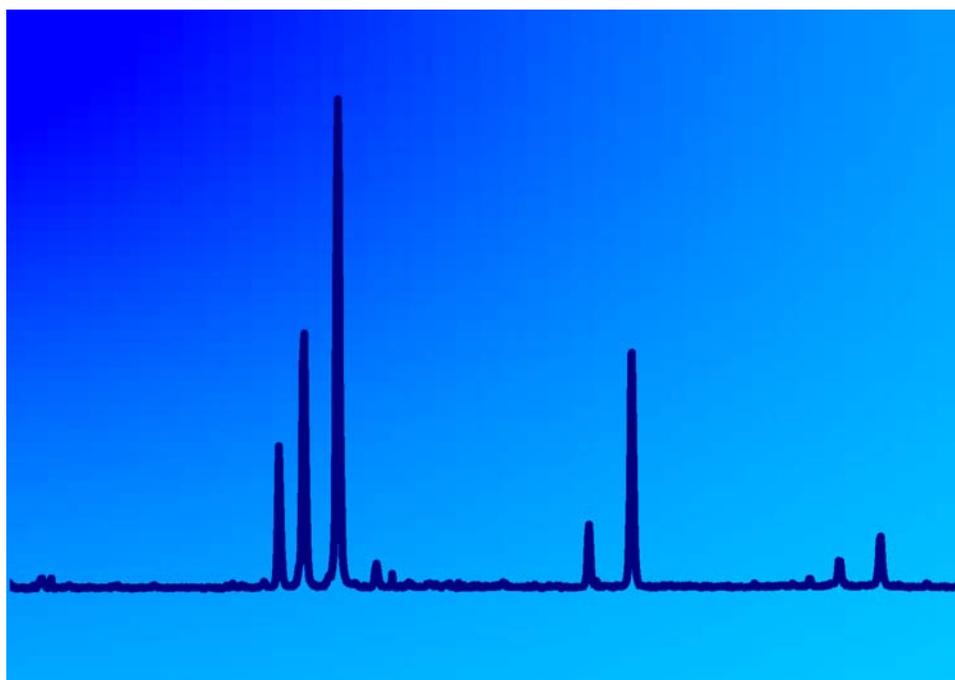


Contribuição para o Estudo Teórico-Experimental de Sistemas Atômicos Complexos

Fábio de Oliveira Borges



Orientador: Prof. Gildo de Holanda Cavalcanti

Coorientador: Prof. Antonio Gomes Trigueiros

Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica

Instituto de Física

Universidade Federal Fluminense

2007

Dissertação de Doutorado 2007

Orientador: Prof. Dr. Gildo de Holanda Cavalcanti

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Gomes Trigueiros

Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense

Campus da Praia Vermelha-Gragoatá, 24210-310,

Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo

Nesta tese estudamos os íons: Ar VII, V X, Cr XI, Mn XII, Fe XIII, Co XIV, Ni XV, Cu XVI, Co XIII e Ni XIV.

Determinando praticamente todos os níveis de energia para as configurações $3s5s$, $3s6d$, $3p4p$, $3s5p$ e $3p5s$ pertencentes ao íon Ar VII.

Obtivemos os níveis de energias que faltavam para a configuração $3s3p^3$ ao longo da seqüência isoeletrônica do Si I para os íons de V X até Cu XVI.

Estudamos a configuração $3s3p^4$ ao longo da seqüência isoeletrônica do P I e determinamos os níveis de energia até então desconhecidos para os íons Co XIII e Ni XIV.

Ainda nesta tese, apresentamos uma abordagem semi-empírica para calcular a temperatura eletrônica de um plasma.

Num trabalho conjunto (projeto SAILORMAN) desenvolvemos um modelo para quantificar o efeito de auto-absorção das linhas espectrais emitidas por plasmas gerados por laser, com este modelo possibilita uma melhor escolha das linhas espectrais envolvidas no cálculo, por exemplo, da temperatura e densidade eletrônica de plasmas.

Determinamos o coeficiente de alargamento Stark para algumas das linhas de emissão do manganês neutro e uma vez ionizado.

O suporte teórico desta tese foi obtido com um código numérico onde os cálculos empregaram uma aproximação do tipo Hartree-Fock Multi-configuracional com correções relativísticas. Para as correções relativísticas foi utilizada a aproximação de Breit-Pauli.

Ph. D. Thesis Dissertation 2007

Supervisor: Ph. D. Gildo de Holanda Cavalcanti

Cosupervisor: Ph. D. Antonio Gomes Trigueiros

Plasma Spectroscopy and Atomic Laboratory

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense

Campus da Praia Vermelha-Gragoatá, 24210-310,

Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

Abstract

In this thesis we have studied ions: Ar VII, V X, Cr XI, Mn XII, Fe XIII, Co XIV, Ni XV, Cu XVI, Co XIII and Ni XIV.

Practically all energy levels for configurations $3s5s$, $3s6d$, $3p4p$, $3s5p$ and $3p5s$, belonging to the ion Ar VII, were determined.

We obtained energy levels that were missing in the configuration $3s3p^3$, along the isoelectronic sequence of the Si I, for ions of V X to Cu XVI.

We studied the configuration $3s3p^4$ along the isoelectronic sequence of P I and we determined energy levels, until now unknown, for ions Co XIII and Ni XIV.

Also in this thesis, we presented a semi-empiric approach to calculate the electronic temperature of plasma.

In a joint effort (SAILORMAN project) we developed a model to quantify the effect of self-absorption of spectral lines emitted by plasmas generated by laser. With this model it was possible to make a better choice, for example, of spectral lines involved in the calculation of the temperature and electronic density of plasmas.

We determined the Stark broadening coefficient of some emission lines of neutral and once ionized manganese.

The theoretical support of this thesis was obtained with a numeric code, where the calculations employed a Multi-configuration Hartree-Fock approach with relativistic corrections. To relativistic corrections the Breit-Pauli approach was used.

Ao Leitor

“E eu ficarei satisfeito em dizer a ti o que sei a respeito de tudo o que me perguntas. Quanto a verdade das minhas respostas, deixo para o teu julgamento. E serei grato se me perguntares, pois aprenderei tanto com tuas perguntas quanto o que aprenderás com minhas respostas, pois muitas vezes um sábio indagador conduz à consideração de muitas questões e ao entendimento de muitas outras que, se não houvessem sido questionadas, nunca teriam sido entendidas.”

Da Arte da Guerra

Nicolau Maquiavel

Madras editora Ltda, 2003

São Paulo, Brasil

Ao Leitor

“... nossas possibilidades de conhecimento são muitas, e até tragicamente pequenas. Sabemos pouquíssimo, e aquilo que sabemos, sabemos-lo muitas vezes superficialmente, sem certeza. A maior parte de nosso conhecimento é somente provável. Existem certezas absolutas, incondicionais, mas estas são raras. O homem no mundo é como um cego que tateia e procura e tem raros momentos de visão clara e manifesta; seus sucessos são esporádicos. Quem julgasse que conhecemos tudo e que o conhecemos perfeitamente e que somos capazes de comunicar tudo o que conhecemos, cometeria um exagero não menor e não menos falso que o dos cépticos.”(...)“Toda a solução simples é uma solução falsa. E em geral é uma solução preguiçosa...” “A realidade é terrivelmente complexa e a verdade sobre ela também deve ser. Só por um trabalho longo e árduo pode o homem apropriar-se de uma parte dela, não muito mas sempre alguma coisa.”

Wege Zum Philosophischen Denken

Prof. Alfred Simon

Verlag Herder, 1959

KG., Freiburg im Breisgau

Agradecimentos

Quando iniciei meus estudos em atômica, eu não tinha idéia do tamanho da minha ignorância e que realizaria uma tarefa tão difícil. Esta tarefa está agora completa para a minha felicidade e torcida de muitos. Expresso aqui, minha sincera gratidão para todas as pessoas que me ajudaram durante estes árduos anos.

Expresso minha gratidão especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Gildo de Holanda Cavalcanti e meu coorientador Prof. Dr. Antônio Gomes Trigueiros por me ensinarem a arte da análise em espectroscopia atômica e por estarem sempre por perto me ajudando e apoiando durante estes anos. Quero agradecer-los ainda por suas valiosas observações e críticas durante a redação desta tese.

Aos amigos do Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp, Argentina), meus agradecimentos por me receber em suas instalações e terem contribuído com discussões proveitosas sobre fenômenos físicos em atômica. Passar um tempo realizando pesquisa em outro País e conhecer o CIOp foi uma parte importante da minha formação.

Deixo ainda, meus agradecimentos a todos os participantes do projeto SAILORMAN (Southern American-Italian LIBS-Oriented Research for Material Analysis Network), o qual faço parte.

Meus agradecimentos aos órgãos financiadores FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), especialmente a FAPERJ que reconhecendo a importância deste trabalho me honrou com o título *Aluno Nota 10*.

Deixo também um agradecimento a cada pessoa que de alguma forma tenha contribuído com uma discussão ou crítica sobre este trabalho.

Por fim, mas não menos grato estou, pelo incentivo de meus pais e minhas irmãs, ao meu primo José Renê de Freitas e sua família pelo incentivo e por terem me acolhido no seio de seu lar durante toda a elaboração desta tese.

Sumário

Introdução	1
1 - Cálculo em Sistemas Atômicos Complexos.....	3
1.1 - Aproximação de Campo Central.....	3
1.2 - Correlação Eletrônica	5
1.3 - Aproximação Hartree-Fock Multi-Configuracional	8
1.3.1 - A Escolha de um Espaço Ativo de Interações	8
1.4 - Efeitos Relativísticos	9
1.4.1 - Tratamento Semi-relativístico	10
1.4.2 - Formalismo de Dirac	11
1.4.3 - Aproximação de Breit-Pauli	13
1.5 - Transições Radiativas	14
2 - Cálculo Computacional em Estrutura Atômica, o Código de Cowan	18
2.1 - Ajuste dos Níveis de Energia Experimentais	18
2.2 - Cálculo dos Comprimentos de Onda	19
2.3 - Cálculo das Funções de Onda	19
2.3.1 - <i>RCN</i>	20
2.3.2 - <i>RCN2</i>	21
2.4 - Cálculo das Probabilidades de Transição e Fatores Angulares	22
2.4.1 - <i>RCG</i>	22
2.5 - Cálculo <i>ab initio</i>	22
2.6 - Determinação dos Parâmetros por Método Semi-empírico	25
2.6.1 - <i>RCE</i>	25
3 - Análise Espectral, o Procedimento Experimental	29
3.1 - Observação da Radiação Emitida.....	29
3.1.1 - Fontes Espectrais	30
3.1.1.1 - Descarga Capilar	30
3.1.1.2 - Plasma Produzido por Laser	31
3.2 - Medida do Espectro	32

Sumário

3.2.1 - Espectrógrafo	32
3.2.2 - Placa de Emulsão Fotográfica	33
3.2.3 - Monocromador	34
3.2.4 - CCD	35
3.3 - Registro das Linhas Espectrais	36
3.4 - Confecção da Tabela	37
3.4.1 - Linhas de Referência	37
3.4.2 - Assinalação Iônica	38
3.5 - Análise Semi-empírica do Espectro	39
3.5.1 - Seqüência Isoeletrônica	39
3.5.2 - Cálculo Semi-empírico	41
3.5.3 - Princípio de Recombinação de Ritz	41
3.6 - Metodologia de Análise	42
4 - Espectroscopia Atômica em Plasma Induzido por Laser	46
4.1 - A técnica LIBS	46
4.2 - Geração e Evolução da Pluma de Plasma	47
4.3 - Observação do Sinal Ótico	49
4.4 - Análise Espectroscópica da Luz Emitida pela Pluma de Plasma	51
4.4.1 - Ablação Estequiométrica	51
4.4.2 - Equilíbrio Termodinâmico local	53
4.4.3 - Plasma Óticamente Fino	58
4.5 - Determinação dos Parâmetros de Plasma	62
4.5.1 - Medida de Temperatura	63
4.5.2 - Medida de Densidade	66
4.6 - LIBS com Dois Pulsos Laser	68
5 - Análise Espectroscópica do Ar VII na região do Ultravioleta de Vácuo	77
5.1 - Introdução	77
5.2 - Experimento	78
5.3 - Análise e Discussão	79

Sumário

6 - Análise Estendida da Configuração $3s3p^3$ na Seqüência do Si I (V X-Cu XVI) por Plasma Produzido por Laser	87
6.1 - Introdução e Experimento	87
6.2 - Comprimento de Onda e Níveis de Energia	88
7 - Estudo da Configuração $3s3p^4$ na Seqüência P I, Co XIII-Ni XIV, por Plasma Produzido por Laser	92
7.1 - Introdução e Experimento	92
7.2 - Comprimento de Onda e Níveis de Energia	94
8 - Determinação da Temperatura de Plasma por Método Semi-empírico	97
8.1 - Introdução.....	97
8.2 - Determinação da Temperatura de Plasma	98
8.3 - Cálculo Semi-empírico do gf	99
8.4 - Resultados e Discussão.....	101
8.5 - Conclusão	105
9 - Avaliação da Auto-absorção das Linhas de Emissão do Manganês em Medidas com Plasma Induzido por Laser	107
9.1 - Introdução.....	107
9.2 - Análise Teórica: Emissão de uma Coluna Homogênea de Plasma	109
9.2.1 - Auto-absorção	110
9.2.2 - Razão entre as intensidades de duas linhas	111
9.2.2.1 - Caso Limite: linhas fracamente auto-absorvidas	113
9.2.2.2 - Caso Limite: linhas fortemente auto-absorvidas.....	113
9.2.2.3 - Caso Limite: linhas pertencentes ao mesmo multiplete.....	113
9.2.2.4 - Caso Geral.....	114
9.3 - Resultados Experimentais.....	115
9.3.1 - Medidas das linhas de Mn II	120
9.3.2 - Medidas das linhas de Mn I.....	122
9.4 - Discussão.....	124

Sumário

9.5 - Conclusão	126
10 - Medidas do Alargamento Stark das Linhas de Manganês em Plasma Induzido por Laser	129
10.1 - Introdução.....	129
10.2 - Alargamento das Linhas de Emissão em Plasmas LIBS	130
10.3 - Auto-absorção no Plasma.....	131
10.4 - Efeito da Não-homogeneidade do Plasma na Forma das linhas de Emissão.....	133
10.5 - Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Emissão do Mn.....	134
10.6 - Resultados Experimentais.....	135
10.6.1 - Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Mn uma Vez Ionizado (Mn II)	140
10.6.2 - Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Mn Neutro (Mn I).....	146
10.7 - Conclusão	147
11 - Conclusão	150
11.1 - Produção Científica.....	151

Introdução

As características fundamentais de uma linha espectral são: frequência, força e forma. Elas refletem a estrutura do átomo e as interações com sua vizinhança. Estas características estão ligadas a três tipos de constantes atômicas que definem a estrutura de um átomo ou íon: as energias de separação dos estados estacionários, que definem a frequência das transições ou comprimentos de onda das linhas espectrais; as forças de osciladores, que influenciam na intensidade das linhas espectrais e estão relacionadas as probabilidades de transição, e os tempos de vida radiativos dos níveis energéticos que determinam a largura das linhas.

Na física de plasma a importância da teoria atômica se verifica em vários processos observados em laboratório, por exemplo, na determinação de impurezas presentes no plasma, no diagnóstico ótico das densidades e temperaturas de elétrons ou íons, no estudo de excitação de transições proibidas em Tokamaks, etc. Em certos ramos que empregam fornos a plasma, como a metalurgia, o diagnóstico ótico do plasma é usado para determinar a temperatura.

O conhecimento de constantes atômicas também é importante na astrofísica, onde estas são utilizadas para analisar espectros estelares. Muito do que se conhece sobre as estrelas provém de medidas e análises de espectros óticos. A análise do espectro de emissão pode ser utilizado para identificar a composição estelar, enquanto a análise da intensidade relativa das linhas pode ser empregada para a determinação da temperatura de superfícies estelares. O deslocamento Doppler das linhas espectrais pode ser utilizado para medir a velocidade das estrelas e o desdobramento causado pelo efeito Zeeman é o método de medida dos campos magnéticos produzidos pelas estrelas. Em fim, o estudo dos objetos como o sol, as estrelas e o espaço interestelar se beneficia do conhecimento de dados espectroscópicos, pois além dos dados atômicos básicos para determinações de abundâncias, as necessidades da astrofísica também incluem um conhecimento sobre estrutura e processos atômicos. O conhecimento na quantidade de ingredientes químicos em uma estrela é valioso para entender sua evolução. A quantidade de um elemento em uma atmosfera estelar pode ser determinada através do perfil de uma linha espectral, contanto que sua força de oscilador associada seja conhecida.

O objetivo principal desta tese é contribuir para aumentar o conhecimento de sistemas atômicos complexos e para isso nos valem das técnicas espectroscópicas integradas e resolvidas

no tempo, e de modelos computacionais para o cálculo da estrutura atômica. Nos primeiros quatro capítulos desta tese apresentamos a base teórica e experimental para o entendimento dos demais capítulos. Nos capítulos 5, 6 e 7, empregamos a espectroscopia integrada no tempo para determinar experimentalmente níveis de energia e comprimentos de onda para vários íons, estudando seu espectro de emissão com o auxílio de cálculos computacionais e seqüências isoeletrônica. Para a previsão teórica, cálculos foram realizados usando o modelo Hartree-Fock Multi-configuracional. Os efeitos relativísticos foram incluídos usando a aproximação de Breit-Pauli, a qual é suficiente para os átomos e íons aqui considerados (número atômico $Z \leq 29$). Os cálculos *ab initio* para o cobre apresentados no capítulo 8 foram feitos com a mesma aproximação anteriormente citada, já a previsão semi-empírica foi realizada ajustando os níveis calculados aos experimentais e obtendo suas probabilidades de transição com parâmetros atômicos ajustados. Estas constantes atômicas foram empregadas no cálculo da temperatura eletrônica de um plasma de cobre. Na parte final da tese, capítulos 9 e 10, usamos espectroscopia resolvida no tempo para estudar um conjunto de ligas metálicas de Fe-Mn com diferentes concentrações. Com estas ligas observamos o efeito de auto-absorção nas linhas de manganês e criamos um modelo para quantificá-lo. Determinamos também valores experimentais para o alargamento Stark de algumas linhas espectrais do manganês neutro e uma vez ionizado.

1 Cálculo em Sistemas Atômicos Complexos

Neste capítulo introduziremos alguns conceitos importantes para o estudo da estrutura atômica. Inicialmente discutiremos a aproximação não-relativística para o campo central e posteriormente introduziremos a noção de correlação eletrônica. Em seguida, falaremos sobre os efeitos relativísticos. As unidades atômicas serão adotadas durante todo capítulo, a não ser que declaremos o contrário.

1.1 Aproximação de campo central

Se considerarmos a equação de Schrödinger para um átomo complexo com N -elétrons e ignorarmos os efeitos relativísticos e nucleares, esta equação poderá ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 + \frac{2Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\alpha LS) = \Psi(\alpha LS). \quad (1.1)$$

A função de onda $\Psi(\alpha LS)$ não é apenas uma auto-função do operador de Hamilton \mathbf{H} , mas também do momento angular total e do operador de spin, \mathbf{L}^2 e \mathbf{S}^2 , respectivamente, e suas componentes azimutais \mathbf{L}_z e \mathbf{S}_z . A equação (1.1) não tem solução analítica, exceto para o átomo de hidrogênio e os íons hidrogenóides ($N = 1$). Vamos então recorrer a aproximação de campo central ou modelo de partículas independentes, o qual está baseado no seguinte procedimento:

- Manter todos os elétrons se movendo independentemente um do outro, de forma que uma função de onda descreva cada elétron em uma dada configuração que possa ser resolvida separadamente, como para o caso de um elétron. A função de onda total portanto será representada como o produto de funções de onda de um único elétron.
- Segundo, assumir os elétrons se movendo em um potencial esfericamente simétrico $U(r)$. Isto permite separar a função de onda de um único elétron em um produto de uma função radial $\frac{1}{r}P_{nl}(r)$, um harmônico esférico Y_{lm_l} e um espinor de Pauli χ_{m_s} .
- Finalmente, a função de onda total deve satisfazer o princípio de Pauli, isto é, deve ser antissimétrica sobre uma permutação de coordenadas do elétron.

Este procedimento permite construir uma função de onda tentativa Ψ , que é representada

pelo acoplamento antissimétrico do produto spin-órbita;

$$\Psi(r, \theta, \phi, m_s) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}. \quad (1.2)$$

As funções radiais satisfazem as seguintes condições de contorno para sistemas de estados ligados:

$$\lim_{r \rightarrow 0} P_{nl}(r) = 0 \quad (1.3)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P_{nl}(r) = 0, \quad (1.4)$$

e são obtidas em um processo Hartree-Fock (HF) variacional [1,2]. Em geral, as funções tentativas são otimizadas ao se aplicar o processo variacional ao funcional

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E' \langle \Psi | \Psi \rangle = 0, \quad (1.5)$$

com respeito a variação $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$. Como Ψ é a soma do produto spin-órbita, a variação do funcional (1.5) tem que ser levado a cabo para cada função radial P_{nl} . Em geral, requeremos que as funções radiais sejam ortogonais, e sejam introduzidas restrições adicionais $\epsilon_{ij} \langle P_{n_i l} | P_{n_j l} \rangle$ para cada par de orbital $(P_{n_i l}, P_{n_j l})$ no funcional (1.5). ϵ_{ij} é um multiplicador de Lagrange. O processo HF variacional sozinho, não dá a melhor solução possível para a equação de Schrödinger. Para estados ligados, minimizamos também a energia total E , deixando este valor estacionário em primeira ordem.

Dentro da estrutura do modelo HF, várias aproximações podem ser usadas. O programa computacional desenvolvido pelo Prof. Robert D. Cowan [3], por exemplo, otimiza os orbitais na energia média de uma configuração. Este método dá uma boa estimativa para todas as configurações, mas é ruim para termos LS individuais [3]. Resultados mais precisos podem ser obtidos com uma melhor otimização para um termo individual, isto, é claro, requer funções de ondas acopladas (no esquema de acoplamento LS). Uma aproximação (multiconfiguracional) que é utilizada por Cowan, foi a desenvolvida por Froese Fischer [4].

Os procedimentos variacionais conduzem a um sistema de equações integrais-diferenciais,

uma para cada função radial P_{nl} que podem ser postas na seguinte forma:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r}(Z - \Upsilon_{nl}(r)) - \epsilon_{nl,nl} \right] P_{nl}(r) = \frac{2}{r} X_{nl}(r) + \sum_{n' \neq n}^N \epsilon_{nl,n'l} P_{n'l}(r), \quad (1.6)$$

onde $\Upsilon_{nl}(r)$ é um potencial local, representando uma interação direta de um elétron com outros elétrons, descrito pelos números quânticos nl . Se há somente um elétron nl no grupo, um elétron de valência por exemplo, então na região assintótica Υ_{nl} descreve uma blindagem da carga nuclear produzida por outros elétrons. X_{nl} é um potencial de troca não local, que surge devido a simetrização da função de onda. Os orbitais radiais são obtidos em um processo de campo alto-consistente SCF (Self-Consistent Field), onde as soluções para (1.6) são iteradas até que seja obtido sua convergência. Observe que as funções radiais são independentes de m_l e m_s . Uma dependência sobre o número quântico magnético pode também ser introduzido na aproximação denominada HF restrita.

A função de onda resultante, denotada por Ψ_{HF} , não satisfaz a equação de autovalor (1.1). A razão principal é que forçamos Ψ_{HF} ser uma solução esfericamente simétrica. Se separarmos o Hamiltoniano \mathbf{H} em duas partes, uma parte \mathbf{H}_0 do campo central e uma perturbação não esférica V , podemos escrever:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(+ \nabla_i^2 + \frac{2Z}{r_i} \right) \quad (1.7)$$

e

$$V = H - H_0 = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.8)$$

Pode-se ver aqui que a perturbação V , que têm dependência com as coordenadas de todos os elétrons não pode ser dividida em operadores de uma só partícula, em contraste com a parte esférica \mathbf{H}_0 .

1.2 Correlação Eletrônica

Uma correção para uma solução de Hartree-Fock é obtida se é permitido haver correlação entre elétrons. Isto é, levar em conta o fato de que a posição de um elétron depende das

posições dos outros elétrons e ainda por cima, que os elétrons não se movem independentes uns dos outros. De fato, este efeito posteriormente é considerado na aproximação de HF em virtude do princípio de Pauli, sendo que elétrons com spin paralelos têm que ocupar posições diferentes, isto é, eles repelem-se uns aos outros.

A correlação dos elétrons muda a energia de Hartree-Fock (E_{HF}). Segundo Löwdin [5], a energia de correlação E_c está definida como a diferença entre a energia "exata" não-relativística E_{NR}^{ex} e a energia de Hartree-Fock (E_{HF}):

$$E_c = E_{NR}^{ex} - E_{HF} \quad (1.9)$$

A energia de correlação é negativa, estando de acordo com o princípio variacional de que E_{HF} é o limite superior para um autovalor da solução (1.1). O erro na aproximação HF para átomos neutros é normalmente da ordem de 10%, sendo menor para átomos ionizados. A correlação é mais importante quando pequenas diferenças em energia ou na função de onda são cruciais para determinar quantidades atômicas, como por exemplo: a energia e a probabilidade de transição, a seção de choque para fotoionização, os efeitos nucleares ou a afinidade eletrônica.

Há vários modos diferentes para se representar a correlação. A aproximação mais óbvia é introduzir na função de onda uma dependência com a distância radial r_i para cada elétron e com a distância inter-eletrônica r_{ij} entre cada par de elétrons. A função de onda dependerá então de vários coeficientes, tais como a carga nuclear efetiva ou sua expansão em séries de potências etc, as quais podem ser determinadas em um procedimento variacional. O método sugerido por Kellner e Hylleraas [6,7] eram eficientes para sistemas simples, principalmente o Hélio. Para átomos mais complexos, a necessidade de muitos parâmetros variacionais faz deste método difícil e inaplicável.

