UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1464
e-1
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DAS PROPRIEDADES DE UMA DESCARGA ELÉTRICA EM ATMOSFERA DE GÁS INERTE

ARMANDO MIRAGE

Tese de Doutoramento Apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

ORIENTADOR: DR. NEI FERNANDES DE OLIVEIRA JR.

SÃO PAULO

1988

Defesa em 18/11/88

SBI-IFUSP
305M810T1464

537.53
M67/e
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mirage, Armando
Estudos espectroscópicos das propriedades de uma descarga elétrica em atmosfera de gás inerte. São Paulo, 1988.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física Nuclear.
Orientador: Prof.Dr. Nei Fernandes de Oliveira Jr.

Unitermos: 1.Descarga elétrica; 2.Espectroscopia laser; 3.Espectroscopia optogalvânica; 4.Descarga de catodo oco.

USP/IF/SBI - 36/88

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DAS PROPRIEDADES DE UMA DESCARGA ELÉTRICA EM ATMOSFERA DE GÁS INERTE

ERRATA

1. Página 5 - 3º parágrafo - 4ª linha:
   considerações termodinâmica; leia-se considerações termodinâmicas.

2. Página 7 - 3º parágrafo - 2ª linha:
   também tem; leia também têm.

3. Página 9 - Equação II.4:
   $\frac{1}{2}$ m V_{max}; leia-se $\frac{1}{2}$ m V_{max}^2

4. Página 27 - 2º parágrafo - 1ª linha:
   parâmetros importante; leia-se parâmetros importantes.

5. Página 59 - 2º parágrafo - 2ª linha:
   em série como R; leia-se em série com R.

À memória de meu pai, José

À minha mãe, Encarnação

Um olhar profundo, inocente
Um sorriso alegre, às vezes ausente
O corpo embalado, que se agita na dança
Amanda, que boa, que doce lembrança

A los niños, podeis dar-les vuestro amor pero no vuestros pensamientos, puesto que tienen sus propios pensamientos.

AGRADECIMENTOS

Expresso aqui meus agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho: ao Dr. Nei Fernandes Oliveira Jr., orientador desta tese; ao Dr. Spero Penha Morato, pelo apoio dado para a execução dos trabalhos experimentais no IPEN-CNEN/SP; ao Dr. Nilson Dias Vieira Jr., pela colaboração nas discussões sobre o tema estudado; ao Prof. Wanderley de Lima, pelo incentivo na iniciação desta obra; aos meus colegas pesquisadores, Martha, Diva, Marly, Lúcia, Izilda, Sônia, Laércio, Wagner, Gessé e José Roberto, que acompanharam o desenvolvimento do trabalho. Muito obrigado.

A.M.

RESUMO

Apresentamos os resultados de medidas espectroscópicas feitas em átomos de elementos contidos em uma descarga elétrica do tipo catodo oco, usando um laser sintonizável de emissão contínua. Com experiências de absorção ótica foi possível determinar a densidade populacional e a temperatura dos átomos de ^{238}U no estado fundamental, em função dos vários parâmetros que caracterizam a descarga. Desenvolvemos um método para a determinação da potência de saturação e calculamos o valor do produto $\sigma_0 \tau$ para a transição $0 \rightarrow 16.900\ cm^{-1}$ do ^{238}U.

De forma alternativa às medidas óticas pudemos estudar a interação fóton-átomo analisando o sinal optogalvânico induzido na descarga pela radiação laser, com frequência sintonizada na mesma transição atômica do urânio e em função dos parâmetros anteriormente considerados. Os resultados obtidos com as experiências de absorção ótica e espectroscopia optogalvânica mostraram a distribuição espacial dos átomos nos estados fundamental e excitados dentro do plasma.

Em outra série de experimentos procuramos investigar uma nova forma de indução do efeito optogalvânico sem a utilização de laser sintonizável como fonte de excitação. Foram feitas medidas com tubos de catodo oco de cobre preenchidos com diferentes gases, usados como fontes de excitação e deteção. Os resultados, sugerem a possibilidade de utilização dessa nova técnica de medidas espectroscópicas para a análise qualitativa e quantitativa de materiais.

ABSTRACT

The results of spectroscopic measurements obtained with atomic species present in a hollow cathode type discharge are reported. Using laser optical absorption techniques it was possible to get the population density and the atomic temperature of the $^{238}U_I$ ground state as a function of some discharge parameters. A method to determine the laser saturation intensity was developed, so the value of the $\sigma_0 \tau$ product for the $0 \rightarrow 16.900\ cm^{-1}$ $^{238}U_I$ transition could be calculated.

It was also possible to study the photon-atom interaction through the analysis of the optogalvanic signal induced in the discharge by the laser radiation as a function of the same parameters considered before. Optogalvanic spectroscopy and optical absorption experiments showed the spatial distribution of the atoms in the ground state and excited states inside the cathode.

In another set of experiments, a new way of inducing optogalvanic effect was investigated without using a tunable dye laser as the excitation source. Measurements were done with two copper hollow cathode tubes filled with different gases, that were used as excitation source radiation and as signal detector. The results suggest that it is possible to use this new spectroscopy technique for qualitative and quantitative material analysis.

INDICE

		PÁGINA
CAPÍTULO I.	INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II.	CONDUÇÃO ELÉTRICA EM GASES	05
II.1.	Emissão de Elétrons	05
II.2.	Descarga Elétrica em Gases	09
II.3.	Descarga de Catodo Oco	16
CAPÍTULO III.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO LASER	27
III.1.	Desenvolvimento Teórico	28
III.1.1.	Absorção Atômica da Radiação Laser	28
III.1.2.	Determinação da Intensidade de Saturação do Feixe Laser	34
III.1.3.	Considerações Sobre a Forma de Linha de Absorção	36
III.1.4.	Determinação do produto $\sigma_0 \cdot \tau$	38
III.1.5.	Determinação da Densidade e Temperatura dos Centros Absorvedores	40
III.2.	Montagem Experimental	41
III.3.	Resultados	44
CAPÍTULO IV.	ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA	51
IV.1.	Generalidades	51
IV.2.	Efeito Optogalvânico (EOG)	56
IV.3.	Forma de Deteção, Mecanismos de Indução e Aplicações	58
IV.4.	Considerações Teóricas	66
IV.5.	Descrição Experimental	71
IV.6.	Sinal Optogalvânico (SOG) Induzido por Tubo de Catodo Oco	76
IV.6.1.	Considerações Iniciais	76
IV.6.2.	Descrição Experimental	78
CAPÍTULO V.	ANÁLISES CONCLUSIVAS	87
REFERÊNCIAS	.....	91

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Neste trabalho descrevemos uma série de experimentos onde procuramos estudar os efeitos de interação do campo de radiação com a matéria, de forma a poder realizar diagnósticos quanto a algumas propriedades físicas de determinados sistemas contendo material na forma gasosa. A interação ou reação pode ocorrer quando a energia do fóton da radiação tem o mesmo valor que a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos do átomo, desde que exista uma densidade populacional suficiente de átomos no estado correspondente ao nível inferior da transição. A condição de coincidência de energia pode ser obtida com um laser sintonizável, que possibilita uma variação na frequência de radiação e portanto na energia dos fótons. Com isso é possível determinar o espectro ótico de níveis energéticos do elemento em estudo.

A espectroscopia ótica realizada com laser sintonizável apresenta uma resolução muito superior à dos espectrômetros convencionais, por causa da alta densidade de energia em uma região espectral extremamente pequena comparada com fontes de luz não monocromáticas. Medidas espectrais com definições acima dos valores de alargamento inomogêneo das linhas são obtidas com técnicas apropriadas, como a espectroscopia de saturação[1]. Em sistemas gasosos a causa do alargamento provém da distribuição de velocidades dos átomos, onde a frequência da linha de absorção se desloca em função do sentido do vetor de onda $\vec{k}$ da radiação e do valor da projeção da velocidade dos átomos na direção de $\vec{k}$.

A eliminação do alargamento Doppler pode também ser feita com a absorção simultânea de dois fótons de mesma frequência ν_0 propagando-se em sentidos opostos, onde a transição atômica ocorre para níveis cuja diferença de energia corresponde a $2 h \nu_0$. Todos os átomos participam do processo de absorção de luz, independente do valor e sentido de suas velocidades. A probabilidade para essa reação é diretamente proporcional ao produto das intensidades dos feixes de luz. A existência de um estado real intermediário com energia próxima a $h \nu_0$ em relação ao nível inferior aumenta sensivelmente a probabilidade de ocorrência da absorção de dois fótons[1].

Essas técnicas de eliminação do alargamento de linha não foram aplicadas em nossas experiências principalmente por dois motivos. Em primeiro lugar o laser deve ter intensidade de radiação suficientemente alta para produzir atenuações mensuráveis no feixe de luz. Além disso, tivemos interesse em analisar o perfil das linhas de absorção, pelo qual pudemos obter informações quanto a densidade e temperatura dos centros absorvedores. Esse trabalho está descrito no Capítulo III, onde apresentamos algumas considerações teóricas e resultados experimentais sobre os efeitos de absorção de luz com a excitação de átomos de ^{238}U a partir do estado fundamental.

Vapor atômico de metais refratários pode ser obtido com descarga elétrica em atmosfera de gás inerte, onde o material a ser vaporizado é usado como catodo da descarga. A ejeção de átomos da superfície ocorre por choques de íons que são acelerados em direção ao catodo. Esse processo é muito eficiente e permite a obtenção de densidades atômicas

relativamente altas sem a necessidade de aquecimento do metal acima do seu ponto de fusão[2].

A condição ideal de operação de uma descarga depende de vários fatores, sendo os mais importantes a geometria do catodo, tipo e pressão do gás e corrente de alimentação. Esses parâmetros podem ser ajustados de forma a se ter uma descarga com as características desejadas. O uso de densidade de corrente baixa fornece concentrações relativas altas de átomos no estado fundamental. A razão entre as densidades de átomos em estados excitados e de átomos no estado fundamental cresce com a densidade de corrente. O regime de operação da descarga com alta corrente é importante para a obtenção de ação laser, onde se deve ter inversão de população nos níveis energéticos.

Um estudo das várias formas de operação de descargas elétricas está apresentado no Capítulo II, com algumas revisões de literatura sobre o assunto,de grande importância para os projetos e confecção dos tubos de descarga usados como fontes de vapor atômico. Esses tubos foram operados em regime de corrente tal que fornecessem densidade de átomos em estados excitados desprezível em relação à de átomos no fundamental.

As condições de tensão e corrente da descarga são determinadas, dentre outros fatores, pela temperatura eletrônica e densidade populacional dos vários níveis energéticos possíveis das espécies contidas no plasma. Para uma descarga em regime estacionário esses parâmetros são alterados pela ação da luz de um laser com frequência sintonizada em transição atômica de algum elemento presente na descarga. Essa forma de medida espectroscópica, conhecida como espectroscopia

optogalvânica, leva em conta variações que ocorrem nas características elétricas do sistema de alimentação da descarga induzidas pelo campo de radiação ressonante, pela alteração das populações de equilíbrio e temperatura do plasma.

No Capítulo IV mostramos os resultados de algumas experiências de indução do efeito optogalvânico em tubo de descarga de catodo oco semelhante ao usado em espectroscopia de absorção ótica, com duas formas diferentes de excitação. Da maneira convencional usamos a luz monocromática de um laser de corante sintonizada na transição $0 \rightarrow 16.900\ cm^{-1}$ do ^{238}U, da mesma forma que foi feito nas experiências de absorção. Em outro tipo de deteção do efeito optogalvânico usamos tentativamente um segundo tubo de descarga como fonte de luz, feito com catodo do mesmo elemento do tubo detetor e preenchido com gás diferente. Resultados importantes das medidas feitas indicaram a contribuição das linhas espectrais responsáveis pela indução do sinal optogalvânico, no caso particular estudado.

No texto dos Capítulos IV e V fazemos discussões mais detalhadas sobre esse novo tipo de espectroscopia e sua possível aplicação em sistemas de análises de materiais.

CAPÍTULO II

CONDUÇÃO ELÉTRICA EM GASES

A condução elétrica em gases tem sido investigada há muito tempo e é utilizada até hoje nas mais diversas áreas de pesquisa e engenharia a baixas pressões como em medidores de vácuo, em pressões mais elevadas como fontes de luz e calor e até em confinamento de plasmas na área de fusão nuclear.

Neste capítulo vamos analisar as propriedades mais relevantes de uma descarga elétrica em um meio gasoso e que serviram de suporte para o projeto e construção de componentes usados na parte experimental deste trabalho. Na primeira parte do capítulo tratamos da emissão de elétrons de superfícies sólidas e em seguida analisamos as várias fases de uma descarga elétrica, que na maioria dos casos estão diretamente ligadas aos tipos de emissão eletrônica dos eletrodos da descarga.

II.1. EMISSÃO DE ELÉTRONS

A) Emissão Termoiônica

Neste tipo de emissão eletrônica a densidade de corrente está relacionada com a temperatura do emissor e algumas constantes características do material. A relação foi derivada por considerações termodinâmica, supondo que os elétrons dentro do material têm uma distribuição Maxwelliana de velocidades. Aqueles com energia acima de um valor crítico e com velocidade perpendicular à superfície são emitidos. A densidade de corrente eletrônica é dada por:[3]

$$j = AT^2 . \exp(-\phi_0 . e/k.T) \qquad (II.1)$$

onde ϕ_0 é a função de trabalho termoiônica, A é uma constante universal que vale aproximadamente 60 para a maioria dos metais, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura do material. O potencial ϕ_0 é a energia em volts necessária para remover uma carga elementar da superfície à temperatura de 0 ^{0}K. A densidade de corrente j inclui todos os elétrons emitidos e portanto refere-se à densidade de corrente de saturação. Entretanto durante o processo, pela formação de cargas imagens, alguns retornam à superfície. Para se medir j coloca-se um anodo em frente ao emissor, com tensão suficiente para atrair todos os elétrons emitidos. Na referência 3 são apresentados valores da constante A e do potencial ϕ_0 para vários elementos metálicos e óxidos.

B) Emissão de Elétrons por Bombardeamento de Elétrons

Elétrons primários (e.p.) direcionados à superfície provocam a emissão de elétrons secundários (e.s.) e são refletidos após a colisão, passando ambos à contribuir para a corrente total. A emissão aumenta em função da energia dos e.p., até um máximo correspondente a e.p. com energia de algumas centenas de volts. A eficiência desse processo, representada pelo coeficiente γ, tem um valor entre 1 e 1,5. γ é definido como sendo o número de e.s. emitidos para cada e.p. que atinge a superfície.

C) Emissão de Elétrons por Bombeamento de Íons

A quantidade de elétrons emitidos pelo material quando sujeito a bombardeamento de íons é proporcional à energia cinética desses íons. Entretanto, mesmo com velocidade nula, uma fração que varia de 2 a 5% do total de cargas que chegam à superfície provocam a emissão de elétrons[3]. Neste caso a energia potencial do íon deve ser pelo menos o dobro da função de trabalho ϕ_0, uma vez que um elétron neutraliza a carga positiva e outro é emitido pela superfície.

Quando existe o bombardeamento iônico de uma superfície metálica ocorre um outro efeito, que é a ejeção de átomos do metal. Esse processo, conhecido como "sputtering", produz uma desintegração gradual na superfície. Para que isso ocorra a energia cinética do íon deve exceder a energia de ligação dos átomos. Em geral o "sputtering" se dá para energia iônica acima de 4 H, onde H é o calor de sublimação do material. Pode-se estabelecer que a energia potencial do íon provoca transições não radiativas na rede eletrônica com a possível ejeção de elétrons, enquanto que a energia cinética provoca deslocamentos e vibrações na rede atômica, causando a ejeção de átomos.

Além de espécies ionizadas, átomos em estados metaestáveis também tem uma energia potencial relativamente alta e causam a emissão eletrônica quando colidem com o material. A energia cinética do elétron está relacionada com a energia potencial e não com a velocidade do átomo incidente.

D) Emissão por Campo Elétrico

Se considerarmos um emissor termoiônico perto de um anodo, verifica-se que a corrente aumenta com a tensão entre o emissor e o anodo, até atingir o valor de saturação dado pela equação II.1. Neste ponto, todos os elétrons emitidos termoionicamente são coletados pelo anodo. Se a tensão é aumentada ainda mais, observa-se experimentalmente que a corrente continua a aumentar. Para um campo elétrico nulo, um elétron na superfície do metal deve ter uma energia suficiente para superar a energia do potencial atrativo gerado pela carga imagem do material. A ação de um campo externo é contrária à força da carga imagem e diminui a função de trabalho de um valor $\sqrt{e.E.}$ Portanto a função de trabalho efetiva fica $\phi' = \phi - \sqrt{eE}$ e a equação para a corrente é expressa como[3]:

$$j = j_0 . \exp (e \sqrt{eE} / kT) \qquad (II.2)$$

onde j_0 é a corrente de emissão termoiônica. A relação II.2 é conhecida como equação de Schottky.

E) Emissão Fotoelétrica

Esse tipo de emissão ocorre quando a superfície é irradiada com luz de frequência ν_0 tal que a energia do fóton seja maior do que um valor crítico, que satisfaz a relação:

$$e \Phi_e = h \nu_0 \qquad (II.3)$$

Em geral os metais têm uma função de trabalho ϕ_e correspondente à radiação ultra-violeta, com excessão dos metais alcalinos. O número de elétrons emitidos por segundo é

proporcional à intensidade da radiação incidente. A velocidade que adquirem varia de zero até V_{max}' que satisfaz a equação:

$$\frac{m\ V_{max}}{2} = h\nu - e \cdot \phi_e \qquad (II.4)$$

II.2. DESCARGA ELÉTRICA EM GASES

A) Descarga não Auto-Sustentável

A Figura II.1 representa o comportamento tensão em função da corrente numa descarga em atmosfera gasosa e uma pressão de alguns mmHg, induzida por 2 eletrodos planos (ref. 4 - Capítulo VIII). Geralmente as descargas são classificadas em dois tipòs, ou seja, não auto-sustentável e descarga auto-sustentável. O primeiro tipo (região I da figura) não apresenta luminosidade e pode ser obtido, por exemplo, pela emissão de elétrons do catodo, por algum dos processos descritos anteriormente, como o efeito fotoelétrico. Ao se aumentar a tensão entre os eletrodos a corrente aumenta lentamente até atingir um máximo, que é a corrente de saturação. Isto corresponde ao ponto A da Figura II.1. Neste ponto todos os elétrons emitidos pelo catodo são coletados no anodo. Assumindo que nenhum elétron seja emitido pelo efeito de campo, a corrente permanece constante dentro de um certo intervalo de variação de tensão.

A partir de um certo valor, com o aumento da tensão verifica-se que a corrente aumenta lentamente até um certo valor e depois mais rapidamente até o ponto de ruptura do gás (ponto B da figura), onde a descarga passa a ser auto-sustentável. O aumento da corrente acima do valor de saturação

é explicado pelo fato de que os elétrons produzidos pela fonte de radiação, neste caso, adquirem energia suficiente para ionizar os átomos por processos de colisão. O aumento rápido da corrente ocorre quando os íons criados adquirem energia para produzir ionizações adicionais. Antes de atingir o ponto de ruptura a descarga é chamada de não auto-sustentável porque, retirando a radiação que causa a ionização do gás, cessa o efeito de passagem de corrente entre os eletrodos.

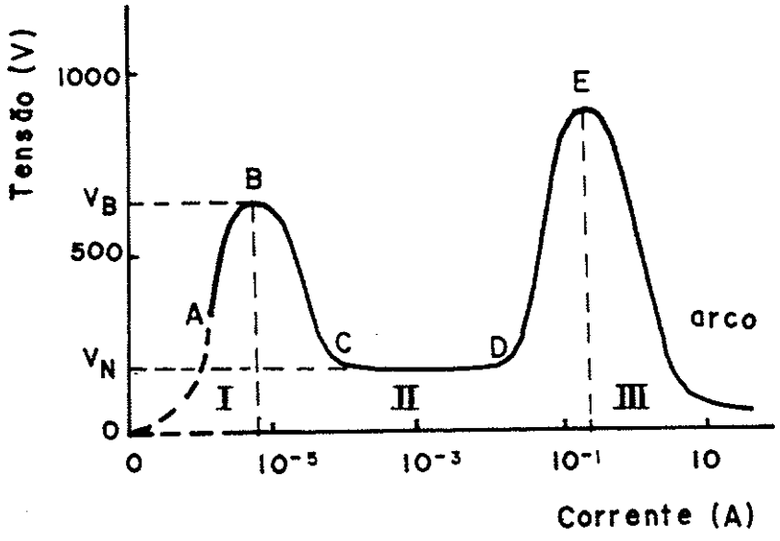

FIGURA II.1- CURVA CARACTERÍSTICA TENSÃO X CORRENTE DE UMA DESCARGA ELÉTRICA EM ATMOSFERA GASOSA.

B) Descarga Auto-Sustentável

- Considerações Quanto às Propriedades das Zonas Luminosas

A partir do ponto de ruptura do gás a descarga elétrica apresenta luminosidade, tensão e corrente que dependem da espécie do gás, da pressão, geometria dos eletrodos e outros fatores. Como ilustração de um caso ideal, considere-se a Figura II.2.a), onde dois eletrodos planos, estão imersos numa atmosfera de gás a baixa pressão, separados de uma distância d. Nas condições de corrente e tensão correspondentes à região II da Figura II.1, considerando o catodo não aquecido, as principais regiões luminosas entre os eletrodos são consideradas. Elas apresentam características diferentes quanto a luminosidade, intensidade de campo elétrico, tensão e densidade de corrente.

