1.75$ V and $\tau = 509$ μ s for curve B, respectively. See text for details.

toring the intensity of the luminescence signal for a long period (≈ 15 min). The observed variation in the emission intensity was within 1.59 to 1.71 V, and we could estimate a fluctuation of $\pm 4\%$ for the laser intensity, in agreement with $\pm 4\%$ variation observed for V_0 . Thus, this result shows that in our experiments the long-term laser intensity fluctuations can introduce a $\pm 7\%$ error in τ determination, even under optimized instrumental conditions.

The luminescence decay curves obtained for this sample at different instrumental settings are shown as heavy lines in Fig. 8. The simulated curves, shown as broken lines in this figure, were calculated by using Eq. 6 with $RC = 1.89$ μ s, $\tau = 563$ μ s, and $V_0 = 1.66$ V for curves A and C, and $RC = 1.89$ μ s, $\tau = 509$ μ s, and $V_0 = 1.75$ V for curve B. The τ and V_0 values employed for simulations were those extracted from a decay curve obtained under optimized instrumental conditions, immediately before the recording of curves A, B, or C in Fig. 8. The RC time constant of cables and termination was obtained by recording the luminescence decay curve of Rhodamine 6G. This dye has a lifetime of several nanoseconds, and, for our purposes, its fluorescence can be considered to decay with the RC time constant from cables and termination.

The simulated waveforms in Fig. 8 were calculated through Eq. 6, and therefore they illustrate the behavior of a decay curve obtained under constant excitation conditions. Curves A and C show a very low Z_N value (6×10^{-4}) and Z_{TC} equal to 0.02 and 0.2, respectively. Thus, the deviation from the original single exponential behavior is only due to the increase of AF time constant from 1 s to 10 s. Curve B in this figure shows $Z_N = 0.06$ and a very low Z_{TC} value (6×10^{-5}), indicating a distortion due to the averaging process. A comparison between each experimental curve and its corresponding simulated one in that figure shows general good agreement. However, one can detect a small variable difference between their amplitudes that can be explained by the estimated

$\pm 4\%$ fluctuation in the laser intensity and the τ and V_0 values used in simulations, as mentioned earlier. According to the proposed theoretical model, laser intensity fluctuations could be minimized or smoothed by increasing the time constants $N \cdot SW/(f \cdot ST)$ and $TC \cdot SW/(ST + SW)$, in order to average the signal intensity on several triggers. However, this increase can introduce unwanted instrumental distortions on the recorded decay curves, unless the optimization is conducted by Eq. 6. An even better way to reduce the fluctuations, which we could not realize, can be achieved by normalizing the fluorescence signal to laser intensity. In this case, a second boxcar module is employed to integrate the output of an energy meter. Normalization is then achieved by coupling the output of this boxcar to the channel-B input in the analog processor, and setting Argument-x = 10 A/B.

Finally, the gate width effect was investigated by increasing the sampling gate width (t_s) and holding the remaining instrumental parameters under that optimized condition. We have found that the exponential behavior is unchangeable, and only a slight attenuation of the intensity was observed. This can be explained by the small value of t_s in comparison to τ , thus allowing a change only from 1.00 to 0.986 in the pre-exponential F^2 factor when t_s is increased from 30 ns to full scale (15 μ s), respectively.

CONCLUSIONS

The use of a boxcar-based system for obtaining luminescence kinetic measurements has revealed that optimization of instrumental parameters is very important when one wishes to obtain a decay lifetime through a simple semilog plot. As can be seen from this paper, strong RC time constant distortions are introduced on the luminescence decay curve if no attempt is made to optimize the instrumentation. The theoretical model proposed in this paper, and mathematically represented by Eq. 6, can successfully describe the RC distortion effects coming from inappropriate instrumental settings. Basically, three sources of RC distortions are present in this instrument: the first one is due to cables, termination, and photomultiplier load resistor (RC parameter); the second is due to time constants external to the boxcar module (AF and TC parameters), and the third one comes

from the boxcar module. The latter is due to the lack of synchronism between the boxcar integrator/averager and the gate scanner modules: the gate continuously scans while data are being taken, independently of the number of samples averaged.⁸ In this way, the distortions arising from this module are due to the exponential moving average process and the product $f \cdot ST$, which gives the number of gate positions in the SW delay time interval where the signal is measured by the gated integrator. Finally, no distortion is introduced by the increase of the gate width, which causes only an attenuation on the intensity of the decay curve.

Equation 6 successfully describes the strong interdependence of the adjustable instrumental parameters on the lifetime decay curves. This is a useful mathematical expression since one can find in advance the best settings for the parameters and, in this way, minimize distortions on the luminescence decay curve to be obtained in similar experiments. Furthermore, Eq. 6 can also be employed in mathematical reduction techniques⁵⁻⁷ in order to extract τ and V_0 parameters when a decay curve is obtained under strong instrumental distortion.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the referee for his comments, to Daniel R. Melick (Stanford Research Systems), to FAPESP (Proc. No. 83/2106-3), to FINEP (Proc. No. 32.89.0175.00), to CNPQ (Proc. No. 404.360/85), to Prof. Fred Y. Fujiwara (IQ/UNICAMP), and to José J. V. Cirino for his help in the use of the LATEX program. J.B.M.N. is indebted to CNPQ (Proc. No. 840.276/90-7) for a doctoral fellowship.

1. E. Voigtman and J. D. Winefordner, *Anal. Instrum.* **15**, 309 (1986).
2. G. M. Hieftje, *Anal. Chem.* **44**, 81A and **44**, 69A (1972).
3. K. Neelakantan and S. Dattagupta, *Pramana* **11**, 295 (1978).
4. J. N. Demas and G. A. Crosby, *Anal. Chem.* **42**, 1010 (1970).
5. J. N. Demas, *Excited State Lifetime Measurements* (Academic Press, New York, 1983), Chaps. 5 and 7, and private communications.
6. D. V. O'Connor, W. R. Ware, and J. C. Andre, *J. Phys. Chem.* **83**, 1333 (1979).
7. A. E. McKinnon, A. G. Szabo, and D. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **81**, 1564 (1977).
8. Stanford Research Systems, private communications.
9. *Operation and Service Manual, Model SR250, Gated Integrator & Boxcar Averager* (Stanford Research Systems, Sunnyvale, California, 1987).
10. C. G. Barnes and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.* **38**, 214 (1984).
11. M. E. Johnson and E. Voigtman, *Appl. Spectrosc.* **44**, 95S (1990).