Para sistemas complexos outros métodos devem ser usados. A função de onda total Ψ é ampliada em termos de um conjunto completo de funções ortogonais Φ_i , cada uma descrevendo uma única configuração.

Na teoria de perturbação de muitos corpos MBPT (Many-Body Perturbation Theory), introduzida por Brandow [8], uma expansão é baseada na teoria de perturbação de Brillouin-Wigner (ver por exemplo ref. [9]). Usando um Hamiltoniano H_0 , $H_0 = H - V$, (em geral pode ser qualquer potencial perturbador imaginável) a energia e a função de onda são ampliadas e

expandidas em termos de potências da perturbação $V_{ij} = \langle \Phi_i | V | \Phi_j \rangle$

$$E = \langle \Phi_0 | H_0 + V | \Phi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{|V_{i0}|^2}{E_0 - E_i} + \dots \quad (1.10)$$

onde Φ_0 e E_0 são auto-soluções de H_0 . Em um Hamiltoniano arbitrário H , a soma das contribuições de ordem zero e primeira ordem é a energia do estado representado por uma função de onda não perturbada. Então, se for usado o modelo HF de potenciais, com V definido de acordo com a equação (1.8), o primeiro termo da expansão (1.10) será apenas E_{HF} , podendo-se mostrar que toda a contribuição para a energia E_{HF} vem do termo de ordem zero desde de que a primeira ordem de perturbação $\langle \Phi_{HF} | V | \Phi_{HF} \rangle$ seja nula. Uma expansão da função de onda até a segunda ordem é dada por:

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i \neq 0} \frac{V_{i0}}{E_0 - E_i} \Phi_i + \sum_{i,j \neq 0} \frac{V_{ij} V_{i0}}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} \Phi_i + \dots \quad (1.11)$$

A perturbação V pode ser de qualquer caráter, um potencial de polarização ou um operador relativístico. Um tratamento com a aproximação de MBPT é realizada por Lindgren e Morrison [10].

A correlação também pode ser representada por uma interação de configuração CI (Configuration Interaction), método que em geral lida com uma superposição de funções de onda com bases ortogonais. No esquema de acoplamento LS, pode-se expressar a função de onda total na seguinte forma:

$$\Psi(\alpha LS) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi(\alpha_i LS), \quad (1.12)$$

onde α_i denota um conjunto de números quânticos para os elétrons e seus acoplamentos intermediários com a i -ésima configuração. Em contraste com a MBPT, na CI os coeficientes c_i são obtidos através da diagonalização do Hamiltoniano, isto é, resolvendo a equação:

$$\sum_{i=1}^M c_i (H_{ij} - E \delta_{ij}) = 0 \quad \forall i, \quad \sum_{i=1}^M c_i^2 = 1 \quad (1.13)$$

onde $H_{ij} = \langle \Phi(\alpha_i) | H | \Phi(\alpha_j) \rangle$. Na aproximação CI, Φ_i é uma função de estado da configuração

CSF (Configuration State Function). A função de onda total Ψ é chamada de função de estado atômico ASF (Atomic State Function). Em comparação com a teoria da perturbação, CI é equivalente a uma série infinita nas expansões (1.10 e 1.11). Observe que no método CI não é preciso especificar a perturbação V , cuja forma explícita é frequentemente desconhecida (V_{ij} sempre pode ser representado como $\langle \Phi_i | H - E_0 | \Phi_j \rangle$).

1.3 Aproximação Hartree-Fock Multi-Configuracional

No método CI estacionário, a base de funções são independentes dos coeficientes da expansão. Porém, podemos contornar esta restrição e deixar que os CSF's e os coeficientes sejam interconectados. As funções radiais e os coeficientes são então obtidos pelo método variacional Hartree-Fock Multi-Configuracional (MCHF) [4], que é uma generalização da aproximação HF. Nesta aproximação, o funcional de energia é otimizado misturando os orbitais radiais e os coeficientes. Para a parte radial obtem-se um sistema semelhante ao da equação (1.6), exigindo-se que o funcional de energia seja estacionário sobre uma certa variação de c_i , isto simplesmente nos conduz ao problema de autovalor (1.13).

Uma propriedade interessante do método variacional MCHF é sua semelhança com a aproximação HF, que impõe um limite superior nas soluções de energia. Isto somente é verdade se o estado de referência Φ_0 for o fundamental na expansão (1.12).

Outra característica importante é que o método CI assegura a convergência para os estados com mais baixa energia ao se aumentar o conjunto de base de funções (M) da expansão. Segundo Hylleraas e Undheim [11], podemos organizar as energias para cada expansão em uma série

$$E_{NR}^{EX} < \dots E^{(M)} < E^{(M-1)} < \dots E^{HF}. \quad (1.14)$$

Esta relação claramente mostra que os melhores resultados são obtidos aumentando o espaço das funções de onda. Aplicações numéricas deste teorema são utilizados em nossos trabalhos.

1.3.1 A Escolha de um Espaço Ativo de Interações

Em cálculos práticos é necessário manter o comprimento de uma expansão de CI em um mínimo. Algumas restrições, excluindo CSF's inativos, podem ser derivadas das propriedades

de simetria do operador Hamiltoniano. Por exemplo, regras de seleção baseadas na conservação da paridade, do spin e do momento angular, aplicada não somente para duas configurações que interagem diretamente, mas também para todo o conjunto CI. A restrição baseada na propriedade do operador de Coulomb r_{ij}^{-1} entre dois corpos, não se aplica globalmente, sendo que duas configurações que diferem por mais de dois elétrons podem ainda interagir via configurações intermediárias.

Para selecionar as componentes importantes na expansão da função de onda, usamos um conjunto de aproximação ativa [12,13], onde são gerados CSF's por substituição múltiplas de elétrons de uma configuração de referência para um conjunto virtual de orbitais $\{nl\}$, preservando a paridade e o acoplamento final.

A idéia principal atrás deste conceito é obter, com respeito aos orbitais ativos $\{nl\}$, um conjunto completo de configurações que, devido a grande matriz de elementos $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$ e/ou uma pequena energia de separação, interajam fortemente entre si. Esta aproximação é muito útil em cálculos de transições, por exemplo, onde não somente é importante obter a melhor representação possível das funções de estado atômica, mas também manter um equilíbrio no valor da correlação obtida para cada estado. O método do conjunto ativo, assegura que todas as configurações multiplamente excitadas sejam incluídas dentro do conjunto $\{nl\}$. Se incluirmos mais orbitais virtuais e sucessivamente aumentar o conjunto CI, poderíamos esperar uma rápida convergência das energias e probabilidades de transição, e ao mesmo tempo manter o equilíbrio nos cálculos.

1.4 Efeitos Relativísticos

As diferentes aproximações discutidas na seção anterior estão baseadas em uma aproximação não-relativística da equação de Schrödinger para muitos corpos. Para melhorarmos estas aproximações devemos incluir efeitos relativísticos ao tratarmos estes átomos ou íons. Os efeitos relativísticos se refletem na mudança da massa do elétron com a velocidade v e através das interações induzidas pelo spin. Iniciaremos discutindo um tratamento semi-relativístico, onde a correção da massa e a interação spin-órbita são tratadas como pequenas perturbações no Hamiltoniano e as mudanças na energia correspondente serão avaliadas sobre a luz da teoria da perturbação (seção 1.2). O formalismo covariante de Dirac onde os efeitos da massa e do spin são inerentes ao Hamiltoniano será introduzido. Por fim, discutiremos a aproximação de

Breit-Pauli (usada no código de Cowan [3]) para o problema de muitos corpos.

1.4.1 Tratamento Semi-relativístico

Uma aproximação semi-relativística traz algumas correções ao operador de Hamilton não-relativístico e o deslocamento da energia resultante pode ser avaliado pela teoria da perturbação. A correção da massa é obtida usando-se a expressão da energia relativística para um elétron com uma massa residual m ,

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (1.18)$$

Aplicando a definição da mecânica quântica para os operadores de energia e momento, a equação de Klein-Gordon para uma partícula livre [14], pode ser escrita como:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t^2} - \nabla^2 + \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \right) \Psi = 0. \quad (1.19)$$

Uma modificação do resultado para a energia cinética não-relativística é determinada na perturbação de primeira ordem, como

$$\Delta E_{massa} = -\frac{p^4}{8m^3 c^2}. \quad (1.20)$$

Como o spin do elétron vem das estatísticas de Fermi-Dirac e não das transformações relativísticas, já usamos o spin na representação da função de onda. Devido a anti-simetrização da função de onda, diferentes energias são obtidas para diferentes multipletes, embora o Hamiltoniano não inclua o operador de spin mas a inclusão do spin na função de onda não explica por si só, por exemplo, a abertura da estrutura fina. Portanto, para levar em conta as interações induzidas pelo spin usa-se o análogo clássico do spin como um momento angular intrínseco. Então, um acoplamento entre o momento magnético resultante do elétron e o campo coulombiano induz a interação spin-órbita e a correspondente perturbação de primeira ordem para a energia e é dada pela expressão:

$$\Delta E_{SO} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \right\rangle, \quad (1.21)$$

onde $U(r)$ é um potencial de Coulomb. Este termo na verdade envolve uma correção relativística na forma do fator multiplicativo $\frac{1}{2}$ que vem de uma mudança na direção do elétron (denominada precessão de Thomas). A correção relativística para a energia potencial é dada pelo termo de Darwin:

$$\Delta E_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 U. \quad (1.22)$$

Sendo que a correção de spin-órbita somente é válida para $l \neq 0$. A correção relativística para $l = 0$ (orbitais s) é justamente dada pelo termo de Darwin. Assim a energia de spin-órbita (relevante para $l \neq 0$) e a energia de Darwin (relevante para $l = 0$) juntas produzem o deslocamento de estrutura fina. O Hamiltoniano total, incluindo o operador não-relativístico, a troca de massa (1.20), a interação spin-órbita (1.21) e o termo de Darwin (1.22), se aproxima do tratamento relativístico, até a ordem de v^2/c^2 . Devido a inclusão do operador de spin-órbita, o Hamiltoniano total comuta com o momento angular total $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ e com \mathbf{l}^2 e \mathbf{s}^2 , mas não mais com as componentes de \mathbf{l} e \mathbf{s} . Conseqüentemente, \mathbf{j} , \mathbf{l} , \mathbf{s} e \mathbf{m}_j são bons números quânticos e o acoplamento LS ainda é válido (para o Hamiltoniano de muitos corpos), só que, agora um número J é necessário para designar a estrutura fina dos níveis $^{2S+1}L_J$.

1.4.2 Formalismo de Dirac

A equação de onda não satisfaz ao princípio fundamental da relatividade, ela não é invariante perante a transformação de Lorentz para as coordenadas de espaço e tempo. Assim, consideramos agora um tratamento completamente relativístico para partículas de spin $\frac{1}{2}$, desenvolvido por Dirac [15,16]. A equação de onda de Dirac para um elétron em um potencial quadrivetor $A_\mu(\phi, \mathbf{A})$ é dada pela equação

$$[\alpha \cdot (c\mathbf{p} + e\mathbf{A} + \beta mc^2 - e\phi)] \Psi = E\Psi. \quad (1.23)$$

α e β são operadores e são representados pelas matrizes de Pauli,

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & -\mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

onde \mathbf{I} é uma matriz unitária e as componentes da matriz sigma são:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

que satisfazem a seguinte relação de comutação,

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad (1.26)$$

ϵ_{ijk} é o símbolo (Levi-Cevita) de permutação. O operador de spin é definido como $s = \frac{\hbar\sigma}{2}$, e satisfaz a relação de comutação ordinária para o operador de momento. Assim o spin é incluído na equação da função de onda como uma parte interna do Hamiltoniano e não através de uma perturbação, como é o caso no tratamento semi-relativístico [14].

A função de onda consiste em quatro partes,

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{bmatrix}, \quad \Psi_A = \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{bmatrix}, \quad \Psi_B = \begin{bmatrix} \Phi_3 \\ \Phi_4 \end{bmatrix} \quad (1.27)$$

onde Ψ_A e Ψ_B são chamados, devido as suas amplitudes relativas $\frac{v}{2c}$, a componente grande e pequena respectivamente. No caso de um potencial esférico $\phi = U(r)$, cada uma delas é formada por um produto de orbitais radiais $P(r)$ e $Q(r)$ e a combinação do espinor de Pauli com harmônicos esférico. Para um potencial de Coulomb as funções radiais não dependem somente dos números quânticos n e l mas também de j .

A equação de Dirac descreve completamente o comportamento de um único elétron em um campo eletromagnético incorporando o spin e é invariante sob uma transformação de Lorentz. Esta equação prediz soluções como energia negativa para partículas livres, isto é, com energia de repouso $-mc^2$, que junto com as soluções de energia positiva forma um conjunto ortonormal completo. Em contraste com as representações não-relativística e semi-relativística, os operadores \mathbf{s}^2 , \mathbf{l}^2 e suas componentes espaciais não comutam com o Hamiltoniano de Dirac. Como conseqüência disto, a aproximação LS não é válida na representação de Dirac e a assinalação $^{2S+1}L_J$ já não é mais apropriada. No lugar disso, o momento angular total \mathbf{J} junto com o operador κ , definido por $\kappa = \beta(\mathbf{s} \cdot \mathbf{l} + \hbar)$, comutam com H e assim devemos usar o acoplamento jj para um problema com muitos corpos. Conseqüentemente, j , m_j e κ são bons números

quânticos, onde $\kappa = \pm(j + \frac{1}{2})$ é um autovalor de κ . A energia para íons hidrogenóides depende do número quântico principal n e do momento angular j , mas independe de l (na aproximação não-relativística a energia só depende de n). Portanto, os níveis $^2s_{1/2}$ e $^2p_{1/2}$ são degenerados. Para maiores detalhes ver os textos de Sakurai [17].

Para o caso de muitos corpos é preciso introduzir na equação de Dirac um operador da interação relativística entre elétrons. O operador de Coulomb r_{ij}^{-1} só representa a parte eletrostática estacionária. A interação magnética $\mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$ entre a corrente de Breit é introduzida no hamiltoniano que toma a seguinte forma:

$$H = \sum_{i=1}^N (c\alpha_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta_i mc^2) + eU(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \left[(\alpha_i \cdot \alpha_j) + \frac{(\alpha_i \cdot r_{ij})(\alpha_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right], \quad (1.28)$$

e agora, a nova equação chamada Breit-Dirac não é invariante sobre uma transformação de Lorentz, em contraste ao caso de um elétron.

Um modo para resolver a equação de onda correspondente é usar um modelo de campo central para partículas relativísticas independentes, similar ao tratamento não-relativístico. A função de onda é então, um produto antissimétrico de quadri-componentes spin-orbitais, acopladas no esquema jj e as funções radiais $P(r)$ e $Q(r)$ são obtidas em um processo variacional Dirac-Fock. Para representar a correlação, pode-se usar o método da expansão CI, chamando neste caso de aproximação Dirac-Fock multiconfiguracional MCDF (Multiconfiguration Dirac-Fock), que foi desenvolvida por Desclaux e outros [18] e foi implementado em um código computacional por Grant e outros [19].

1.4.3 Aproximação de Breit-Pauli

Em muitas aplicações, especialmente no código de Cowan, é desejável simplificar o formalismo de Dirac. Em um formalismo não-relativístico, segundo o limite de Pauli, onde a função de onda do Hamiltoniano de Dirac é precisa dentro da ordem de $(Z\alpha)^2$, com α sendo a constante de estrutura fina, as quatro componentes da equação de Dirac para um elétron pode ser reduzida a duas componentes na equação de Pauli. Para um potencial de campo central o operador de Pauli atuando sobre Ψ_A e pode ser posto na forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} - eU - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 U - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}, \quad (1.29)$$

onde os dois primeiros termos são os que aparecem na equação de Schrödinger, o terceiro é o resultado da correção relativística para a massa do elétron e os dois últimos são os termos de Darwin e a interação spin-órbita que fazem juntos a separação da estrutura fina. Assim, o operador de Pauli é idêntico ao hamiltoniano obtido na aproximação semi-relativística. A diferença fundamental é que o spin foi incorporado inicialmente na equação de Dirac, e não através de uma analogia clássica do momento angular. Secundariamente o operador de Pauli dá o valor correto da interação spin-órbita, que no tratamento não-relativístico deve ser corrigido pela precessão de Thomas.

O limite de Pauli pode também ser aplicado para muitos corpos através do operador Breit-Dirac (1.28). As correções para o Hamiltoniano de Schrödinger obtidas na perturbação de primeira ordem podem ser divididas em dois grupos:

- Operadores de deslocamento, independentes de J
 - Termo de energia cinética ou correção de massa H_{massa} , dá a correção relativística para a massa do elétron
 - Interação órbita-órbita H_{oo} , um termo de interação entre dois elétrons que se origina das interações entre os momentos magnéticos dos orbitais dos elétrons
 - Termo de contato spin-spin H_{ssc} , descreve a interação entre dois momentos magnéticos de spin para elétrons que ocupam o mesmo espaço
- Operadores de estrutura fina, dependentes de J
 - Interação spin-órbita H_{so} e spin-outra-órbita H_{soo} , que descrevem as interações entre o spin e o momento magnético orbital dos elétrons
 - Interação spin-spin H_{ss} , um termo de interação de dois corpos que representa as interações magnéticas ente spin's

1.5 Transições Radiativas (E1)

Transições entre estados atômicos ligados, descritos por funções de estado atômico inicial e final, Ψ_i e Ψ_f respectivamente, podem ser descritas com base na teoria da perturbação dependente do tempo. Assumindo que uma perturbação $V(\mathbf{r}, t)$ devido ao campo dinâmico da radiação externa ao sistema esteja representada por um Hamiltoniano H (onde H é o

Hamiltoniano total), e seja suficientemente pequeno para que se possa considerar a aproximação MBPT. Usamos a terminologia empregada por Nicolaides [20,21], onde estados ligados decaindo através de transições radiativa são chamados estados estacionários. Os estados não-estacionários estão ligados a fotoionização e a autoionização.

A probabilidade de transição A_{if} entre os estados inicial e final é dada de acordo com a regra de ouro [22] pela relação:

$$A_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | V(\mathbf{r}) | \Psi_i \rangle|^2. \quad (1.30)$$

O tempo de vida τ_i do estado inicial é inversamente proporcional a soma de todas as probabilidades de transição, assumida sobre todos os estados inferiores.

$$\tau_i = \left(\sum_f A_{if} \right)^{-1} \quad (1.31)$$

Para a eletrodinâmica clássica temos que o quadri vetor potencial (φ, \mathbf{A}) não é univocamente determinado. Para nossos propósitos é conveniente escolher o calibre de Coulomb, onde $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e $\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho$, sendo que ρ é a densidade de carga. Para sistemas atômicos ρ é naturalmente dado por $\delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ e φ é então o potencial de Coulomb ordinário. Portanto, pode-se assumir que o potencial escalar é interno ao Hamiltoniano H_0 , e somente o potencial vetor

$$\mathbf{A} = 2A_0 \vec{e} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.32)$$

induz o mecanismo de decaimento. O Hamiltoniano total para um elétron toma então a forma

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + U(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

A perturbação $V(\mathbf{r})$ é dada por $V = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}/mc$, onde \mathbf{p} é o operador de momento.

Na aproximação de dipolo elétrico assume-se que um comprimento de onda da radiação ($\lambda = c/\omega$) é muito maior que as dimensões do átomo, que é bem satisfeita na região visível e para $Z\alpha \ll 1$ ($\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$). Então, o fator independente do tempo na exponencial da

equação 1.32 pode ser truncado no primeiro termo da expansão, fornecendo:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 \quad (1.34)$$

e usando a relação para o comutador $\nabla = [H, \mathbf{r}]/2$, a probabilidade de transição é dada, tendo em vista a expansão CI (1.12), pela expressão:

$$A_{if} = \frac{4e^2 a_0^3}{3\hbar^3 c^3} \Delta E \sum_{jk}^{MM'} |c_j c_k \langle \Phi_k^f | \sum_N^{l=1} \mathbf{r}_l | \Phi_j^i \rangle|^2, \quad (1.35)$$

onde o somatório interno é sobre todos os N elétrons. Usando também outras relações de comutação entre H , \mathbf{r} e o potencial central $U(\mathbf{r})$, três equivalentes elementos de matriz para o dipolo elétrico podem ser obtido [3,23]

$$\langle \Psi_f | \sum_N^{l=1} \mathbf{r}_l | \Psi_i \rangle \quad \text{forma de comprimento} \quad (1.36)$$

$$\frac{2}{\Delta E} \langle \Psi_f | \sum_N^{l=1} \nabla_l | \Psi_i \rangle \quad \text{forma de velocidade} \quad (1.37)$$

$$\frac{2}{(\Delta E)^2} \langle \Psi_f | \sum_N^{l=1} \nabla_l U(\mathbf{r}_l) | \Psi_i \rangle \quad \text{forma de aceleração} \quad (1.38)$$

Estas três relações são equivalentes somente para as funções de onda exatas Ψ_i e Ψ_f . Assim as diferenças entre os resultados obtido nas diferentes formas podem ser usados como uma medida da precisão dos cálculos. Outro ponto importante é que esta equivalência é valida somente no formalismo não-relativístico. Para aproximação Breit-Pauli pode-se mostrar que somente a forma de comprimento é apropriada [24].

Como o operador de dipolo elétrico $\mathbf{E1}$ é antissimétrico sobre uma reflexão $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, as transições dipolares elétricas envolvem troca de paridade. Como $\mathbf{E1}$ é um operador independente do spin tem-se conseqüentemente as regras de seleção $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$, contudo não pode ocorrer que $J_1 = J_2 = 0$ simultaneamente. Transições, que satisfazem estas regras de seleção são chamadas transições LS permitidas. Se efeitos relativísticos estão presentes no modelo do Hamiltoniano H_0 , interações spin-dependentes podem abrir canais de decaimentos entre diferentes multipletes, dando surgimento a transições spin-induzidas, ou transições LS proibidas.

Referências

- [01] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [02] V. Fock, Z. Phys. 61, 126; 62, 795 (1930).
- [03] R. D. Cowan, “The Theory of Atomic Structure and Spectra”, University of California Press, Berkeley, California (1981).
- [04] C. Froese Fischer, “The Hartree-Fock Methods for Atoms”, John Wiley & Sons, New York (1977).
- [05] P. O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1509 (1955).
- [06] G. W. Kellner, Z. Phys. 44, 91 (1927).
- [07] E. A. Hylleraas, Z. Phys. 54, 341 (1929).
- [08] B. H. Brandow, Rev. Mod. Phys. 39, 771 (1967).
- [09] A. Messiah, “Quantum Mechanics”, North-Holland, Amsterdam (1961).
- [10] I. Lindgren and J. Morrison, “Atomic Many-Body Theory”, Springer Series in Chemical Physics 13, Springer-Verlag (1982).
- [11] E. A. Hylleraas and B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).
- [12] B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. 48, 157 (1980).
- [13] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. 96, 399 (1987).
- [14] R. Shankar, “Principles of Quantum Mechanics”, Plenum Press, New York (1980).
- [15] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. (London) A117, 610 (1928).
- [16] P. A. M. Dirac, “The Principles of Quantum Mechanics”, Clarendon Press, Oxford (1976).
- [17] J. J. Sakurai, “Advanced Quantum Mechanics”, Addison-Wesley Publishing Co, Reading Ma (1967).
- [18] J. P. Desclaux, D. F. Mayers and F. O’Brien, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 4, 631 (1971).
- [19] I. P. Grant, B. J. McKenzie and P. H. Norrington, Comput. Phys. Commun. 21, 207 (1980).
- [20] C. A. Nicolaides, Phys. Rev. A 6, 2078 (1972).
- [21] C. A. Nicolaides, Nucl. Instrum. Methods 110, 231 (1973).
- [22] E. Fermi, “Nuclear Physics”, University of Chicago Press, Chicago (1950).
- [23] G. W. F. Drake, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 9, L169 (1976).
- [24] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, “Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms”, A Plenum/Rosetta Edition, New York (1977).

2 Cálculos Computacional em Estrutura Atômica, o Código de Cowan

Para calcular as funções de onda, as energia média das configurações, os parâmetros de Slater, os parâmetro de acoplamento spin-órbita, as integrais de interação entre as configurações, os acoplamentos, os níveis de energia, os comprimentos de onda, as probabilidades de transição, as forças de osciladores e os tempos de vida, entre outros parâmetros atômicos, utilizamos o código numérico que consiste em um pacote de programas, escritos em *Fortran 77* que foram desenvolvidos pelo professor Robert Duane Cowan do *Los Alamos Scientific Laboratory, em Los Alamos, New Mexico*. Este pacote encontra-se a disposição na Internet, na página da Universidade de Los Alamos e é utilizado por espectroscopistas de vários Países. Os programas são denotados como: *RCN*, *RCN2*, *RCG* e *RCE*. Junto com estes programas, utilizamos também os programas *Elcalc* e o *Strans* desenvolvidos por Radziemski e Kaufman.

Para agilizar a compilação de dados espectroscópicos, desenvolvi um conjunto adicional de programas para o tratamento da massa de dados experimentais.