Após iniciada a descarga pela aplicação do campo elétrico, elétrons são emitidos pelo catodo por alguns dos processos já mencionados. Esses elétrons são acelerados pelo efeito do campo na direção perpendicular à superfície do catodo e portanto sua energia aumenta à medida que se dirige ao anodo. Para determinados valores de energia a eficiência de excitação dos átomos do gás pelo feixe de elétrons atinge um máximo (ref. 4 - capítulo 3). Nessas condições,uma região fracamente iluminada se percebe perto do catodo, logo após o chamado espaço escuro de Aston. Após ultrapassar essa região do catodo os elétrons adquirem energias altas, acima do máximo da função de excitação e portanto outra região escura aparece, conhecida como espaço escuro do catodo.Nesse espaço os elétrons ganham energia até valores em torno de 150 eV, quando

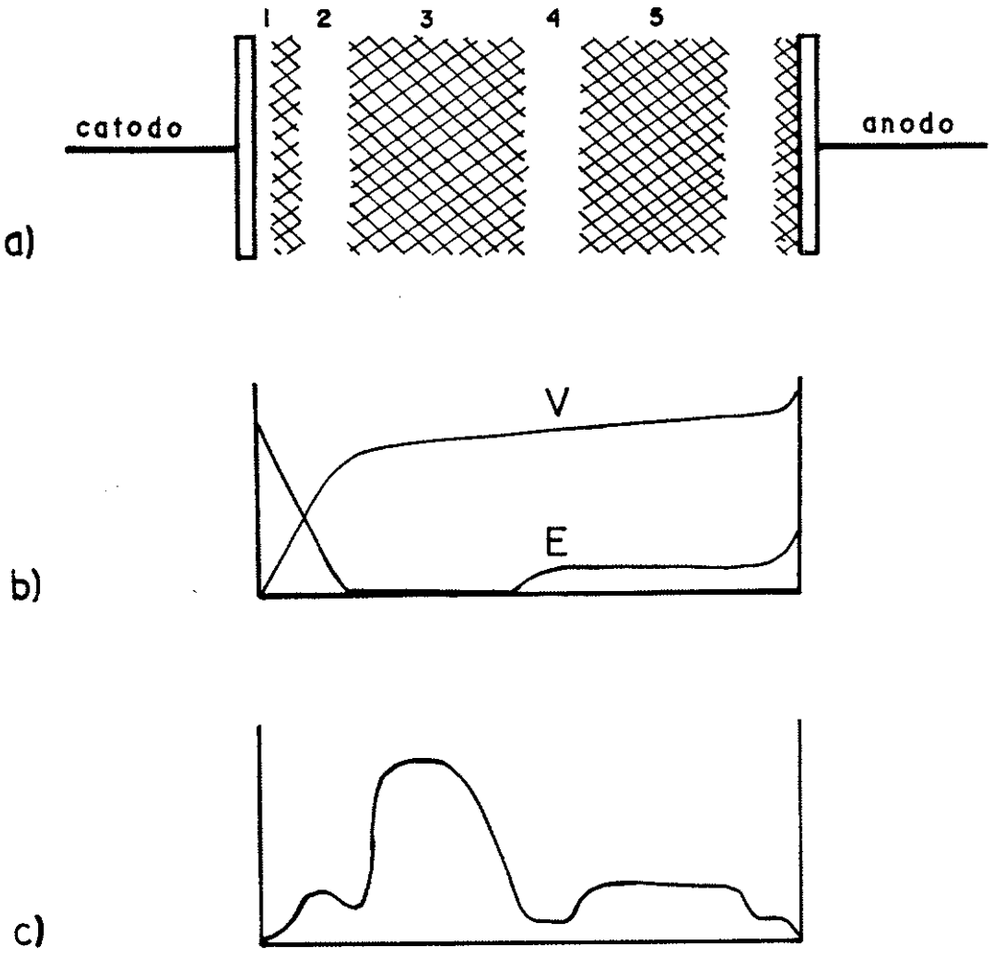

FIGURA II.2. REGIÕES LUMINOSAS ENTRE OS ELETRODOS DE UMA DESCARGA.

a) 1. espaço escuro de Aston; 2. espaço escuro do catodo; 3. região luminosa negativa ; 4. espaço escuro de faraday; 5. coluna positiva.

b) Curvas de Tensão e Campo Elétrico entre os Eletrodos;

c) Intensidade Luminosa relativa das diversas regiões da descarga.

começam a causar ionização dos átomos por colisões inelásticas, com um máximo de eficiência. A partir daí se desenvolve a região luminosa negativa, caracterizada por apresentar altas densidades eletrônica e iônica em relação às outras regiões da descarga.

No plasma do "glow" negativo o campo elétrico é praticamente nulo, sendo que a queda de potencial entre os eletrodos ocorre quase toda nas regiões perto do catodo, onde não existem processos de ionização (Figura II.2.b). A medida que os elétrons primários do feixe percorrem o espaço de "glow" negativo perdem energia em colisões inelásticas, até o ponto em que não mais produzem excitação ou ionização. Esse ponto define a extensão da região luminosa negativa em direção ao ànodo. O comprimento dessa região é função da pressão e do tipo do gás contido na descarga, como também do potencial de ionização do gás e da tensão entre os eletrodos. Esse comprimento pode ser conhecido a partir da relação desenvolvida por Person (Ref. 5).

Depois do espaço negativo aparece o chamado espaço escuro de Faraday, onde os elétrons são acelerados por um campo fraco em direção ao anodo. Novamente adquirem energia para excitação e ionização e aparece outra região luminosa chamada coluna positiva. Nesse ponto os elétrons têm uma distribuição aleatória de velocidades por causa das inúmeras colisões elásticas com os átomos. A densidade eletrônica é 10 a 100 vezes menor que na região negativa. Os íons têm pouca mobilidade e a corrente é quase toda devida ao movimento eletrônico. As propriedades do plasma na região positiva são determinadas por processos de difusão, ao contrário da região negativa, onde o feixe de elétrons rápidos, que têm velocidade

na direção perpendicular à superfície, determinam as propriedade do plasma.

Na borda da coluna positiva os elétrons saem em direção ao anodo com baixa energia e depois de percorrerem o espaço escuro do anodo adquirem velocidade suficiente para excitar e ionizar o gás em frente ao anodo, o qual fica coberto por uma região luminosa de pequena espessura. C.S. Willet (ref. 6 - Capítulo 3) apresenta um tratamento teórico aplicado às regiões luminosas negativa e positiva, relacionando os parâmetros mais importantes do plasma com as condições físicas de operação da descarga.

- Considerações Quanto a Variação da Corrente com a Tensão da Descarga

Considerando-se ainda 2 eletrodos numa atmosfera de gás a baixa pressão, pode-se operar uma descarga auto-sustentável em 3 fases principais, caracterizadas por diferentes variações de corrente em função da tensão entre os eletrodos. Ao atingir o ponto de ruptura a tensão diminui desde o ponto onde $V = V_B$ (Figura II.1) até um valor onde se tem a chamada descarga normal. Essa região (pontos C - D na figura) é caracterizada pelo fato de que a densidade de corrente no catodo permanece constante com o aumento da corrente. Isto ocorre quando a descarga ainda não cobriu totalmente a superfície do catodo e um aumento da corrente deve-se apenas à expansão da descarga sobre a superfície, até que esta fique totalmente coberta. Nesse regime, a diferença de potencial entre os eletrodos é conhecida como queda de tensão normal (V_N), a qual depende principalmente do tipo de gás e do tipo de material

dos eletrodos (ref. 3 - Capítulo 8). Essa tensão pode variar desde 64 volts para descarga em argônio com catodo de potássio, até 490 volts para catodo de platina em monóxido de carbono.

Quando se atinge o máximo de corrente para uma descarga normal, toda a área do catodo fica coberta pela luminosidade e um aumento de corrente só é possível com um aumento de tensão. Essa situação corresponde à região entre os pontos D e E da Figura II.1 e é chamada descarga anormal. Nessa fase existe uma contração da região escura do catodo, um aumento na queda de tensão e na densidade de corrente, assim como uma expansão da região de "glow" negativo em direção ao anodo.

Um aumento maior de tensão provoca a transição da fase de descarga anormal para arco, onde a tensão diminui rapidamente. Após a transição a densidade de corrente é muito alta e permanece constante com o aumento da corrente, o que indica que o processo de emissão de elétrons do arco é diferente da descarga normal e anormal. Uma boa definição para esse tipo de descarga foi dada por Compton: " Um arco é uma descarga elétrica entre dois eletrodos num gás ou vapor, que apresenta uma queda de tensão no catodo da ordem do mínimo potencial de ionização ou do mínimo potencial de excitação do gás ou vapor".

No regime de arco a condutividade do gás é muito elevada. Em geral pode-se obter o arco com o aumento da tensão ou com a diminuição da distância entre os eletrodos. Nessas condições, os eletrodos ficam extremamente aquecidos e a descarga apresenta linhas do espectro de emissão do material do catodo, ao contrário da descarga anormal, onde as linhas

de emissão do gás são predominantes[4].

II.3. DESCARGA DE CATODO OCO - (D.C.O.)

A descarga de catodo oco será tratada com mais detalhes dentro de um terceiro ítem, apesar de se constituir numa descarga auto-sustentável e portanto enquadrada no caso anterior. Este fato se justifica pela importância que ela apresenta para este trabalho e também pelo grande número de aplicações que tem, principalmente na área de espectroscopia ótica e lasers.

O efeito de catodo oco pode ser bem entendido tendo em vista os conceitos apresentados sobre os vários tipos de descarga elétrica em gases. Considere-se por exemplo duas superfícies metálicas planas, separadas de uma distância d, constituindo o catodo de uma descarga (Figura II.3).

Como numa descarga comum, elétrons são emitidos pelo catodo com velocidade perpendicular à superfície e são portanto acelerados em direção ao catodo oposto. Esses elétrons perdem energia em colisões inelásticas, provocando excitação e ionização dos átomos do gás. Ao atingirem a região próxima do outro catodo são refletidos e em consequência ficam confinados entre as placas metálicas, podendo repetir os processos de excitação e ionização. Os íons produzidos ganham energia cinética pelo efeito do campo elétrico e atingem a parede do catodo, arrancando átomos da superfície. Esses átomos metálicos também são ionizados dentro do plasma formado entre os catodos e repetem o processo de "sputtering" com uma eficiência maior que a dos íons gasosos[7]. A luminosidade fica em quase toda a região entre as placas, como está

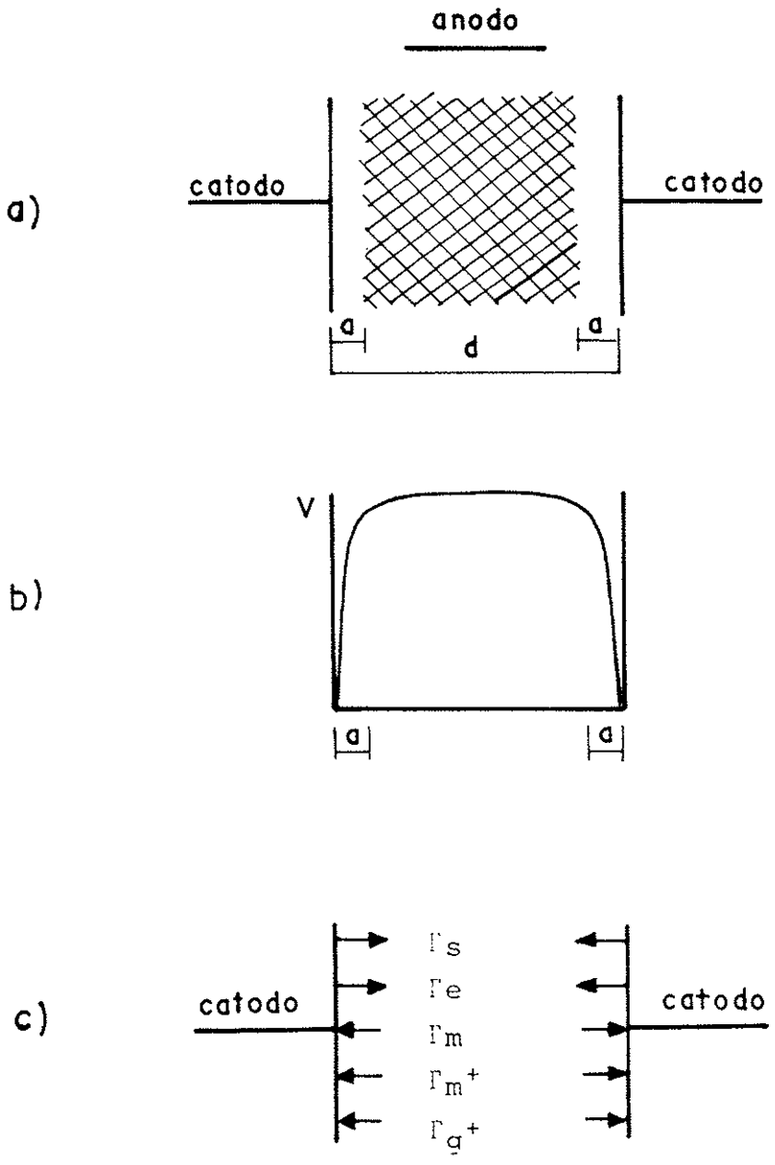

FIGURA II.3. a) configuração dos eletrodos de uma descarga de catodo oco.

b) potencial elétrico na região entre os catodos.

c) fluxo de partículas relativo às paredes do catodo.

representado pela parte hachureada da Figura II.3.a. Pode-se também visualizar o espaço escuro do catodo junto à parede, com uma dimensão a, tal que a << d. O valor de a é inversamente proporcional à pressão do gás e à corrente de operação da descarga.

A diferença entre as densidades atômicas do gás (N_g) e do metal (N_m) determina a diferença entre as taxas de "sputtering" dos íons N_g^+ e N_m^+. Valores típicos numa D.C.O. são $N_g = 10^{17}$ cm^{-3} e $N_m = 10^{13}$ cm^{-3} (2). Por isso as reações ressonantes de troca de carga entre íons e átomos do mesmo elemento ocorrem em maior número para os átomos do gás. Os íons N_g^+ têm um caminho livre médio muito menor que os íons N_m^+ e portanto atingem a superfície do catodo com energia menor do que estes. Como exemplo, numa descarga neônio - cobre, o caminho livre médio do Ne^+ é de 0,1 mm, dando uma taxa de "sputtering" de 0,02 átomos/íon (7). Por outro lado, os íons Cu^+ percorrem distância em torno de 1 mm sem sofrer colisão e adquirem praticamente toda energia correspondente à queda de potencial, em direção ao catodo. A taxa de extração de átomos é de 1,5 a 2 átomos/íon, ou seja,75 a 100 vezes maior que a taxa observada para os íons do gás.

A Figura II.3.c) mostra o fluxo das partículas dentro da descarga. Saindo da superfície do catodo para a região central tem-se Γ_e e Γ_S, que são os fluxos de elétrons primários e átomos do metal arrancados da superfície. Em direção ao catodo estão os fluxos de átomos do metal Γ_m, íons do metal Γ_m^+ e íons do gás Γ_g^+.

Warner et colaboradores (8) apresentam um tratamento teórico onde as densidades de fluxos das diversas espécies

são relacionadas com os coeficientes de difusão dessas espécies e com a constante que representa a taxa de transferência de carga. Dessa forma, a partir de parâmetros próprios de uma descarga, os autores puderam avaliar a densidade de átomos do metal na descarga em função da corrente e também a variação espacial dessa densidade em função da distância à superfície do catodo.

Em descarga com gases nobres, além da reação de transferência de carga, outro processo de ionização igualmente importante é a chamada reação de Penning (ref. 6 - Capítulo 2). Em geral os átomos de gases nobres apresentam níveis de excitação metaestáveis em relação ao estado fundamental, com energia superior ao potencial de ionização do átomo metálico. A reação de Penning é a transferência dessa energia, por colisão, a um átomo metálico no estado fundamental. Essa reação produz um átomo do gás nobre no estado fundamental, um íon do metal em estado excitado e um elétron com energia cinética de tal valor que torna a reação energeticamente balanceada.

As características de operação de uma descarga de catodo oco dependem em parte de geometria do catodo. Além de duas placas planas paralelas pode-se usar uma peça metálica única, na qual se faz um furo com as dimensões apropriadas e que satisfaçam certas condições de operação da D.C.O. Esta é a geometria cilíndrica. Usa-se também uma peça única com uma fenda de seção retangular e comprimento arbitrário, sendo que a profundidade da fenda é maior que sua largura, numa razão não superior a 7[6].

As dimensões tanto da separação a entre as placas na geometria plana, como do diâmetro do furo na geometria

cilíndrica estão relacionadas com a pressão e o tipo de gás. No caso de catodos planos em descarga neônio-molibdênio, por exemplo, a condição de operação da D.C.O. é dada por:

$$1 \text{ torr.cm} < a.p < 10 \text{ torr.cm} \qquad \text{(II.5)}$$

onde a é a distância entre as placas e p a pressão do gás. Esta condição se resume no fato de que não pode existir D.C.O. se a separação entre as placas ou o diâmetro do furo for inferior à dimensão do espaço escuro do catodo, para uma determinada pressão.

Podemos fazer um cálculo estimativo da faixa de pressão ideal de operação da descarga, levando-se em conta os parâmetros de colisão entre os elétrons primários e os átomos do gás. No modelo usual considera-se uma atmosfera gasosa contendo N_n átomos por unidade de volume, na qual incide um fluxo de elétrons Γ com uma distribuição Maxwelliana de velocidade. Ao colidir com um átomo, o elétron perde toda sua energia e o fluxo pode ser determinado em função da distância de penetração no meio gasoso:

$$\Gamma(x) = \Gamma(o) \cdot e^{-x/\lambda_m} \qquad \text{(II.6)}$$

onde λ_m é a distância para a qual o fluxo cai a 1/e do seu valor inicial. Esse comprimento, que é o caminho livre médio dos elétrons, está relacionado com a densidade atômica e a seção de choque de colisão.

$$\lambda_m = \frac{1}{N_n \sigma} \qquad \text{(II.7)}$$

A seção de choque é simplesmente a área bloqueada pelo átomo no caminho do elétron. Este, após percórrer uma

distância igual a λ_m terá grande probabilidade de sofrer choques e produzir a ionização do gás.

A suposição de perda total de energia após a colisão é apropriada para elétrons com baixa energia, em torno de 0,5 eV. Entretanto os elétrons primários emitidos pelo catodo adquirem energia comparável à queda de potencial, que, dependendo do material do catodo e do tipo do gás, é da ordem de 200 eV. Dessa forma, no nosso modelo vamos considerar que em cada choque o elétron perde um valor de energia correspondente ao potencial de ionização do átomo do gás. Nessas condições o elétron sofrerá um número de colisões igual a V / V_i até perder toda sua energia cinética. Esse ponto define a extensão do "glow" negativo. Aplicado em descargas com neônio e argônio, este modelo forneceu valores de pressão apropriados para a construção dos tubos de descarga usados na experiência. Para catodo com diâmetro D = 3 mm, por exemplo, determinamos o limite inferior e superior da pressão do gás, como segue;

A) <u>Gás Argônio</u>

<u>Limite Inferior</u>

A pressão mínima de funcionamento do tubo é tal que pelo menos uma colisão deve ocorrer entre um elétron primário e átomos do gás numa distância D, o que implica que $D = \lambda_m$. O raio atômico do argônio vale 0,98 Å, portanto $\sigma \cong 3 \times 10^{-16}$ cm^2 e $\lambda_m = 0,3$ cm. Da equação II.7 tem-se que $N_n = 1,1 \times 10^{16}$ cm^{-3}, ou seja, p = 0,3 Torr.

Limite Superior

Com o aumento da pressão começa a aparecer uma região escura no centro da descarga, a qual adquire o aspecto de um anel luminoso. Consideramos que este é o limite superior da pressão. Neste ponto o comprimento do "glow" negativo corresponde a D/2. O elétron perdeu toda sua energia nessa distância. Supondo uma queda de tensão de 200 volts, que ocorre normalmente nas condições descritas e sendo 15,7 eV o potencial de ionização do argônio, ocorrem aproximadamente 12 choques, o que dá um valor de 0,012 cm para λ_m. Novamente, usando a equação II.7 obtemos $N_n = 2,7 \times 10^{17}$ cm^{-3}, ou seja, p = 9 Torr.

B) Neônio

Repetindo o processo, lembrando que o raio atômico do neônio é de 0,71 Å e que o potencial de ionização é de 21,6 eV, temos para o limite inferior um valor de 0,7 Torr e um valor máximo de 13 Torr para a pressão.

Esses limites não são exatamente definidos. Pode-se ter, por exemplo, uma descarga Ne-Cu com catodo de 3 mm operando com pressão acima de 13 Torr. Entretanto, na região central da descarga começa a se formar o espaço escuro de Faraday, que para algumas aplicações, como construção de tubos de lasers, é indesejável.