2.1 Ajuste dos Níveis de Energia Experimentais

Os níveis de energia experimentais são ajustados pelo programa *Elcalc* (Energy Calculation) no início do trabalho de análise. Todos os dados experimentais coletados (linhas espectrais e níveis de energia) durante as pesquisas bibliograficas, são introduzidos em um arquivo com o formato adequado para servir como entrada para o programa *Elcalc*. O arquivo contendo as transições obtidas experimentalmente e seus respectivos comprimentos de onda é conferido por programas desenvolvidos no nosso laboratório que produz em sua saída um arquivo apropriado para a entrada do programa de ajuste global dos níveis *Elcalc*. Assim, os vários níveis energéticos são ajustados a partir de um processo iterativo que procura o valor de cada nível através das possíveis transições entre os diversos níveis do arquivo. Como os valores utilizados em nossos cálculos são obtidos de diferentes trabalhos experimentais, este programa agrega pesos diferentes para cada transição de acordo com o erro experimental. O arquivo de entrada deste programa contém como informação a quantidade de iterações que se deseja realizar (o número máximo de iterações é 100), os níveis de energia dispostos por paridade (1 4 0 para paridade par e 0 4 0 para paridade ímpar) e todas as transições experimentalmente determinadas (a marcação ”*” indica paridade ímpar do nível de uma transição). O programa apresenta em

sua saída o valor ajustado de cada nível, assim como o desvio padrão e o número de transições que colaboraram para a determinação do mesmo [1].

2.2 Cálculo dos Comprimentos de Onda

Após o ajuste dos níveis energéticos das configurações envolvidas no cálculo, são determinados os novos valores para os comprimentos de onda das transições relativas aos níveis ajustados. Estes novos valores, agora estarão de acordo com os níveis de energia ajustados, que como foi dito, leva em conta os pesos agregados, os quais dependem do erro experimental. O programa que faz estes cálculos ou seja, que determina o conjunto de transições para os níveis ajustados, é denominado *Strans*. Em sua saída, os comprimentos de onda com suas classificações são apresentados na forma de uma tabela [1]. Este programa exige dois arquivos de entrada, o arquivo de saída do programa *Elcalc*, com os níveis já ajustados e um arquivo que contenha todas as transições presentes no arquivo de entrada do *Elcalc*, escritas no mesmo formato. Quando parte do espectro foi observado no ar se faz necessário mudar o valor dos comprimentos de onda no para o vácuo, e este cálculo é feito por um programa chamado *Arvac* desenvolvido durante a tese e está baseado no estudo de James C. Owens sobre o índice de refração [2].

Os valores para os comprimentos de onda no ar são convertidos para o vácuo e vice-versa pela relação:

$$\lambda_{vac} = n\lambda_{air}, \quad (2.1)$$

onde o índice de refração do ar (ar seco contendo 0.03% de CO_2 e 15^0C de temperatura) é dado por:

$$n = 1 + 8342.13 \times 10^{-8} + \frac{2406030}{130 \times 10^8 - \sigma^2} + \frac{15997}{38.9 \times 10^8 - \sigma^2}. \quad (2.2)$$

Na expressão 2.2 σ é o número de onda.

2.3 Cálculo das Funções de Onda

Iniciamos o cálculo da estrutura atômica de um determinado íon ou átomo, com os programas *RCN* e *RCN2*. O método de solução utilizado por estes programas para resolver as

equações multiconfiguracionais de Hartree-Fock está baseado no método autoconsistente para o campo central [3]. O programa *RCN* calcula as funções de onda radiais $P_i(r)$ correspondentes à energia do centro de gravidade E_{av} , calcula também as integrais de coulomb F^k e G^k (equações 2.3 e 2.4) e as integrais de spin-órbita ζ_i , usando as fórmulas do potencial central:

$$F_{ij}^k = R^k(ij, ij) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_1^k}{r_1^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (2.3)$$

$$G_{ij}^k = R^k(ij, ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_1^k}{r_1^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.4)$$

$$\zeta_i = \int_0^\infty \xi(r) |P_i(r)|^2 dr = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} \right) |P_i(r)|^2 dr \quad (2.5)$$

$$E_{coul} = \sum_k \left(f_k F^k \pm g_k G^k \right) \quad (2.6)$$

$$E_{so} = \sum_{nl} d_{lj} \zeta_{nl} \quad (2.7)$$

onde f_k e g_k são respectivamente os coeficientes das integrais direta e de troca e d_{lj} é o fator angular.

O programa *RCN2* calcula as integrais de interação de coulomb R^k entre cada par de configurações que interagem, calcula também as integrais radiais de dipolo e quadrupolo elétrico (E_1 e E_2) para cada par de configurações [4].

2.3.1 *RCN*

O arquivo de entrada deste programa contém as configurações do átomo ou íon a ser estudado, seu número atômico Z , seu grau de ionização, o rótulo de cada configuração com a especificação dos orbitais e suas respectivas ocupações eletrônicas.

O processo de solução das configurações escolhidas é iniciado tomando-se como base a configuração fundamental do gás nobre cujo número atômico Z seja o mais próximo do número de elétrons N do átomo ou íon, com a condição $Z \leq N$. Modifica-se esta configuração ou adiciona-se a ela o número de elétrons necessários para que seja obtida a configuração desejada.

O potencial inicial é construído a partir das funções $V(r) = \frac{-2Z}{r}$ para \mathbf{r} pequeno, e $V(r) = \frac{-2(Z-N+1)}{r}$ para \mathbf{r} grande [5]. Com isto tem-se um potencial inicial $V^i(\mathbf{r})$ que pode ser

usado para calcular funções de prova $P_i^m(\mathbf{r})$ para os orbitais $n_i l_i$ no primeiro ciclo da iteração ($m = 1$). Para encontrar as funções $P_i(\mathbf{r})$ autoconsistentes, os ciclos seguintes do cálculo podem ser efetuados com um dos seguintes métodos: *Hartree (H)*, *Hartree-Fock (HF)*, *Hartree-plus-statistical-exchange (HX)* ou *Hartree-Slater (HS)*. Para que a convergência ocorra mais rapidamente, a partir do terceiro ciclo, a nova função de prova $P_j(\mathbf{r})$ será uma combinação linear da função de prova de entrada e a da saída do ciclo imediatamente anterior.

Com as funções de onda radiais autoconsistentes $P_i(\mathbf{r})$, as várias integrais radiais de um elétron (como energia cinética, energia potencial eletro-nuclear, entre outras) são computadas. O arquivo de saída escrito em binário, "*Tape2n*", é utilizado como arquivo de entrada do programa seguinte (*RCN2*). Neste arquivo existe para cada configuração as funções de onda radiais $P_i(\mathbf{r})$, as energia de centro de gravidade (E_{av}), as integrais de Coulomb (F^k e G^k) e integrais de spin-órbita (ζ_i) que são usadas para calcular os níveis energéticos para cada configuração em questão [4].

2.3.2 *RCN2*

O programa *RCN2* calcula as integrais de coulomb R^k entre cada par de configurações que interagem, e as integrais radiais de dipolo (E_1) e quadrupolo (E_2) elétrico entre cada par de configurações [6].

Para que o cálculo do espectro seja realizado satisfatoriamente é necessário que as configurações eletrônicas estejam arranjadas no arquivo de entrada em uma ordem específica. A primeira configuração deve ser a de menor energia, seguida pelas outras de mesma paridade e depois as de paridade oposta. Dentro de uma mesma paridade, a ordem de apresentação de cada configuração deve seguir uma série de Rydberg simples (como exemplo: $3s3p$, $3s4p$, $3s5p$ do *Ar VII*).

Como o programa *RCN2* produz o arquivo de entrada para o programa *RCG*, ele carrega informações a respeito do tipo de acoplamento que o programa *RCG* vai usar, LS, jj, jk, ou outro, se ele deve ou não gerar um arquivo (*Outgine*) de entrada para o programa *RCE*, qual a unidade para expressar a energia, eV ou Kilokayser, etc. Antes do cálculo dos níveis e transições feito pelo programa *RCG* pode-se alterar percentualmente o valor das integrais de energia feitas pelo programa *RCN2*. A saída do programa *RCN2* (*ing11*) em conjunto com a saída do programa *RCN* (*Tape2n*) formam a entrada de dados para o programa *RCG* [4].

2.4 Cálculo das Probabilidades de Transição e Fatores Angulares

O conjunto de programas pode calcular também as intensidades das linhas, não se limitando apenas ao cálculo de níveis de energia e comprimentos de onda do espectro. A importância do conhecimento da intensidade das linhas reside no fato de que ela nos permite avaliar quais comprimentos de onda deve surgir no espectro experimental. Isto ajuda verificar as assinalações feitas, confirmando ou rejeitando classificações anteriores.

2.4.1 RCG

A probabilidade de transição entre as configurações e os fatores angulares de vários elementos de matriz são calculados pelo programa *RCG*, que utiliza a *Álgebra de Racah* [7]. Ele resolve a matriz de energia apresentando seus autovalores e autovetores, realiza o cálculo das forças de osciladores (gf) para todas as transições de dipolo elétrico possíveis e os tempos de vida de cada nível. O programa pode realizar ainda os cálculos relativos a transições de quadrupolos elétrico e dipolos magnético. Os fatores angulares calculados são: as energias de centro de gravidade E_{av} para cada configuração; os coeficientes angulares f^k e g^k das integrais de Coulomb direta e de troca F^k e G^k [5]; as várias integrais de interações spin-orbita ζ_i e seus respectivos fatores d_i ; os coeficientes r_d^k e r_e^k das interações de configuração de Coulomb direta e de troca das integrais radiais R^k ; os elementos da matriz de dipolo magnético; os coeficientes angulares dos elementos da matriz de dipolo e quadrupolo elétrico. O programa *RCG* tem ainda a capacidade de calcular a seção de choque Q para fotoionização [8], a probabilidade de transição por autoionização, a taxa de recombinação, a força de oscilador para cada transição, a probabilidade de auto-ionização devido à excitação colisional e as forças de linha do espectro atômico entre outros. Este programa gera três arquivos de saída; *Outg11*, *Outgine* e *tape2e*. O arquivo *Outg11* contém todas as informações de interesse para o átomo (ou íon), os outros dois arquivos são utilizados como entrada em outro programa, o *RCE* que produz um ajustes de parâmetros energéticos [4].

2.5 Cálculo *ab initio*

O pacote de programas usado nesta tese foi desenvolvido por *R. D. Cowan* [4]. Originalmente desenvolvidos para rodar em grandes computadores. Com o desenvolvimento dos computadores

personais, novas versões foram adaptadas para rodar em PCs. Uma destas versões para PCs (código de Cowan) se encontra em disponibilidade na internet, na Web page <http://plasma-gate.weizmann.ac.il>.

Vários métodos teóricos para o cálculo de estrutura atômica são constantemente desenvolvidos e melhorados. Hoje em dia estes cálculos para átomos e íons complexos são altamente precisos. Cálculos desta natureza são realizados com o auxílio de grandes códigos computacionais, feitos para computadores potentes e freqüentemente adaptados para algum problema em particular.

Não existem muitos códigos computacionais que possam ser usados rotineiramente, abrangendo todas as configurações de todos os átomos e íons presentes na tabela periódica. Dentre os existentes, geralmente o cálculo envolve um cálculo *ab initio*, ou seja, feito de forma puramente matemática baseado apenas em modelos físicos e sem o conhecimento experimental da estrutura a ser calculada. A precisão deste cálculo pode ser melhorada pelo uso de parâmetros energético que são escalonados, diminuindo o valor inicial (*ab initio*) entre 5% e 20%.

Os dados de entrada para se efetuar o cálculo *ab initio* consiste basicamente do número atômico e das configurações eletrônica do átomo ou íon de interesse, onde é apenas necessário indicar os elétrons das camadas abertas. A primeira parte do programa (*RCN*) usa o método de Hartree-Fock para efetuar o cálculo das funções de onda radiais. A segunda parte (*RCN2*) se serve destas funções de onda para calcular a energia média de cada configuração e as integrais de Slater e spin-órbita. No terceiro programa (*RCG*) os autovalores da energia são obtidos pelo método matricial. Nesta parte são calculados os coeficientes f_k e g_k para as integrais de energia e os elementos que compõem a matriz são formados pela soma das contribuições de diferentes integrais; energia coulombiana na equação (2.4) e interação spin-órbita na equação (2.5). As perturbações de segunda ordem; interação spin-outra-órbita e interação de configuração [9], são incluídas no método.

Se incluirmos as configurações pares e ímpares no cálculo, os momentos de dipolo elétrico para todas as transições permitidas são obtidos no segundo passo. O terceiro passo então incluirá o cálculo de números de onda, de comprimentos de onda e de probabilidades de transição para todas as transições dipolares elétricas possíveis.

Uma comparação entre a estrutura observada e calculada pode ser vista na figura 2.1, onde se vê uma boa concordância morfológica a princípio, contudo, um exame mais detalhado

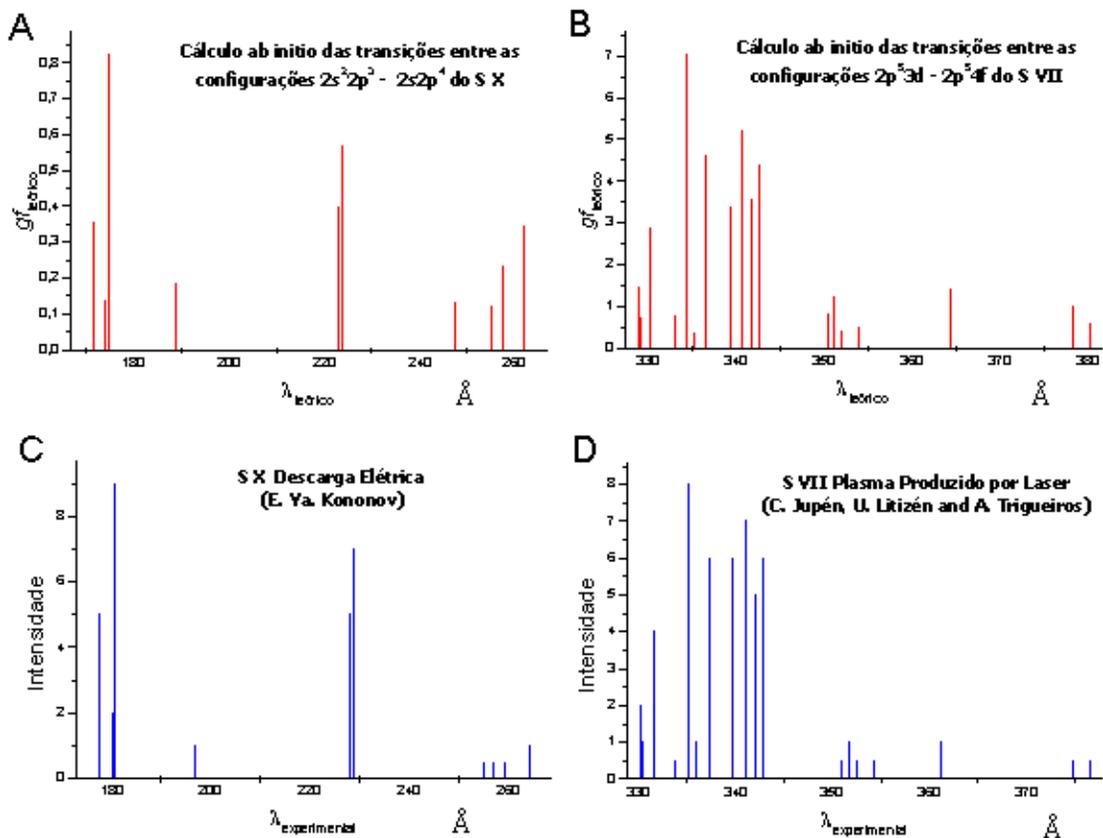


Figura 2.1 - Os dois primeiros gráficos (A e B) são o resultado dos cálculos teóricos para as possíveis transições entre as configurações $2s^2 2p^3 - 2s 2p^4$ do íon S X e $2p^5 3d - 2p^5 4f$ do íon S VII. Os demais gráficos (C e D) são "plots" das intensidades das linhas determinadas experimentalmente por E. Ya. Kononov, Opt Spect. 144, 435 (1966) para o S X e C. Jupén, U. Litzén, and A. Trigueiros, Phys Scr 29, 317 (1984) para o S VII.

revela sérias divergências, o que reduz a utilidade dos resultados preliminares na predição dos níveis de energia. Em geral, as diferenças calculadas entre as energias LS dentro de uma dada configuração são demasiadamente grandes. Isto se deve ao efeito das interações de configuração, da configuração em questão com um número muito grande de configurações distintas. Os níveis com maior energia dentro da configuração são mais afetados do que os de menor energia. Isto ocorre devido a maior proximidade com as perturbações. Esta discrepância pode ser reduzida diminuindo-se o valor das integrais coulombiana F^k e G^k entre 5% e 20%, o que pode ser automaticamente realizado pelo programa *RCN2*. O valor apropriado para o fator de escala desta carta fica na faixa de 70% à 80% para átomos neutros e de 90% à 95% para átomos altamente ionizados. Com isto, o cálculo não é mais considerado *ab initio*, e sim um cálculo semi-empírico [4,10].

2.6 Determinação dos Parâmetros por Método Semi-Empírico

Se uns poucos níveis de uma certa configuração são conhecidos, a predição dos demais níveis desta configuração pode ser melhorada por meio de um ajuste não linear de forma a fornecer o melhor acordo com os experimentalmente conhecidos. A energia média das configurações, as integrais eletrostáticas de *Slater* (incluindo interação de configuração) e as integrais de spin-órbita podem todas ser tratadas como parâmetros que são ajustáveis para dar a melhor concordância entre os níveis de energia calculados e os observados.

O processo de ajuste (*fitting*) tem que ser realizado com muito cuidado e requer muita experiência para se obter sucesso nos resultados. O número de parâmetros a serem ajustados deve ser menor do que o número de níveis observados. Em geral, todos os parâmetros ajustados desviam uns 30% dos valores *ab initio* enquanto que os parâmetros de spin-órbita apresentam variações muito pequenas, desviando pouco dos valores *ab initio*.

O ajuste dos parâmetros é feito por um processo iterativo em que o usuário participa. Nos casos complexos, como em átomos neutros ou uma vez ionizado, o ajuste produz um desvio quadrático médio entre o nível calculado e observado da ordem de $5 - 50 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.1 RCE

O programa *RCE* é utilizado para ajustar os valores de vários parâmetros teóricos, a fim de produzir níveis energéticos em melhor acordo com os níveis experimentais. Qualquer um dos parâmetros pode: ser liberado para variar, ser mantido fixo em um valor específico, ou ainda variar em grupo, de tal maneira que a razão entre os valores antes e depois da iteração permaneça fixa dentro do grupo.

O processo de ajuste continua até que os valores dos parâmetros não mudem por ciclo de iteração dentro de uma dada precisão, ou por um número máximo de ciclos previamente especificado. O ajuste é feito nas integrais radiais E_{av} , F^k , G^k , R^k e ζ entre outros, que são considerados parâmetros energéticos ajustáveis, cujos valores de saída são determinados de modo que se obtenha o melhor ajuste entre os autovalores calculados pelo programa *RCG*, com estes novos parâmetros, e os valores de energia experimentais. O desvio padrão é definido por:

$$s = \left[\frac{\sum_k (E_k - T_k)^2}{N_k - N_p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

onde E_k são as energias calculadas, T_k são as energias experimentais, N_k é o número de níveis que estão sendo ajustados e N_p é o número de parâmetros em ajuste. O resultado é considerado satisfatório se o desvio padrão for menor que 1% do intervalo de energia em consideração.

O programa *RCE* utiliza para o ajuste o método dos mínimos quadrados não-lineares. A equação de autovalor,

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.9)$$

é ajustada aos valores experimentais ($E = T_k$). Os elementos da matriz Hamiltoniana são dados por

$$(H_{bb'}) = (\delta_{bb'}) E_{av} + \sum_{j=1}^q \left[\sum_{k>0} (f_k(l_j l_j)) F^k(l_j l_j) + (d_j) \zeta_j \right] \\ + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \left[\sum_{k>0} (f_k(l_i l_j)) F^k(l_i l_j) + \sum_k (g_k(l_i l_j)) G^k(l_i l_j) \right]. \quad (2.10)$$

Se os valores experimentais das energias são escritos na forma de um vetor coluna de elementos T_k , então o problema passa a ser minimizar o resíduo

$$R = \sum_k (E^k - T^k)^2. \quad (2.11)$$

Como o usual, o valor mínimo de R ocorrerá no ponto em que sua derivada com respeito aos parâmetros for nula [11].

Por fim o programa vê a diferença entre as energias calculadas e as experimentais. Se esta diferença for menor que um valor pré-estabelecido o programa pára, do contrário, reinicia-se outro ciclo.

Os parâmetros assim ajustados são substituídos no arquivo de entrada do programa *RCG*, que por sua vez refaz os cálculos dos parâmetros atômicos. Em geral são obtidos valores mais próximos dos medidos experimentalmente. Usando este procedimento são calculados, por exemplo: os tempos de vida e as forças de osciladores [4]. A Figura 2.2 mostra uma comparação

gráfica entre valores experimentais e calculados com o procedimento descrito acima. Note a melhor concordância destes valores em comparação com os valores obtidos no cálculo *ab initio* e apresentados na figura 2.1.

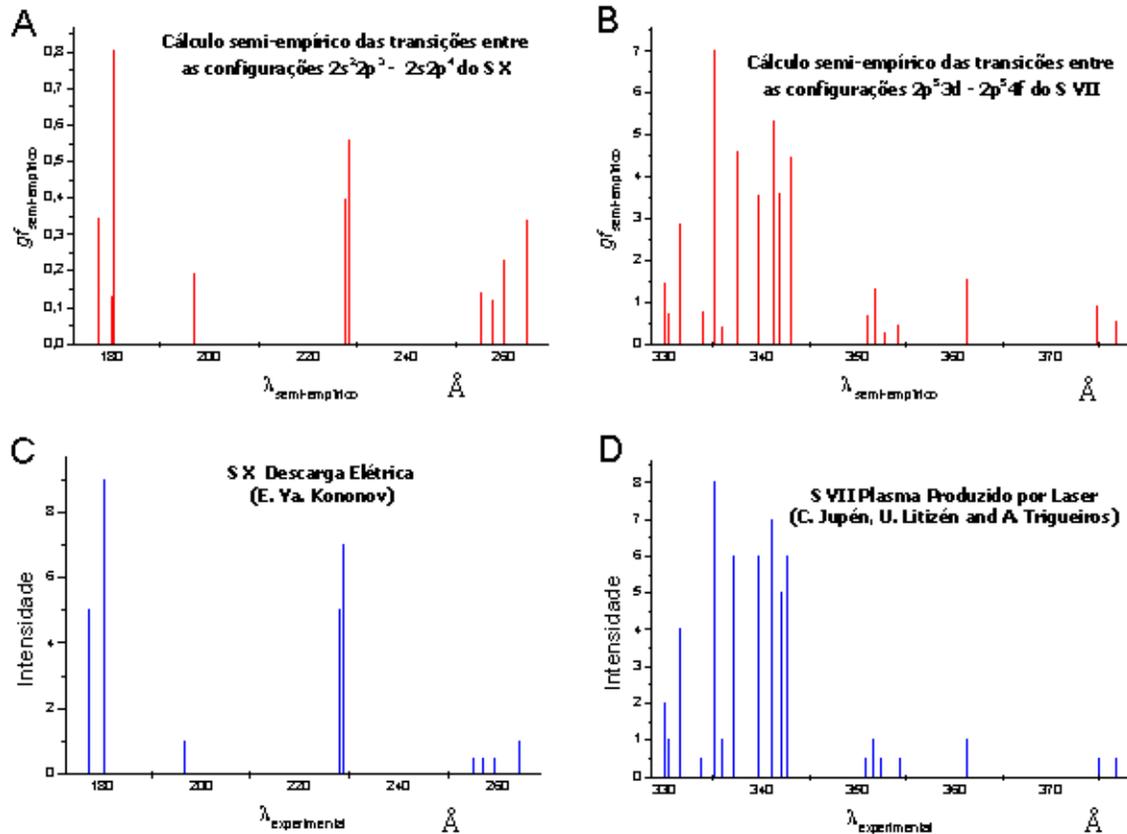


Figura 2.2 - Os dois primeiros gráficos (A e B) mostram os resultados para o cálculo semi-empírico das possíveis transições entre as configurações $2s^22p^3 - 2s2p^4$ do íon S X e $2p^53d - 2p^54f$ do íon S VII. Os demais gráficos (C e D) representam o espectro de linha, obtidos com as intensidades experimentais tiradas dos trabalhos: E. Ya. Kononov, Opt Spect. 144, 435 (1966) para o S X e C. Jupén, U. Litzén, and A. Trigueiros, Phys Scr 29, 317 (1984) para o S VII.

Referências

- [01] L. J. Radziemski and V. Kaufman, J. Opt. Soc. Am. 59,424 (1969).
- [02] J. C. Owens, Appl. Opt. 6, 51(1967).
- [03] W. H. Adams, Phys. Rev. 156, 109(1967).
- [04] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra (Univ. California Press, Berkeley) (1981).

- [05] J. C. Morrison and K. Rajnak, *Phys. Rev. A*4, 536 (1971).
- [06] I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Berlin: Springer) (1979).
- [07] W. J. Thompson, *Angular Momentum* (New York, John Wiley Sons, Inc.) (1994).
- [08] A. L. Stewart, *Adv. At. Mol. Phys.* 3, 1 (1967).
- [09] J. C. Morrison, *Phys. Rev. A*6, 643 (1972).
- [10] A. Hibbert, *Phys. Scr.* 16,7 (1977).
- [11] A. V. Loginov, *Opt. Spectroscopy* 76, 1 (1994).
- [12] A. Thorne, U. Litzén and S. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Applications* (Berlin: Springer) (1999).

3 Análise Espectral, o Procedimento Experimental

Quando um átomo ou íon é excitado, uma linha espectral é emitida ou absorvida devido à transição entre dois níveis de energia. Portanto tudo que observamos é a diferença de energia entre estes estados. A análise de um espectro atômico então consiste de medir o espectro, apontar e identificar os níveis superior e inferior que geraram uma certa linha espectral e derivar as energias destes níveis pelo princípio de combinação de Ritz.

3.1 Observação da Radiação Emitida

Quase tudo que conhecemos sobre os níveis de energia atômicos é obtido através da análise do espectro de emissão. Para observar este espectro necessita-se de uma fonte que excite os átomos. Assim o primeiro passo na investigação espectroscópica é encontrar uma fonte de luz adequada, que emita linhas espectrais associadas ao maior número de níveis possível. O fluxo de fótons para cada linha deve ser alto para que a razão entre a intensidade da radiação de fundo e a intensidade da linha seja baixa. Na tentativa de diminuir o número de linhas indesejadas, a fonte deve conter o menor número de elementos contaminante possíveis. Para se ter idéia da complexidade, até mesmo um único elemento químico pode apresentar vários estágios de carga em um mesmo espectro. Assim é necessário que a fonte possibilite também a distinção entre as linhas dos vários estágios de ionização. Isto pode ser feito variando-se as condições energéticas do experimento e comparando as modificações introduzidas no espectro.

As fontes espectrais devem ser escolhidas conforme a temperatura ou grau de excitação dos átomos que se deseja alcançar, contudo há outras características e questões que são importantes como por exemplo; a largura espectral da linha emitida; se o equilíbrio térmico é atingido; a região espectral sobre a qual a fonte é útil; se a fonte é pulsada ou contínua, e assim por diante. Os dois processos de alargamento de linha mais importantes são o Doppler, devido ao movimento térmico durante a emissão atômica, e o alargamento Stark. Em plasmas produzidos no regime de baixa pressão o efeito Doppler é dominante, se considerarmos que as densidades sejam suficientemente altas, particularmente as densidades eletrônicas, o alargamento Stark deve ser o mais importante.

Abaixo vamos tratar separadamente dos dois tipos de fontes espectrais usadas ao longo deste

trabalho de doutorado, descrevendo suas principais características.

3.1.1 Fontes Espectrais

Vários critérios podem ser usados para a classificação das várias fontes de luz para estudos espectroscópicos, por exemplo, de acordo com o uso: análise espectro-química, pesquisa em estrutura atômica ou molecular, determinação de probabilidades de transição; ou de acordo com as condições físicas: plasma, feixe de átomos ou íons; ou de acordo com o mecanismo de excitação: descarga elétrica, colisões térmicas e RF; ou ainda de acordo com o estágio de carga: neutra, moderada ou altamente ionizada. Abaixo apresentamos as duas fontes de luz usadas no estudo da estrutura atômica e que foram empregadas nesta tese.

3.1.1.1 Descarga Capilar

O esquema básico de uma descarga capilar consiste de: um banco capacitor no qual a energia a ser transferida para o plasma é armazenada; um sistema de chaveamento tipo “spark gap” que seja capaz de suportar intensas correntes e altas tensões; uma fonte de alta tensão para carregar o banco de capacitor e finalmente de um tubo capilar com dois eletrodos onde se introduz o gás de trabalho que será submetido a passagem de altas correntes. Geralmente este tubo é “pirex” e possui um diâmetro interno da ordem de 8mm e seus eletrodos são formados de índio ou liga contendo este elemento químico (ver figura 3.1).

A dinâmica desenvolvida pelo plasma durante a descarga pode ser resumida como segue. Quando se descarrega o banco capacitor é gerada uma corrente elétrica entre os dois eletrodos de índio, que atravessa o gás produzindo um plasma no interior do capilar. Ao passar pelo plasma, esta corrente gera um campo magnético azimutal. A interação da corrente com seu próprio campo magnético faz com que o plasma fique confinado na região central do tubo. Esta tendência de uma descarga de corrente intensa através de um plasma a se comprimir é conhecida como “efeito pinch”. Este efeito faz com que a densidade e a condutividade do plasma aumentem na área de confinamento. Neste processo se propicia o aparecimento de altos graus de ionização no gás e a ocorrência de intensa emissão de radiação eletromagnética, como conseqüência do relaxamento sofrido pelos íons criados e excitados durante a descarga.

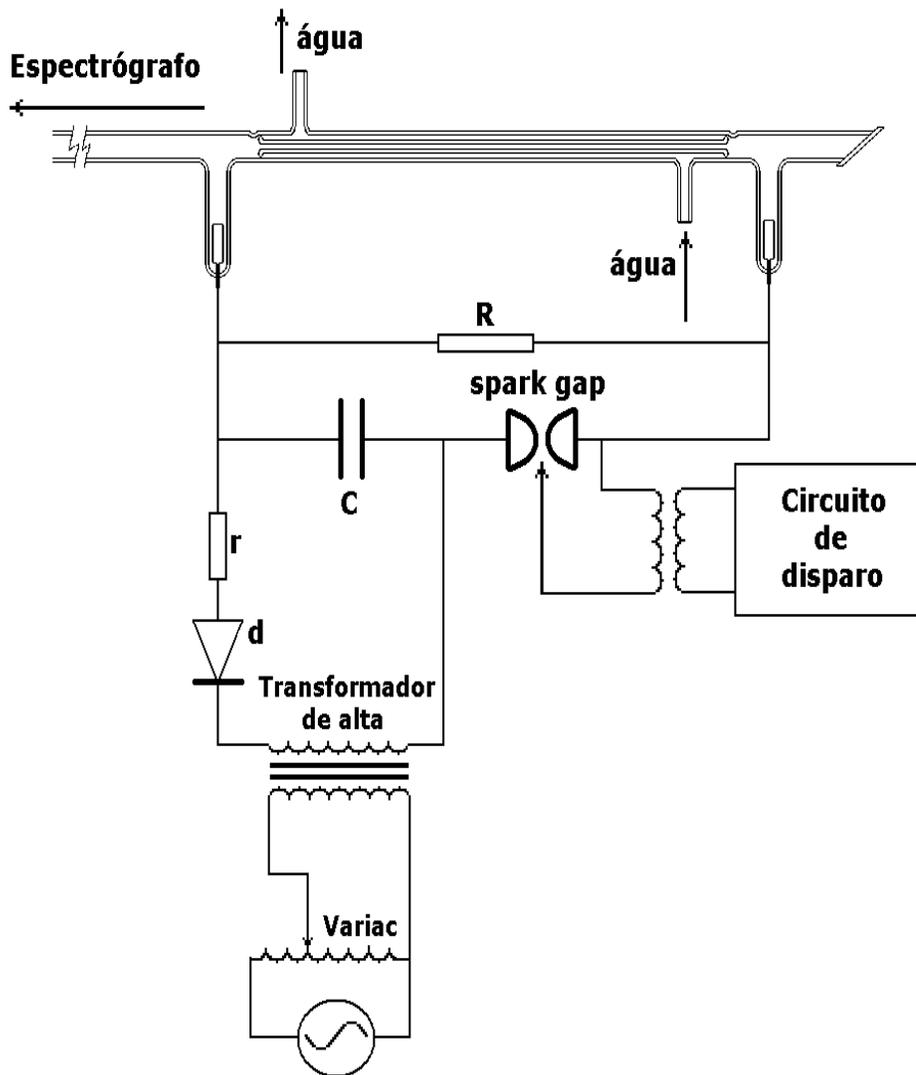


Figura 3.1 - Diagrama do circuito de uma descarga capilar

3.1.1.2 Plasma Produzido por Laser

Os plasmas produzidos por laser LPP (Laser Produced Plasmas) foram introduzidos como fonte de luz espectroscópica por Fawcett e colaboradores em 1996. O plasma é criado ao se focar um feixe laser sobre um alvo, este plasma é espectroscopicamente livre de impurezas. O LPP se tornou a fonte de luz com maior sucesso na investigação de átomos altamente ionizados. O feixe laser geralmente é focado sobre um alvo sólido dentro de uma câmara de vácuo, que esta acoplada a um espectrógrafo pela fenda de entrada. O diâmetro da área focada é da ordem de 0,1mm. A densidade de potência sobre a superfície do alvo é de aproximadamente $10^{13}W/cm^2$. Os estágios de baixa ionização, que emitem comprimentos de onda maiores, estão praticamente

ausentes no espectro produzido por LPP. Os alvos são normalmente pequenas placas de material puro. As placas precisam ser razoavelmente planas para não obstruir a radiação do plasma. O feixe laser incidente é perpendicular a superfície do alvo que se posiciona paralelamente a fenda do espectrógrafo, isto minimiza o efeito Doppler produzido pela expansão do plasma.

O repentino aquecimento e ionização do material do alvo pelo feixe laser produz uma camada fina de plasma. Os elétrons livres, produzidos pelo grande fluxo de radiação, absorvem a radiação laser através do processo de “bremsstrahlung” inverso. O plasma é aquecido a uma temperatura eletrônica por volta de 500eV e uma densidade eletrônica ao redor de 10^{21}cm^{-3} . O plasma se expande conicamente em frente ao plano da superfície do alvo. A velocidade dos íons na expansão do plasma é dependente da carga. Um fator importante neste tipo de fonte é que linhas espectrais emitidas por diferentes estágios de ionização não possuem o mesmo deslocamento Doppler.

3.2 Medida do Espectro

Um das tarefas mais importante em espectroscopia é escolher o sistema de detecção correto para obter a faixa espectral, a resolução e a sensibilidade desejada. As vezes temos que usar diversos sistemas, pois um único não pode contemplar todas as nossas exigências. Nesta seção descrevemos os sistemas de detecção e os sensores usados nesta tese.

3.2.1 Espectrógrafo

Um espectrógrafo é um instrumento que serve para medir as propriedades da luz em uma determinada porção do espectro eletromagnético. A variável que se mede geralmente é a intensidade. A variável independente costuma ser o comprimento de onda da luz, geralmente expressa em um submúltiplo do metro, algumas vezes ela é expressa em uma unidade diretamente proporcional a energia do fóton, como a frequência ou energia, que mantêm relação inversa com o comprimento de onda.

Nesta tese utilizamos dois espectrógrafos distintos: um Hilger e Watts para a região do ultravioleta, desenhado para observar uma faixa espectral de 300 a 4000 Å. Este espectrógrafo tem uma montagem tipo Robin, operando com incidência normal sobre uma rede de difração côncava com 1200 linhas/mm enfocada sobre um círculo de Rowland de 3m de diâmetro. Esta rede possui um reforço em 1200Å e sua dispersão em primeira ordem é de $2,77\text{Å}/\text{mm}$. Todo

este sistema se encontra em vácuo cujo valor final chega a aproximadamente 10^{-6} Torr. Este aparelho se encontra no Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), Argentina. O segundo espectrógrafo usado, possui uma montagem tipo Paschen-Runge. Este sistema possui uma rede côncava de ouro que permite observar regiões mais baixas do espectro eletromagnético. A faixa espectral varrida por esta rede fica entre 180 a 2000Å . Sua rede com 1200 linhas/mm está localizada sobre um círculo de Rowland com 3m de diâmetro dispersando $2,75\text{Å}/\text{mm}$ sobre a placa de emulsão fotográfica. Este espectrógrafo funciona à baixa pressão e necessitando de um vácuo de 10^{-6} Torr para seu bom desempenho. Este sistema de observação espectral faz parte da infra-estrutura do Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica da Universidade Federal Fluminense.

3.2.2 Placa de Emulsão Fotográfica

Uma placa de emulsão fotográfica é feita por um substrato de vidro recoberto por uma fina camada de uma emulsão sensível a luz. Nesta emulsão se encontra em suspensão, cristais finos sensíveis a luz espalhados em uma gelatina, ou seja, um gel. Estes cristais foto-sensíveis são sais de prata de tamanho variável, o que afeta a sensibilidade da película, a qual depende do tamanho dos grãos de prata. Quanto maiores forem os grãos de prata, maior será a área ocupada por cada partícula e portanto, uma menor quantidade de fótons incidentes na emulsão será necessário para sensibilizar os cristais. Com a exposição à luz os cristais suficientemente iluminados se transformam em prata metálica, e os demais que não são iluminados permanecem como sais e serão eliminados durante o processo de fixação. Ainda que os cristais de prata sejam sensíveis à luz, não o são a toda gama do espectro luminoso, se não as ondas mais curtas, ou seja, do azul ao ultravioleta. Devido as pequenas dimensões que um cristal de prata pode alcançar, entre $1\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$, a resolução das placas fotográficas é a melhor dentre todos os detectores empregados em espectroscopia. Outra vantagem das placas de emulsão fotográfica é a possibilidade de poder ser empregadas em regiões muito baixas do espectro como o ultravioleta de vácuo, abaixo de 2000Å , e na região de raio X onde não existe outra forma de detecção tão precisa.

Nesta tese usamos placas de emulsão fotográfica especialmente fabricadas para a região do ultravioleta de vácuo, Kodak SWR e Ilford Q-2.

3.2.3 Monocromador

Um monocromador tem por base o uso de redes de difração para separar os diversos comprimentos de onda através de interferência. Em um monocromador apenas uma faixa estreita em torno de um certo comprimento de onda é observada. Geralmente o feixe de saída é desviado por um espelho esférico que enfoca e colima o espectro na direção do detector.

A resolução de um monocromador é determinada pela rede de difração, pela distância focal e pela abertura da fenda: quanto mais larga a fenda, menor a resolução em comprimentos de onda. Entretanto, uma maior abertura das fendas aumenta o sinal a ser detectado pois resulta em maior quantidade de energia sobre o detector (iluminação). Uma região espectral mais larga pode ser coberta com um monocromador usando diferentes redes de difração. Nesta tese usamos dois tipos distintos de monocromador, com montagens Czerny-Tuner e Echelle.

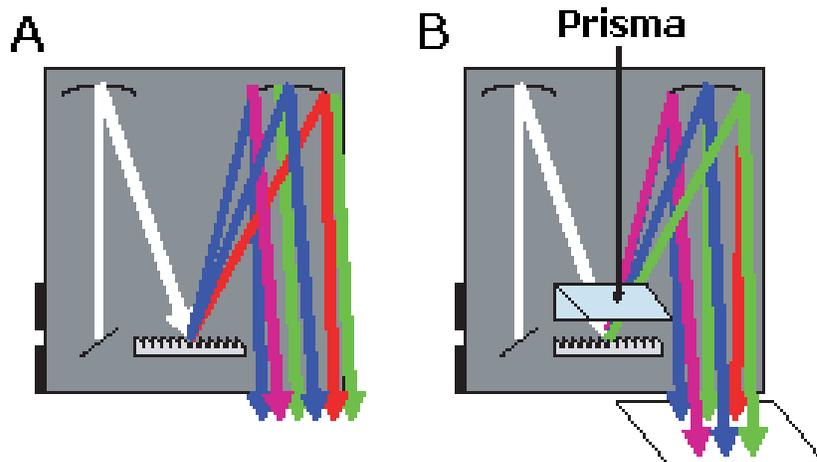


Figura 3.2 - Esquema dos monocromadores: A) Czerny-Tuner, B) Echelle.

Em um monocromador Czerny-Tuner (ver figura 3.2a) a luz que entra pela fenda é coletada por um espelho de colimação. O feixe colimado proveniente deste espelho incide então sobre a rede de difração e é espalhado em feixes com distintos comprimentos de onda. Cada comprimento de onda deixa a rede com um ângulo diferente e é focalizado sobre um sensor por meio de um segundo espelho focalizador. Como cada comprimento de onda focalizado na direção do detector tem uma posição horizontal diferente, só os comprimentos de onda previamente escolhidos e que estão na direção do sensor são observados. A faixa espectral observada

pode ser mudada trocando-se a rede por uma de maior poder resolutivo (menor faixa espectral observada) ou menor poder resolutivo (maior faixa espectral observada). A varredura em comprimentos de onda é feita girando a rede de difração.

O monocromador Echelle (ver figura 3.2b) é uma evolução do tradicional Czerny-Tuner. Este tipo de sistema tem a vantagem de observar uma grande faixa espectral de uma só vez, mas sua dispersão não é linear. Um monocromador Echelle possui a mesma montagem de um Czerny-Tuner com a diferença de possuir um prisma localizado em frente a rede de difração. Este prisma chamado de separador, faz uma dispersão cruzada das ordens de difração da rede, formando uma imagem bidimensional, onde os comprimentos de onda incidem no sensor em posições horizontais enquanto as ordens de difração em posições verticais. Um sensor bidimensional (CCD) é usado e um “software” faz a montagem do espectro observado.

3.2.4 CCD

Um CCD (Charge-Coupled Device) ou dispositivo de carga acoplado é um sensor para a gravação de imagens, formado por um circuito integrado que contém um número determinado de capacitores. Sob o controle de um circuito externo, cada capacitor pode transferir sua carga elétrica a um outro capacitor vizinho.

O CCD é um sensor com pequenas células fotoelétricas que registram imagens. Estas imagens são gravadas e processadas em computadores. A capacidade de resolução de uma imagem depende do número e tamanho das células fotoelétricas do CCD. Este número se expressa em píxels. Quanto maior o número de píxels por área, maior é a resolução. Atualmente existem CCDs com até cento e sessenta milhões de píxels (160 megapíxels) mas nem assim se chegou a resolução de uma película fotográfica. Os detectores CCD, como as células fotovoltaicas se baseiam no efeito fotoelétrico, onde ocorre a conversão espontânea da luz em corrente elétrica. A sensibilidade do detector CCD depende da eficiência quântica do “chip” e da quantidade de fótons que incide sobre cada píxel. O número de elétrons produzidos é proporcional a luz recebida e a frequência de seus fótons. Em todos os CCDs o ruído eletrônico aumenta fortemente com a temperatura e pode dobrar a cada 6 ou 8°C. Em aplicações de laboratório, como a espectroscopia, é necessário resfriar o CCD. Este resfriamento é geralmente feito usando o efeito Peltier. Apesar de não ser linear, a sensibilidade de uma CCD é muito maior que a de uma película fotográfica. Por este motivo, a facilidade e a rapidez de se obter uma imagem,

a CCD tem sido amplamente empregada na física. As principais desvantagens dos sensores CCD frente às placas de emulsão fotográficas convencionais estão a área reduzida do “chip”, impedindo observar grandes campos fotográficos como as películas e a baixa resolução, limitada pelo tamanho dos píxels, além do fato de trabalharem apenas na região espectral que se encontra acima de 200nm.

Nos últimos anos as CCDs se tornaram ainda mais sensíveis. Apareceram as primeiras iCCD (CCD intensificada), um tipo especial de CCD que permite amplificar o sinal ótico num processo semelhante ao de um tubo fotomultiplicador. O aparecimento da iCCD abre a possibilidade de se trabalhar com sinais óticos de muita baixa intensidade que até então era impossível detectar.

3.3 Registro das Linhas Espectrais

Para determinar os comprimentos de onda no espectro da radiação gravada em uma placa de emulsão fotográfica, é necessário que primeiro determinemos precisamente as posições relativas das linhas contidas na mesma. Esta tarefa é realizada por um aparato chamado comparador. Os comparadores determinam as distâncias relativas entre duas linhas usando uma escala de precisão ou régua eletrônica acoplada a mesa de leitura do espectrograma. Um comparador padrão, por exemplo do tipo Grant, pode funcionar automaticamente ou semi-automaticamente. Quando o comparador é usado de forma automática, ele funciona como um microfotodensitômetro, onde a placa de emulsão a ser lida se desloca junto a mesa com uma velocidade constante, fazendo com que o espectro passe entre um feixe de uma luz halogênia e uma foto-multiplicadora. A intervalos regulares de tempo são adquiridos os valores da posição e o inverso da voltagem no foto-tubo (intensidade). Um espectro obtido desta forma é mostrado na figura 3.3.

Quando se opera de forma automática, todo o espectro é digitalizado e a identificação dos valores centrais das linhas terão que ser determinados posteriormente.

Usando o comparador de forma semi-automática, desloca-se a mesa de leitura por meio de um motor de passo ou manualmente até se chegar a posição de uma linha do espectro. Usa-se então um artifício ótico, através de um prisma octogonal que gira entre a placa e a foto-multiplicadora, fazendo com que a linha seja varrida pelos dois lados sobre a foto-multiplicadora. O sinal gerado pela leitura da foto-multiplicadora é introduzido em um osciloscópio junto com o sinal de um oscilador trapezoidal regular e em fase com o giro do prisma. Uma figura de “Lissajous”

produzida no modo XY de um osciloscópio é gerada pelos sinais da foto-multiplicadora e do oscilador trapezoidal, esta figura apresenta dois picos inicialmente separados. Quando fazemos a mesa andar, fazendo com que os dois picos se coincidam, encontramos o centro da linha e podemos adquirir o valor de sua posição e intensidade. Com este aparato se pode medir distâncias entre linhas com uma precisão de $1\mu\text{m}$.

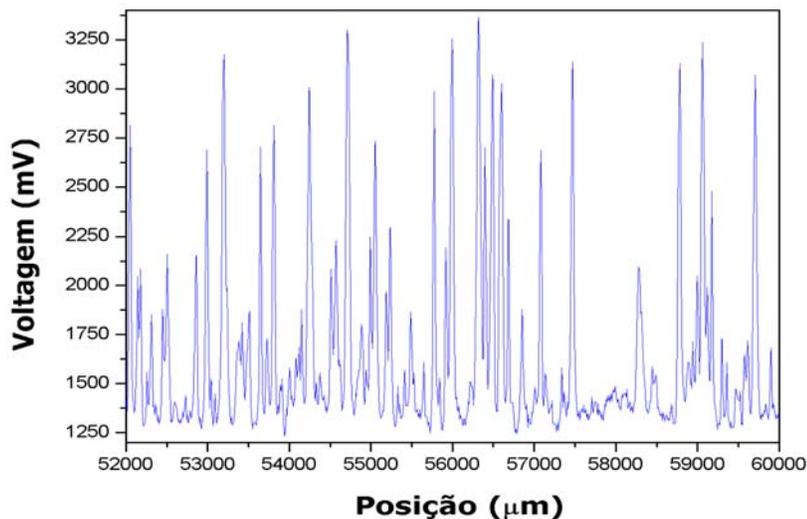


Figura 3.3 - Pedaco de um espectro gerado da leitura da intensidade e da posição das linhas em uma placa de emulsão por um comparador tipo Grant no modo automático

3.4 Confeção da Tabela

Após a leitura da intensidade e posição de cada linha na placa de emulsão, a próxima etapa é a determinação dos comprimentos de onda e números de onda a partir das posições relativas das linhas. Separa-se as linhas por seus respectivos graus de ionização e apresenta-se tudo isso em uma tabela.

3.4.1 Linhas de Referência

A introdução das linhas de referência no espectro observado, ou seja, a determinação das linhas em que os comprimentos de onda sejam previamente conhecidos e estejam presentes no espectro é possível ao conhecermos a ótica do sistema. Um dos parâmetros que se usa é o comprimento do arco entre a origem do espectro, que é determinado pela posição de ordem zero,

e a posição de registro da linha. Os parâmetros da rede de difração e a equação de rede darão o valor aproximado de λ . A primeira estimativa vêm do uso da dispersão recíproca em primeira ordem de difração, que nos fornece uma relação linear, para a determinação aproximada do comprimento de onda usando a posição de registro da linha segundo a relação:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{d\lambda}{dx}x, \quad (3.1)$$

onde λ_0 é a origem da leitura, x é a distância medida a partir da origem e $\frac{d\lambda}{dx}$ é o fator de placa, no nosso caso $\frac{d\lambda}{dx} = 2,77\text{\AA}/mm$.

Em geral procuram-se linhas de elementos que estão presentes como contaminantes no sistema, como o carbono, o oxigênio, o nitrogênio e o silício por terem algumas transições bastante intensas e a estrutura de seus multipletes bem definida. Se estas primeiras linhas de referências estiverem bem posicionadas, novas linhas de referências poderão ser encontradas na placa de emulsão.

Das linhas de referência procura-se determinar, com a maior certeza possível, os comprimentos de onda contidos no espectro observado. Com a identificação das linhas de referência temos um par de valores (posição e comprimento de onda). Então determina-se um polinômio que relacione posição versus comprimento de onda usando estas linhas de referências. Obtido o polinômio, os valores dos comprimentos de onda das demais linhas registradas serão determinados.

3.4.2 Assinalação Iônica

Por assinalação ou classificação iônica se entende a determinação do íon que deu origem a uma dada linha, sem se precisar quais os níveis deste íon que estão envolvidos na transição que gerou este fóton em particular.

Uma assinalação iônica é possível observando o comportamento da intensidade de uma linha espectral para diferentes condições de energia da fonte de luz. No nosso caso, isto se obtém variando a pressão do gás ou a tensão de descarga; ou diminuindo ou aumentando a energia do feixe laser ou ainda, movendo a lente de enfoque no caso de plasmas produzidos por laser. Ao aumentar-se a energia da fonte espectroscópica estamos aptos a obter íons com maior grau de ionização. Fotografa-se distintos experimentos em condições de energia diversas e observa-se

o que acontece com as linhas pertencentes a um mesmo íon. Espera-se que comportamento similares de intensidade nos diversos experimentos, indiquem íons iguais (ver figura 3.4).