Nos tubos feitos no laboratório usamos pressão de 5 Torr para Ne-Cu e 2,5 a 3,0 Torr para argônio-urânio e argônio-cobre. Obtivemos descargas estáveis e com grande intensidade de emissão no centro do furo do catodo.

Duas simplificações foram feitas para se chegar aos

resultados apresentados. Em primeiro lugar, a energia perdida pelo elétron em cada colisão ionizante tem um valor superior ao potencial de ionização do átomo, o que altera o número de choques elétron-átomo na região do plasma. Além disso, o caminho livre médio do elétron, para uma determinada pressão, é função de sua energia. Esta função está mostrada na Figura II.4 para o Ne e Ar (ref. 4 - Capítulo 3).

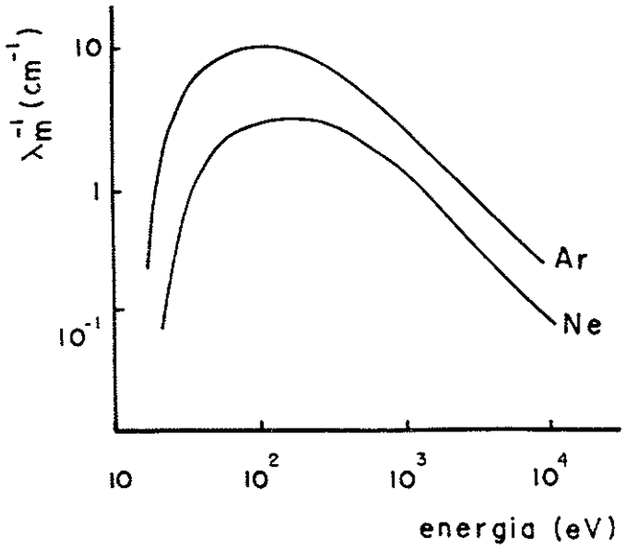

FIGURA II.4- INVERSO DO CAMINHO LIVRE MÉDIO DE IONIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA ENERGIA AO ELÉTRON PARA PRESSÃO DE 1 TORR.

Passamos finalmente a relatar as aplicações mais importantes de tubos de descargas de catodo oco, algumas das quais relacionadas a este trabalho.

A conveniência de se vaporizar metais,inclusive os de alto ponto de fusão, sem a necessidade de se submeter o material a altas temperaturas, torna a descarga de catodo oco extremamente útil para um grande número de aplicações em pesquisas, principalmente nas áreas de espectroscopia ótica de emissão, espectroscopia de absorção, espectroscopia optogalvânica, química analítica e confecção de lasers.Na região do plasma formado dentro do catodo estarão presentes os átomos e íons do metal e do gás "buffer" no estado fundamental de energia e nos diversos estados de excitação possíveis, que produzem os espectros de emissão luminosa do particular elemento metálico e do gás.

Para experiências de espectroscopia de emissão usa-se simplesmente um espectrômetro ótico para leitura de comprimentos de onda e intensidade relativa das linhas.Outra técnica (fluorescência) utiliza um laser pulsado sintonizável em frequência para excitar os átomos. Estes, por decaimento radiativo retornam a estados de mais baixa energia, emitindo luz de comprimentos de onda correspondentes às transições possíveis. Pode-se determinar o tempo de vida de emissão espontânea de uma transição proveniente do estado excitado pelo laser, por meio da monitoração temporal da intensidade da linha correspondente a essa transição[9].

Dados importantes de uma descarga, como densidade e temperatura de átomos em um determinado estado, podem ser conhecidos com experiências de absorção ótica. Neste caso

passa-se a luz de um laser contínuo, sintonizável, na região do plasma e mede-se a atenuação dessa luz quando sua frequência estiver em ressonância com alguma transição atômica de elementos contidos na descarga. O valor dessa atenuação e o perfil da linha permitem que se calcule a densidade atômica do nível inferior da transição, a temperatura dos átomos e até mesmo a seção de choque de absorção[10-11]. Um tratamento mais detalhado sobre este tipo de espectroscopia será feito no Capítulo III, onde apresentamos o desenvolvimento teórico da interação do campo de radiação com os átomos e a descrição do trabalho experimental realizado.

Com um laser de corante sintonizado em transições atômicas de elementos do plasma pode-se induzir variação na corrente da descarga, o que se constitui na chamada espectroscopia optogalvânica. Em resumo, quando a frequência do laser coincidir com a frequência da transição, promoverá átomos para níveis de energia mais alta, aumentando a probabilidade de ionização desses átomos. A impedância do plasma diminui e neste caso observa-se uma alteração na corrente do circuito, facilmente detetável[12-15]. A razão sinal/ruído é muito grande, comparada com a que ocorre na espectroscopia de absorção. Outras diferenças entre os dois métodos serão discutidas no Capítulo IV.

Em química analítica, as lâmpadas ou tubos de catodo oco são um dos componentes de um aparelho usado para a análise quantitativa dos elementos constituintes de materiais. Esse aparelho, que é o espectrofotômetro de absorção atômica, incorpora ainda uma grade de difração e um atomizador, que vaporiza uma solução do material a ser analisado numa região por onde passa a luz da lâmpada. A atenuação de uma das linhas

de emissão do elemento do catodo indicará a concentração desse elemento na amostra[16,17].

Finalmente ressaltamos a importância da D.C.O. em aplicação na construção de lasers metálicos, em modos contínuo ou pulsado, com elementos como o cobre[18-21], prata[22], cádmio[23], ouro[24] e zinco[25,26]. A ação laser em cobre foi observada com maior intensidade no visível (5106 Å) em modo pulsado e no infravermelho (7818 Å) em modo contínuo.

Desses elementos, o cádmio tem características interessantes, uma vez que pode apresentar ação laser em três cores visíveis em descarga com hélio, simultaneamente, o que permite a obtenção de radiação laser de cor branca[27-31]. As principais linhas correspondem ao vermelho (6360 e 6355 Å), verde (5378 e 5338 Å) e azul (4416 Å). A intensidade de cada linha pode ser alterada independentemente uma da outra. Dessa forma o laser de $He-Cd^+$ possibilita a reprodução das cores naturais, o que é útil na geração de padrões de cores, como mostram os trabalhos referenciados.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO LASER

Este tipo de espectroscopia ótica é importante quando se tem interesse em fazer diagnósticos sobre a densidade e velocidade térmica de átomos ou moléculas contidas num meio gasoso. O método consiste na observação de que fótons de um feixe luminoso são absorvidos, quando a frequência ν desses fótons coincidir com a frequência de alguma transição atômica de elementos contidos no gás. A quantidade de fótons absorvidos é diretamente proporcional à diferença de população dos níveis envolvidos na transição. Em geral usa-se um laser de corante como fonte de luz, que tem a propriedade de possibilitar uma variação contínua na frequência de radiação. Dessa forma é possível obter-se ressonância entre as frequências de oscilação dos fótons e das transições atômicas de espécies contidas no meio absorvedor. Pelas medidas de intensidade de luz determina-se a fração absorvida do feixe em função de ν.

Outros parâmetros importante nesse processo são a seção de choque de absorção σ e o tempo de decaimento espontâneo do nível superior da transição τ. Deve-se também levar em conta a intensidade da radiação laser, que acima de determinado valor satura a transição e o meio torna-se transparente à luz. Neste caso a análise das medidas não fornecem informações corretas quanto a densidade atômica e temperatura. Desenvolvemos, neste capítulo, um modelo para a determinação da intensidade de saturação em função da seção de choque, da densidade dos centros absorvedores e da dimensão do percurso do

feixe luminoso no meio. Na segunda parte do capítulo apresentamos os detalhes de construção do tubo de catodo oco usado como fonte de centros absorvedores e a descrição das experiências realizadas. Finalmente são apresentados os resultados experimentais.

III.1. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

III.1.1. Absorção Atômica da Radiação Laser

O fato de se usar a radiação laser para estudar a interação fóton-átomo não configura uma condição necessária, uma vez que a espectroscopia de absorção foi desenvolvida muito antes do aparecimento dos lasers, usando fontes de espectro contínuo[32,34]. Nesse esquema a luz que passa pelo meio absorvedor é analisada por um espectrógrafo, que determina o espectro de absorção do elemento. Entretanto o perfil das linhas apresenta um alargamento definido pela resolução da largura de banda espectral do instrumento. Com o aparecimento de lasers sintonizáveis com largura de linha muito estreita (da ordem de 10^6 Hz), a resolução do perfil da linha de absorção fica limitada apenas a condições físicas próprias do sistema que contém os centros absorvedores. Como exemplo temos o alargamento Doppler causado pela distribuição de velocidade dos átomos, que é função da temperatura do sistema (tipicamente da ordem de 10^9 Hz). Dessa forma, é possível uma resolução espectral, com lasers, várias ordens de grandeza acima do que se pode obter com espectrógrafos.

No desenvolvimento da teoria de absorção, considere-se um feixe de luz monocromática com densidade de energia ρ_ν , incidente numa célula que contém N centros absorvedores

por unidade de volume, com dimensão L na direção do feixe como na Figura III.1.

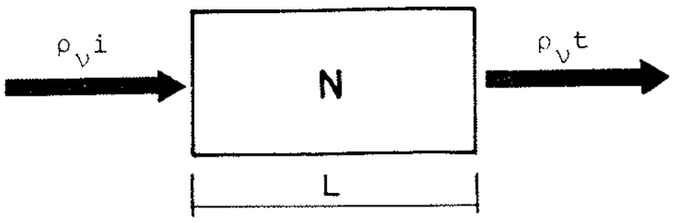

FIGURA III.1. ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO LASER POR CENTROS CONTIDOS NUMA CÉLULA.

A densidade de energia do feixe tem dimensão de energia por volume, por unidade de frequência ($erg.cm^{-3}.s$). A intensidade I_ν tem dimensão da potência por unidade de área ($erg.cm^{-2}.s^{-1}$) e vale aproximadamente $v.\rho_\nu^m.\delta_\nu$, onde V é a velocidade da luz no meio, δ_ν a largura de linha do laser e ρ_ν^m a densidade de energia no centro da linha.

As probabilidades por unidade de tempo para absorção e emissão estimuladas por fótons do feixe laser são dadas por $\rho_\nu B_{12}$ e $\rho_\nu B_{21}$ respectivamente, onde B_{12} e B_{21} são os coeficientes de Einstein para transições induzidas entre os níveis inferior (1) e superior (2) da transição. A probabilidade por unidade de tempo para decaimento espontâneo é o coeficiente de Einstein A_{21} e seu inverso corresponde ao tempo de vida radiativo τ do nível 2. A relação entre B_{12} e B_{21} depende da degenerescência 2J + 1 dos níveis. Se g_1 é a

degenerescência do nível 1 e g_2 do nível 2, $g_1 \cdot B_{12}$ é igual a $g_2 \cdot B_{21}$. A relação entre as probabilidades de transições estimulada e espontânea é[33].

$$B_{21} = \frac{v^3}{8 \pi h \nu^3} \cdot A_{21} \qquad \text{(III.1)}$$

Nessa expressão v é a velocidade da luz no meio, h é a constante de Planck e ν a frequência correspondente à transição e que satisfaz a relação $\Delta E = h \nu$, sendo ΔE a diferença de energia entre os níveis.

Considere-se a forma de linha definida por uma função $f(\nu)$, tal que a integral dessa função em todo o espaço de frequência é unitária. Se N_1 é a densidade de átomos no estado 1, então $N_1 f(\nu) d\nu$ é a densidade de átomos capazes de absorver fótons com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ em torno da frequência de ressonância ν_0. Da mesma forma, se N_2 é a densidade atômica do nível 2, $N_2 f(\nu) d\nu$ é a densidade de átomos capazes de emitir fótons por decaimento estimulado com frequência entre ν e $\nu + d\nu$, na mesma direção do feixe.

A variação de energia do laser que passa pelo meio absorvedor nas condições acima é calculada por:

$$\frac{d\rho_\nu(t)}{dt} d\nu = h \nu \cdot \rho_\nu(t) \cdot f(\nu)(-N_1 B_{12} + N_2 B_{21}) d\nu \qquad \text{(III.2)}$$

Essa expressão não leva em conta a contribuição da emissão espontânea dos átomos, uma vez que ela ocorre em todas as direções. A variação temporal da energia do laser pode ser transformada em variação espacial lembrando que $dt = dz/v$, onde z é o eixo que tem direção coincidente com a

direção de propagação do feixe. Fazendo essa alteração temos:

$$\frac{d\rho_\nu(z)}{\rho_\nu(z)} = -\frac{h\nu}{v} B_{12} \left[N_1(z) - \frac{g_1}{g_2} N_2(z)\right] f(\nu)dz \qquad \text{(III.3)}$$

As populações N_1 e N_2 passam a ser função de z mas a soma é uma constante igual a N. Define-se uma diferença de populações entre os níveis:

$$\Delta N(z) = N_1(z) - \frac{g_1}{g_2} N_2(z) \qquad \text{(III.4)}$$

A variação temporal de N_1 e N_2 é nula para uma determinada posição e em regime estacionário.

$$\frac{d\,N_2(z)}{dt} = \rho_\nu(z)\ B_{12} N_1(z) - \rho_\nu(z) B_{21} N_2(z) - \frac{N_2}{\tau} = 0 \qquad \text{(III.5)}$$

Portanto:

$$N_2(z) = \rho_\nu(z)\ B_{12}\,\tau \left[N_1(z) - \frac{g_1}{g_2} N_2(z)\right] \qquad \text{(III.6)}$$

Com essa relação e substituindo N_1 por $N - N_2$, a diferença de população (II.4) pode ser escrita em função de N e da densidade de energia.

$$\Delta N(z) = \frac{N}{1 + (1 + \frac{g_1}{g_2})\ \rho_\nu(z).B_{12}.\tau} \qquad \text{(III.7)}$$

Para alta densidade de energia $\Delta N(z)$ tende a zero e o meio passa a ser transparente à radiação. Define-se uma densidade de energia de saturação ρ_ν^S tal que:

$$\rho_\nu^S = \frac{1}{(1 + \frac{g_1}{g_2})\ B_{12}\,\tau} \qquad \text{(III.8)}$$

Com essa definição, quando $\rho_\nu(z)$ for igual a ρ_ν^S, a diferença de populações torna-se igual à metade da densidade total N. A equação III.3 será:

$$\frac{d\,\rho_\nu(z)}{\rho_\nu(z)} = -\frac{h\,\nu\,B_{12}\,N\,.\,f(\nu)}{v\,\left(1+\frac{\rho_\nu(z)}{\rho_\nu^S}\right)}\,dz \qquad \text{(III.9)}$$

Essa equação representa a variação de ρ_ν em função da posição z, da degenerescência dos níveis e da frequência ν através da função $f(\nu)$. Essa é portanto uma expressão geral que pode ser simplificada se levarmos em conta algumas aproximações. Considere o caso de baixa energia, onde $\rho_\nu(z) << \rho_\nu^S$. Nesta situação a equação III.9 pode ser integrada dando como resultado a lei de Beer para absorção:

$$\rho_\nu(z) = \rho_\nu(o)\,\exp(-\,k_\nu\,.\,z) \qquad \text{(III.10)}$$

onde k_ν é o coeficiente de absorção, com dimensão de cm^{-1}.

$$k_\nu = \frac{h\nu}{v}\,B_{12}\,N\,f(\nu) \qquad \text{(III.11)}$$

As figuras III.2.a e III.2.b representam a variação de intensidade do feixe transmitido em torno da frequência de ressonância ν_0 e o coeficiente de absorção k_ν, respectivamente. As formas dessas linhas dependem da função $f(\nu)$. Define-se a largura de linha $\Delta\nu$ como $\Delta\nu = 2(\nu' - \nu_0)$, onde ν' é a frequência correspondente ao valor em que k_ν é igual $k_0/2$.

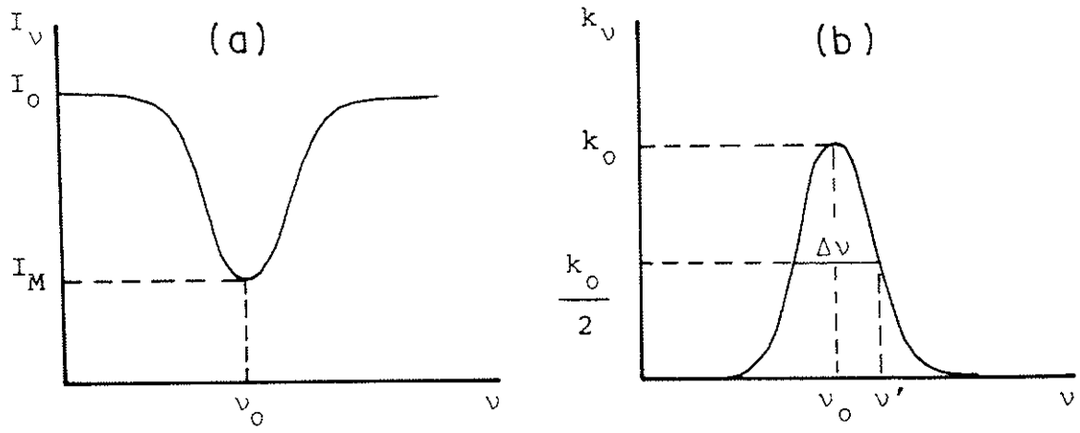

FIGURA III.2. a) Intensidade da Radiação Laser Transmitida em Função da Frequência, em torno da frequência de pico de absorção.

b) Curva do Coeficiente de Absorção em Função da Frequência.

A integral da função k_ν (equação III.11) no espaço de frequência, com o valor de B_{12} dado pela equação III.1 resulta na fórmula fundamental para espectroscopia de absorção, que independe da função $f(\nu)$.

$$\int k_\nu \, d\nu = \frac{\lambda_o^{\,2} \cdot g_2 \cdot N}{8\pi \cdot g_1 \cdot \tau} \qquad \text{(III.12)}$$

A integração numérica sobre a curva obtida experimentalmente pode ser comparada com o valor da equação III.12, de onde pode-se obter N, desde que seja conhecido o valor do tempo de vida τ. Outra maneira de calcular N será apresentada

adiante, considerando o alargamento $\Delta\nu$ da curva k_ν para uma determinada distribuição de velocidade dos átomos.

III.1.2. Determinação da Intensidade de Saturação do Feixe Laser

Para o tratamento do caso de altas densidades de energia em que $\rho_\nu(z)$ é da ordem de $\rho_\nu{}^S$, é conveniente introduzir a seção de choque de absorção $\sigma(\nu)$, definida como:

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{v} \cdot B_{12} \cdot f(\nu) \qquad \text{(III.13)}$$

Dessa forma a seção de choque é o coeficiente de absorção dividido pela densidade atômica, com dimensão de cm².

Substituindo (III.13) em (III.9) resulta:

$$\frac{d\rho_\nu(z)}{\rho_\nu(z)} + \frac{d\rho_\nu(z)}{\rho_\nu S} = -\sigma(\nu).N \cdot dz \qquad \text{(III.14)}$$

Integrando (III.14) temos:

$$\ln \frac{\rho_\nu(L)}{\rho_\nu(o)} + \frac{1}{\rho_\nu{}^S}\left[\rho_\nu(L) - \rho_\nu(o)\right] = -\sigma(\nu)\ N.L \qquad \text{(III.15)}$$

Deve-se ter uma densidade de energia abaixo da saturação em z = 0. Esta condição garante valores de energia abaixo de $\rho_\nu{}^S$ para z > 0. Para efeito de cálculos define-se $\rho_\nu(o) = \rho_\nu{}^S$. Assim a equação III.15 pode ser escrita como:

$$\ln T_\nu^S + T_\nu^S - 1 = -\sigma(\nu)\ N L \qquad \text{(III.16)}$$

onde $T_\nu{}^S = \dfrac{\rho_\nu\ (L)}{\rho_\nu S}$ é a transmissão do feixe, isto é, a razão

entre as densidades da energia transmitida e incidente, quando esta se encontra no valor de saturação em z = 0.

Desenvolvendo (III.16) chega-se a:

$$T_\nu^S \exp(T_\nu^S) = \exp\left[1 - \sigma(\nu)\, N\, L\right] \qquad \text{(III.17)}$$

A figura III.3 mostra uma curva experimental da transmitância do feixe em função da densidade de energia incidente $\rho_\nu(o)$. Para valores de $\rho_\nu(o)$ tendendo a zero é válida a lei de Beer e T_ν assume um valor mínimo dado por $T_\nu^M = \exp\left[-\sigma(\nu)\, N\, L\right]$. Substituindo em (III.17) chega-se a:

$$T_\nu^S \exp\left[T_\nu^S\right] = e \,.\, T_\nu^M \qquad \text{(III.18)}$$

Uma vez que o lado direito é conhecido a partir do gráfico experimental, a equação pode ser resolvida numericamente, fornecendo o valor de T_ν^S. Colocando esse ponto na curva da figura III.3 determina-se o correspondente valor de ρ_ν^S. É interessante observar que, a partir de uma curva de absorção traçada com dados experimentais, pode-se conhecer o valor da intensidade de saturação do feixe laser para uma determinada transição, mesmo que σ, τ e N sejam desconhecidos.