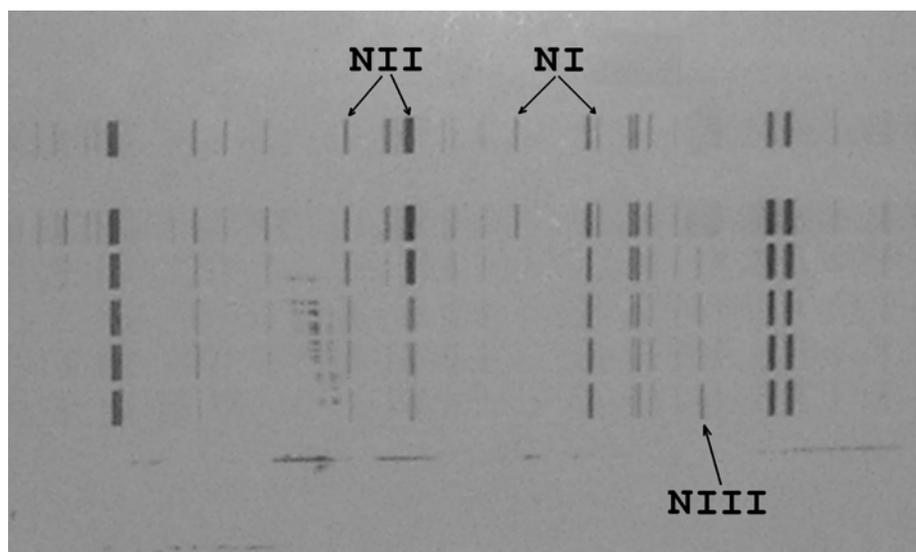


Figura 3.4 - Mostramos na figura a assinalação iônica de algumas linhas de nitrogênio. Note o comportamento das linhas pertencentes a diferentes íons ao aumentarmos a energia da fonte que gerou estes espectros.

3.5 Análise Semi-empírica do Espectro

As predições teóricas não são precisas o suficiente para a identificação direta de uma linha espectral, porém são necessárias para auxiliar na análise de um espectro complexo, onde o número de linhas é grande. Para se realizar uma análise confiável devemos levar em consideração os métodos semi-empíricos. Estes métodos, interpretados com o auxílio de cálculos teóricos são de extrema importância para a análise de um espectro atômico.

3.5.1 Seqüência Isoeletrônica

Os métodos semi-empíricos proporcionam um recurso sem igual para o estudo ou confronto dos resultados teóricos e experimentais.

O comportamento de um parâmetro atômico ou uma característica espectral (carga nuclear, grau de ionização, número quântico, energia de níveis, comprimento de onda, intensidade, etc...), pode ser estudado ao longo de uma seqüência isonuclear, isoeletrônica, homóloga ou uma série de Rydberg. Estas sistematizações semi-empíricas revelam regularidades e linearidades

nas distintas seqüências. Um desvio deste comportamento é um indicador de que existe um agente perturbador. A ferramenta de exploração dos resultados obtidos numa dada seqüência é a interpolação ou extrapolação de dados experimentais ao longo dela, com a finalidade de se obter valores ainda não determinados.

Uma seqüência isoeletrônica é formada por átomos e íons que possuem uma estrutura eletrônica idêntica, diferindo apenas na carga nuclear Z . Por exemplo, a seqüência isoeletrônica do Mg I, a qual pertence o íon Ar VII estudado neste trabalho é: Mg I, Al II, Si III, P IV, S V, Cl VI, Ar VII, K VIII,... Os métodos gráficos utilizados para o estudo de tais seqüências são de grande ajuda. Em geral são feitos gráficos da carga nuclear líquida (ζ) versus um parâmetro energético. A carga nuclear líquida ζ é definida por $\zeta = Z(N - 1)$ onde N o número total de elétrons e Z é o número atômico do elemento químico. O parâmetro energético pode ser o valor da energia dos níveis, comprimento ou número de onda, ou até a diferença entre estes valores experimentais e os seus respectivos valores calculados.

A combinação de cálculos teóricos com valores experimentais muitas vezes nos conduz a previsões mais precisas que não seria realizada pelos dois métodos em separado. As seqüências revelam certas regularidades nos dados experimentais que não são manifestadas nos correspondentes cálculos computacionais, e isto sugere que deve-se tentar melhorar os cálculos. Um bom modelo teórico tem que apresentar ao longo de uma seqüência o mesmo comportamento ou a mesma tendência que os dados experimentais.

Usamos esta técnica em dois trabalhos que possuíam dados experimentais disponíveis ao longo da seqüência (capítulos 6 e 7). Estudando as seqüências isoeletrônica do silício (Si I) e do fósforo (P I). Nestes trabalhos apresentamos gráficos para a seqüência isoeletrônica de alguns níveis. Para estimar um valor melhor utilizamos o método de Edlén, que produz curvas mais suaves. Apresentamos nestes gráficos a carga líquida ζ versus $\frac{E-E'}{\zeta+c^{te}}$ onde E é a energia experimental do nível estudado, E' é a energia experimental do nível mais alto da configuração fundamental e c^{te} é uma constante de linearização dada por:

$$c^{te} = \frac{E_2\zeta_2 - E_1\zeta_1}{E_2 - E_1 - 1}, \quad (3.2)$$

onde os rótulos 1 e 2 indicam dois íons subseqüentes ao longo da seqüência isoeletrônica estudada.

3.5.2 Cálculo Semi-empírico

Quando um átomo ou íon não possui valores na seqüência isoeletrônica, a única forma de obtermos valores iniciais para níveis de energia, para auxiliar a análise, é através de um cálculo ab initio. Estes valores geralmente nos dão uma idéia da localização dos níveis com um erro de 10% ou maior dependendo do número de elétrons envolvidos. Uma alternativa para melhorar estes valores é dada no código computacional de Cowan (ver capítulo 2) onde podemos escalonar os valores das integrais de Comlumb, da energia do centro de gravidade e spin-órbita obtidos no cálculo ab initio. Para ter sucesso com este tipo de cálculo o pesquisador deve ter experiência e boa sensibilidade física para conseguir o melhor resultado possível.

Uma grande ajuda vem do fato de que se na família isoeletrônica existe um íon que possua valores para os níveis da configuração estudada e que este íon difira do íon em estudo de no máximo uma valor igual a 5 no seu número atômico, podemos então encontrar um valor razoável para os níveis desconhecidos. Comparando os valores ajustados e ab initio desta configuração obtemos os fatores de escala para as integrais do íon estudado, isto é possível devido à regularidade apresentada pelos átomos e íons na seqüência isoeletrônica. É conhecido da literatura que este fator de escala tem valores entre 0,7 e 0,8 para átomos neutros e 0,9 e 0,95 para átomos altamente ionizados.

3.5.3 Princípio de recominação de Ritz

Na sistemática da determinação dos níveis de energia definem-se os níveis a serem estudados, produz-se a tabela de dados experimentais e calcula-se valores teóricos ou semi-empíricos para tais níveis. Tudo se resume então em um grande “quebra-cabeça”, em que as regras de seleção e o princípio de recominação de Ritz são as regras a serem seguidas.

Na procura por regularidades no espectro atômico, interpreta-se os valores dos níveis de energia através do princípio de recominação de Ritz. Este princípio estabelece que dois níveis atômicos podem se combinar para dar uma linha espectral, isto é:

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{hc} = \frac{1}{\lambda}, \quad (3.3)$$

onde E_i e E_j são as energias dos níveis inicial e final de uma transição, ν é o número de onda

e λ é o comprimento de onda.

O número de combinações possíveis está limitado pelas distintas regras de seleção.

3.6 Metodologia de Análise

Descrevemos agora passo a passo como um espectro complexo pode ser interpretado, e nos ateremos ao fluxograma da figura 3.5 para mostrar a metodologia empregada para se obter novos níveis de energia para um dado átomo ou íon. Primeiro deve ser obtida e estudada toda a bibliografia existente a fim de se determinar o grau de conhecimento sobre a estrutura do átomo ou íon em questão. Uma vez verificado o interesse e a disponibilidade de dados experimentais para um determinado átomo ou íon, a análise se inicia com a escolha das configurações a serem estudadas. Daí segue-se o dimensionamento e a execução do experimento, a confecção da tabela contendo as intensidades e os comprimentos ou números de onda das linhas, além da classificação iônica.

Feito isto, o primeiro passo é a identificação de todas as linhas das transições entre os níveis conhecidos. Isto pode ser feito por meio de um simples código computacional usando os níveis de energia conhecidos como entrada. Nesta tese usamos o programa *Strans*, ver capítulo 2. Este código calcula todas as possíveis transições dentro da faixa espectral desejada, obedecendo duas regras de seleção fundamentais para as transições dipolares elétricas; a troca de paridade e $\Delta J = 0, \pm 1$, sendo que $J1 = J2 = 0$ não pode ocorrer. As linhas calculadas são dispostas em uma lista com seus respectivos erros. Esta lista é comparada com as linhas observadas, e quando ocorre coincidência dentro de uma dada tolerância, a linha é classificada. A tolerância é determinada pela incerteza experimental dos níveis de energia previamente conhecidos da bibliografia. A tabela é então dividida em duas, uma contendo as linhas identificadas e a outra contendo as não classificadas.

As energias dos níveis conhecidos podem agora ser melhorados fazendo-se um ajuste pelo método de mínimos quadrados, (programa *Elcalc*, ver capítulo 2) onde é minimizando a diferença entre os comprimentos de onda observados e os calculados pelos níveis de energia. O ajuste deve ser realizado com todas as linhas e níveis conhecidos, ou seja, globalmente.

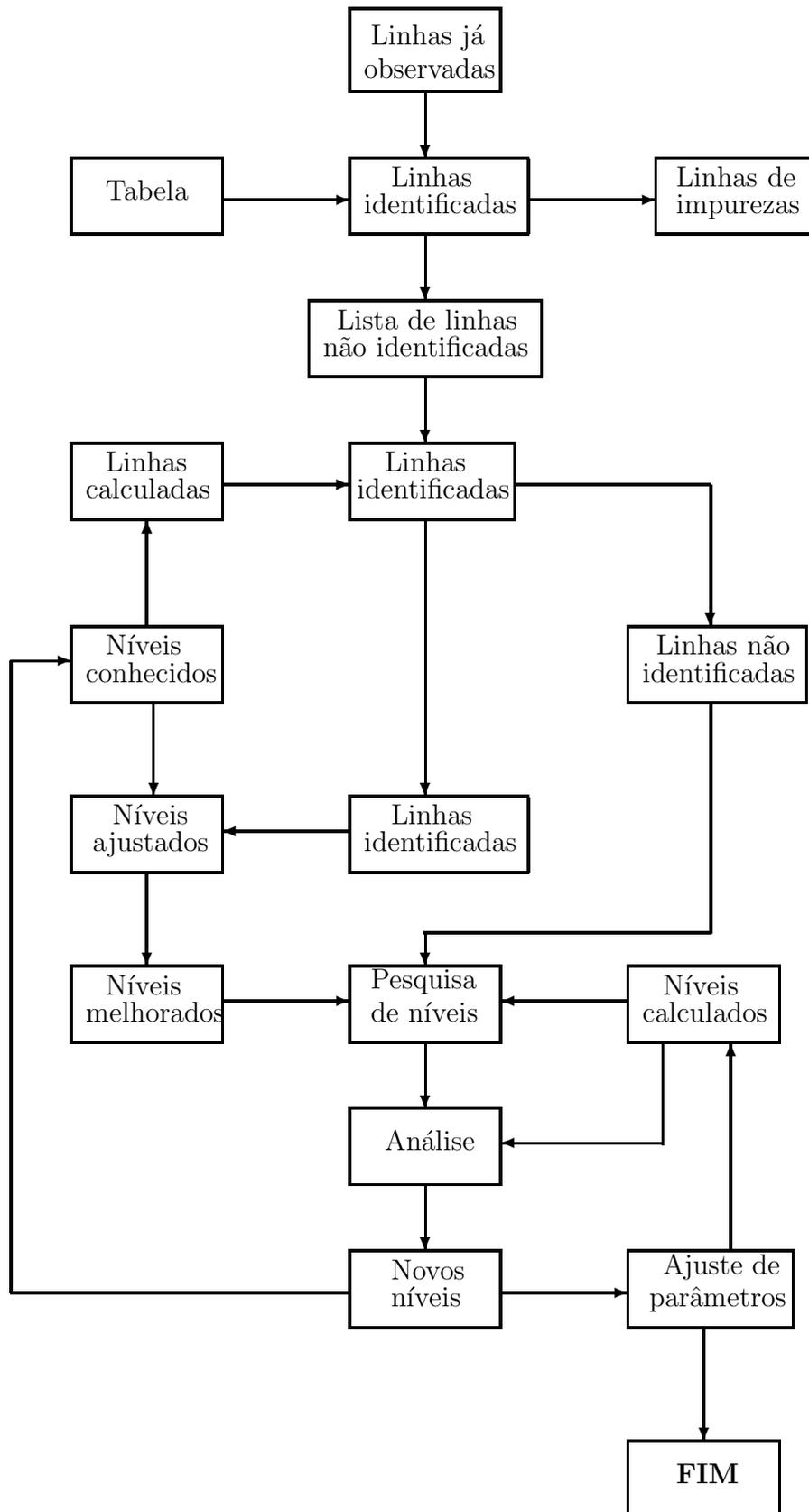


Figura 3.5 - Fluxograma que indica os passos a serem seguidos na análise de um espectro atômico.

O próximo passo é a pesquisa de novos níveis e a identificação de novas linhas. A rotina de pesquisa agora envolve linhas não identificadas e um sub-conjunto melhorado de níveis previamente conhecidos de paridade oposta aos níveis que desejamos determinar. Neste ponto, usa-se o princípio de recombinação de Ritz onde se toma o valor teórico ou semi-empírico de um nível desconhecido tentando localizar seu valor experimental na tabela.

Falaremos agora sobre o princípio básico da pesquisa de níveis na tabela. Supondo que um nível não conhecido esteja previsto (calculado) ter uma energia na região dada por $E \pm \Delta E$ e que seja esperado que este nível tenha transições fortes com os níveis conhecidos E_a e E_b ($E > E_b > E_a$). A pesquisa é realizada pela procura de duas linhas separadas por uma diferença no número de onda σ igual a $E_b - E_a$ e que estejam dentro da região da tabela limitada por $\sigma_1 = E - \Delta E - E_b$ e $\sigma_2 = E + \Delta E - E_a$. Na etapa seguinte o número de onda de todas as linhas não identificadas são somados e subtraídos de todos os níveis conhecidos e que tenham paridade oposta ao nível que se deseja encontrar. Todas as somas e diferenças com valores que estejam entre $E - \Delta E$ e $E + \Delta E$ são armazenadas e organizadas. Se vários destes valores coincidirem dentro de uma dada tolerância, foi encontrado um novo nível.

Em um sistema complexo com muitos níveis e em uma região espectral com uma alta densidade de linhas, a probabilidade de falsas coincidências será pequena se a incerteza das linhas observadas e dos níveis previamente conhecidos forem pequenas.

O próximo passo pode ser considerado como o ponto crucial da análise. Um novo nível deve ser confirmado cuidadosamente, checando-se as linhas pelas quais foi determinado. As linhas devem obedecer as regras de seleção para a paridade e o momento angular total J , e suas intensidades relativas devem estar em razoável concordância com as previsões teóricas ou regras semi-empíricas, levando-se em conta o acoplamento apropriado. A posição do novo nível deve ser comparada com a posição prevista teoricamente ou semi-empiricamente, e uma explicação deve ser encontrada se algum desvio for maior que o esperado.

O procedimento continua com uma nova iteração como mostra no fluxograma da figura 3.5. Seguindo a rotina: um novo nível é calculado e pesquisado, mais novos níveis são encontrados e assim por diante. Quando um certo número de níveis é encontrado, eles são usados para melhorar as previsões teóricas por métodos paramétricos.

Quando não se pode encontrar mais níveis e a maioria das linhas na lista original estão classificadas, a análise é finalizada. Se alguns níveis importantes não foram identificados, um

novo experimento será necessário. Quando a análise for considerada satisfatória, um novo cálculo paramétrico incluindo todos os níveis deve ser realizado dando um conjunto final de parâmetros ajustados.

Referências

- [01] H. G. Kuhn, Atomic Spectra, Academic Press, New York (1962).
- [02] H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill Book Company, London (1934).
- [03] N. Reistad, Radiative Transition Probabilities of Ions with Emphasis on Isoelectronic Regularities, Doctor Dissertation, Lund University (1987).
- [04] M. Wang, Studies of Ionised Atoms with Collision-Based Spectroscopy and Laser Spectroscopy, Doctor Dissertation, Uppsala University (1997).
- [05] X. Zeng, Spectroscopic Studies of Highly Ionized Atoms: New Results for the Ne, Mg, Mn, Fe, Co, Ga and Ge Isoelectronic Sequences, Doctor Dissertation, Lund University (1999).
- [06] A. P. Thorne, Spectrophysics, Chapman and Hall, London (1974).
- [07] A. Redfors, Experimental and Theoretical Studies of the Energy Level Structure of Multiply Charged Many-electron Ions, Doctor Dissertation, Lund University (1991).
- [08] M. M. Raineri, Espectroscopia de Gases Nobles Altamente Ionizados, Tesis de Doutorado, Universidad Nacional de La Plata (1991).
- [09] G. H. Cavalcanti, Níveis Energéticos e Transições atômicas no Kr VI, Ar V e Xe VII, Tese de Doutramento, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp (1994).
- [10] A. Requena y J. Zúñiga, Espectroscopía, Pearson Prentice Hall, Madrid (2004).
- [11] A. N. Zádél, G. V. Ostróvskaya y YU. I. Ostrovski, Técnica y Práctica de Espectroscopia, Editorial Mir, Moscu (1979).
- [12] B. Edlén, Atomic Spectra, Handbuch der Physik Vol. XXVII, Springer, Berlin (1964).
- [13] B. C. Fawcett, A. H. Gabriel, F. E. Irons, N. J. Peacock and P. A. H. Saunders, Proceedings of the Physical Society 88, 1051 (1966).

4 Espectroscopia Atômica em Plasma Induzido por Laser

A descoberta do “spark” induzido por laser estimulou o desenvolvimento de novas direções na física de plasmas, gerando várias áreas de pesquisa. Para nós, duas delas são de interesse: a espectroscopia atômica induzida por laser integrada no tempo, conhecida como LPP (Laser Produced Plasma), e a espectroscopia atômica resolvida no tempo induzida por laser, conhecida como LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). A primeira se refere à forma convencional de ver um espectro determinando sua intensidade na escala de comprimentos de onda. No outro caso, analisa-se a evolução temporal do trem de onda de uma determinada porção do espectro espacial.

4.1 A Técnica LIBS

LIBS, sigla de “Laser Induced Breakdown Spectroscopy” também conhecida como LIPS “Laser Induced Plasma Spectroscopy”, é uma técnica usada para análise espectroscópica das emissões atômicas de um plasma gerado por laser. Embora tenha sido inventada a mais de 40 anos, só nos anos 80 que o interesse da comunidade científica se virou para esta nova área de pesquisa.

A técnica LIBS emprega um pulso laser sobre a amostra que se deseja analisar, resultando daí uma intensa radiação oriunda do plasma gerado que traz consigo informações a nível atômico da amostra sob análise, independentemente desta estar sólida, líquida ou gasosa. Entre as vantagens desta técnica, está a simplicidade do experimento, a possibilidade de se usar fontes laser com diversos comprimentos de onda (o processo de formação do plasma está relacionado principalmente à energia do pulso laser), e a eliminação dos eletrodos retirando uma fonte de contaminação do plasma.

Devemos lembrar ainda, que a técnica LIBS é muito jovem e não alcançou a maturidade para permitir um uso otimizado, daí advém à necessidade de melhorar a compreensão dos mecanismos físicos que ocorrem durante a análise de uma amostra e definir as melhores condições experimentais para efetuar medidas. Na realidade, obter informações quantitativas precisas de um processo complexo como este, que depende fortemente das condições experimentais (potência do laser, comprimento de onda, características da focalização, composição e pressão do gás ambiente, etc..) e da composição da matriz analisada, não é uma tarefa simples e

requerer um profundo conhecimento dos mecanismos físicos relacionados à formação do plasma, ao processo de ablação e à evolução magnetohidrodinâmica do plasma na atmosfera considerada.

4.2 Geração e Evolução da pluma de Plasma

A formação do plasma se dá quando um feixe laser de energia suficientemente elevada é focado em um volume pequeno de uma amostra gasosa ou sobre a superfície de um sólido ou líquido. A radiação focalizada se encontra tipicamente na faixa de $10^9 - 10^{11} W/cm^2$.

No caso de uma amostra gasosa o plasma se forma em seguida ao processo de “breakdown”, no qual o pulso laser é absorvido pelo gás com um crescimento exponencial da temperatura e do estado de ionização dos átomos [1,2].

No caso do alvo ser um sólido, segue uma interação laser-matéria, onde uma quantidade pequena de material, da ordem de poucos nanogramas por pulso laser, é expelido pela amostra (ablação laser) e subseqüentemente ocorre a atomização e ionização com o processo de “breakdown”, formando o plasma.

Para se entender o processo de formação e evolução do plasma é necessário considerar todos os efeitos físicos, com seus respectivos pesos segundo a matriz da amostra e as condições experimentais: absorção de fótons pela amostra, fusão e vaporização, formação da onda de choque e sua propagação nas duas direções (para dentro da amostra e para a atmosfera circunvizinha), ocultamento da amostra pelo plasma, expulsão (no caso de amostra sólida) de microfragmentos da superfície, interação da radiação emitida pelo plasma com a superfície da amostra e com a atmosfera circundante [1,2].

Depois da formação, o plasma é essencialmente composto de elementos químicos provenientes da amostra, ele se expande na atmosfera circunvizinha se desfazendo em poucos microsegundos. Nos primeiros momentos da evolução da pluma, durante tempos inferiores a $1\mu s$, o plasma emite uma radiação contínua, devido à desaceleração dos elétrons que o compõe pelo campo produzido pelos íons positivos (bremsstrahlung) e pela recombinação eletrônica. Subseqüentemente, no espectro emitido, se evidencia a emissão de linhas características das transições entre estados permitidos, já presentes nos primeiros momentos da formação do plasma, mas não observadas enquanto estiver coberta pela radiação contínua. Conclui-se disso que a radiação proveniente do plasma é caracterizada por um espectro de linhas provenientes do decaimento espontâneo

de níveis excitados dos átomos neutros e íons junto a uma radiação contínua proveniente do “bremsstrahlung” (figura 4.1).

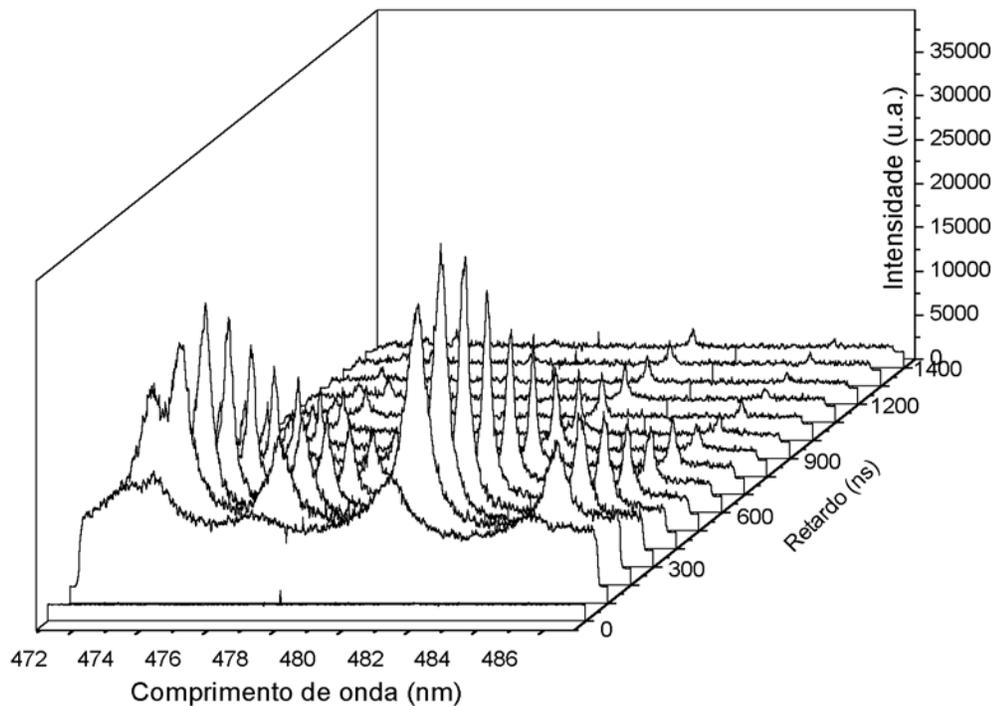


Figura 4.1 - Evolução temporal do espectro de emissão de um plasma gerado em uma atmosfera de argônio a 100mbarr por um pulso laser de 1064nm e com 150mJ de energia.

Normalmente nos experimentos com LIBS é usado um laser “Q-switcheds” com duração do pulso na faixa de 5-50ns, energias da ordem de 10 – 1000mJ e com comprimentos de onda que vai do infravermelho próximo ao ultravioleta.

Na literatura são apresentados muitos trabalhos no qual se estuda o efeito do comprimento de onda da radiação incidente no processo de ablação laser e na seguida evolução termodinâmica do plasma [5,6,7]. Um resultado interessante é que os laseres que trabalham na faixa do ultravioleta provocam uma remoção maior do material, enquanto os laser que trabalham no infravermelho produzem um plasma que apresenta uma temperatura mais elevada provocada pelo processo de blindagem do laser. Para se entender este efeito vamos considerar o que acontece com um sólido, por exemplo quando um metal é atingido por um pulso laser de comprimento de onda λ ; inicialmente ocorre a criação de elétrons livres na amostra devido a fotoabsorção através de

“bremsstrahlung” inverso ($\alpha_{IB} = 1.37 \times 10^{-35} \lambda^3 n_e^2 T_e^{-1/2}$; [3]) que causa um aquecimento rápido do material. Se a radiação laser é elevada o suficiente, a superfície alcança a temperatura de fusão e posteriormente de vaporização. Para altas intensidades de radiação, estes processos são associados a uma expulsão de microfragmentos de material por um processo do tipo explosivo. Os vapores criados começam a absorver a radiação incidente por “bremsstrahlung” inverso e absorção multi-fotônica entre elétrons e átomos neutros. Em seguida, depois que um número suficiente de elétrons sejam criados, o mecanismo principal de absorção do laser se torna o “bremsstrahlung” inverso por elétrons livres e íons. Na transição entre estes dois processos mencionados, ocorre a mudança de um regime de baixa absorção para um de alta absorção, caracterizado por um rápido crescimento da temperatura e da densidade eletrônica do plasma. Esta transição leva o nome de “breakdown” (avalanche) [1].