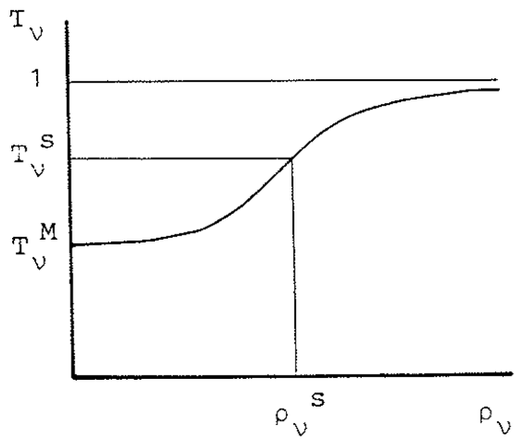

FIGURA III.3. CURVA EXPERIMENTAL TÍPICA DA TRANSMISSÃO DO FEIXE EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE ENERGIA INCIDENTE.

III.1.3. Considerações Sobre a Forma de Linha de Absorção

O perfil de uma linha de absorção ou emissão atômica mostra um alargamento inomogêneo $\Delta\nu$, produzido por fatores que dependem das condições físicas do sistema que contém os átomos. Na forma gasosa, por exemplo, os principais fatores que causam esse alargamento são a temperatura e pressão do gás[34]. Neste trabalho vamos considerar apenas o alargamento Doppler, que ocorre como consequência do movimento térmico dos átomos. Se u_z é a componente de velocidade do átomo numa determinada direção, a frequência de absorção ν_0 fica

deslocada de $\nu_0 \frac{u_z}{v}$ para esse átomo, onde v é a velocidade da luz no meio. Neste caso a análise do perfil da linha fornece informações sobre o movimento térmico dos átomos.

A absorção de luz para uma frequência ν em torno de ν_0 é proporcioanl ao número de átomos com velocidade u_z correspondente a essa frequência, calculada pela relação:

$$\nu = \nu_0 \left(1 \pm \frac{u_z}{v}\right) \qquad \text{(III.19)}$$

Para uma distribuição Maxwelliana de velocidades esse número é dado por uma função Gaussiana que tem um máximo em $\nu = \nu_0$ (35).

$$g(\nu)\, d\nu = A.\ \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT\ \nu_0^2}(\nu - \nu_0)^2\right] d\nu \qquad \text{(III.20)}$$

onde A é uma constante de normalização que torna a integral de $g(\nu)$ no espaço de frequência igual a N. O coeficiente de absorção k_ν, por ser proporcional ao número de átomos capazes de absorver fótons com frequência entre ν e $\nu + d\nu$, será expresso como:

$$k_\nu\, d_\nu = k_0.\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT\ \nu_0^2}(\nu - \nu_0)^2\right] d\nu \qquad \text{(III.21)}$$

onde k_0 é o coeficiente máximo, correspondente à frequência de pico ν_0. Integrando a equação III.21 temos:

$$\int_0^\infty k_\nu\, d\nu = k_0 . \frac{\nu_0}{v} \sqrt{\frac{2\pi\ kT}{m}} \qquad \text{(III.22)}$$

Define-se a largura $\Delta\nu$ como $\Delta\nu = 2(\nu' - \nu_o)$, onde ν' é o valor da frequência para $k_\nu' = \frac{k_o}{2}$. Substituindo esse valor em III.21 chega-se à expressão que dá a temperatura em função da largura de linha. Com esse resultado a integral III.22 será escrita como função de $\Delta\nu$.

$$\int_0^\infty k_\nu \, d_\nu = \frac{k_o}{2} \cdot \Delta\nu \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \qquad \text{(III.23)}$$

Da mesma forma:

$$\int_0^\infty \sigma(\nu) \, d\nu = \frac{\sigma_o}{2} \cdot \Delta\nu \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \qquad \text{(III.24)}$$

A seção de choque σ_o é o valor máximo da função $\sigma(\nu)$ e corresponde aos átomos que têm velocidade perpendicular ao feixe laser.

III.1.4. Determinação do Produto $\sigma_o \cdot \tau$

No tratamento feito até agora foi considerada a dependência da densidade de energia em função de ν em torno de ν_o, por meio da função $f(\nu)$. Na prática, entretanto, é conveniente fazer medidas de intensidade da luz na frequência de pico ν_o, onde a absorção é máxima. A curva da figura III.3 é feita com medidas de $\rho_{\nu_o}(L)$, $\rho_{\nu_o}(o)$ e $\rho_{\nu_o}^S$.

A equação III.18 fornece o valor de saturação T_ν^S substituindo T_ν^M por $T_{\nu_o}^M$, determinado de acordo com o procedimento experimental descrito a seguir. Fazendo varredura em frequência no feixe laser em torno de ν_o, mede-se a correspondente atenuação. Com isso obtém-se a curva de densidade

de energia transmitida em função de ν, como na figura III.2a. Repetindo a experiência para diversos valores de $\rho_{\nu o}(o)$, traça-se a curva como da figura III.3, sendo que o eixo das abcissas contêm valores de $\rho_{\nu o}$ e o das ordenadas $T_{\nu o}$. Dessa curva sai o valor de $T^M_{\nu o}$.

Com esses dados pode se determinar o valor de $\sigma_o \tau$ de duas maneiras. Primeiramente expressa-se a densidade de centros de acordo com a equação III.10 , lembrando que $\sigma_o = \frac{k_o}{N}$.

$$N = -\frac{\ln T_{\nu o}^{M}}{\sigma_o L} \qquad \text{(III.25)}$$

Por outro lado a concentração N pode ser obtida das equações III.10 e 12 no limite para $\rho_{\nu o}(o) \to o$.

$$N = -\frac{8\pi\, g_1\, \tau}{\lambda^2\, g_2\, L} \cdot \int_0^\infty \ln \frac{\rho_\nu(L)}{\rho_\nu(o)}\, d\nu \qquad \text{(III.26)}$$

Comparando III.25 e III.26 temos:

$$\sigma_o\, \tau = \frac{\lambda^2\, g_2 \cdot \ln T_{\nu o}^{M}}{8\pi\, g_1 \cdot \int_0^\infty \ln \frac{\rho_\nu(L)}{\rho_\nu(o)}\, d\nu} \qquad \text{(III.27)}$$

A integral do denominador pode ser calculada por integração numérica sobre a curva da figura III.2a, no limite de baixa densidade de energia do laser.

A segunda forma de calcular $\sigma_o \tau$ leva em conta a largura de linha $\Delta\nu$. A integral da equação III.12 calculada

para $\sigma(\nu)$ no lugar de k_ν dá um resultado independente de N, que comparado com III.24 leva a:

$$\sigma_o \tau = \frac{\lambda^2 \, g_2}{4\pi \, g_1 \, . \, \Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \qquad \text{(III.28)}$$

Aqui também $\Delta\nu$ deve ser medido em uma das curvas de absorção obtida com feixe laser de baixa intensidade, ou seja, bem abaixo do valor de saturação $\rho_{\nu_o}^{S}$.

III.1.5. Determinação da Densidade e Temperatura dos Centros Absorvedores

Para calcular a densidade dos centros deve-se conhecer σ_o ou o tempo de decaimento τ. No primeiro caso, a densidade é simplesmente igual a k_o / σ_o, onde k_o pode ser calculado da equação III.10, a partir da curva experimental, como:

$$k_o = \frac{1}{L} \ln \frac{\rho_{\nu_o}(o)}{\rho_{\nu_o}(L)} \qquad \text{(III.29)}$$

Se a seção de choque é desconhecida, pode-se usar III.12 e obter:

$$N = \frac{8\pi \, g_1 \, . \tau}{\lambda^2 \, g_2} \int_0^\infty k_\nu \, d\nu \qquad \text{(III.30)}$$

onde novamente a integral é feita numericamente sobre a curva de absorção. Neste caso o tempo de decaimento deve ser conhecido. Também é possível ter N em função da meia largura $\Delta\nu$, substituindo σ_o da equação III.28 na razão k_o/σ_o

$$N = \frac{4\pi\ k_o\ \tau\ g_1\ \Delta\nu}{\lambda^2\ g_2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \qquad \text{(III.31)}$$

A temperatura atômica é determinada simplesmente comparando as equações III.22 e III.23.

$$T = \frac{m\ \lambda^2\ (\Delta\nu)^2}{8k\ \ \ln 2} \qquad \text{(III.32)}$$

Na teoria apresentada, com relação à forma de linha de absorção, foi considerado apenas o efeito Doppler como o principal fator entre os que causam o alargamento inomogêneo da linha. Isto se justifica pelas características do sistema de atomização utilizado para a produção dos centros absorvedores.

III.2. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Descrevemos inicialmente o sistema usado como célula absorvedora, que consistiu em um tubo de descarga de catodo oco, tendo como elemento do catodo o urânio metálico natural. Esse tubo foi projetado* e construído no laboratório e está representado na figura III.4.

O projeto se baseou nos estudos desenvolvidos sobre descargas elétricas e apresentados no Capítulo I, que possibilitou a construção de um sistema muito simples para a evaporação de metal de alto ponto de fusão, em baixa temperatura.

---

* Colaboração do Prof. Wanderley de Lima

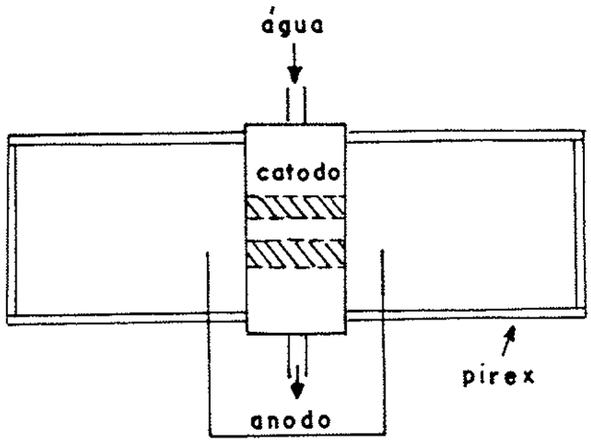

FIGURA III.4. TUBO DE DESCARGA DE CATODO OCO REFRIGERADO À ÁGUA.

Dois tubos de pirex medindo 120 mm de comprimento e 42 mm de diâmetro cada um foram colados a uma base de cobre refrigerada a água. Nessa peça também adaptou-se um cilindro de urânio metálico, medindo 30 mm de comprimento e 11 mm de diâmetro, com um furo de 3,2 mm no seu eixo (parte hachureada na figura III.4). Dois fios de tungstênio foram soldados ao vidro, perto da base de cobre, e serviram como anodo da descarga. O tubo foi evacuado até 10^{-7} torr, preenchido com argônio a uma pressão de 2,8 torr e desacoplado do sistema de vácuo. A descarga foi alimentada por uma fonte de tensão estabilizada, operando com uma tensão em torno de 160 volts. A corrente foi mantida dentro da faixa de 60 a 140 mA e foi

considerada como um dos parâmetros usados na análise da densidade atômica. Um resistor de 1 kΩ foi colocado em série com o tubo para estabilizar a corrente da descarga.

A figura III.5 representa a montagem feita para a experiência de absorção ótica, na qual usamos um laser de corante (Spectra-Physics modelo 380-A) com largura de linha de 50 MHz, bombeado por um laser iônico de argônio (Spectra-Physics modelo 170). A linha de ressonância escolhida para absorção ótica foi a 5.915 Å, correspondente à transição $0 \rightarrow 16.900\ cm^{-1}$ do ^{238}U.

O átomo de urânio tem uma configuração eletrônica com 86 elétrons em camadas fechadas e 6 na camada de valência. Ao espectro ótico do urânio atômico (UI) são atribuídas mais de 10.000 linhas espectrais, o que mostra a dificuldade de identificação das transições eletrônicas correspondentes a essas linhas[36]. O estado fundamental tem a configuração da camada de valência seguinte: $5f^3\,6d\,7s^2$, com símbolo de termo $^5L_6^0$, ou seja, número quântico do momento angular total $J = 6$, momento angular orbital $L = 8$ e spin eletrônico total $S = 2$.

O estado excitado correspondente à transição estudada tem a configuração $5f^3\,6d\,7s\,7p$, com o termo de multiplete $^7M_7$, devido à interação quantizada do momento angular total $\vec{L} = \Sigma\,\vec{l}_i$ e do momento de spin $\vec{S} = \Sigma\,\vec{s}_i$. Essa interação produz 7 termos com o momento angular total variando de $J = 6$ a $J = 12$, sendo que 4 deles não são conhecidos até hoje.

Para a monitoração da frequência de laser, ressonante com a transição em estudo, usamos um espectrômetro ótico

(Spex-Modelo 1802), um interferômetro Fabry-Perot (Spectra-Physics Modelo 410-05) com largura espectral de varredura de 300 GHz (FSR) e um osciloscópio (Tektronix Modelo 7633).Para o cálculo da potência de saturação foram feitas medidas de absorção com diferentes valores de intensidade do laser. A potência de saída do feixe foi mantida constante, sendo a variação obtida por meio de filtros atenuadores neutros,colocados no caminho da luz (figura III.5-F).

Pelo fato de que pequenas flutuações que ocorrem na potência de saída do laser dificultam a análise das medidas de atenuação da luz, o feixe foi dividido em duas partes depois de passar pelo atenuador. Uma parte é focalizada na descarga pela lente L e outra parte é usada como feixe de referência. As intensidades são medidas por fotodiodos e analisadas por um medidor de razão (Ratiometer Modelo 188 - EG & G PAR), que dá um sinal independente das oscilações de potência do feixe de saída do laser. Apenas as variações devidas à atenuação introduzida pelo meio absorvedor aparecem no sinal registrado por um aparelho HP 710 BM.

III.3. RESULTADOS

As medidas de absorção foram obtidas com um laser de corante contínuo, sintonizável, com largura de linha de 50 MHz, fazendo-se varredura em frequência num intervalo de 10 GHz em torno da linha de transição $0 \rightarrow 16.900\ cm^{-1}$ do ^{238}U. Dois parâmetros importantes foram considerados nas análises. A corrente do tubo, que assumiu valores de 80,100,120 e 140 mA, e a posição do feixe em relação à parede do catodo. O tubo foi assentado sobre uma base que permitia deslocamentos

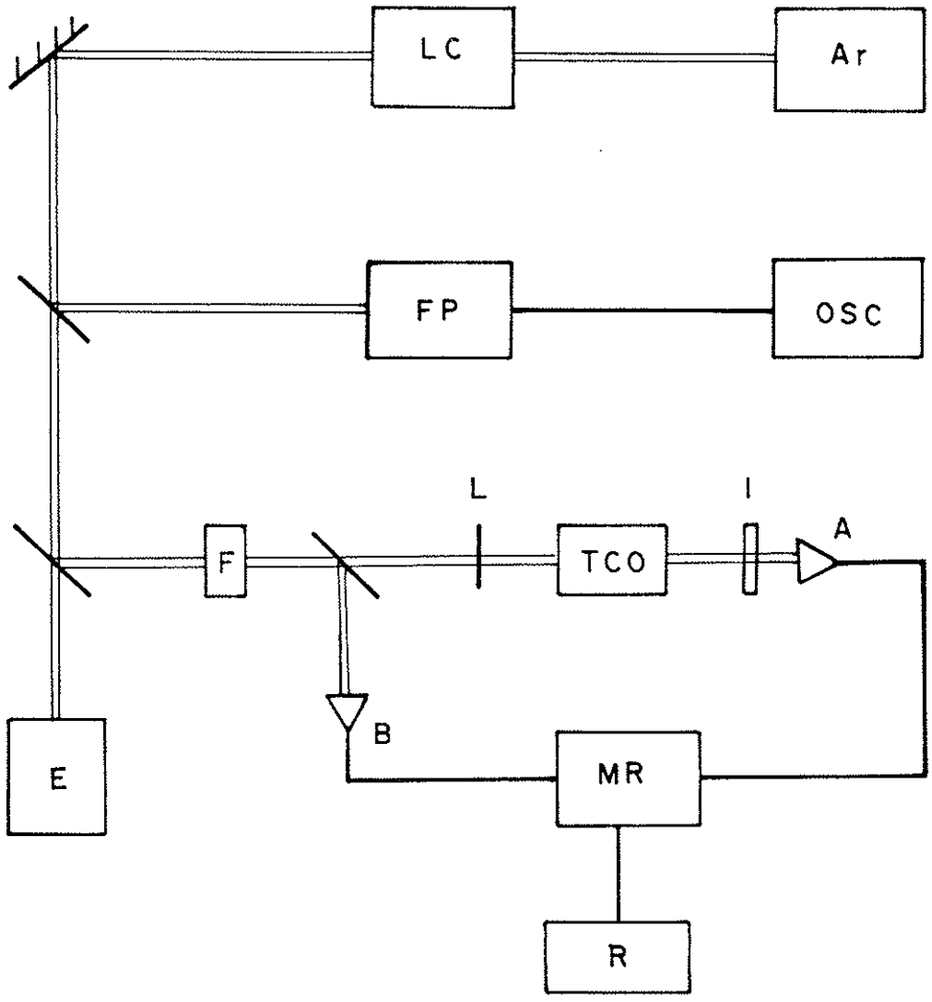

FIGURA III.5. ESQUEMA DE MONTAGEM EXPERIMENTAL USADO PARA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO LASER. Ar, Lc: LASERS DE ARGÔNIO E DE CORANTE; FP: INTERFERÔMETRO - FABRY-PEROT; OSC: OSCILOSCÓPIO; E: ESPECTRÔMETRO ÓTICO; F: FILTRO ATENUADOR; L: LENTE; TCO: TUBO DE CATODO OCO; A,B: FOTODIODOS; I: FILTRO DE INTERFERÊNCIA; MR: MEDIDOR DE RAZÃO; R: REGISTRADOR.

micrométricos na direção transversal ao laser. O feixe, focalizado por uma lente de 12 cm de distância focal, tinha um diâmetro aproximado de 0,3 mm na região da descarga. Para cada combinação desses dois parâmetros foram feitas curvas de absorção alterando-se a potência do laser. Com isso obtivemos curvas de saturação como da figura III.3, de onde calculamos a potência de saturação, o produto $\sigma_0 \cdot \tau$, a densidade e a temperatura dos átomos.

Todos os resultados de $\sigma_0 \tau$, N e T foram calculados pela leitura de $\Delta\nu$ em cada curva de absorção, registrada para $\rho_{\nu_0}(o) << \rho_\nu^S(o)$.

A transformação de unidade de comprimento para unidade de frequência foi feita observando a distância entre dois picos de absorção, correspondente a 10 GHz. Portanto, erros de leitura no "comprimento" $\Delta\nu$ correspondem a erros na "frequência" $\Delta\nu$ e em consequência nos valores de $\sigma_0 \tau$, N e principalmente na temperatura, que é diretamente proporcional ao quadrado da largura de linha.

Como ilustração a figura III.6 mostra a curva de absorção e o alargamento da linha, medido para $I_{\nu'} = \sqrt{I_0 \cdot I\,min}$, correspondente à intensidade em que o coeficiente de absorção vale a metade do coeficiente máximo k_0. A linha base foi obtida cortando-se totalmente a luz do laser. Neste exemplo o alargamento medido foi de aproximadamente 6,5 mm, ou seja, 630 MHz.

A imprecisão na leitura de $\Delta\nu$ foi estimada em 10%, o que não altera a ordem de grandeza dos valores de densidade atômica e de $\sigma_0 \tau$ obtidos.