O coeficiente de absorção do “bremsstrahlung” inverso (α_{IB}) varia com λ^3 e isto explica o fato pelo qual os lasers de infravermelho produzem temperaturas mais altas nas fases iniciais do plasma e os tempos de decaimento da emissão se tornarem mais longo. Por esta razão, freqüentemente se prefere um laser com comprimento de onda no infravermelho, porque, apesar da massa removida ser pequena, ele gera um plasma mais quente com um sinal mais forte e mais duradouro.

4.3 Observação do Sinal Ótico

Em geral, o feixe laser incide normalmente sobre a superfície da amostra, porque esta configuração fornece um maior sinal ótico, mas em alguns casos particulares, por exemplo, para análise de líquidos, um ângulo de incidência diferente pode ser escolhido. O sistema ótico comumente usado para coletar o sinal está composto de fibras óticas e/ou lentes de acordo com a acessibilidade da amostra e sua distância. Muitas vezes é preferível o uso de ótica de quartzo que possui uma freqüência de corte menor e permite deste modo a aquisição de linhas que se encontram a comprimentos de onda entre 200 e 400nm.

O espectrômetro usado pode ser do tipo tradicional (por exemplo, o CZERNY-TURNER, unido a um analisador multi-canal ou um fototubo) ou um espectrômetro Echelle acoplado a uma camera CCD intensificada (iCCD). A Segunda opção é freqüentemente a preferida porque fornece um espectro entre 200 e 900nm com um só pulso laser. Contudo, a sensibilidade dos espectrômetros Echelle é inferior a adquirida com um monocromador tradicional e então a

escolha do espectrômetro (detetor) é subordinada às finalidades da experiência ou da análise a ser feita.

Um estudo prévio das condições de aquisição deve ser feita antes de se coletar a radiação da pluma. Dentre os parâmetros de aquisição dois devem ser ressaltados. O primeiro é o retardo da aquisição (tempo entre o pulso laser incidir na mostra e a leitura do espectro), que deve ser escolhido suficientemente longo para permitir o decaimento do sinal contínuo (tipicamente da ordem de microsegundos) e ao mesmo tempo, não ser demasiado longo para que o sinal não se deteriore na relação entre a intensidade das linhas com o ruído de fundo (causada pelo resfriamento do plasma). O segundo é a janela temporal de aquisição (o intervalo de tempo usado na leitura do espectro), que deve ter um intervalo temporal suficientemente longo para que o sinal seja detectável. Nos casos em que seja necessário calcular os parâmetros termodinâmicos do plasma, a janela temporal não pode ser muito longa para não violar as condições de equilíbrio termodinâmico.

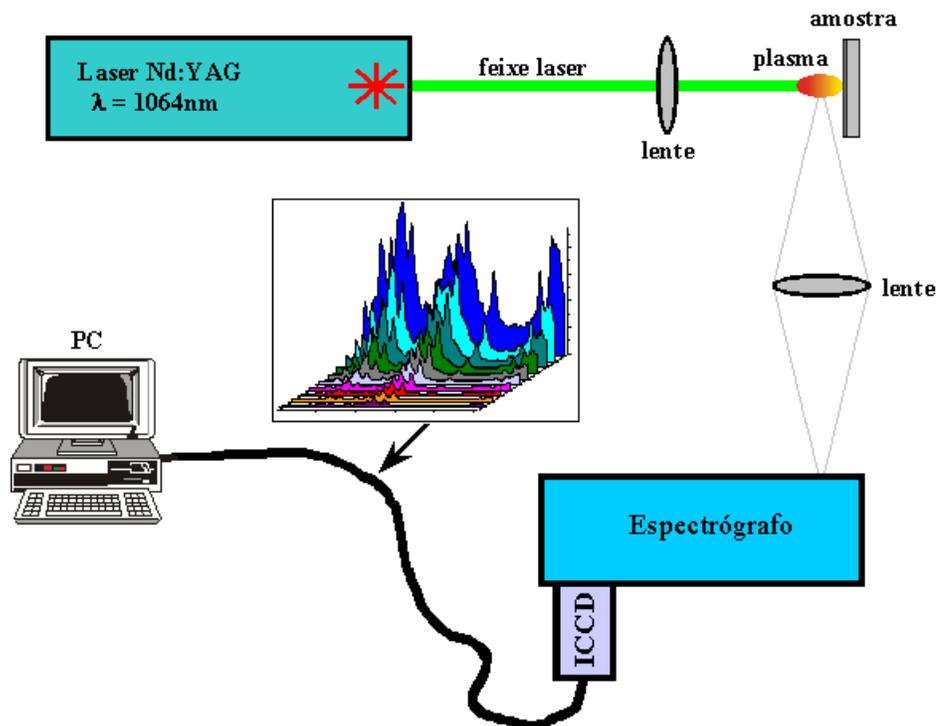


Figura 4.2 - Uma visão esquemática do aparato experimental LIBS.

Uma vez adquirido o espectro é possível proceder com a análise quantitativa, que é um procedimento fundamentado na suposição de que a intensidade integrada das linhas espectrais (durante a janela temporal) de uma dada espécie atômica esteja correlacionada com a abundância relativa de tal espécie no plasma. Tal análise requer particular precisão na obtenção da intensidade para ser usada na determinação da concentração dos elementos químicos no plasma, bem como as propriedades termodinâmicas (temperatura e densidade eletrônica). Na verdade, há dependência com outros fatores como a energia, a densidade de potência e o comprimento de onda do pulso laser, o tipo de amostra analisada e a composição e pressão da atmosfera na qual o experimento acontece. Além do processo de ablação, o laser influencia na quantidade e na composição (efeito matriz) da massa “ablacionada”. Assim vê-se que é complexo controlar o processo para se adquirir um sinal ideal para uma análise quantitativa precisa. Na figura 4.2 apresentamos um esquema experimental típico.

4.4 Análise Espectroscópica da Luz Emitida pela Pluma de Plasma

Como já dito, o processo de formação e evolução do plasma é um fenômeno muito complexo. Com o propósito de simplificar o modelo, é introduzido três hipóteses descritas a seguir, na qual está baseado o método desenvolvido para a análise quantitativa. Todas estas hipóteses estão colocadas para garantir que se esteja observando a intensidade das linhas espectrais que provenham diretamente das emissões atômicas. As hipóteses são as seguintes:

- A composição do volume do plasma sob exame deve representar a composição da amostra (ablação estequiométrica)
- O volume do plasma em observação tem que estar em equilíbrio termodinâmico local LTE (Local Thermodynamic Equilibrium)
- As linhas espectrais observadas têm que ser opticamente finas (plasma transparente a radiação observada).

4.4.1 Ablação Estequiométrica

O termo ablação laser normalmente é usado para descrever a interação laser-matéria do tipo explosiva. A ablação é tida como estequiométrica se a composição química do plasma criado for a mesma da amostra em exame. É claro o quanto esta hipótese é importante na análise de

concentrações química da amostra.

As interações laser-matéria podem ser descritas usando dois modelos diferentes: vaporização ou ablação [8].

Um processo de vaporização é geralmente obtido se a densidade de potência for inferior a $10^6 W/cm^2$, o que corresponde tipicamente a pulsos laser da ordem de microsegundos ou maior duração. Neste caso o processo é essencialmente do tipo térmico, os elétrons da superfície absorvem energia do feixe laser e converte esta energia em calor quando se chocam com outros elétrons. Sendo os tempos característicos de colisão dos fótons da ordem de $0,1 ps$, é tido que durante um único pulso laser ($0,1 - 1 ms$) muitas colisões acontecem, então pode-se considerar que a energia ótica absorvida é imediatamente convertida em calor, e em tempos da ordem de uma fração de milissegundos, se alcançam e até superaram as temperaturas de fusão e vaporização, provocando uma remoção de massa da ordem de miligramas (crateras com profundidade de alguns milímetros). É importante sublinhar como a vaporização pode acontecer de modos diferentes para diferentes elementos, vaporizando com mais abundância os elementos com uma tensão de vaporização mais elevada (menor ponto de fusão) e fazendo com que a composição do plasma a ser analisado não seja a mesma da amostra.

A densidades de potência mais elevadas, maiores que $10^9 W/cm^2$, correspondendo geralmente a pulsos laser da ordem de alguns poucos nanosegundos ou mais breve, se obtém uma explosão. Neste caso a temperatura de vaporização da superfície é ultrapassada dentro de uma fração da duração do pulso laser e antes que a camada superficial possa se vaporizar, o material subjacente alcança a temperatura de vaporização e aumenta notavelmente a pressão, provocando assim a explosão da superfície, a expulsão de material e a formação da pluma de plasma. Neste caso, diferente do que ocorre na vaporização, o material é aquecido rapidamente tendo a mesma composição do sólido e o processo é então de ablação estequiométrica. Pode-se dizer que a ablação laser é estequiométrica quando a densidade de potência sobre o objeto superar $10^9 W/cm^2$, um valor que é comumente alcançado por pulsos laser de nanosegundos ou subnanosegundos.

No caso de altas densidades de potência, características de uma ablação estequiométrica, é fortemente presente a interação entre o material ejetado e o mesmo feixe laser que iniciou a ablação. Tal processo traz junto o “bremsstrahlung” inverso e a fotoionização, provocando um aumento da temperatura e da densidade eletrônica do plasma e uma blindagem da superfície da amostra.

No intervalo de densidade de potência intermediária (entre 10^6 e $10^9 W/cm^2$), os fenômenos observados são muito complexos e até o momento não foi apresentado na literatura uma descrição estequiométrica satisfatória.

4.4.2 Equilíbrio Termodinâmico Local

Para analisarmos os espectros de emissão de um plasma com o propósito de adquirir informações quantitativas, é necessário se ter confiança no modelo que descreva o comportamento das populações de diversos estados quânticos dos diferentes átomos e íons presentes. Em geral, para se obter estas informações que exploram uma aproximação cinética, tem-se que solucionar um complexo sistema de equações que descrevem todas as reações que acontecem no plasma e que envolvem elétrons, moléculas, fótons e todos os estados quânticos atômicos e iônicos. Estas equações devem levar em conta alguns processos de ionização, dissociação, recombinação, colisões elástica e inelástica, emissão radiativa, reabsorção fotônica e “bremsstrahlung”.

Nas situações práticas, uma descrição geral não é aplicável, assim, se opta por uma aproximação termodinâmica para o problema. Para uma descrição termodinâmica é fundamental se considerar as contribuições de todas as formas de energias cinéticas, dos elétrons, dos átomos e dos íons e a energia radiativa. As distribuições de Maxwell, Boltzmann e Planck, todas caracterizadas por um parâmetro T (temperatura), a priori diferente para cada função, dão conta dessa descrição.

Pode acontecer que uma distribuição de equilíbrio exista para umas destas formas de energia mas não para outra. Este é o caso, por exemplo, da radiação emanada por um plasma fino, que não se encontra em equilíbrio radiativo, não seguindo a distribuição de Planck. Um sistema está completamente em equilíbrio termodinâmico TE (Thermodynamic Equilibrium) se todas as formas de energia estão em equilíbrio e isto acontece quando todos os processos estiverem em equilíbrio, que se dá quando as velocidades das reações são as mesmas, seja por um processo direto que por um inverso, fazendo assim valer o “princípio do balanço detalhado”. Neste caso o parâmetro T é o mesmo para todas as distribuições e adquire o significado habitual de temperatura do sistema.

Sob as condições de equilíbrio termodinâmico, a população dos níveis excitados para todas as espécies atômicas seguem a distribuição de Boltzmann:

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.1)$$

onde n_i^s indica a densidade de população do nível excitado i da espécie s , E_i e g_i são respectivamente a energia e a degenerescência do i -ésimo nível, n^s é a densidade total da espécie s no plasma, k_B é a constante de Boltzmann e $U^s(T)$ é a função de partição interna da espécie a temperatura T ;

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.2)$$

Por crescer muito o número de níveis de energia nas proximidades do limite de ionização, o cálculo da função de partição deveria, a princípio, incluir infinitos termos, provocando a divergência da soma. Não obstante, a soma se estende ao infinito só no caso em que o raio atômico se estenda ao infinito. Em um plasma, devido ao campo eletromagnético criado pelas outras partículas carregadas, o elétron é atraído pelo núcleo dentro de uma distância finita r_D , correspondendo ao raio da esfera de Debye.

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi n_e e^2}} \quad (4.3)$$

onde e é a carga do elétron e n_e é a densidade eletrônica.

Para distâncias pequenas ($r < r_D$), a interação predominante entre íons e elétrons é a de Coulomb, enquanto que para distâncias grandes ($r > r_D$), o potencial atrativo tende rapidamente para zero; por este motivo é possível afirmar que cargas positivas e negativas se compensam dentro da esfera de Debye e toda carga fica blindada, escondida do plasma circundante. Esta condição de neutralidade microscópica é equivalente a reduzir o potencial efetivo de ionização ΔE_{ion} para todas as espécies do plasma de um fator $\simeq \Delta E_{ion}$. Este fator impõem um limite superior para a soma na função de partição, removendo a divergência [9].

Para um dado elemento químico em equilíbrio termodinâmico, a população dos diferentes estados de ionização é descrita pela equação de Saha. No caso em que o plasma apresente apenas espécies neutras e uma vez ionizada, que são os estados de ionização predominante nos plasmas da técnica LIBS, a equação de Saha pode ser escrita como:

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{-\frac{E_{ion} - \Delta E_{ion}}{k_B T}} \quad (4.4)$$

onde n^I e n^{II} são as densidades de população dos átomos neutros e uma vez ionizados respectivamente, E_{ion} é o potencial de ionização dos átomos neutros, m_e é a massa do elétron, h é a constante de Planck e ΔE_{ion} é um fator corretivo descrito anteriormente.

Por outro lado, se o plasma está em equilíbrio termodinâmico, a radiação também apresenta uma distribuição em frequência bem definida, que depende somente da temperatura. A densidade de energia espectral para uma temperatura T é aquela típica de um corpo negro, e é dada pela função de Planck,

$$u(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^3} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (4.5)$$

Nos plasmas produzidos por laser, a energia radiativa é quase sempre desacoplada das outras formas de energia, de modo que o equilíbrio radiativo requer que o plasma seja opticamente espesso a todas as frequências (corpo negro). Por este motivo os plasmas LIBS normalmente são descritos por um estado conhecido como equilíbrio termodinâmico local *LTE* (Local Thermodynamic Equilibrium) no qual o não-equilíbrio da radiação pode ser desprezado e os átomos, os elétrons e os íons podem ser considerados em equilíbrio. Nestas condições é possível então achar um parâmetro T que satisfaça a distribuição de Boltzmann, a de Maxwell e a lei de Saha. No caso que o *LTE* seja uma boa aproximação do estado do plasma, a temperatura T e a densidade n_e podem ser utilizadas para descrever as características do plasma e a análise quantitativa é possível. Fica faltando estabelecer quando a condição de *LTE* pode ser considerada uma boa aproximação para descrever o estado de um plasma.

Está claro que a condição de *LTE* é alcançada se os processos colisionais forem muito mais importantes do que os processos radiativos na determinação dos parâmetros termodinâmicos do plasma, isto é, se os tempos característicos das colisões são muito menores que os tempos característicos de decaimento radiativo.

As colisões inelásticas dos elétrons com os átomos e os íons determinam as probabilidades de transições dos elétrons chegarem de um estado quântico a outro:

$$e + Ar(j) = e + Ar(i) \quad E_i > E_j \quad (4.6)$$

A seção de choque de tal processo é representada pela equação de Bethe-Born que tem a forma:

$$\sigma_{mn} = \frac{2\pi e^4 f_{mn}}{(\Delta E_{mn})^2} \varphi(x) \quad (4.7)$$

onde f_{mn} é a amplitude da força de oscilador para a transição considerada, ΔE_{mn} é a diferença de energia entre os dois níveis que participam da transição, $\varphi(x)$ é uma função adimensional do parâmetro $x = \varepsilon/\Delta E_{mn}$ (energia reduzida do elétron) ε é a energia cinética do elétron. Considerando que a seção de choque colisional aumenta com o aumento do número quântico principal n do nível (dado que ΔE_{mn} diminui) e a velocidade de decaimento radiativo A_{mn} diminui com n , resulta que as condições de *LTE* está mais facilmente satisfeita para níveis com elevado número quântico principal.

Se existe um nível n' para o qual a velocidade colisional e radiativa são as mesmas, se diz que estamos em condições de equilíbrio termodinâmico local parcial (*pLTE*), em que os níveis $n > n'$ e os elétrons livres estão em equilíbrio uns com os outros e a população dos níveis estão determinadas pela equação de Boltzmann, enquanto os níveis com $n < n'$ não estão em equilíbrio e estas populações são determinadas do balanço entre os processos de colisões e aqueles radiativos.

A condição para que as populações dos estados atômicos e iônicos sejam regulados pelas colisões eletrônicas, e não pela radiativa, pode ser expressa com a relação:

$$\langle \sigma_{mn} \nu \rangle n_e \gg A_{mn} \quad (4.8)$$

onde os dois termos representam a probabilidade do processo colisional (σ_{mn}) e radiativo (A_{mn}) e tal como se evidencia, é necessário uma densidade eletrônica que seja suficiente para garantir um alto nível de colisões. O limite inferior da densidade eletrônica, extraído da equação 4.8, é dado pelo princípio de McWhirter [10]:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3 \quad (4.9)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados. Este princípio é condição necessária, mas não suficiente, para garantir o *LTE* e é facilmente satisfeita durante os primeiros microssegundos após a formação do plasma. De acordo com o critério de McWhirter, a condição pela qual os níveis com mais baixa energia estão em *LTE* é que a densidade eletrônica seja da

ordem de 10^{16}cm^{-3} , um valor facilmente alcançado por plasmas induzidos por laser. Em densidades eletrônica inferiores, o efeito do decaimento radiativo adquire importância e os níveis com números quânticos inferiores, por exemplo, o nível fundamental, tendem a serem superpopulados com respeito as populações que deveriam ter se as condições de *LTE* valessem.

Além do critério de McWhirter tem que valer também uma condição adicional para assegurar a condição de *LTE*. Como o plasma se expande e se esfria, é necessário que os tempos característicos com os quais T e n_e variem sejam muito maiores do que o tempo τ_{rel} necessário para o plasma alcançar o equilíbrio (que corresponde aproximadamente ao tempo de colisão, pelo menos no caso em que vale o critério de McWhirter). Neste caso se pode supor que o plasma evolui passando através de uma série de estados de *LTE* sucessivos, do contrario o plasma evoluirá muito velozmente e não alcançará um estado de equilíbrio. Esta condição é mais facilmente satisfeita para tempos longos em comparação ao tempo de formação do plasma, quando o plasma evolui mais lentamente de modo que neste ultimo caso n_e é grande e a expansão é mais lenta.

As condições de *LTE* no plasma tem sido investigadas experimentalmente e todos os trabalhos apresentados na literatura são justamente a conclusão de que tais hipóteses são verificadas nos plasmas LIBS, mesmo que nos primeiros instantes, imediatamente após a formação do plasma ($1 - 2\mu\text{s}$)[13]. A explicação deste comportamento está na rápida expansão da pluma. É de fato possível que nos primeiros instantes após a sua formação, o plasma evolua e se esfria tão rapidamente que os tempos de relaxamento termodinâmico (em particular, os tempos para alcançar o equilíbrio do processo de ionização-recombinação) sejam mais longos que o tempo de evolução do plasma. Praticamente é como se nos primeiros instantes o plasma resfria-se tão velozmente que não passa através de sucessivos estados de equilíbrio, enquanto que depois de $1 - 2\mu\text{s}$ a evolução se torna suficientemente lenta para permitir ao plasma alcançar o equilíbrio em todo o estado evolutivo. Todavia se considerarmos o plasma depois de $2\mu\text{s}$ da sua formação, isto é, quando as condições de *LTE* são geralmente satisfeitas, fica claro que a confiança destas hipóteses depende principalmente dos parâmetros experimentais como a energia do laser, a duração do pulso, a atmosfera na qual a ablação acontece, a janela temporal de aquisição do sinal, etc. É então aconselhável escolher atentamente estes parâmetros e sempre conferir posteriormente a validade da aproximação *LTE* a fim de se encontrar as melhores condições experimentais.

4.4.3 Plasma Óticamente Fino

Todos os métodos usados na análise LIBS para se obter informações quantitativas de uma amostra fazem uso da relação linear que ocorre entre a intensidade de uma linha e a concentração do elemento que a gerou. Infelizmente, em condições experimentais típicas, algumas linhas, especialmente as ressonantes ou aquelas que apresentam uma elevada força de oscilador, demonstram um comportamento não linear, evidenciando um efeito de saturação. O mesmo fenômeno pode se apresentar em linhas não ressonantes de elementos que possuem altas concentrações [14]. O motivo deste efeito não linear, conhecido como auto-absorção, é a ruptura das hipóteses de plasma óticamente fino ou transparente a radiação e é devido a uma reabsorção parcial da radiação emitida pelos átomos de um dado elemento por outros átomos do mesmo elemento que se encontram nos níveis mais baixo de energia.

A justificativa teórica para a auto-absorção reside na teoria ótica. Uma radiação de intensidade I e abertura angular $d\Omega$ que se propaga em um meio homogêneo é absorvida por elementos do próprio meio. Do balanço dos processos de emissão e absorção em uma camada infinitesimal dx se pode obter uma equação diferencial conhecida como equação de transporte para os fótons,

$$\frac{dI(\nu, x)}{dx} = \varepsilon(\nu, x) - \kappa(\nu, x)I(\nu, x), \quad (4.10)$$

onde $\kappa(\nu, x)$ é o coeficiente de absorção e $\varepsilon(\nu, x)$ é a emissividade da frequência ν emitida por unidade de volume no ângulo sólido $d\Omega$ no ponto x que, no caso de transições entre estados discretos, tem a forma:

$$\varepsilon(\nu, x) = h\nu_{ij}A_{ij}n_i g(\nu) \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (4.11)$$

em que h é a constante de Planck, A_{ij} é a probabilidade de transição espontânea de um elétron ir do estado i para o j , ν_{ij} é a frequência central da transição, n_i é a população do nível superior i e $g(\nu)$ é a forma normalizada da linha, definida de modo que seja satisfeita a condição de normalização,

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1. \quad (4.12)$$

Já o coeficiente de absorção $\kappa(\nu, x)$ pode ser expresso como:

$$\kappa(\nu, x) = \frac{\lambda_{ij}^2}{8\pi} A_{ij} \frac{g_i}{g_j} \left[n_j - \frac{g_j}{g_i} n_i \right] g(\nu) \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (4.13)$$

onde λ_{ij} é o comprimento de onda da radiação associado a transição espontânea e g_i e g_j são as degenerescências ($g = 2J + 1$) dos níveis energéticos superior e inferior respectivamente. No caso de um meio radiativo homogêneo e estacionário de espessura l , a solução da equação diferencial 4.10 é:

$$I(\nu, l) = I(\nu, 0)e^{-\kappa(\nu)l} + \frac{\varepsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} \left[1 - e^{-\kappa(\nu)l} \right]. \quad (4.14)$$

Fazendo $I(\nu, 0) = 0$, não há emissão na primeira extremidade do plasma, a equação 4.14 assume a forma:

$$I(\nu, l) = \frac{8\pi hc}{\lambda_{ij}^3} \frac{n_i}{n_j} \frac{g_j}{g_i} \frac{(1 - e^{-\kappa(\nu)l})}{\left(1 - \frac{g_j}{g_i} \frac{n_i}{n_j}\right)}. \quad (4.15)$$

Quando a condição $\kappa(\nu)l \ll 1$ é válida, todos os fótons emitidos no intervalo de $0 < x < l$ atravessam o meio e a equação anterior se reduz a

$$I(\nu, l) = \varepsilon(\nu)l = h\nu_{ij} A_{ij} n_i g(\nu) l \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (4.16)$$

No caso inverso em que $\kappa(\nu)l \gg 1$ se obtém que

$$I(\nu, l) = \frac{\varepsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (4.17)$$

Observa-se então, que a emissão na região em que o plasma é opticamente denso, tende a de um corpo negro a temperatura T .

Na realidade a aproximação de um meio opticamente homogêneo é pouco realista porque em um plasma LIBS a parte externa está freqüentemente mais fria. Para descrever os fenômenos causados por este estado superficial, se pode considerar um meio espesso l a temperatura T' com a superfície tendo uma espessura $l' \ll l$ a uma temperatura $T'' < T'$. Neste caso,

generalizado a equação 4.14, temos:

$$I_\nu(l' + l) = I_\nu(T')e^{\kappa(\nu)l} + I_\nu(T'') [1 - e^{-\kappa(\nu)l}] \approx I_\nu(T') - \kappa(\nu)l [I_\nu(T') - I_\nu(T'')]. \quad (4.18)$$

Na prática se obtém um espectro em que as linhas espectrais são observadas com uma diminuição da intensidade, que se manifesta como um alargamento da linha e com o aparecimento de um mínimo central (self-reversal) como mostra a figura 4.3.