A figura III.7 mostra os resultados das medidas de

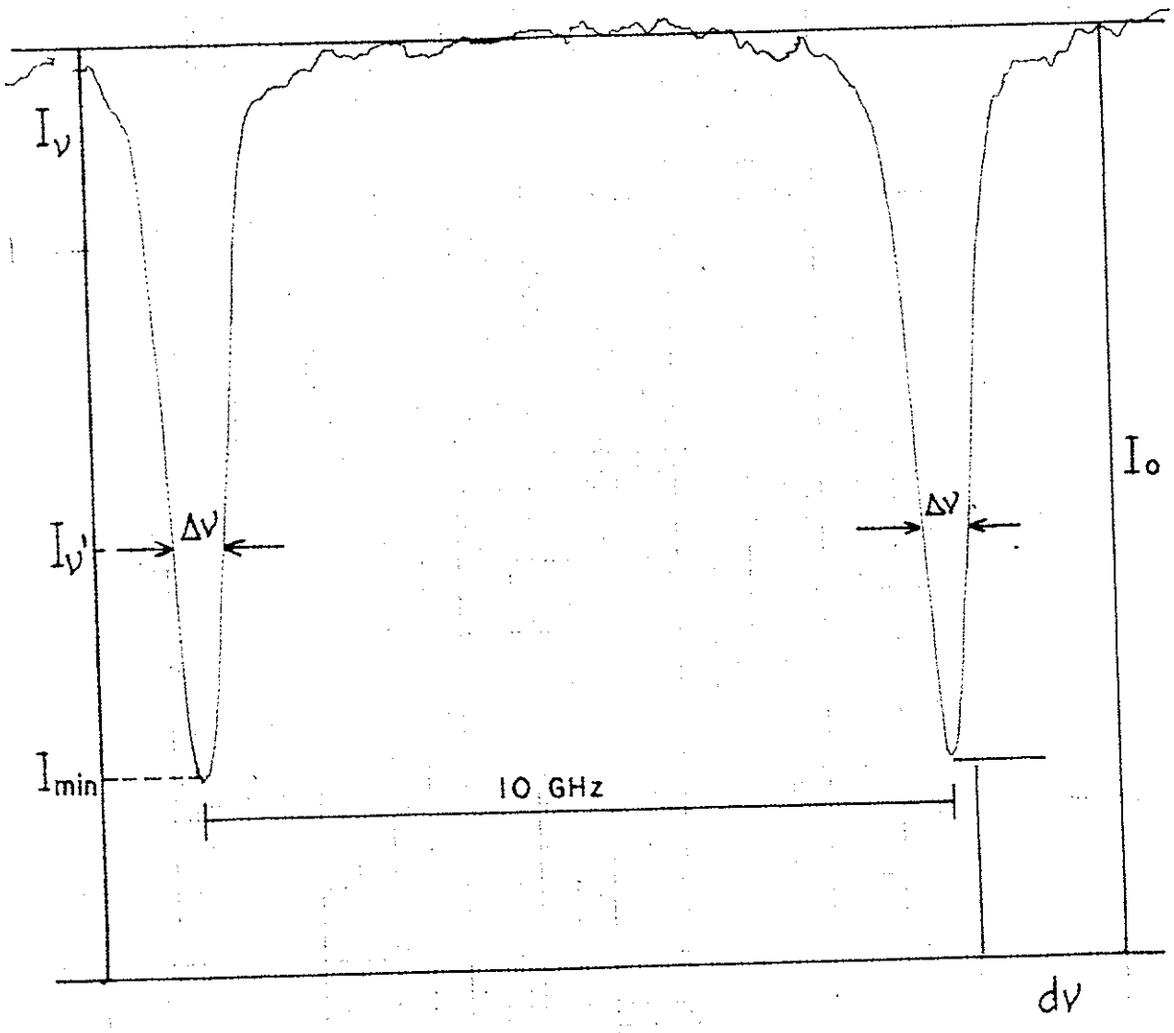

FIGURA III.6. MEDIDAS DA LARGURA DE LINHA DE ABSORÇÃO LASER PARA VARREDURA DE 10 GHz EM TORNO DA FREQUÊNCIA DE PICO ν_o.

densidade dos átomos de ^{238}U no estado fundamental, em função da distância à parede do catodo, para correntes de 80, 100, 120 e 140 mA. A densidade é máxima junto à parede, o que indica que para o tipo e pressão do gás usado e a dimensão

do catodo do tubo, a região central apresenta uma densidade maior de átomos em estados excitados e ionizados. Este fato está de acordo com a observação de que o centro do catodo é a região mais luminosa da descarga.

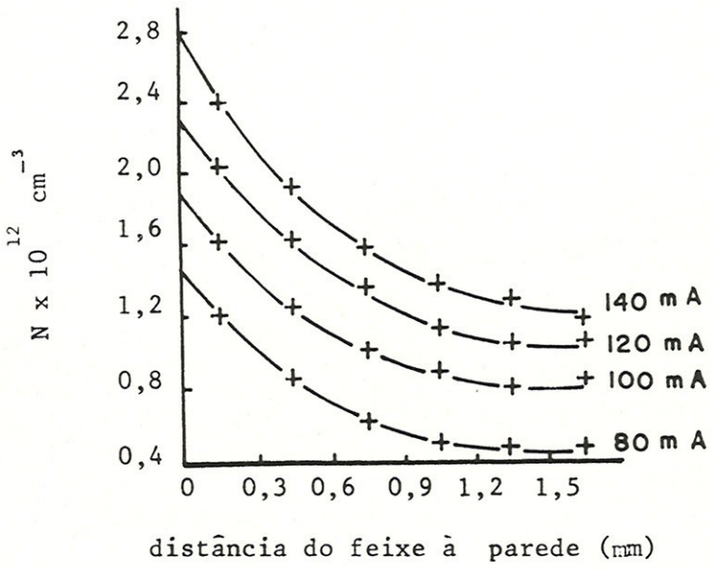

FIGURA III.7. DENSIDADE ATÔMICA DO ^{238}U NO ESTADO FUNDAMENTAL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA À PAREDE DO CATODO, PARA DIVERSOS VALORES DE CORRENTE.

As medidas de $\sigma_0 . \tau$ para todas as combinações de posição do feixe e corrente no tubo não apresentaram grandes variações. Os maiores valores foram observados para corrente de 80 mA (T = 1.050 ^{o}K), em torno de $1,4 \times 10^{-19}$ cm^2 . s. Para corrente de 140 mA (T = 1500 ^{o}K), nas várias posições medidas, esses valores foram de $1,2 \times 10^{-19}$ cm^2.s, sendo que a média

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1464
e-2
INSTITUTO DE FÍSICA

geral ficou em $1,3 \times 10^{-19}\ cm^2.s$. Com esse resultado é possível fazer uma estimativa do diâmetro do feixe no plasma, pela definição da intensidade de saturação:

$$I_{\nu_0}^{S} = v \cdot \rho_{\nu_0}^{S} \cdot \delta\nu \qquad \text{(III.33)}$$

onde $\rho_{\nu 0}^{S}$ é dado pela equação III.8. O valor de B_{12} pode ser colocado em função de $\Delta\nu$, integrando-se a equação III.13 e substituindo a integral da seção de choque pelo resultado da equação III.24.

$$B_{12} = \frac{v}{2\,h\nu}\ \sigma_0\ \Delta\nu \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \qquad \text{(III.34)}$$

portanto:

$$I_{\nu_0}^{S} = \frac{2\,h\nu \cdot \delta\nu}{(1 + \frac{g_1}{g_2})\ \sigma_0\ \tau\ \Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \qquad \text{(III.35)}$$

Nessa equação, para a transição considerada, g_1 e g_2 valem 13 e 15 respectivamente, sendo que $h\nu$ vale $3,3 \times 10^{-19}$ J. A maioria das medidas feitas da largura de linha de absorção deu um valor aproximado de 900 MHz. Substituindo esses resultados em III.35 temos que $I_{\nu_0}^{S} = 6 \times 10^{-2}\ W/cm^2$. Experimentalmente a potência de saturação obtida foi de 6×10^{-5} W. Comparando esses resultados calcula-se que a área do feixe vale $10^{-3}\ cm^2$ e portanto tem um diâmetro aproximado de 350 μm em $z = 0$.

A temperatura apresentou valores aproximadamente constantes em relação às posições das medidas e valores crescentes com a corrente da descarga (figura III.8).

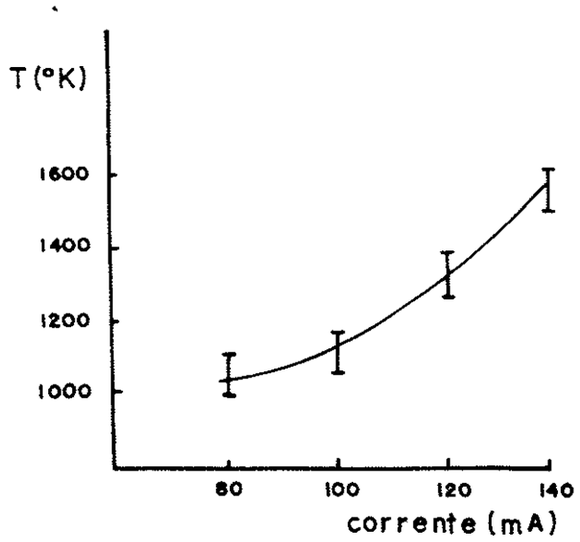

FIGURA III.8. TEMPERATURA DOS ÁTOMOS ^{238}U NO ESTADO FUNDAMENTAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE DA DESCARGA.

Neste ponto é possível a comparação de nossas medidas com os resultados obtidos por outros autores, usando técnicas diferentes, como excitação pulsada e fluorescência. A seção de choque medida por P. Blancard[37] foi de $3,2 \times 10^{-13}$ cm^2 para a transição em estudo, a uma temperatura de 2.300^{o}K. Esse valor, corrigido para T = 1.050 e T = 1.500 ^{o}K corresponde a $4,7 \times 10^{-13}$ e $4,0 \times 10^{-13}$ cm^2 respectivamente. O tempo de vida para o decaimento espontâneo do estado 16.900 cm^{-1} obtido por L. Carson et al[38] foi de 255 ns. O produto $\sigma_0 \tau$ vale $1,2 \times 10^{-19}$ e $1,0 \times 10^{-19}$ cm^2 . s para as temperaturas consideradas, portanto em bom acordo com nossas medidas feitas com laser contínuo que foram de $1,4 \times 10^{-19}$ e $1,2 \times 10^{-19}$ cm^2 . s respectivamente.

CAPÍTULO IV

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

IV.1. GENERALIDADES

No capítulo anterior foram apresentados procedimentos experimentais que permitiram o estudo da interação dos fótons da radiação laser com átomos de elementos constituintes de um meio gasoso. Essas experiências consistiram essencialmente em medidas da intensidade da radiação em função da frequência do laser, quando em ressonância com alguma transição atômica da espécie em estudo. Pelas curvas de absorção foi possível determinar a temperatura e densidade dos centros absorvedores.

Nesse tipo de espectroscopia a interação campo de radiação-átomo é analisada levando-se em conta os efeitos causados pela matéria sobre à luz incidente. É possível também observar essa interação com um procedimento inverso, isto é, analisando os efeitos que a luz provoca sobre a matéria. Com um breve histórico podemos citar P. D. Foote e F.L. Mohler[39] como os primeiros a observarem esse efeito, em 1925, iluminando uma célula que continha vapor de césio. Nesse arranjo pode-se detetar a ionização dos átomos de césio, obtida pela ação da luz de uma lâmpada de mercúrio. Essa luz é focalizada dentro da célula, após ser analisada por um monocromador. O sistema de deteção, chamado diodo termoiônico, consiste num filamento que emite elétrons por aquecimento e num anodo mantido a um potencial ligeiramente superior ao do filamento.

A corrente do diodo é limitada pela carga espacial eletrônica que se forma frente ao filamento. A presença de íons nessa região, obtidos direta ou indiretamente por processo de absorção de fótons, causa uma perturbação na distribuição espacial da carga eletrônica, aumentando com grande eficiência a corrente do diodo. A presença de apenas um íon pode neutralizar a carga espacial de até 10^6 elétrons, dependendo da geometria do diodo. Isto corresponde a um ganho comparável ao de uma fotomultiplicadora[40].

A maioria dos trabalhos de espectroscopia que utiliza este processo de deteção foi feita em metais alcalinos, pela facilidade de evaporação e baixo potencial de ionização dos átomos. Como já foi mencionado, a fonte de luz usada para excitação era uma lâmpada de espectro contínuo, analisada por um monocromador e focalizada na região próxima ao filamento[41-43]. Entretanto, a partir de 1970, quando foi construído o primeiro laser contínuo sintonizável em frequência, as experiências passaram a ser feitas com este tipo de luz monocromática, com evidentes vantagens sobre a técnica anterior[44,45]. A alta intensidade da radiação laser permite a realização de experiências de espectroscopia de saturação, com a eliminação do alargamento Doppler do espectro de absorção[40,46]. A análise temporal da população de átomos ionizados pode ser feita com a utilização de lasers pulsados, conforme descrito nos trabalhos de G.S. Hurst e colaboradores[47] e M.G. Payne e colaboradores[48].

Deve-se ressaltar neste ponto, o fato de que um diodo termoiônico opera de forma diferente de uma descarga elétrica suto-sustentável, como a que ocorre em atmosfera

gasosa submetida a um campo elétrico suficientemente intenso. No primeiro caso, a forma gasosa do material a ser estudado é obtida por aquecimento externo à célula do diodo, enquanto que na descarga elétrica a evaporação ocorre por processo de "sputtering".

Variações na corrente de uma descarga elétrica podem ser observadas, quando se incide na região luminosa da descarga uma radiação de frequência ressonante com transições atômica de espécies presentes nessa região. Esse efeito foi detetado por Green et al[49] usando lâmpadas de catodo oco dos elementos lítio, sódio, cálcio, bário e urânio, iluminadas por um laser de corante sintonizável.

Esses dois tipos de espectroscopia, onde ocorrem variações nas características elétricas em componentes do circuito pela absorção de fótons de uma fonte de luz monocromática, são conhecidos como espectroscopia optogalvânica. Embora semelhantes quanto a aspectos de forma de deteção , são muito distintos quanto aos mecanismos que produzem o efeito observado (efeito optogalvânico). Enquanto no diodo termoiônico apenas se deteta a formação de átomos e moléculas na forma iônica, na descarga gasosa pode-se medir absorções correspondentes à excitação entre os vários níveis energéticos das espécies. Os mecanismos envolvidos neste caso são muito complexos e serão analisados neste capítulo com mais detalhes. Em resumo, a alteração na corrente da descarga pode ocorrer principalmente por dois motivos. Em primeiro lugar, a absorção de fótons por átomos contidos na descarga aumenta a taxa de ionização desses átomos, aumentando portanto a corrente, de acordo com o que propõe N.S. Kopeika[50]. O autor considera que átomos excitados para estados eletrônicos mais

altos têm maior seção de choque para ionização por impacto de elétrons, o que leva à possibilidade de ionização seletiva de determinadas espécies atômicas.

Outros autores[51,14,52], por outro lado, consideram que os átomos excitados para estados de energia mais alta, através de colisões superelásticas com os elêtrons do plasma, transferem para estes a energia absorvida da radiação laser. Dessa forma a temperatura eletrônica aumenta. Pelo fato de que a resistividade do plasma é proporcional a $T_e^{-3/2}$, quando a radiação estiver com frequência sintonizada com alguma transição atômica, observa-se um aumento na corrente do circuito.

Aceita-se atualmente que os dois mecanismos se dão simultaneamente e que a contribuição de cada um depende dos níveis envolvidos na transição. Keller[52] cita evidências experimentais para a ocorrência do segundo mecanismo:

1) A eficiência optogalvânica é independente do potencial de ionização do átomo e da diferença de energia entre o nível excitado e o potencial de ionização;

2) Observa-se um aumento na intensidade de emissão atômica atribuída ao aumento da temperatura eletrônica;

3) Irradiação seletiva de isótopos na descarga não leva à ionização seletiva desses isótopos[14].

Entretanto, a excitação para níveis perto do contínuo de ionização torna predominante o processo da ionização

direta.

Os dois métodos de deteção optogalvânica mencionados usando um diodo termoiônico ou uma descarga elétrica gasosa, apresentam uma razão sinal/ruído muito elevada, comparada com o processo de deteção ótica de absorção descrita no capítulo anterior.

As teorias que se aplicam na determinação da magnitude e das características positiva ou negativa do sinal optogalvânico são incompletas. Isto se justifica pelas dificuldades envolvidas na solução simultânea das equações de Maxwell, do plasma e das equações de taxa. Entretanto alguns trabalhos teóricos simplificados foram feitos e podem explicar de forma qualitativa os resultados experimentais, com relação à magnitude, ao sinal e ao comportamento temporal do efeito observado[53-56].

Apesar dessas dificuldades a espectroscopia optogalvânica em descarga de catodo oco apresenta algumas vantagens em relação ao diodo termoiônico. Em primeiro lugar, os elementos de análise não se restringem aos de baixo ponto de fusão, uma vez que o processo de vaporização no catodo oco se dá também com metais refratários. Além disso, o aparato experimental para as medidas do efeito e a construção do elemento detetor são mais simples na espectroscopia com tubo de catodo oco. Pode-se estudar transições nos átomos do material constituinte do catodo e também do gás usado para a descarga.

Nas outras partes deste capítulo serão apresentados com mais detalhes os conceitos básicos, os mecanismos mais relevantes e a teoria envolvida no tratamento do efeito optogalvânico. Além disso serão comentados aspectos referentes

à forma de deteção do sinal, aplicações e a descrição do trabalho experimental realizado.

IV.2. EFEITO OPTOGALVÂNICO (EOG)

Antes de tratarmos propriamente dos mecanismos que ocorrem numa descarga elétrica pela absorção de fótons, faremos alguns comentários a respeito de certas reações ou processos físicos que se dão no plasma, com relação às espécies que o constituem. Por se caracterizarem como sendo processos de excitação seletiva, são de interesse para estudos e construção de lasers gasosos. Entretanto, pelo fato de que essas reações determinam em grande parte a densidade populacional dos diversos níveis energéticos, tornam-se relevantes quando se deseja estudar variações na densidade desses níveis, como as que dão origem ao sinal optogalvânico. Além disso permitem estudos espectroscópicos de níveis excitados.

Os quatro principais processos de excitação seletiva numa descarga gasosa, conforme descritos por Willet [6], são:

A) Transferência de energia com excitação ressonante;

B) Reação de transferência de carga;

C) Reação de Penning;

D) Impacto de elétrons.

Considere A e B como sendo átomos no estado fundamental de espécies diferentes, presentes no plasma. A′ e B′ são estados excitados desses átomos, A^* e B^* são estados metaestáveis e A^+, B^+, $A^{+\prime}$, $B^{+\prime}$ são íons nos estados fundamentais e excitados.

No primeiro caso de transferência de energia as reações possíveis são:

$$A' + B \rightleftarrows A + B' \pm \Delta E \qquad (IV.1)$$

$$A^* + B \rightarrow A + B' \pm \Delta E \qquad (IV.2)$$

Em (IV.1) a reação é reversível e ΔE corresponde à diferença de energia entre os estados A' e B' quando os átomos estiverem afastados um do outro a uma grande distância. Quando a reação for endotérmica ΔE é suprida pela própria descarga na forma de energia cinética.

Experimentalmente nota-se que a probabilidade de transferência de excitação diminui acentuadamente com o aumento do módulo de ΔE. Este fato também ocorre no segundo tipo de reação seletiva, que é a de transferência de carga.

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ \pm \Delta E \qquad (IV.3)$$

$$A^+ + B \rightarrow A + B^{+\prime} \pm \Delta E \qquad (IV.4)$$

A terceira forma de interação é chamada reação de Penning ou ionização de Penning, em que átomos são ionizados por colisões com átomos de outra espécie em estado metaestável.

$$A^* + B \rightarrow A + B^{+\prime} + e^- \qquad (IV.5)$$

A seção de choque da reação é relativamente alta quando a diferença de energia potencial entre as espécies A^* e $B^{+\prime}$ for inferior a 2 eV. O elétron adquire energia cinética e o processo fica energeticamente balanceado.

Finalmente, a quarta reação, a mais comum que ocorre na descarga, se dá por colisões entre átomos e elétrons.

As colisões inelásticas são as de maior interesse, uma vez que produzem excitação seletiva dos átomos.

$$A + e^- + \text{energia cinética} \rightarrow A' + e^- \qquad (IV.6)$$

A seção de choque neste caso é proporcional ao coeficiente de Einstein A_{21}, ou seja, ao inverso do tempo de vida do nível excitado.

IV.3. FORMA DE DETEÇÃO, MECANISMOS DE INDUÇÃO E APLICAÇÕES

A deteção do EOG, na forma mais simples, pode ser feita conforme a montagem experimental representada pela figura IV.1.

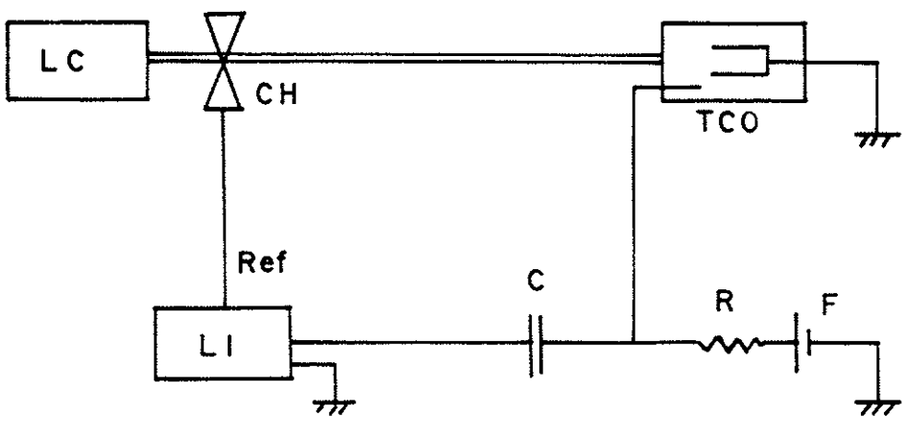

FIGURA IV.1. ESQUEMA DE MONTAGEM PARA DETEÇÃO DO EOG . LC: LASER DE CORANTE; TCO: TUBO DE CATODO OCO; LI: AMPLIFICADOR "LOCK-IN"; CH: MODULADOR; C,R,F. : CAPACITOR, RESISTOR E FONTE DE TENSÃO.

Nesta montagem usa-se um laser contínuo sintonizável incidente na região da descarga de um tubo de catodo oco, mantida pela fonte de tensão DC. Um "chopper" bloqueia periodicamente a radiação incidente no tubo e também fornece um sinal de referência a um amplificador sensor de fase. Um capacitor desacopla a tensão DC do circuito da descarga e deteta variações na corrente, em fase com a radiação laser.

Podemos representar o tubo como uma impedância R_t em série como R e analisar o sinal no amplificador, com relação às variações dessa impedância. Considere o circuito da figura IV.2.

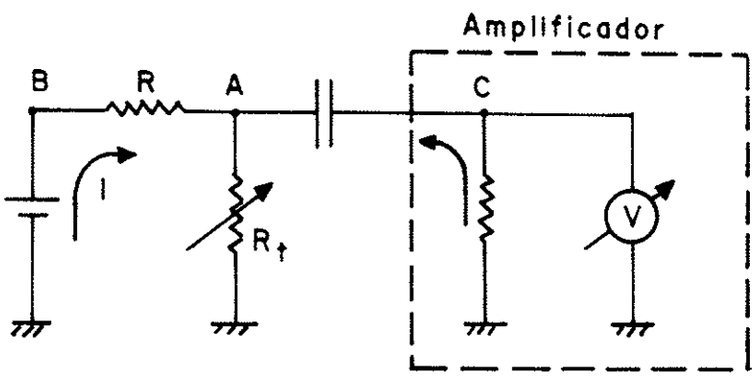

FIGURA IV.2. REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO DE DETEÇÃO DO EOG.

Se R_t diminui, a corrente I aumenta, o que significa que a tensão no ponto A passa a ter um valor menor uma vez que a diferença $V_B - V_A$ aumenta. Neste caso aparece uma corrente transitória no sentido C → A, dando um sinal negativo no amplificador. Em resumo, o detetor acusa um sinal negativo se a impedância da descarga diminui e positivo em caso contrário. Por causa da deteção síncrona, todas as variações de corrente fora de fase com o laser não aparecem no sinal observado e portanto a interação luz-matéria é observada por medidas de tensão no capacitor.

Pelos mecanismos já descritos, a absorção de luz levaria sempre a um decréscimo na impedância do plasma , ou pelo aumento da temperatura eletrônica, ou pela ionização direta das espécies iluminadas. Entretanto, sinais positivos também são observados para determinadas transições,indicando um aumento na impedância. Em geral isto ocorre quando o nível inferior da transição for metaestável. Átomos em níveis metaestáveis desempenham uma função muito importante na manutenção da descarga, pelo fato de que, por permanecerem nesses estados excitados por um tempo relativamente longo, têm grande chance de ionizar outras espécies por colisões. A depopulação desses níveis estimulada pelo laser, diminui portanto a corrente no circuito e o sinal detetado será positivo , ou seja, inverso ao que aparece com a excitação de níveis ressonantes.

Deve-se observar que o sinal na verdade corresponde à soma de dois efeitos. O átomo metaestável,ao ser excitado, contribui com uma tensão negativa por causa da transferência de energia aos elétrons. Entretanto o efeito total medido é positivo, o que mostra o importante papel que os metaestáveis

representam nas reações de excitação e ionização atômicas na descarga, como descritas pelas equações IV.2 e IV.5.

As experiências para estudos de polaridade e magnitude do sinal optogalvânico, em geral são feitas em transições do neônio. O primeiro nível excitado do neônio ($2p^5 3s$) apresenta dois estados metaestáveis, designados por $^3P_2$ e $^3P_0$ no acoplamento L - S e mais dois estados ressonantes, designados por $^3P_1$ e $^1P_1$. Experiências de excitação desses níveis para estados de energia mais alta mostraram que geralmente os resultados estão de acordo com o previsto pelos mecanismos propostos. O nível inferior determina a polaridade do sinal optogalvânico[15,57]. Entretanto, algumas transições podem apresentar mudanças na polaridade do sinal, em função da corrente da descarga[12,15,58]. Esse efeito pode ser explicado pelo modelo teórico apresentado na próxima seção.

As medidas de polaridade e evolução temporal do sinal optogalvânico são melhor analisadas usando laser pulsado ao invés de laser contínuo modulado. O pulso de luz é da ordem de alguns nanosegundos enquanto que para um laser modulado a 500 Hz, por exemplo, esse tempo é igual a 1 milisegundo. O sinal, neste caso, será uma integração temporal dos sinais pulsados e portanto a polaridade deve ser a mesma nos dois casos.

O perfil do sinal medido com pulsos curtos de iluminação representam de certa forma os processos de relaxação dos átomos excitados. Valores típicos do tempo de decaimento ao estado estacionário são da ordem de μs[54], portanto 3 ordens de grandeza maior que o pulso do laser.

Fazemos em seguida uma breve revisão sobre as

aplicações mais importantes relacionadas com o efeito optogalvânico,descritas com detalhes na literatura referenciada .

1. Espectroscopia Atômica:

A utilização de laser de corante sintonizável possibilita a obtenção do espectro atômico de espécies contidas numa descarga elétrica, fazendo-se varredura contínua na frequência do laser. As transições podem ser estimuladas a partir do estado fundamental, como também de estados excitados produzidos pela própria descarga. Com a utilização do diodo termoiônico e descargas de r.f. pode-se estudar transições de estados altamente excitados, perto do limite de ionização[42,43,46].

A E.O.G. nesta forma mais simples, não leva em conta as condições de operação da descarga, sendo esta considerada como uma "caixa preta" na qual incide uma radiação laser. A saída é um sinal elétrico que simplesmente determina o comprimento de onda da luz correspondente a uma transição atômica. De uma outra forma, levando em conta parâmetros como corrente e pressão do gás de descarga, pode-se estimar a temperatura dos átomos excitados pela radiação[59]. Também a temperatura eletrônica e forças de osciladores relativas puderam ser determinadas em algumas transições do urânio[60].

Níveis atômicos de alta energia são estudados com luz ultra-violeta com uma única transição a partir do fundamental, usando um laser de corante visível com frequência dobrada. Também a excitação de um estado intermediário possibilita a observação de transições para níveis perto do potencial de ionização. Neste caso, dois fótons de comprimentos

de ondas diferentes na região do visível, são suficientes para a excitação para níveis de alta energia[61].

O alargamento Doppler da linha pode ser eliminado com técnicas apropriadas, como a chamada espectroscopia optogalvânica intermodulada[62,63]. Nesse esquema a saída do laser é dividida em dois feixes de intensidades equivalentes, que são modulados em frequências distintas f_1 e f_2. Os feixes passam pelo plasma em direções opostas. O amplificador "Lock-In" deteta o sinal em fase com as frequências $f_1 + f_2$ ou $f_1 - f_2$. Quando o laser estiver no centro da linha ambos os feixes interagem com o mesmo grupo de átomos, ou seja, aqueles que têm velocidade perpendicular à direção de propagação dos feixes. Efeitos de saturação reforçam o sinal obtido nas frequências de modulação $f_1 + f_2$ e $f_1 - f_2$. Observa-se portanto uma linha estreita, onde fica suprimido o alargamento devido ao movimento térmico dos átomos.

2. Calibração e Estabilização de Lasers Sintonizáveis

Com procedimento inverso ao caso anterior, o sinal optogalvânico pode ser usado para a calibração do comprimento de onda de um laser sintonizável, com transições de níveis conhecidas. Keller e colaboradores[64] mostram que existe uma correspondência entre as intensidades relativas de emissão com as variações relativas da tensão induzidas pelo laser numa descarga de catodo oco de urânio. Dessa forma, um atlas de linhas de emissão pode ser usado para calibração do comprimento de onda usando o sinal optogalvânico. Isto foi também realizado por Dovich e colaboradores[65] usando laser pulsado em sintonia com transições do urânio, para comprimentos de

onda acima de 3.500 Å.

A estabilização do laser em frequência, para uma determinada transição atômica numa descarga, também pode ser feita usando o sinal optogalvânico[66]. A frequência do laser é modulada por um sinal aplicado ao motor de torsão do elemento de sintonia, em torno da frequência correspondente à transição. Um amplificador sensor de fase processa sinais de erros relativos à diferença de frequência entre o laser e o centro da transição. A saída do amplificador fornece uma tensão que realimenta o motor de torsão no sentido de corrigir o desvio em torno da frequência de pico.

3. Química Analítica

Pela alta sensibilidade da espectroscopia optogalvânica, densidades atômicas de valores baixos (até 10^8 cm^{-3}) podem ser detetadas em descargas de catodo oco[60]. A determinação de concentrações de elementos em soluções ácidas pode ser feita em espectroscopia de chama. Aplicando alta voltagem em eletrodos de tungstênio localizados perto da chama, faz-se a sintonia do laser na transição de interesse. Com um esquema de deteção semelhante ao da descarga elétrica, pode-se medir concentrações num limite de nanograma do material dissolvido por mililitro de água aspirada. Isto corresponde a uma densidade atômica aproximada de 10^8 cm^{-3} na chama[67].

Em experiências realizadas por Turk e colaboradores[68] foram medidas concentrações na faixa de 0,001 a 100 $ng.cm^{-3}$ para 18 elementos, em vários comprimentos de onda. Observou-se uma variação linear do sinal em relação à concentração do elemento, dentro de uma faixa de até 4 ordens de

grandeza. Excitação com dois fótons usando lasers pulsados, reduzem ainda mais o limite de deteção, além de eliminar problemas de interferências que ocorrem pela superposição de linhas espectrais dos vários elementos na amostra[69].

A observação de mudança na corrente em um tubo de laser de CO_2 quando iniciada a ação laser, mostrou a possibilidade de se usar a espectroscopia optogalvânica para o estudo de espécies moleculares. Os primeiros trabalhos nessa área foram feitos por Schenck e colaboradores[70], que obtiveram espectros dos óxidos ScO, Yo e LaO vaporizados em chama, usando laser pulsado na região de 360 a 630 nm.

IV. 4 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Para um tratamento teórico do EOG em descarga de catodo oco deve-se procurar a solução simultânea das equações de plasma, de taxa e de Maxwell. Por essas dificuldades, nenhuma teoria completa foi desenvolvida para explicar a magnitude, polaridade e comportamento temporal do sinal optogalvânico. Entretanto, modelos simplificados que levam em conta equações de taxas de alguns níveis na descarga, podem prever qualitativamente a evolução temporal do sinal no caso de iluminação do plasma com laser contínuo ou laser pulsado[54-56].

Considere numa descarga um fator multiplicativo de elétrons K, que representa o número de elétrons emitidos pelo catodo, pela ação de íons, fótons, etc., incidentes no catodo e gerados por um elétron anteriormente emitido. Dessa forma, se $K > 1$, a corrente aumenta exponencialmente com o tempo. Em regime estacionário, a corrente no tubo é constante e $K = 1$. As populações dos níveis excitados n_j e a queda de tensão V na descarga são variáveis que influem no comportamento do fator multiplicativo, de tal forma que $K = K(V, n_1 n_2 \ldots n_j \ldots)$. Um efeito instantâneo qualquer no plasma que provoca uma variação em K, altera a queda de tensão no sentido de levar K de volta ao valor unitário.

No efeito optogalvânico a variação $\Delta V(t)$ é muito pequena comparada com V e a variação dK é considerada nula. Dessa forma:

$$\frac{\partial K}{\partial V} \Delta V(t) + \sum_j \frac{\partial K}{\partial n_j} \Delta n_j(t) = 0 \qquad \text{IV. 7)}$$

Daí deduz-se que:

$$\Delta V(t) = -\beta \sum_j a_j \cdot \Delta n_j(t) \qquad \text{(IV.8)}$$

onde:

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)^{-1} > 0 \quad e \quad a_j \equiv \left(\frac{\partial K}{\partial n_j}\right) > 0 \qquad \text{(IV.9}$$

O perfil da curva $\Delta V(t)$ depende portanto da variação das densidades dos níveis, que podem ser determinadas pelas equações de taxas. Para um particular nível, a variação de Δn_j com o tempo é:

$$\frac{d}{dt}(\Delta n_j) = -\sum_k \gamma_{kj} \cdot \Delta n_k - \sum_k (n_j - n_k)\, \sigma_{jk} I_{jk} \qquad \text{(IV.10)}$$

Nessa equação γ_{kj} são os coeficientes de taxa de relaxação. Para as transições $k \to j$ na ausência de luz, σ_{jk} são as seções de choque de absorção para as transições $j \to k$ e I_{jk} a intensidade da luz com frequências correspondentes às transições. No caso particular de excitação por luz monocromática ressonante com a transição $i \to s$, sendo i o nível inferior e s o nível superior, as equações de taxa para os dois estados são:

$$\frac{d}{dt}(\Delta n_i) = -\sum_j \gamma_{ji}\, \Delta n_j - (n_i - n_s)\, \sigma_{is} I_{is} \qquad \text{(IV.11)}$$

$$\frac{d}{dt}(\Delta n_s) = -\sum_j \gamma_{js}\, \Delta n_j + (n_i - n_s)\, \sigma_{is} I_{is} \qquad \text{(IV.12)}$$

As somas nos índices j representam as taxas de

relaxação dos estados i e s, sem iluminação. Essa soma pode ser simplificada, considerando tempos de relaxação efetivos T_i e T_s, que representam o retorno à condição de estado estacionário depois da interação com a luz, dos níveis i e s.

$$\frac{d(\Delta n_i)}{dt} = -\frac{\Delta n_i}{T_i} - (n_i - n_s)\ \sigma_{is}\ I_{is} \qquad \text{(IV.13)}$$

$$\frac{d(\Delta n_s)}{dt} = -\frac{\Delta n_s}{T_s} + (n_i - n_s)\ \sigma_{is}\ I_{is} \qquad \text{(IV.14)}$$

O tempo de relaxação T leva em conta não apenas o decaimento radiativo, mas também decaimento por colisões com outras espécies do plasma.

Os dois casos, excitação com luz contínua e pulsada, serão analisados. Em primeiro lugar, para laser contínuo modulado, a variação $\frac{d(\Delta n_i)}{dt}$ é nula e o perfil temporal de ΔV é semelhante ao do laser. De IV.13 e IV.14 deduz-se que:

$$\Delta n_i = -\ (n_i - n_s)\ \sigma_{is}\ I_{is}\ T_i \qquad \text{(IV.15)}$$

$$\Delta n_s = \ (n_i - n_s)\ \sigma_{is}\ I_{is}\ T_s \qquad \text{(IV.16)}$$

Substituindo esses resultados em IV.8 temos a variação ΔV.

$$\Delta V = -\ \beta\ \sigma_{is}\ I_{is}(n_i - n_s)\ (a_s T_s - a_i T_i) \qquad \text{(IV.17)}$$

Uma vez que, em geral, $n_i > n_s$, a variação na voltagem é sempre negativa, exceto se $a_i T_i > a_s T_s$. Essa condição ocorre quando o nível inferior da transição for metaestável, onde $T_i > T_s$.

A evolução temporal de ΔV pode ser deduzida considerando uma excitação pulsada, com tempo de iluminação muito menor que o tempo de relaxação do plasma ao estado estacionário. Valores típicos de pulsos de lasers são da ordem de 5 ns enquanto que a relaxação é de algumas dezenas de microsegundos. O tempo é contado a partir do fim do pulso. Portanto as condições iniciais para as equações de taxa são:

$$\frac{d}{dt}(\Delta n_s) = -\frac{d}{dt}(\Delta n_i) = (n_i - n_s)\,\sigma_{is}\,I_{is} \qquad \text{(IV.18)}$$

ou:

$$\Delta n_i\ (t=0) = -\Delta n_s\ (t=0) = -(n_i - n_s)\,\sigma_{is} \int I_{is}\,dt \qquad \text{(IV.19)}$$

Para $t > 0$ as equações de variação das densidades são:

$$\frac{d}{dt}(\Delta n_i) = -\frac{\Delta n_i}{T_i}\ ,\ \frac{d}{dt}(\Delta n_s) = -\frac{\Delta n_s}{T_s} \qquad \text{(IV.20)}$$

Integrando essas equações e considerando as condições iniciais, obtemos a variação $\Delta V(t)$ a partir de IV.8.

$$\Delta V(t) = -\beta\,\sigma_{is}\,(n_i - n_s)\,.\,(a_s e^{-t/T_s} - a_i e^{-t/T_i}) \int_{pulso} I_{is}\,dt \qquad \text{(IV.21)}$$

Essa relação mostra que, independente dos níveis envolvidos na transição, o sinal é sempre negativo no início ($t \to 0$). Os coeficientes a_j e os tempos de relaxação T_j determinam a polaridade do sinal em função do tempo. Sendo

$a_s > a_i$ e assumindo que para transições entre níveis ressonantes $T_i \cong T_s \cong T$, o sinal será sempre negativo e decai exponencialmente a zero com um tempo característico T. Entretanto, se o nível baixo da transição for metaestável, $T_i > T_s$. O sinal será negativo inicialmente e passa por zero no tempo $t = \frac{T_s \cdot T_i}{T_i - T_s} \ln \left(\frac{a_s}{a_i}\right)$. A parte positiva atinge um máximo e decai exponencialmente a zero num tempo T_i (figura IV.3).

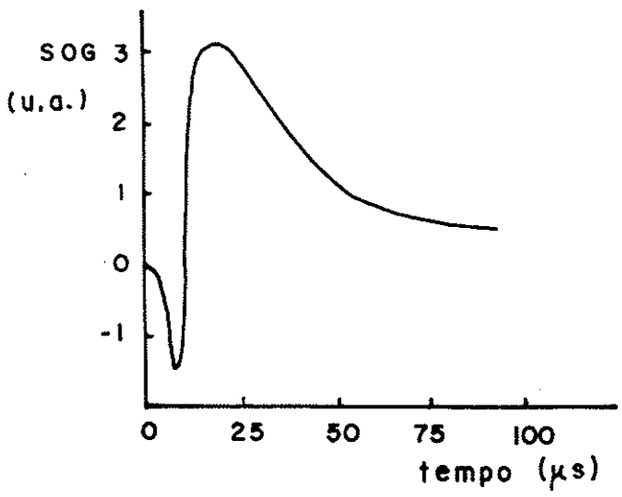

FIGURA IV.3. EVOLUÇÃO TEMPORAL DE UM SINAL OPTOGALVÂNICO TÍPICO DE UMA TRANSIÇÃO ESTIMULADA A PARTIR DE UM NÍVEL ATÔMICO METAESTÁVEL.

O aumento da corrente ou da pressão altera as taxas de colisões dos elétrons em reações da excitação e ionização, diminuindo em geral o tempo de decaimento e aumentando a magnitude do SOG. Essa magnitude, observada em experiências com

laser contínuo modulado, está relacionada com a integral do sinal pulsado, ou seja, é proporcional a $\int_{pulso} I_{is} \cdot dt$. Em ambos os casos o módulo de ΔV é proporcional a $(n_i - n_s) \cdot \sigma_{is} \cdot \int_{pulso} I_{is} \cdot dt$ e a polaridade depende, como já foi visto, da relação entre os tempos de decaimento T_i e T_s.

A dependência do perfil do sinal com relação às condições de operação da descarga, previstas pelo modelo apresentado, estão de acordo com observações experimentais feitas por A. Ben-Amar e colaboradores[55]. Em seu trabalho foram estudadas transições pulsadas entre os níveis do neônio, onde os $^3P_0$ e $^3P_2$ são metaestáveis.

Confirmou-se que as densidades populacionais relaxam aos seus valores de estado estacionário principalmente por meio de colisões entre átomos excitados e os elétrons.

Pelo fato de que as razões T_s/T_i e a_s/a_i dependem da corrente do circuito de alimentação da descarga, é possível observar-se sinais, para determinadas transições, que mudam de polaridade em função da corrente. Portanto, em certas condições, esse sinal pode ser nulo.

IV.5 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Descrevemos nesta parte dois tipos de experiências para investigar algumas propriedades do efeito optogalvânico. Primeiro, com um laser contínuo sintonizável, produzimos a excitação de átomos de urânio numa descarga de catodo oco, com o mesmo tubo usado nas medidas de absorção ótica. Além disso, várias experiências foram executadas para tentar

observar o efeito optogalvânico induzido em tubos de catodo oco pela ação da luz de um outro tubo, construído com catodo do mesmo material que o primeiro, porém preenchido com gás diferente.

O esquema para experiências com laser é semelhante ao da figura IV.1, tendo o capacitor um valor de 0,01 μF e a resistência um valor de 1 kΩ. Um amplificador "lock-in" modelo PAR-186-A foi usado para detetar o SOG induzido no circuito. O laser de corante modelo 180A (Spectra Physics) é o mesmo usado na espectroscopia de absorção e está especificado no Capítulo II. A transição escolhida 0 → 16.900 cm^{-1}, também é a mesma já investigada por absorção ótica. Essas condições foram definidas para efeito de comparação de alguns resultados entre os dois métodos espectroscópicos.

Foram feitas medidas de amplitude do SOG com laser contínuo, modulado a 480 Hz, para diversos valores de intensidade luminosa, corrente do tubo e posição do feixe dentro da descarga. O valor absoluto do sinal é irrelevante nestas condições e todas as medidas são apresentadas nos gráficos em unidades arbitrárias.

O primeiro ponto de investigação foi tentar obter o comportamento da amplitude do SOG em função da intensidade do laser, em várias posições no plasma. As medidas efetuadas não apresentaram saturação até o maior valor de potência do laser (40 mW).

Pode-se perceber um aumento linear do SOG a partir de alguns mW, dependendo da posição do feixe na descarga (figura IV.4).