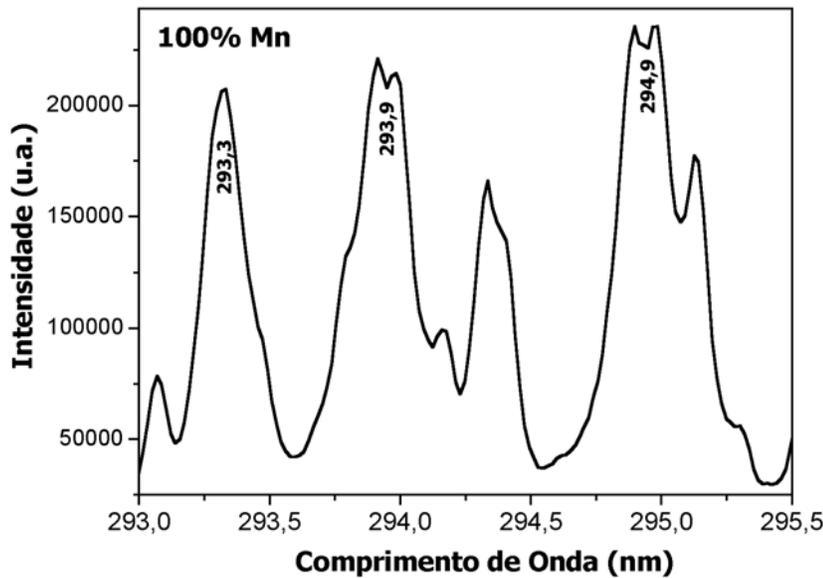


Figura 4.3 - Linhas espectrais obtidas com uma amostra de manganês puro. Podemos notar que as linhas ressonantes com comprimentos de onda 293,9nm e 294,9nm apresentam um mínimo central (self-reversal) devido a auto-absorção.

A auto-absorção em um plasma pode ser controlada experimentalmente aplicando o método da curva de crescimento (Curve of Growth, COG)[15].

Pondo na equação 4.15 o termo $\left(1 - \frac{g_j n_i}{g_i n_j}\right)$ igual a 1, que equivale a omitir o efeito da emissão estimulada com respeito a absorção, se obtém que a intensidade de uma transição entre os níveis i e j de uma dada espécie atômica expressa pela equação:

$$I_{ij} = \alpha \frac{8\pi hc}{\lambda_{ij}^3} \frac{n_i}{n_j} \frac{g_j}{g_i} \int (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu, \quad (4.19)$$

onde α é um fator constante que leva em conta a resposta dos aparatos experimentais [16]. Para um plasma não-homogêneo o termo $\kappa(\nu)l$ deve ser substituído pela integração do caminho ótico,

$$\int_0^l \kappa(\nu, x) dx. \quad (4.20)$$

Levando em conta as componentes Lorentziana e Gaussiana do alargamento de linhas, a dependência de $\kappa(\nu)$ com a frequência segundo o perfil de Voigt pode ser escrita como:

$$\kappa(\nu) = \kappa_0 \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(t-x)^2 + a^2} dt, \quad (4.21)$$

onde κ_0 , a e x são definidos da seguinte forma:

$$\kappa_0 = 2\pi^{3/2} \frac{e^2}{m_e c} \frac{n_i f}{b} \quad (4.22)$$

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2} \quad (4.23)$$

$$b = \frac{\pi}{\sqrt{\ln 2}} \Delta\nu_D \quad (4.24)$$

$$x = \frac{2(\nu - \nu_{ij})}{\Delta\nu_D} \ln 2 \quad (4.25)$$

com f sendo a força de oscilador da transição, $\Delta\nu_L$ e $\Delta\nu_D$ as componentes Lorentziana e Gaussiana da largura a meia altura do perfil de linha. A contribuição Gaussiana devido à agitação térmica dos átomos (efeito Doppler) é dada por:

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_{ij}}{c} \left(\frac{8\pi k_B T}{M} \right) \sqrt{\ln 2} \quad (4.26)$$

onde M é a massa do átomo.

A componente Lorentziana do alargamento é difícil de ser calculada porque é o resultado dos alargamentos natural, de ressonância, de Van der Waals e Stark. Nas condições típicas de um plasma induzido por laser, a largura de Van der Waals é muito menor do que as de ressonância e Stark. Para se calcular teoricamente $\Delta\nu_L$ é necessário conhecer as seções de choque colisional

dos diferentes átomos no plasma, a densidade absoluta dos elementos e os parâmetros Stark.

A curva de crescimento teórica para a intensidade de uma linha espectral se obtém representando em escala logarítmica a intensidade da linha em função da densidade da espécie atômica que a gerou. As curvas assim obtidas se caracterizam por um crescimento assintótico a inclinação que tende a 1 (zona linear) e a 0.5 (zona de forte auto-absorção) respectivamente para valores baixos e altos das concentrações. As curvas de crescimento espectrais são obtidas medindo a intensidade das linhas em unidades arbitrárias e apresentando graficamente este resultado com sua respectiva concentração. Deste gráfico se obtém informações úteis sobre a presença de linhas espectrais saturadas e absorvidas. (ver figura 4.4)

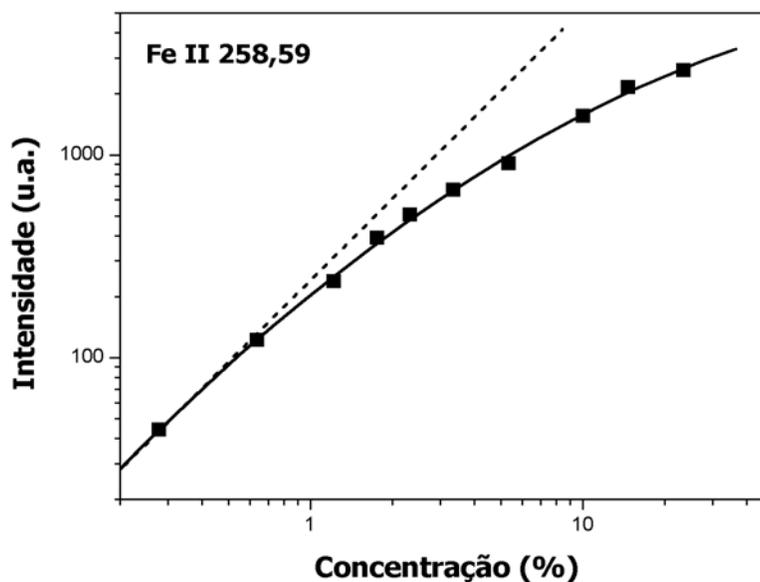


Figura 4.4 - Curva de crescimento experimental para a intensidade da linha 258,59 do Fe II. Podemos notar que mesmo antes de alcançar a concentração de 1% na liga de Fe-Ni esta linha já é auto-absorvida.

4.5 Determinação dos Parâmetros de Plasma (Análise Quantitativa)

As características de um plasma induzido por laser são determinadas principalmente de duas grandezas fundamentais; a temperatura e a densidade eletrônica. Por sua vez estas grandezas são derivadas de duas outras mensuráveis, a intensidade e o alargamento de linha.

4.5.1 Medida de Temperatura

Existem vários métodos para determinar a temperatura de um plasma induzido por laser baseados sobre a intensidade absoluta ou relativa das linhas espectrais. Se a hipótese de LTE é satisfeita, a temperatura do plasma pode ser calculada da relação de intensidade de um par de linhas espectrais do mesmo elemento e que provenham de níveis energéticos diversos, mas com igual estado de ionização. Assumindo que a população do nível obedeça a distribuição de Boltzmann e que a linha seja ópticamente fina, a intensidade integrada da linha (número de transições por unidade de volume por unidade de tempo), que corresponde a transição entre o nível mais alto i e o mais baixo j , pode ser escrita como:

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/k_B T} \quad (4.27)$$

Tirando o logaritmo de ambos os membros da equação se obtém que:

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = \ln \left(\frac{n^s}{U^s(T)} \right) - \frac{E_i}{k_B T}. \quad (4.28)$$

Neste ponto, se admite que as probabilidades de transição são obtidas de tabelas e é possível avaliar a temperatura do plasma pela medida das intensidades de duas linhas relativas em diferentes estados de excitação da mesma espécie n^s . Considerando a equação 4.28 para duas linhas e subtraindo membro a membro, se obtém a seguinte relação:

$$\ln \left(\frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) - \ln \left(\frac{I_{mn}}{g_m A_{mn}} \right) = -\frac{E_i - E_m}{k_B T}, \quad (4.29)$$

na qual está ausente a dependência com n^s e $U^s(T)$.

Utilizando muitas linhas de uma mesma espécie é possível reduzir o erro sobre o cálculo da temperatura. Representando graficamente o primeiro membro da equação 4.28 em função de E_i , chamado gráfico de Boltzmann, obtém-se uma reta com inclinação $-\frac{1}{k_B T}$. Com o valor do coeficiente angular desta relação pode-se obter um valor mais preciso para a temperatura como mostra a figura 4.5.

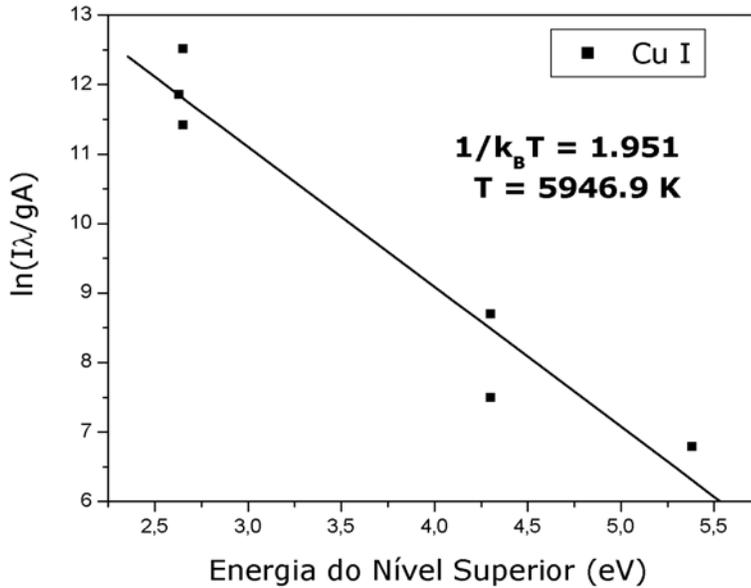


Figura 4.5 - Exemplo de um gráfico de Boltzmann para linhas de cobre

Normalmente em um plasma induzido por laser estão presentes linhas emitidas por diversos estágios de ionização de cada elemento químico que compõe o alvo. Então para se medir a temperatura eletrônica pode-se usar uma combinação da relação de Saha para ionização e a distribuição de Boltzmann para a excitação [18]. Este método apresenta a vantagem de fornecer valores para a temperatura com maior precisão, mas é necessário que se conheça a densidade do plasma.

Reescrevendo a equação 4.27 utilizando os rótulos I e II referentes as espécies neutras e uma vez ionizada respectivamente, se obtém as duas equações:

$$I_{ij}^I = \frac{A_{ij} g_i}{U^I(T)} n^I e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.30)$$

e

$$I_{mn}^{II} = \frac{A_{mn} g_m}{U^{II}(T)} n^{II} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad (4.31)$$

Dividindo a equação 4.31 pela 4.30, e substituindo a relação entre as densidades das espécies ionizada e neutra ($\frac{n^{II}}{n^I}$) pela equação de Saha (equação 4.4), obtemos que

$$\frac{I_{mn}^{II}}{A_{mn} g_m} \frac{A_{ij} g_i}{I_{ij}^I} = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e} e^{-\frac{E_m - E_i + E_{ion} - \Delta E_{ion}}{k_B T}} \quad (4.32)$$

O logaritmo desta expressão fornece uma equação que tem a mesma forma da equação 4.29, mas com a presença dos termos $\ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e}\right)$ e $-\frac{E_{ion}-\Delta E_{ion}}{k_B T}$:

$$\ln\left(\frac{I_{mn}^{II}}{A_{mn} g_m}\right) - \ln\left(\frac{I_{ij}^I}{A_{ij} g_i}\right) = \ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e}\right) - \frac{E_m - E_i + E_{ion} - \Delta E_{ion}}{k_B T} \quad (4.33)$$

Então, para botar sobre o mesmo gráfico de Boltzmann a intensidade das linhas neutras e ionizadas, é necessário escalonar a energia e a intensidade das linhas ionizadas com a substituição:

$$\ln\left(\frac{I_{mn}^{II}}{A_{mn} g_m}\right)' = \ln\left(\frac{I_{mn}^{II}}{A_{mn} g_m}\right) - \ln\left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3 n_e}\right) \quad (4.34)$$

$$E'_m = E_m + E_{ion} - \Delta E_{ion} \quad (4.35)$$

Com esta substituição temos para a equação 4.33:

$$\ln\left(\frac{I_{mn}^{II}}{A_{mn} g_m}\right)' - \ln\left(\frac{I_{ij}^I}{A_{ij} g_i}\right) = -\frac{E'_m - E_i}{k_B T} \quad (4.36)$$

Na substituição da equação 4.34 se deve prestar atenção em particular ao termo que contém o parâmetro que será determinado no ajuste. Todavia, da equação 4.33 se vê que a dependência da temperatura é predominante no segundo termo, porque $\frac{1}{T}$ varia muito mais rápido que $\ln(T^{3/2})$. Assim, a temperatura pode ser determinada por um processo iterativo. Parte-se de um valor inicial para a temperatura e a densidade eletrônica, extrapolando um primeiro valor para a equação 4.34. Fazendo depois um ajuste linear sobre todos os pontos (átomos neutros e ionizados) do gráfico de Boltzmann da equação 4.36 determina-se um novo valor de temperatura, com o qual corrige-se novamente os valores gerados pela equação 4.34. Repetindo o processo até que os valores da temperatura convirjam para um resultado. Este método é muito eficaz e os valores de temperatura assim obtidos convergem rapidamente, depois da terceira iteração já obtém-se um valor com um erro na terceira casa decimal.

Como já dito no início do parágrafo anterior, este método apresenta a vantagem de melhorar a precisão da medida da temperatura. Na realidade, o erro relativo sobre a temperatura pode ser escrito, desprezando o fator $\ln(T^{3/2})$, como:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{\Delta E} \frac{\Delta R}{R} \quad (4.37)$$

onde $\Delta E = E_m - E_i + E_{ion} - \Delta E_{ion}$ é a diferença de energia entre os níveis superiores das transições relativas as linhas escolhidas para o cálculo (escalonada com os valores de energia de ionização), $R = \frac{I_{ij}}{I_{mn}}$ é a relação de intensidade, ΔR é a incerteza associada a tal relação [16]. Como é evidente da equação 4.37, usar grandes valores de ΔE (e é este o caso do método de Saha-Boltzmann) reduz a incerteza na determinação de T .

4.5.2 Medida de Densidade

Os métodos espectroscópicos tradicionais usados para medir a densidade eletrônica do plasma induzido por laser são dois. O primeiro requer a medida das populações de dois estados de sucessiva ionização do mesmo elemento enquanto o segundo requer a medida do alargamento Stark de uma linha de emissão do plasma.

- Método de Saha-Boltzmann

Quando a condição de *LTE* é válida, a densidade eletrônica pode ser obtida da relação de intensidade de duas linhas correspondentes a diferentes estágios de ionização do mesmo elemento químico. Generalizando a formulação da equação de Saha-Boltzmann, se obtém uma relação explícita entre n_e e a relação entre as intensidades na forma:

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{I_{ij}^I}{I_{mn}^{II}} \frac{A_{mn} g_m}{A_{ij} g_i} e^{\frac{E_m - E_i + E_{ion} - \Delta E_{ion}}{k_B T}} \quad (4.38)$$

onde o sobrescrito *I* se refere as linhas espectrais de átomos neutros devido a transições entre os níveis i e j e o sobre escrito *II* se refere as linhas espectrais emitidas por íons devido a transições entre os níveis m e n . A desvantagem de utilizar este método é que, além da necessidade da condição de *LTE*, é necessário o conhecimento de um certo número de parâmetros que trazem com eles erros que não são desprezíveis, entre os quais a curva de eficiência instrumental, a temperatura (com dependência de $T^{3/2}$) e as probabilidades de transição A_{ij} e A_{mn} . Os erros nas probabilidades de transição podem chegar a 30%.

- Método Baseado no Alargamento Stark

O perfil de uma linha é resultado de muitos efeitos, mas sob as condições típicas de LIBS, a contribuição principal para a largura das linhas é determinada pelo efeito Stark. O campo elétrico gerado pelos elétrons e íons no plasma perturba os níveis energéticos dos átomos e

íons provocando o alargamento das linhas espectrais. O alargamento Stark de uma linha atômica bem isolada é então uma ferramenta útil para estimar a densidade eletrônica e sua meia largura à meia altura é dada por:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w_s(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} [1 - \beta n_D^{-1/3}] w_s(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right). \quad (4.39)$$

Todos os parâmetros dependem da temperatura exceto β que é um coeficiente igual a 1.2 ou 0.75, para linhas neutras e iônicas respectivamente. w_s é o parâmetro de impacto eletrônico, A é o parâmetro de alargamento iônico e n_e é a densidade eletrônica expressa em cm^{-3} . O primeiro termo do segundo membro é devido a interações eletrônicas, enquanto o segundo é produzido da interação iônica. n_D é o número de partículas na esfera de Debye e pode ser expresso por:

$$n_D = 1.72 \times 10^9 \frac{T^{3/2}}{n_e^{1/2}}. \quad (4.40)$$

Com T expresso em eV e n_e em cm^{-3} . Tipicamente, nas condições dos experimentos LIBS, a contribuição para o alargamento iônico é desprezível e a equação 4.39 se torna:

$$\Delta\lambda_{Stark} \cong 2w_s(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right). \quad (4.41)$$

Assumindo que a contribuição das outras fontes para o alargamento (natural, Doppler, etc) sejam desprezíveis, se obtém que $\Delta\lambda_{linha} \cong \Delta\lambda_{Stark}$, onde o termo $\Delta\lambda_{linha}$ é a largura da linha subtraindo o alargamento introduzido pelo aparato. Assim, conhecido a largura da linha e a temperatura eletrônica do plasma pode-se usar a equação 4.41 para se obter o valor de n_e . O valor de w_s , dependente da temperatura, pode ser retirado da literatura [19]. Note que a determinação de n_e com este método é independente de se assumir a condição de *LTE* e é necessário somente conhecer a largura da linha e o parâmetro w_s . A precisão da medida da densidade eletrônica com este método geralmente é melhor que a do método de Saha-Boltzmann porque o cálculo é mais direto, mas limitado pela redução da largura da linha e da possível presença de auto-absorção.

Um modo para superar estas duas desvantagens é a medida do alargamento Stark da linha alfa da série de Balmer para o hidrogênio ($H_\alpha = 656.3nm$) segundo a relação:

$$(\Delta\lambda)_{H_\alpha} = 2.5 \times 10^{-9} \cdot \alpha_{1/2} \cdot n_e^{2/3}, \quad (4.42)$$

onde $(\Delta\lambda)_{H_\alpha}$ é a largura a meia altura da linha expressa em angstrom e $\alpha_{1/2}$ é um parâmetro, fracamente dependente da temperatura, que é tabelado na literatura [19]. O uso de tal linha apresenta a vantagem de fornecer um resultado que seguramente não é afetado pela auto-absorção, devido as baixas concentrações de hidrogênio encontrada em plasmas LIBS gerados na atmosfera terrestre.

4.6 LIBS com Dois Pulsos Laser

Para aumentar a sensibilidade e a reprodutibilidade dos resultados obtidos com a técnica LIBS, diversos grupos tem procurado nos últimos anos estudar experimentalmente a possibilidade de formar e posteriormente excitar o plasma utilizando dois pulsos laser no lugar de um só. A DP-LIBS (Double Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy), conhecida também com o nome de RSS (Repetitive Single Spark), é muito similar ao SP-LIBS (Single Pulse-Laser Induced Breakdown Spectroscopy), a única diferença consiste no fato de que em lugar de um só pulso laser se utiliza dois ou mais pulsos com retardos da ordem de μs ou de décimos de μs .

Inicialmente empregado para a análise de líquidos (o primeiro estudo realizado foi o trabalho de Cremers e outros no ano de 1984 [22]) ou de sólidos imerso em líquido [23]. A técnica dos dois pulsos laser foi aplicada em seguida, na análise de sólidos em atmosfera [24,25] e recentemente na análises de solo [26].

Desde que o primeiro experimento de DP-LIBS foi realizado, houve, em comparação com o SP-LIBS, uma melhoria notável não só no aumento absoluto das intensidades das linhas e na relação sinal/ruído, mas também na padronização e na reprodutibilidade das medidas. Estes resultados encorajadores levaram parte da comunidade científica a concentrar os seus esforços no desenvolvimento deste novo processo a fim de compreender melhor os efeitos físicos envolvidos. Na figura 4.9 está confrontado um espectro DP-LIBS com um espectro SP-LIBS.

Como no caso da SP-LIBS, a parte mais crítica do processo é a fase em que ocorre a interação do laser com a matéria, seja durante a ablação no material do alvo seja imediatamente

depois, quando o feixe interage com o plasma. A importância do tipo de interação é evidente, por exemplo, no caso das análises de solos, onde o incremento do sinal depende fortemente da composição da matriz analisada. O solo que apresenta uma granulidade muito fina mostra um aumento reduzido do sinal com respeito aquele com granulometria grossa. Este efeito é provavelmente devido a presença em frente ao alvo do vapor composto de partículas sólidas, formadas no processo de ablação, que absorve ou difunde majoritariamente o segundo pulso e o impede de alcançar eficazmente o alvo.

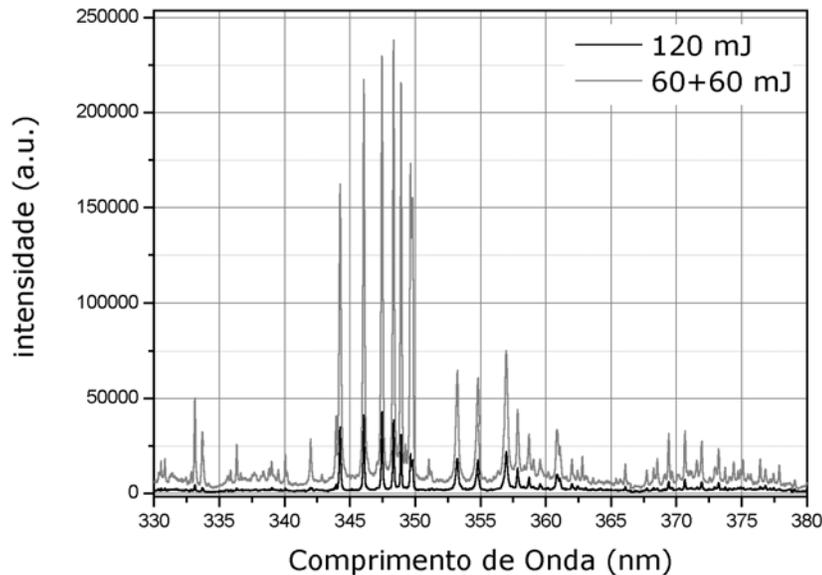


Figura 4.6 - Confronto entre espectros LIBS obtidos com um pulso (laser Nd:YAG, $\lambda=1064\text{nm}$, $E=120\text{mJ}$) e dois pulsos na geometria colinear (laser Nd:YAG, $\lambda_1=\lambda_2=1064\text{nm}$, $E_1=E_2=60\text{mJ}$, retardo de $1\mu\text{s}$ entre pulsos) sobre uma liga de Fe-Mn.

Na sua versão mais simples, o DP-LIBS usa dois lasers com o mesmo comprimento de onda [27,28] ou um único laser que emita dois pulsos separadamente de um oportuno retardo [24,27], mas existem estudos em configurações mais complexas. St-Onge e outros [25], por exemplo, usaram lasers com comprimentos de onda diferentes de forma a separar o processo de ablação do material do processo de excitação do plasma: um primeiro pulso laser de comprimento de onda no ultravioleta com a finalidade de incrementar a ablação e imediatamente depois, retardado de poucos μs , um laser no infravermelho para maximizar a excitação do plasma criado pelo primeiro pulso. Configurações experimentais mais complexas tem utilizado a combinação

de laser de nanosegundo e femtosegundo [29] ou de trens de muitos pulsos laser [30].

Na literatura se encontra muitos trabalhos em que são estudadas diversas geometrias de feixes laser. Em alguns artigos são apresentados configurações com feixes cruzados formando ângulos de 30° [31] ou 45° [27]. As geometrias que tiveram mais sucesso e foram objeto de estudos mais profundos são aquelas com dois feixes paralelos [22,24,25,27,30,32-34] e com dois feixes ortogonais [28,29,35], esquematizados nas figuras 4.7 e 4.8 respectivamente.

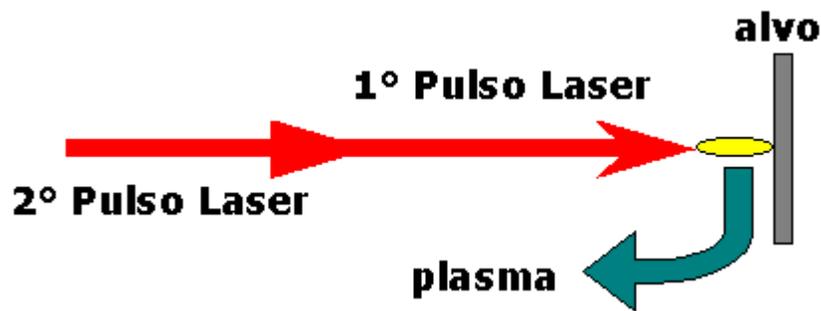


Figura 4.7 - Esquema DP-LIBS na geometria co-linear (feixes laser paralelos incidem no alvo).