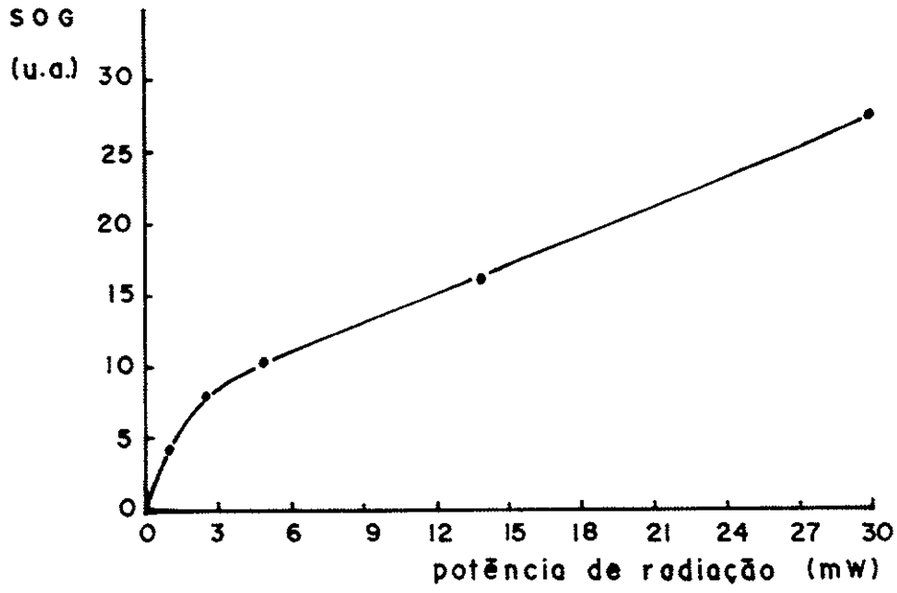

FIGURA IV.4. AMPLITUDE DO SOG EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER JUNTO À PAREDE DO CATODO, PARA UMA CORRENTE DE 80 mA.

A tangente à curva deve tender a zero para potências mais altas. Entretanto, é de interesse a análise do sinal que ocorre para potências baixas, a fim de se evitar efeitos de saturação.

Definimos um parâmetro Ω, como sendo a tangente à curva, no limite em que a potência do laser tende a zero. Os valores desses parâmetros, para diversas condições de corrente e posição do feixe no plasma, são diretamente proporcionais à amplitude do sinal.

O feixe foi focalizado no plasma por uma lente de

35 cm de distância focal. As medidas foram feitas para correntes de 60, 80, 100 e 120 mA, em posições com intervalos de 0,3 mm a partir da parede em direção ao centro do catodo. Os pontos medidos correspondem portanto às mesmas posições analisadas no Capítulo III por absorção ótica e os resultados estão representados na figura IV.5.

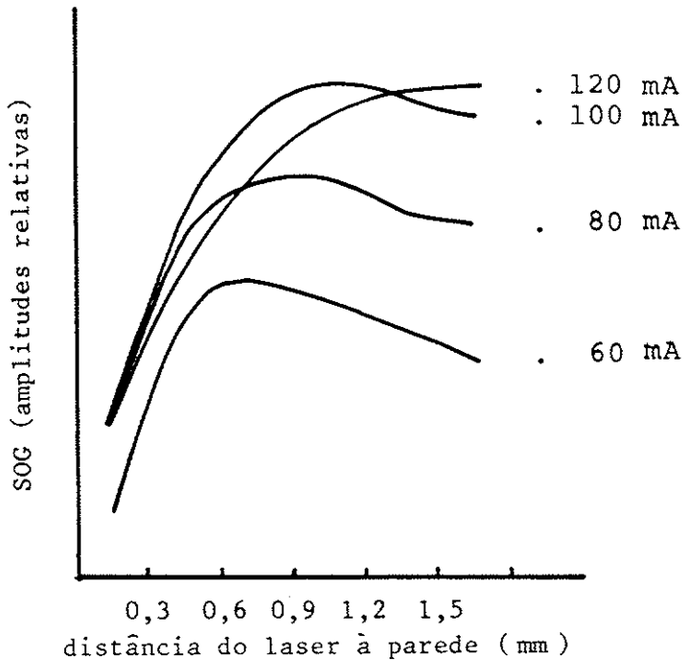

FIGURA IV.5. AMPLITUDE DO SOG EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO FEIXE LASER RELATIVA À PAREDE DO CATODO E EM FUNÇÃO DA CORRENTE DA DESCARGA.

As curvas da figura III.7 representam a densidade atômica do urânio no estado fundamental. Pode-se notar que essa densidade decresce com o distanciamento da parede do catodo. O sinal optogalvânico, ao contrário, tem valores maiores no centro da descarga, principalmente para valores altos

de corrente. Estes resultados mostram o efeito da interação dos átomos excitados com os elétrons , ou em outras palavras, representam a densidade eletrônica no plasma para as várias posições investigadas. As curvas indicam que essa densidade aumenta com a corrente, como era de se esperar.

É interessante notar na curva de menor corrente (60 mA) que a região mais luminosa não se lozaliza no centro do catodo, mas forma um anel com raio de 1 mm aproximadamente, para gás argônio e à pressão de 2,8 torr. Para correntes maiores o anel luminoso se contrai e a 120 mA Ω é máximo no centro, sendo essa a região mais brilhante. Isto corresponde a uma expansão do "glow negativo" com o aumento da corrente, que é uma das propriedades mencionadas no Capítulo II sobre descarga elétrica em gases.

O alargamento da linha não deve representar o movimento térmico dos átomos, como foi feito no capítulo anterior. Em absorção atômica a intensidade do laser que sofre atenuação no plasma é proporcional à densidade de centros absorvedores $N \cdot f(\nu)$, de acordo com as equações III.10 e III.11. O fator de proporção $\frac{h\nu}{v} B_{12} L$ é uma constante e portanto independe das condições de operação da descarga e da intensidade do laser. Se os átomos têm uma distribuição Maxwelliana de velocidades, $N f(\nu)$ deve ter uma forma Gaussiana e a largura de linha está diretamente ligada à temperatura. Por outro lado, o SOG obtido com laser contínuo não depende apenas de $N f(\nu)$, mas contém um fator multiplicativo $(a_s \cdot T_s - a_i \cdot T_i)$ que pode até torná-lo nulo sob certas condições (equação IV.17). Por isso, não achamos ser conveniente associar a temperatura dos centros ao alargamento de linha.

IV.6. SOG INDUZIDO POR TUBO DE CATODO OCO

IV.6.1. Considerações Iniciais

Em trabalho realizado por Charles T. Apel e colaboradores[71] foram investigadas várias formas de indução do EOG, sem a utilização de laser como fonte de luz. Em uma das experiências dois tubos de catodo oco de urânio foram usados, sendo que um deles continha gás argônio e o outro neônio. O primeiro serviu como fonte de excitação e o segundo foi usado como lâmpada detetora. De acordo com as conclusões dos autores, os sinais medidos são atribuídos à linha 5.915 Å, que é a mais intensa na região do visível. Notou-se que existe uma linearidade da amplitude do sinal em função da corrente do tubo emissor.

Esses resultados sugeriram a investigação mais detalhada dessa forma de indução do EOG, pelos motivos seguintes. Se existe uma relação entre a intensidade da luz de excitação e a amplitude do SOG, é possível a montagem de um sistema que determina a presença e a concentração do elemento do catodo, em amostras dissolvidas em solução ácida como mostra a figura IV.6.

A solução vaporizada na chama, contendo átomos do elemento do catodo, absorveria parte da radiação de T_1, diminuindo portanto sua intensidade. O sinal medido em T_2 teria uma variação proporcional à luz absorvida e daria indicações quanto à densidade atômica do elemento na chama ou da concentração do elemento na solução.

O sistema descrito se constituiria portanto num equipamento analítico, da mesma forma que os sistemas que usam

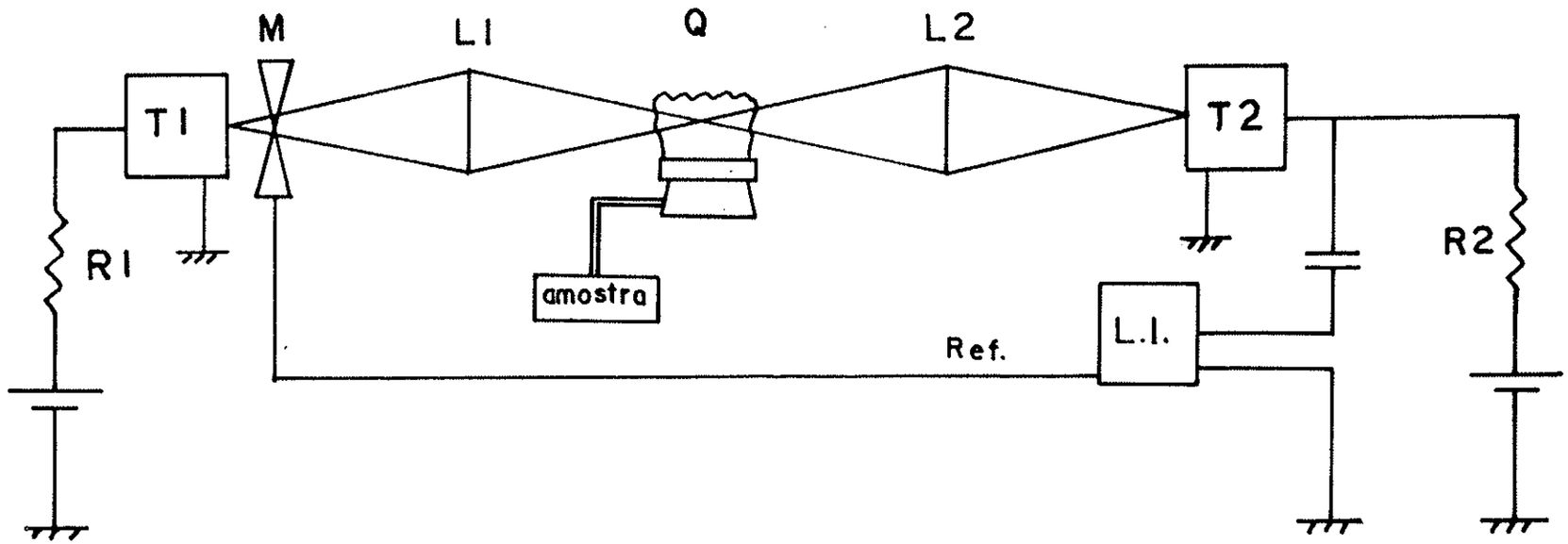

FIGURA IV.6. ESQUEMA DE UM POSSÍVEL SISTEMA PARA ANÁLISE DE MATERIAIS.

T1 e T2: Tubos de catodo oco
L1, L2: Lentes focalizadoras
Q : Queimador
M : Modulador
LI : Amplificador "Lock-In"

lasers, descritos nas referências[67,68,69,72]. É importante, neste esquema, que os tubos sejam preenchidos com gases diferentes, para que o SOG medido corresponda apenas a excitação dos átomos metálicos do catodo.

Para realizar as experiências, constuímos tubos de alta corrente de cobre com gás argônio, refrigerados a água e também tubos de cobre com gás argônio, do tipo comercial. Várias medidas foram feitas, variando parâmetros como corrente dos tubos e intensidade da luz emitida por T_1. Também, com o uso de filtros óticos apropriados, pudemos determinar a região espectral que contribui ao SOG observado.

IV.6.2. Descrição Experimental

A montagem está representada na figura IV.7, onde R_1 e R_2 são resistores que valem 1 kΩ e 10 kΩ, respectivamente e C é um capacitor de 0,001 μF. T_1 é um tubo de cobre de alta corrente. A região ativa da descarga tinha dimensões de 30 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro. O tubo T_2, com catodo também de cobre, foi usado como detetor. A luz de T_1, modulada pelo "chopper" mecânico, estava focalizada por uma lente de 25 mm de diâmetro e 12 cm de distância focal na região da descarga de T_2. As janelas óticas e a lente eram de quartzo, para transmissão de luz também na região espectral do ultravioleta.

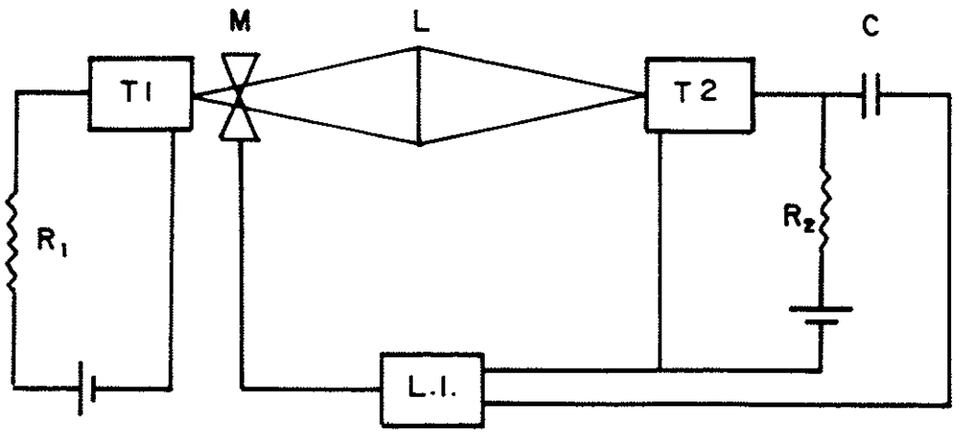

FIGURA IV.7. ESQUEMA DE MONTAGEM PARA MEDIDAS DO SOG INDUZIDO POR TUBOS DE CATODO OCO.

T1: Tubo de alta corrente
T2: Tubo detetor
M : Modulador
L : Lente
L.I. Amplificador "lock-in"

Numa primeira experiência T_1 foi preenchido com neônio e T_2 com argônio, uma vez que a intensidade de emissão é mais alta para tubos com neônio. Neste caso, porém, nenhum sinal foi observado e outra experiência foi realizada com gases trocados no tubo. Usamos como emissor um tubo T_1 com 3 torr de argônio e como detetor T_2 com 5 torr de neônio. Desta forma pudemos observar o SOG e fazer as medidas em função de vários parâmetros, que descrevemos a seguir:

1) <u>SOG em Função da Intensidade de Luz do Tubo Emissor</u>

Com o uso de filtros óticos de densidade neutra pudemos

variar a intensidade da luz do tubo emissor e medir o SOG para diversos valores da intensidade. Os resultados estão mostrados na figura IV.8. O tubo T_1 operou com uma corrente constante de 60 mA. Podemos notar a linearidade do SOG em função da intensidade da luz que induz o efeito. Usamos o medidor modelo 404 da Spectra-Physics para as medidas da potência de radiação de T_1, incluindo todas as linhas de emissão do cobre e do argônio.

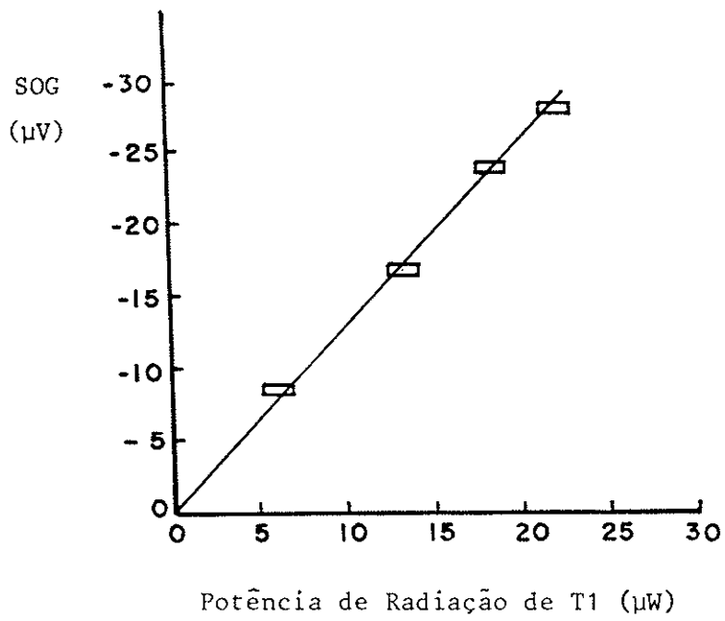

FIGURA IV.8. AMPLITUDE DO SOG EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE RADIAÇÃO DO TUBO EMISSOR.

2) SOG em Função das Correntes nos Tubos

A figura IV.9 mostra o SOG como função da corrente de alimentação de T_1 para uma corrente constante de 1,3 mA em T_2. O sinal é sempre negativo a sua amplitude aumenta com a

corrente no tubo emissor, ficando praticamente constante acima de 80 mA, provavelmente por causa da saturação da potência de radiação das linhas que produzem o efeito. Na figura IV.10 estão os resultados de medidas variando-se o valor da corrente em T_2, para um valor fixo de 60 mA em T_1. O comportamento da curva será discutido adiante.

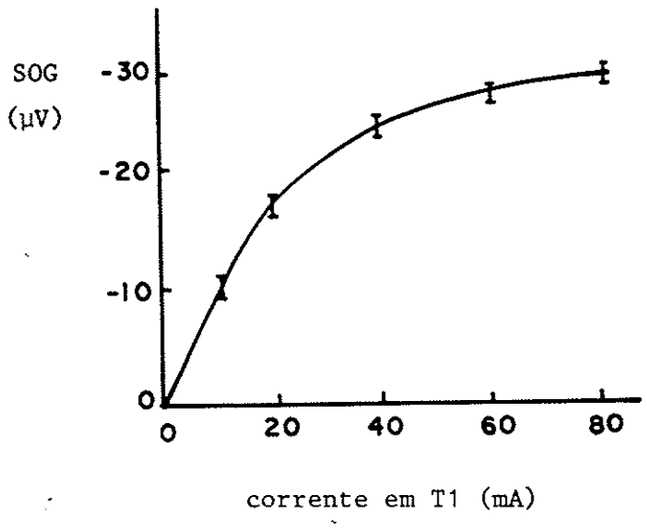

FIGURA IV.9. AMPLITUDE DO SOG EM FUNÇÃO DA CORRENTE DO TUBO EMISSOR.

3) <u>SOG em Função das Linhas Espectrais de Indução</u>

Na tentativa de determinar as linhas que contribuem ao SOG medido, vários filtros de cores foram utilizados para selecionar as regiões espectrais de emissão do tubo T_1. Observamos que essas linhas estão na região do infra-vermelho, uma vez que bloqueando a luz com o filtro modelo G-772 - 7800 da

Oriel, pouca alteração foi observada no sinal. Esse filtro é caracterizado por transmitir 90% da luz com comprimento de onda no intervalo entre 8.500 Å e 27.000 Å, bloqueando totalmente linhas abaixo de 7.500 Å. Outro filtro utilizado, modelo G-772 - 7000, transmite 90% da luz acima de 7.500 Å. As curvas da figura IV.11 indicam portanto que as linhas de interesse têm comprimento de onda acima desse valor.

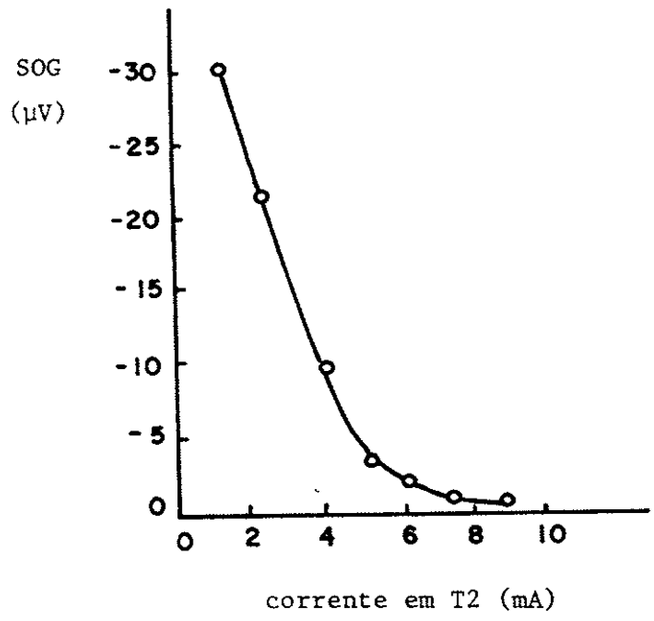

FIGURA IV.10. AMPLITUDE DO SOG EM FUNÇÃO DA CORRENTE DO TUBO DETETOR.

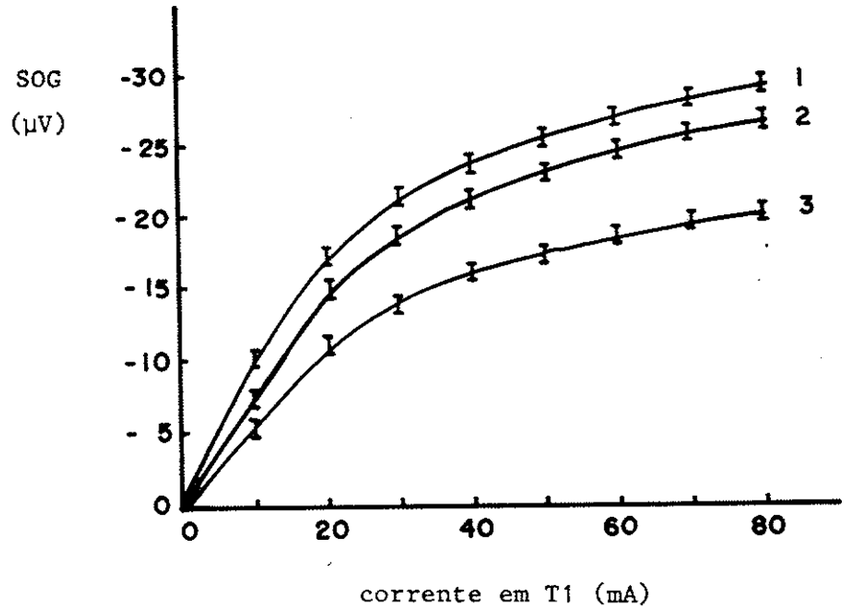

FIGURA IV.11. SOG EM FUNÇÃO DA CORRENTE NO TUBO EMISSOR.
CURVA 1: Medidas sem filtro;
CURVA 2: Com filtro G 772 - 7000;
CURVA 3: Com filtro G 772 - 7800.

As linhas de emissão mais intensas do cobre, acima de 7.500 Å têm comprimentos de onda de 7.933 e 8.092 Å, correspondendo às transições indicadas na figura IV.12.

Para efeito de comparação com a amplitude do SOG, fizemos medidas de intensidades dessas linhas em função da corrente do tubo T_1, usando um espectrômetro Spex modelo 1802 de 1 m. Os resultados aparecem na figura IV.13, onde também se vê medidas de uma das linhas de emissão mais intensas do argônio, nessa região espectral. Pode-se ver que não existe saturação das linhas do cobre, uma vez que o aumento da taxa de "sputtering" do metal com a corrente produz uma densidade

atômica maior de átomos capazes de emitir radiação correspondente às linhas estudadas. Por outro lado, a densidade atômica do argônio independe da corrente e a curva apresenta valores de intensidade aproximadamente constantes a partir de algumas dezenas de mA, provavelmente por causa de efeitos de auto-absorção.

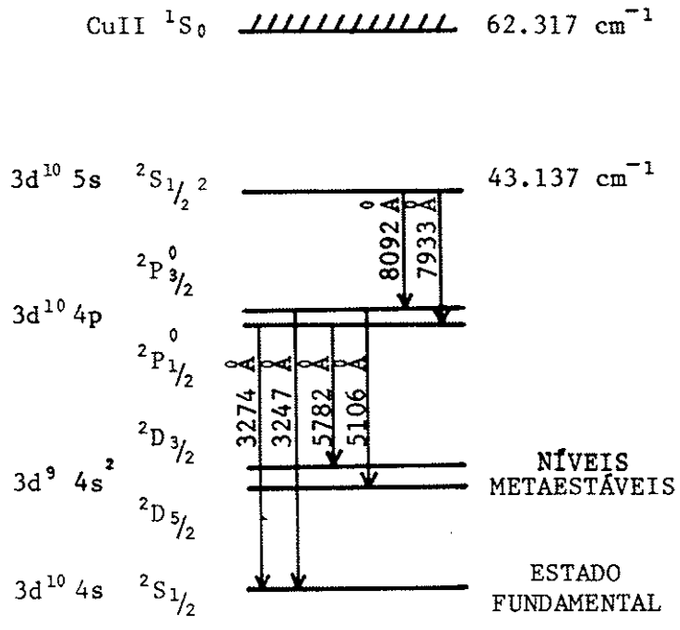

FIGURA IV.12. PRINCIPAIS LINHAS DE EMISSÃO DO COBRE (FORA DE ESCALA.

O perfil de emissão do gás tem o mesmo aspecto da curva do SOG em função da corrente, mostrada na figura IV-9. Pelo fato de ter sido constatado que o sinal é linear em função da intensidade de iluminação (figura IV-8), não parece ser razoável supor que as linhas do cobre tenham contribuição

ao SOG medido. Comparando as linhas de emissão do argônio com as do neônio, catalogadas na referência 73, encontramos duas delas com diferença de 0,3 Å entre si. A linha do argônio 8264,522 Å é 100 vezes mais intensas que a 8.264,81 do neônio.

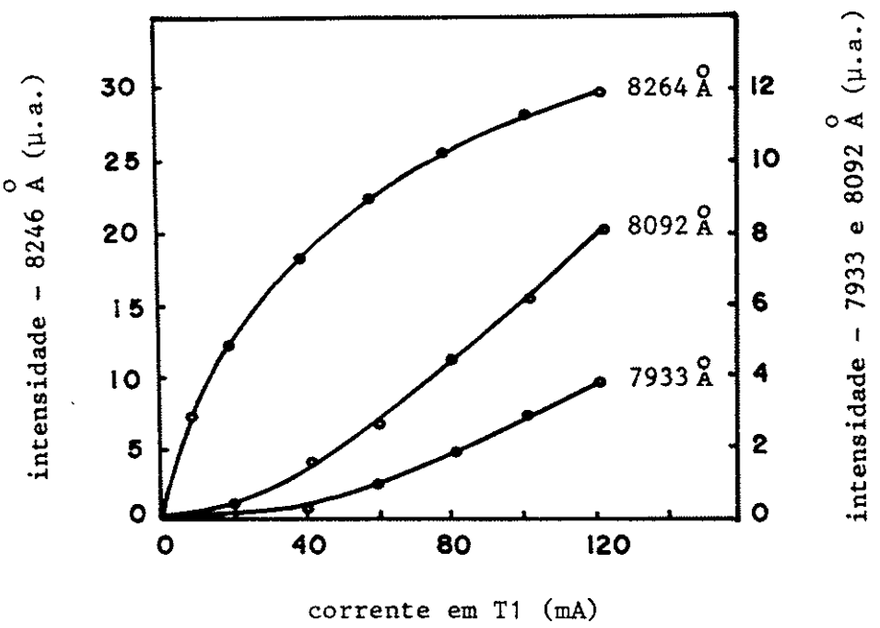

FIGURA IV.13. INTENSIDADE DAS LINHAS DE EMISSÃO 7933 e 8092 Å DO COBRE E 8264 Å DO ARGÔNIO EM FUNÇÃO DA CORRENTE DO TUBO EMISSOR (UNIDADES EQUIVALENTES).

É possível, levando-se em conta o alargamento de linha causado pelo efeito Doppler, que a emissão do argônio produza nos átomos do neônio a excitação que induz o SOG. Outras experiências apresentaram resultados que parecem confirmar essa hipótese. Foram feitas medidas em tubos detetores com catodos de outros elementos metálicos, preenchidos com

neônio. Constatamos um sinal com as mesmas características que as medidas anteriores.

A hipótese da coincidência de linha de emissão do argônio com linha de absorção do neônio também explica o comportamento da curva mostrada na figura IV.9. O aumento da corrente em T_2 produz uma densidade maior de átomos de cobre e portanto o sinal deveria crescer com a corrente, ao contrário do que foi observado experimentalmente. Por outro lado a densidade atômica do gás é constante e o aumento da corrente diminui em módulo o fator $(n_i - n_s)$ da equação IV.17 , que expressa a variação de tensão na descarga, ou seja, o sinal optogalvânico.

Não podemos ainda, entretanto, afirmar que os resultados das medidas feitas por C.T. Apel (ref. 71) com lâmpadas de urânio tenham sido mal interpretados, uma vez que as condições experimentais não foram totalmente explicitadas em seu artigo. Devemos continuar trabalhando para tentar descobrir se é possível, sob certas condições,observar o SOG induzido pelos átomos do metal presentes na descarga do catodo oco.

CAPÍTULO V

ANÁLISES CONCLUSIVAS

Podemos considerar que, de uma forma geral, as experiências descritas neste trabalho foram executadas de acordo com os planos previamente estabelecidos, considerando o instrumental e equipamentos disponíveis. Nosso interesse foi inicialmente fazer alguns estudos em elementos metálicos por meio de espectroscopia de absorção e optogalvânica,usando um laser sintonizável. A primeira preocupação foi obter uma forma de vaporização do metal, que fornecesse densidade atômica suficiente para produzir uma atenuação mensurável na luz do laser. Inicialmente usamos um forno com aquecimento resistivo, que se mostrou inadequado para a vaporização do urânio metálico. Isto ocorre pelo fato de que em altas temperaturas, ao se liquefazer, o urânio reage fortemente com o material que o suporta, qualquer que seja o elemento ou elementos que constituem esse material.

Pelas dificuldades encontradas em utilizar esse sistema de evaporação, passamos a projetar tubos de descarga elétrica em gases, que se mostraram mais eficientes para essa finalidade. A vaporização é feita por meio de choques entre íons do gás e a superfície do material. O processo físico neste caso é diferente do que ocorre por aquecimento. Dessa forma pudemos obter densidades atômicas relativamente altas, com um consumo de energia praticamente desprezível e com condições controladas e constantes por longo período de tempo.

Para projetar e confeccionar os tubos de descarga, foi necessária a realização de várias experiências e ensaios, a fim de se ter um produto com boas características de operação, tais como baixo ruído, descarga estável, alta eficiência de vaporização e tempo de vida longo. Técnicas de soldagem dos eletrodos de tungstênio e vidro, limpeza do gás nobre e dos materiais internos ao tubo são muito importantes para se ter descargas com as características acima. Dessa forma pudemos construir todas as fontes de vapor metálico usadas nas experiências.

As densidades de centros absorvedores obtidas em tubos de catodo oco, acima de $10^{12}\,cm^{-3}$, permitiram o estudo da interação da radiação com a matéria sob os dois aspectos considerados. Em primeiro lugar, com medidas de absorção ótica, estudamos os efeitos produzidos pelos átomos sobre o feixe de fótons com que interagem. Essa técnica, embora apresente uma razão sinal/ruído relativamente baixa, fornece dados importantes tais como densidade de centros absorvedores e a temperatura associada ao movimento térmico desses centros. Para que os valores desses parâmetros sejam corretos, é importante que a largura de linha da radiação laser seja bem menor que o alargamento produzido pelo efeito Doppler e que a intensidade da luz tenha um valor abaixo da intensidade de saturação.

Outra forma de interação leva em conta a ação da luz sobre a matéria, onde a absorção de fótons produz uma variação nas características elétricas no circuito de alimentação do tubo de descarga. As medidas deram indicações quanto às populações relativas de níveis excitados em várias

posições na descarga e para alguns valores de corrente. Esses resultados, juntamente com aqueles obtidos com espectroscopia de absorção, mostraram como se distribuem os átomos nos estados fundamental e excitados, dentro da descarga.

As experiências de absorção ótica forneceram valores decrescentes da densidade atômica de espécies no estado fundamental, a partir da superfície do catodo em direção ao centro. Ao contrário, o sinal optogalvânico apresentou valores maiores na região central. Pelo fato de que os elétrons são responsáveis pela indução do efeito optogalvânico, podemos deduzir que a densidade eletrônica tem o mesmo comportamento das curvas do sinal optogalvânico em termos de distribuição espacial na descarga. Isto significa maior densidade de elétrons no centro do catodo. Pudemos notar também que essa densidade aumenta com a corrente, como era de esperar.

A espectroscopia optogalvânica apresenta uma sensibilidade muito superior à espectroscopia de absorção, com uma razão sinal/ruído até 100 vezes maior. Isto sugeriu a possibilidade de se detetar sinais induzidos por fontes de luz menos intensas que o laser, como por exemplo um outro tubo de catodo oco feito do mesmo material. Usando tubos com gases diferentes observamos sinais da ordem de algumas dezenas de micro-volts. Entretanto a análise dos resultados de várias experiências mostrou que o sinal induzido, neste caso, ocorre provavelmente por causa da coincidência de linha de emissão do argônio com linha de absorção do neônio, dentro do limite do alargamento Doppler dessas linhas.

As linhas do metal não contribuem ao sinal optogalvânico por causa da baixa intensidade dessas linhas e da

baixa densidade atômica do elemento metálico no tubo detetor. Por esse motivo a idéia de se usar a montagem como um sistema analítico não pôde ser efetivada.

Nos trabalhos futuros pretendemos alterar o desenho do tubo emissor para poder operá-lo com densidades de corrente bem maiores, possivelmente com descargas em regime de arco, onde a emissão do metal tem intensidade muito maior. Caso seja possível encontrar as condições em que o SOG seja induzido pelo espectro ótico do elemento do catodo, pode-se idealizar um sistema analítico baseado em esquemas de medidas desse sinal, de acordo com o que foi exposto no capítulo IV e mostrado na figura IV.6.

REFERÊNCIAS

1. Demtröder, W., Laser Spectroscopy, Cap.10, Springer- Verlag, N. York (1981).

2. Hoog, F.J., McNeil, J.R. and Collins, G.J., J.Appl.Phys. 48, 3701 (1977).

3. Cobine, J.D., Gaseous Conductors,Dover Publications Inc., Cap. V, N. York (1958).

4. Von Engel, A., Ionized Gases, Cap.8 , Claredon , Oxford (1955).

5. Persson, K.B., J. Appl. Phys. 36, 3086 (1965).

6. Willet, C.S., Introduction to Gas Lasers: Population Inversion Mechanisms, Cap. 3, Pergamon Press, N. York (1974).

7. Koch, H. and Eichler, H.J., J. Appl. Phys.54, 4939 (1983).

8. Warner, B.E. and Persson, K.B., J. Appl. Phys. 50, 5694 (1979).

9. Miron, E., David, R., Erez, G., Lavi, S. and Levin, L. A., J. Opt. Soc. Am. 69, 256 (1979).

10. Gagné, J.M., Mongeau, B., Leblanc, B., Saint-Dizier, J. P., Pianarosa, P. et Bertrand, L., Appl. Opt. 17, 2507 (1978).

11. Gagné, J.M., Leblanc, B., Mongeau, B., Carleer, M. et Bertrand, L., Appl. Opt. 18, 1084 (1979).

12. Smyth, K.C. and Schenck, P.K., Chem. Phys. Lett. 55, 466 (1978).

13. Zalewski, E.F., Keller, R.A. and Engleman Jr., R., J. Chem. Phys. 70, 1015 (1979).

14. Drèze, C., Demers, Y. and Gagné, J.M., J. Opt. Soc. Am. 72, 912 (1982).

15. Van Veldhuizen, E.M., de Hoog, F.J. and Schram, D.C., J. Appl. Phys. 56, 2047 (1984).

16. Ramirez-Muñoz, J., Atomic-Absorption Spectroscopy, Elsevier Publishing Co., N. York (1968).

17. Robinson, J.W., Atomic Absorption Spectroscopy, Marcel Dekker, Inc., N. York (1966).

18. Csillag, L., Jánossy, M., Rózsa, K. and Salamon,T.,Phys. Lett. 50A, 13 (1974).

19. Fahlen, T.S., J. Appl. Phys. 45, 4132 (1974).

20. McNeil, J.R., Collins, G.J., Persson, K.B. and Franzen, D.L., Appl. Phys, Lett. 27, 595 (1975).

21. McNeil, J.R., Collins, G.J., Persson, K.B. and Franzen, D.L., Appl. Phys. Lett. 28, 207 (1976).

22. Warner, B.E., Gerstenberger, D.C., Reid, R.D., McNeil,J. R., Solanki, R., Persson, K.B. and Collins,G.J., IEEE J. Quant. Electron. QE-14, 568 (1978).

23. Schuebel, W.K., Appl. Phys. Lett. 16, 470 (1970).

24. Reid, R.D., McNeil, J.R. and Collins, G.J., Appl. Phys. Lett. 29, 666 (1976).

25. Collins, G.J., J. Appl. Phys. 42, 3812 (1971).

26. Ohta, T. and Imamura, H., IEEE J. Quant. Electron.QE-18, 5 (1982).

27. Fujii, K.I., Takahashi, T. and Asami, Y., IEEE J. Quant. Electron. QE-11, 111 (1975).

28. Fujii, K.I., Miyazawa, S.I., Takahashi, T. and Asamy Y., IEEE J. Quant. Electron. QE-15, 35 (1979).

29. Fujii, K.I., Oshima, T., Otaka, M., Nagashima, S., Miyazawa, S.I. and Oikawa, T., IEEE J.Quant.Electron. QE-16, 590 (1980).

30. Otaka, M., Oshima, T., Takeuchi, M., Oikawa,T. and Fujii, K.I., IEEE J. Quant. Electron. QE-17, 414 (1981).

31. Mizeraczyk, J., Neiger, M. and Steffen, J.,IEEE J.Quant. Electron. QE-20, 1233 (1984).

32. Mitchell, A.C.G. and Zemansky, M., Resonance Radiation and Excited Atoms, Cap. 3, Cambridge University, N. York (1961).

33. Di Bartolo, B., Optical Interaction in Solids, Cap. 17, John Willey & Sons, N. York (1968).

34. Demtröder, W., Laser Spectroscopy, Cap. 3, Springer-Verlag, N. York (1981).

35. Reif., F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Cap. 7, McGraw-Hill Kogakusha, Ltda., Tokyo (1965).

36. Blaise, J. and Radziemski, L.J. Jr., J. Opt. Soc. Am. 66, 644 (1976).

37. Blancard, P., Tese de Doutoramento, Universite de Paris-Sud, Centre D'Orsay (1979).

38. Carlson, L.R., Paisner, J.A., Worden, E.F., Johnson, S. A., May, C.A. and Solarz, R.W., J. Opt. Soc. Am. 66, 846 (1976).

39. Foote, P.D. and Mohler, F.L., Phys. Rev. 26, 195 (1925).

40. Niemax, K. and Weber, K.H., J. Phys. B 11, L267 (1978).

41. Badareu, E., Popescu, I., Ghita, C. and Musa, G., Rev . Roum. Phys. 10, 785 (1965).

42. Marr, G.V. and Wherrett, S.R., J. Phys. B 5,1735 (1972).

43. Popescu, D., Pascu, M.L., Collins, C.B., Johnson, B.W. and Popescu, I., Phys. Rev. A 8, 1666 (1973).

44. Collins, C.B., Johnson, B.W., Popescu, D., Musa, G., Pascu, M.L. and Popescu, I., Phys. Rev. A 8, 2197 (1973).

45. Popescu, D., Bobulescu, R.C., Stanciulescu, C.,Surmeian, A., Ceausescu, N., Popescu, I.I. and Collins , C. B., Rev. Roum. Phys. 25, 771 (1980).

46. Niemax, K., Acta Phys. Pol. A 61, 517 (1982).

47. Hurst, G.S., Payne, M.G., Nayfeh, M.H., Judish, J.P. and Wagner, E.B., Phys. Rev. Lett. 35, 82 (1975).

48. Payne, M.G., Hurst, G.S., Nayfeh, M.H., Judish , J. P., Chen, C.H., Wagner, E.B. and Young, P.J., Phys. Rev. Lett. 35, 1154 (1975).

49. Green, R.B., Keller, R.A., Luther, G.G., Schenck, P.K. and Travis, J.C., Appl. Phys. Lett. 29, 727 (1976).

50. Kopeika, N.S., Appl. Opts. 21, 3989 (1982).

51. Keller, R.A. and Zalewski, E.F., Apl.Opt.19,3301 (1980).

52. Keller, R.A., Warner, B.E., Zalewski, E.F., Dyer , P., Engleman Jr., R. and Palmer, B.A., J. de Physique 44, C7-23 (1983).

53. Pepper, D.M., IEEE J. Quant. Electron. QE-14,971 (1978).

54. Erez, G., Lavi, S. and Miron, E., IEEE J.Quant.Electron. QE-15, 1328 (1979).

55. Ben-Amar, A., Erez, G. and Shuker, R., J. Appl. Phys.54, 3688 (1983).

56. Shuker R., Ben-Amar, A. and Erez, G., J. de Physique 44, C7-35 (1983).

57. Fujimoto, T., Uetani, Y., Sato, Y., Goto, C. and Fukuda, K., Opt. Comm. 47, 111 (1983).

58. Smyth, K.C., Keller, R.A. and Crim, F. F., Chem. Phys. Lett. 55, 473 (1978).

59. Doughty, D.K., Den Hartog, E.A. and Lawler, J.E., Appl. Phys. Lett. 46, 352 (1985).

60. Keller, R.A., Engleman Jr., R. and Zalewski, E.F., J. Opt. Soc. Am. 69, 738 (1979).

61. Engleman Jr., R. and Keller, R.A., Opt. Lett. 5, 465 (1980).

62. Vidal, C.R., Opt. Lett. 5, 158 (1980).

63. Lawler, J.E., Fergunson, A.I., Goldsmith, J.E.M., Jackson, D.J. and Schawlow, A.L., Phys. Rev. Lett. 42, 1046 (1979).

64. Keller, R.A., Engleman Jr., R. and Palmer, B.A., Appl. Opt. 19, 836 (1980).

65. Dovichi, N.J., Moore, D.S. and Keller, R.A., Appl. Opt. 21, 1468 (1982).

66. Green, R.B., Keller, R.A., Luther, G.G., Schenck, P.K. and Travis, J.C., IEEE J. Quant. Electron. QE-13, 63 (1977).

67. Travis, J.C., Turk, G.C. and Green, R.B., Anal. Chem. 54, 1006A (1982).

68. Turk, G.C., Travis, J.C., DeVoe, J.R. and O'Haver, T.C., Anal. Chem. 51, 1890 (1979).

69. Turk, G.C., Mallard, W.G., Schenck, P.K. and Smyth, K.C., Anal. Chem. 51, 2408 (1979).

70. Schenck, P.K., Mallard, W.G., Travis, J.C. and Smyth, K.C., J. Chem. Phys. 69, 5147 (1978).

71. Apel, C.T., Keller, R.A., Zalewski, E.F. and Engleman Jr., R., Appl. Opt. 21, 1465 (1982).

72. Axner, O., Berglind, T., Heully, J.L., Lindgren, I. and Rubinsztein-Dunlop, H., J. Appl. Phys. 55, 3215 (1984).

73. Reader, J. and Corliss, C.H., ed. Line spectra of the elements. In: Weast, R.C. ed. Handbook of Chemistry and Physics. 64. ed. Boca Raton, FL, CRC, 1983, p. E-192.