Em todos os trabalhos nos quais uma geometria de feixes co-lineares foi usada, sempre se registrou o aumento da intensidade das linhas em comparação com o sinal adquirido com SP-LIBS, com um fator de até 100 vezes [22]. Sattmann e outros [30] observaram um aumento da massa ablacionada e da intensidade de emissão utilizando múltiplos pulsos do mesmo Laser Nd:YAG, quando comparado a um único pulso com uma energia igual a soma dos dois pulsos. St-Onge e outros [27] usaram um laser Nd:YAG na configuração DP-LIBS colinear e estudaram a evolução temporal das intensidades das linhas, da temperatura do plasma e da densidade eletrônica em função do intervalo entre os pulsos laser sobre um alvo composto de uma liga de alumínio, encontrando um aumento das intensidades das linhas no mínimo 4 vezes até um máximo de 10 vezes segundo o retardo de aquisição imposto e notaram que a relação entre o sinal e o ruído melhora com os dois pulsos em até 200 vezes. É interessante notar que nas experiências com DP-LIBS não observa-se um aumento significativo nos valores da temperatura e da densidade eletrônica. Assim, tem-se atribuído o aumento do sinal a um processo de ablação mais eficiente criando um plasma mais denso, isto é, composto de um maior número de partículas e não a uma excitação mais eficiente do plasma já existente, como era de se esperar.

A mesma conclusão vem também de um estudo da morfologia dos plasmas obtidos com

configurações a um e dois pulsos laser por Corsi e outros [36]. Neste trabalho se evidencia apreciáveis diferenças na dimensão da pluma (três vezes maior na configuração de dois pulsos), um aumento do sinal (até 30 vezes) e uma diminuição da relação sinal/ruído (10 vezes) em comparação com a configuração de único pulso.

Na geometria com feixes ortogonais são propostas duas configurações (figura 4.8):

- **Reaquecimento** (figura 4.8a): O primeiro feixe laser é perpendicular a superfície da amostra de forma a criar um plasma formado pelos elementos da amostra; o segundo feixe laser é paralelo a superfície da amostra e focalizado ao centro do plasma já existente de forma a excita-lo posteriormente. Esta configuração foi estudada nas experiências de Uebbing e outros [32] e de Stratis e outros [28], mas enquanto os primeiros encontraram um aumento modesto do sinal, os segundos não notaram nenhuma diferença no sinal LIBS. Estes resultados discordantes não permitiram nem aceitar nem excluir a hipótese de que o aumento do sinal na configuração DP-LIBS possa ser associado exclusivamente a um aumento da temperatura do plasma.

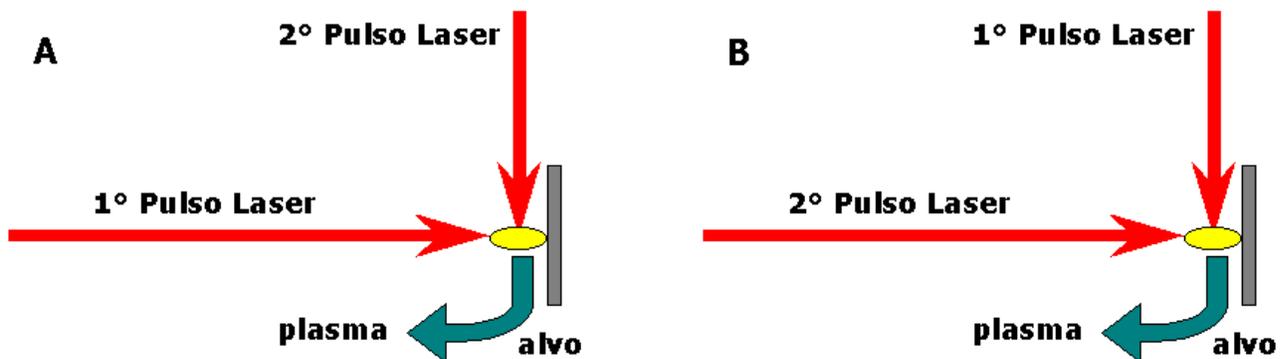


Figura 4.8 - DP-LIBS na geometria com feixes ortogonais nas configurações: A) reaquecimento e B) pré-ablação.

- **Pré-ablação** (figura 4.8b): O primeiro feixe laser é paralelo a superfície da amostra e focalizado no ar em um ponto cerca de 2mm da superfície, o segundo feixe laser, perpendicular a superfície com um retardo de alguns μs . O primeiro “spark” no ar não causa ablação do material da amostra, mas cria um plasma composto pelos elementos presentes na atmosfera em que a experiência acontece, então a emissão dos elementos presentes na amostra vem a ser observado somente depois do segundo pulso. Para diferentes tipos de

amostras, esta configuração traz um notável incremento da intensidade das linhas (até 33 vezes [28]) com respeito ao sinal relativo a um pulso ou aquele com dois pulsos ortogonais na configuração de reaquecimento. Esta configuração foi amplamente investigada em uma série de artigos pelo grupo de pesquisa de S. M. Angel [28,35,37,38]. O aumento do sinal LIBS se dá por um retardo entre pulsos que vai de algumas centenas de nanosegundos até $150\mu s$. Além da medida das crateras criadas na amostra, eles mostraram que o aumento da intensidade sempre é associado a uma maior ablação. Os autores concluíram assim que o aumento do sinal apresentado não era devido a um aquecimento adicional do plasma, já que o primeiro pulso, nesta configuração, não provoca nenhuma remoção de massa da amostra. Além disso, o efeito não parece ter ligação com uma diferença na temperatura do plasma, porque tal diferença não é grande quando comparamos os dois casos (SP-LIBS e DP-LIBS pré-ablação). Então, conclui-se que o aumento está correlacionado com o aumento de átomos associado a maior ablação.

Em resumo, dos estudos sobre reaquecimento e pré-ablação pode-se concluir então que o aumento na intensidade de um sinal DP-LIBS é devido a uma ablação mais eficiente e não a uma maior temperatura do plasma. A mesma hipótese é confirmada pela comparação entre os mapas de temperatura e densidade eletrônica do plasma criado nas configurações DP-LIBS e SP-LIBS [36]. Em um outro trabalho [27], o autor observou um aumento de temperatura e não obteve uma explicação satisfatória para os aumentos das emissões por ele observadas.

A teoria da forte explosão pontual de Sedov [39,40] parece justificar os resultados expostos anteriormente. Este modelo descreve o efeito de uma grande quantidade de energia liberada em um pequeno volume de uma atmosfera homogênea em um curto intervalo de tempo. De acordo com esta teoria, durante a expansão da onda de choque produzida pela liberação rápida da energia do laser, a maior parte da massa do gás atmosférico, que em princípio era homogeneamente distribuída na região contida pela onda de choque, vem comprimida em uma fina camada nas proximidades da frente da onda de choque. A densidade ρ_1 do gás sobre a frente da onda de choque pode ser expressa pela relação:

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{\gamma+1}{\gamma-1}, \quad (4.43)$$

onde ρ_0 é a densidade do gás inalterado (isto é, na frente da onda de choque) e γ é o expoente

adiabático. Como consequência, no início da expansão da pluma, a densidade do gás contido no interior da cavidade da onda de choque progressivamente diminui devido a expansão radial. Posteriormente, quando a onda de choque perde a maior parte de sua energia, a densidade começa a crescer novamente e a contra-pressão da atmosfera externa fica maior comparada à pressão no interior da onda de choque. Ao alcançar esta condição o modelo de Sedov não é mais aplicável e o gás perturbado retorna rapidamente as condições originais. O momento em que esta condição é alcançada depende de muitos fatores, entre eles, da energia do laser e da atmosfera onde é realizado o experimento. É evidente que o modelo de Sedov não descreve exatamente os perfis da temperatura e da densidade na região da pluma porque, além de não levar em conta a ablação da amostra, não tem em conta nenhum processo de excitação e de ionização do gás e prevê uma temperatura infinita e uma densidade nula no núcleo do plasma. Contudo ela pode ser considerada um ponto útil de partida para explicar quantitativamente a rarefação produzida pelo primeiro pulso laser e pode ser melhorada incluindo os processos térmicos do plasma.

Se o segundo pulso laser chega antes que a densidade do interior da cavidade criada pela onda de choque retorne aos níveis não perturbados, ele encontrará uma atmosfera rarefeita. Consequentemente o efeito de aquecimento do segundo pulso laser, causado principalmente por elétrons provenientes dos elementos do ar, será menos eficiente e então uma maior percentagem do pulso laser chegará a superfície da amostra, provocando uma ablação mais eficiente. Observa-se então uma maior abundância de elementos provenientes da amostra e uma diminuição (por causa da rarefação) dos elementos do ar. Este modelo está de acordo com as baixas emissões dos elementos do ar observados no espectro DP-LIBS (ver figura 4.9).

A rarefação da atmosfera na qual acontece a segunda ablação também pode explicar os baixos valores da densidade eletrônica nos plasmas DP-LIBS apresentados nas referências [24,27,36]. Os plasmas induzidos nos meios rarefeitos são caracterizados por uma baixa densidade eletrônica devido a maior expansão da pluma [41].

Em conclusão, no estudo atual temos como hipótese que os mecanismos físicos responsáveis pelo aumento do sinal na configuração com dois pulsos são devido a uma maior massa removida, por uma ablação que acontece em um meio rarefeito, e então com menor efeito de blindagem da superfície da amostra com respeito ao segundo pulso laser, e uma maior região da pluma a temperatura elevada [27].

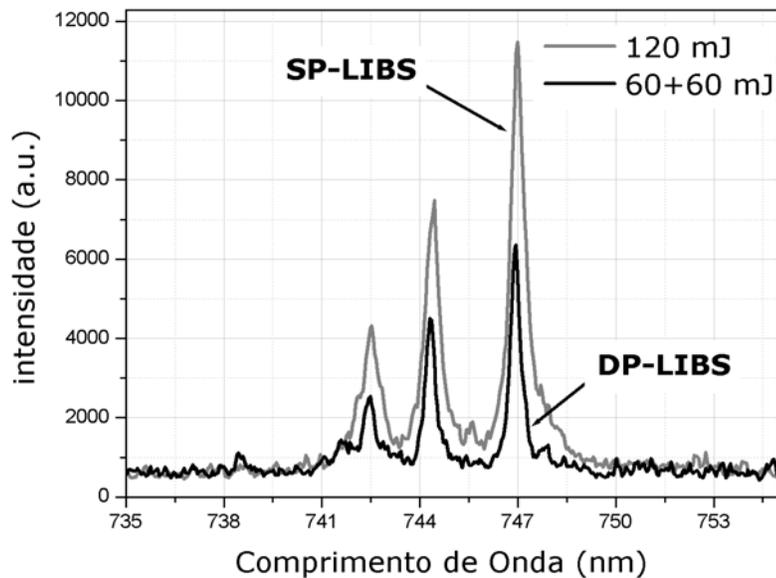


Figura 4.9 - Intensidade do triplete de N I, proveniente do ar num experimento SP-LIBS (laser Nd:YAG, $\lambda=1064\text{nm}$, $E=120\text{mJ}$) e num experimento DP-LIBS com geometria colinear (laser Nd:YAG, $\lambda_1=\lambda_2=1064\text{nm}$, $E_1=E_2=60\text{mJ}$, retardo de $1\mu\text{s}$ entre pulsos), ambos sobre uma mesma liga de Fe-Mn.

O efeito de aquecimento do plasma pelo segundo feixe laser é pouco adequado para explicar o aumento do sinal observado.

Por fim, um efeito pouco investigado é o aquecimento da superfície do alvo onde incide o primeiro pulso laser, que poderia influenciar fortemente a interação do segundo pulso com a amostra, provocando uma maior ablação.

Desta breve descrição das experiências mais recentes finalizamos o estudo da DP-LIBS, tem-se agora uma pequena compreensão dos processos físicos que acontecem durante a ablação laser na configuração com dois pulsos laser.

Referências

- [01] L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Laser-Induced Plasmas and Applications, Marcel Dekker Inc, New York (1989).
- [02] F. Hilbk Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk, C. Becker, Spectrochim. Acta Part B 56, 933 (2001).
- [03] H. H. Telle, D. C. S. Beddows, G. W. Morris, O. Samek, Spectrochim. Acta Part B 56, 947 (2001).

- [04] A. Ciucci., V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, D. P. Singh, E. Tognoni, *Laser and Particle Beams*, 1-6 Vol. 17,4 (1999).
- [05] Y. I. Lee, K. Song, H. K. Cha, J. M. Lee, M. C. Park, G. H. Lee, J. Sneddon, *Applied Spectroscopy* 51 (7), 959 (1997).
- [06] W. Sdorra, J. Brust, K. Niemax, *Mikrochim. Acta* 108, 1 (1992).
- [07] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, H. Liu, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 1115 (2000).
- [08] W. T. Chan, R. E. Russo, *Spectrochim. Acta Part B* 46, 1471 (1991).
- [09] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Chapman and Hall, London (1974).
- [10] T. Fujimoto, R. W. P. Whirter, *Phys. Rev. A* 42, 6588 (1990).
- [11] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw Hill, New York (1964).
- [12] C. W. Ng, W. F. Ho, N. H. Cheung, *Appl. Spectrosc.* 51, 976 (1997).
- [13] M. Capitelli, F. Capitelli, A. Eletsii, *Spectrochim. Acta part B* 55, 559 (2000).
- [14] G. Cristoforetti, *Tesi di Dottorato in Fisica*, Università degli Studi di Pisa, Pisa (2004).
- [15] I. B. Gornushkin, J. M. Ansano, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, G. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B* 54, 491(1999).
- [16] C. Th. J. Alkemade, Tj. Hollander, W. Snelleman, P. J. Th., Zeegers, *Metal Vapours in Flames*, Pergamon Press (1982).
- [17] Y. W. Kim, *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker, Inc.: New York (1989).
- [18] S. Yalçın, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris, *Applied Physics B* 68, 121 (1999).
- [19] H. R. Griem, *Spectral line broadening by plasms*, Academic press, New York (1974).
- [20] L. Bolognesi, M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti, M. C. Squarzialupi, E. Tognoni, *Proceedings of the 2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Paris 5-9 luglio Vol. I, 431 (1999).
- [21] M. Corsi, D. Bulajic, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *A procedure for correcting self-absorption in Calibration Free-LIBS*, STS Press 807 (2001).
- [22] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree, *Appl. Spectrosc.* 38, 721 (1984).
- [23] A. E. Pichahchy, D. A. Cremers, M. J. Ferris, *Spectrochim. Acta Part B* 52, 25 (1997).
- [24] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, *Spectrochim. Acta Part B* 57, 1167 (2002).

- [25] L. St-Onge, V. Detalle, M. Sabsabi, *Spectrochim. Acta Part B* 57, 121 (2002).
- [26] J. D. Wu, N. H. Cheung, *Appl. Spectrosc.* 55, 366 (2001).
- [27] L. St-Onge, , M. Sabsabi, P. Cielo, *Spectrochim. Acta Part B* 53, 407(1998).
- [28] D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel, *Appl. Spectrosc* 54, 1270 (2000).
- [29] J. Scaffidi, J. Pender, W. Pearman, S. R. Goode, B. W. Colston Jr., J. Chance Carter, S.M. Angel, *Appl. Opt.* 42, 6099 (2003).
- [30] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, 2181(1995).
- [31] X. Y. Pu, N. H. Cheung, *Appl. Spectrosc.* 57, 588 (2003).
- [32] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax, *Appl. Spectrosc.* 45, 1419 (1991).
- [33] V. N. Rai, F.-Y. Yueh, J. P. Singh, *Appl. Opt.* 42, 2094 (2003).
- [34] A. Kuwako, Y. Uchida, K. Maeda, *Appl. Opt.* 42, 6052 (2003).
- [35] D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel, *Appl. Spectrosc* 55, 1297 (2001).
- [36] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Spectrochim. Acta Part B* 59, 723 (2004).
- [37] D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel, *Appl. Spectrosc* 54, 1719 (2000).
- [38] S. M. Angel, D. N. Stratis, K. L. Eland, T. Lai, M. A. Berg, D. M. Gold, *Frasenius J. Anal. Chem.* 369, 320 (2001).
- [39] L. I. Sedov, *Similarity and Dimensional Methods in Mechanics*, CRC Press LCC, Moscow (1993).
- [40] Y. B. Zel'dovic, Y. B. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, New York (1997).
- [41] K. J. Grant, G. L. Paul, *Appl. Spectrosc* 44, 1349 (1990).

5 Análise Espectroscópica do Ar VII na Região do Ultravioleta de Vácuo

O espectro do Ar VII pertence à família isoeletrônica do magnésio e foi analisado nesta tese. Incluímos as configurações $3s5s$, $3s6d$, $3p4p$, $3s5p$ e $3p5s$ que produzem transições na região do ultravioleta de vácuo. Sessenta e seis novas linhas foram identificadas como pertencentes as transições entre os níveis destas configurações. Quinze novos níveis pertencentes a estas configurações foram também determinados. Cálculos Hartree-Fock com correções relativísticas foram usados para prever a energia dos níveis, transições e dar suporte a análise empreendida.

5.1 Introdução

O argônio seis vezes ionizado, Ar VII, pertence a seqüência isoeletrônica do Mg I cujo a designação de energia zero é dada pelo singlete 1S_0 da configuração $3s^2$. Phillips e Parker [1] publicaram os primeiros resultados experimentais sobre o espectro do Ar VII. Transições entre as configurações de menores energias e o estado fundamental foram apresentados na tabela “Atomic Energy Levels” [2]. Livingston e colaboradores [3] e Buchet-Polizac [4] estudaram os espectros do Ar VII excitado pela técnica de “beam-foil”. Lévêque e outros [5] apresentaram o espectro de emissão do argônio usando descarga capilar como fonte de luz, mas não realizaram a classificação das linhas espectrais. Lesteven-Vaïsse e colaboradores [6], estudando espectroscopia VUV de alta-resolução do Ar através de recuo de íons, obtiveram alguns resultados para as configurações mais baixas do Ar VII. Fawcett e colaboradores [7], usando um Theta-Pinch, analisaram o espectro do Ar IX e estenderam a classificação espectral do Ar V até o Ar VII e do Ar X. Boduch e colaboradores [8] obtiveram resultados para o espectro do Ar VII usando uma fonte de íon ECR (Eletron Cyclotronic Ressonance). Bliman e colaboradores [9-11] usaram espectroscopia de colisão de íons para estudar níveis altamente excitados do espectro do Ar VII. Trigueiro e colaboradores [12,13], usando um Theta-Pinch como fonte de luz, estudaram o espectro do Ar VII e apresentaram uma análise das transições e níveis de energia no complexo $n=3$. O espectro do Ar VII tem sido foco de alguns cálculos teóricos [14-16].

Neste trabalho os resultados experimentais para o espectro do Ar VII na região do VUV são apresentados. Estes incluem 15 novos níveis de energia e 66 novas transições. Este estudo é

uma continuação das pesquisas de diferentes íons do argônio usando descarga capilar pulsada como fonte de luz. O interesse nos dados espectroscópicos de gases nobres é devido as inúmeras aplicações em física de colisão, física de laser, espectroscopia de fotoelétrons e diagnóstico de fusão.

5.2 Experimento

A fonte de luz usada para a produção do espectro é uma descarga capilar, composta por um tubo de “pyrex” com 120cm de comprimento e diâmetro interno de 0,5cm. O tubo tem dois eletrodos de índio no seu interior e a distância entre eles é de 90cm. À excitação do gás é produzida pela descarga de um banco capacitor ($218\mu F$) de baixa indutância. Placas Ilford Q-2 foram usadas para fotografar os espectros e linhas conhecidas de C, N, O e Ar foram usadas como

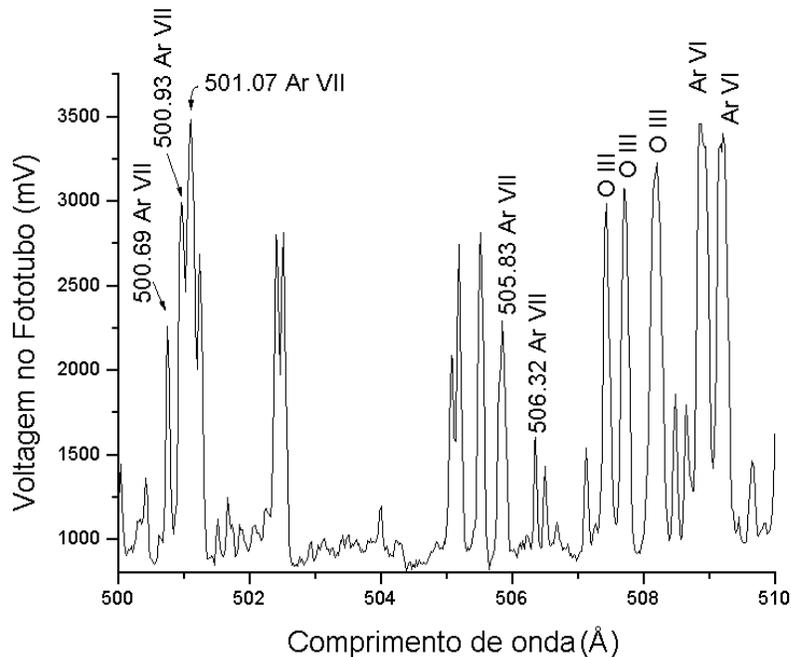


Figura 5.1 - Espectro emitido pela nossa fonte de descarga nas seguintes condições: 20 mTorr, 210 descargas e 16 kV . As linhas de Ar VII são rotuladas por seu estágio ionização e o valor do comprimento de onda. As novas linhas observadas nesta faixa foram: 500,93, 505,83 e 506,32.

comprimentos de onda padrão. A luz emitida axialmente pela descarga capilar foi analisada em um espectrógrafo de vácuo Hilger e Watts de 3m de comprimento e incidência normal equipado com uma rede côncava BAUSCH & LOMB com 1200 linhas/mm com “blazer” (reforço) em 1200Å. O fator de placa em primeira ordem é $2,77\text{Å}/\text{mm}$. Para medir os espectrogramas usamos um comparador fotoelétrico semi-automático tipo Grant. Este comparador trabalha semi-automaticamente e permite determinar a assimetria das linhas através de uma tela de osciloscópio. Estudamos o comportamento das intensidades das linhas espectrais em função da pressão do gás, do número de descarga e da voltagem de descarga, para fazer a classificação iônica do espectro observado. O melhor espectro para o Ar VII foi obtido com os seguintes parâmetros: 20mTorr , 210 descargas e 16kV . Na figura 5.1 é mostrado parte do espectro de argônio entre 500 e 510Å. A precisão dos valores nos comprimentos de onda para linhas não perturbadas é de $\pm 0,03\text{Å}$. Esta precisão está baseada na concordância com os valores das linhas de calibração.

5.3 Análise e Discussão

Na tabela 5.1 está listado 66 novos valores de comprimentos de onda experimental para as transições do Ar VII. As intensidades das linhas nesta tabela são baseadas na estimativa visual do escurecimento fotográfico das placas e da amplitude do sinal eletrônico apresentado pelo comparador. Seus valores variam de 20 a 100.

As identificações das linhas foram conduzidas por predições teóricas realizadas com o código computacional desenvolvido por Cowan [17]. Obtivemos as predições pela diagonalização das matrizes de energia com os valores Hartree-Fock Relativísticos (HFR) apropriados para os parâmetros de energia. A energia média das configurações estão deslocadas de $+9\,372\text{cm}^{-1}$ (o valor $-9\,372\text{cm}^{-1}$ corresponde a energia do estado fundamental $3s^2\,^1S_0$ no cálculo). Isto foi feito para levantar a energia do estado fundamental $3s^2\,^1S_0$ para zero e assim, os valores calculados para os níveis de energia ficam mais próximos aos valores determinados experimentalmente.

A estrutura dos níveis foi teoricamente interpretada pelo uso de estimativas *ab initio* das energias e das probabilidades de transição. Técnicas semi-empíricas também foram usadas para melhorar os resultados dos cálculos teóricos. A aproximação HFR foi usada para prever comprimentos de onda, níveis de energia e intensidades relativas. Diminuímos os valores das

Tabela-5.1: Linhas Identificadas para o Ar VII

INTENSIDADE ^a	CMPRIMENTO DE ONDA(Å)		NÍVEIS (cm ⁻¹) ^b		TRANSIÇÕES
	Obs	Calc	Inferior	Superior	
60b1	415,77	415,76	475218	- 715739	3p3d ³ D ₁ ⁰ - 3s5s ³ S ₁
80	417,36	417,35	472284	- 711889	3p3d ³ P ₂ ⁰ - 3p4p ³ P ₂
60	422,53	422,53	475218	- 711889	3p3d ³ D ₁ ⁰ - 3p4p ³ P ₂
100	423,50	423,50	475763	- 711889	3p3d ³ D ₃ ⁰ - 3p4p ³ P ₂
40	426,70	426,71	634695	- 869046	3s4d ³ D ₃ - 3p5s ³ P ₂ ⁰
60	435,65	435,69	472284	- 701806	3p3d ³ P ₂ ⁰ - 3p4p ³ D ₁
60	436,85	436,81	472875	- 701806	3p3d ³ P ₁ ⁰ - 3p4p ³ D ₁
40	438,63	438,60	473810	- 701806	3p3d ³ P ₀ ⁰ - 3p4p ³ D ₁
60	440,61	440,61	475587	- 702547	3p3d ³ D ₂ ⁰ - 3p4p ³ D ₂
40	443,08	443,10	514073	- 739758	3s4s ³ S ₁ - 3s5p ³ P ₂ ⁰
80	469,63	469,62	528904	- 741840	3s4s ¹ S ₀ - 3s5p ¹ P ₁ ⁰
20	474,42	474,43	528904	- 739685	3s4s ¹ S ₀ - 3s5p ³ P ₁ ⁰
80b1	475,73	475,73	510268	- 720470	3p3d ¹ F ₃ ⁰ - 3p4p ¹ D ₂
40	496,00	495,98	510268	- 711889	3p3d ¹ F ₃ ⁰ - 3p4p ³ P ₂
60	500,93	500,91	669409	- 869046	3d ² ³ P ₂ - 3p5s ³ P ₂ ⁰
80	505,83	505,85	517104	- 714790	3p3d ¹ P ₁ ⁰ - 3s5s ¹ S ₀
40	506,32	506,36	669365	- 866853	3d ² ³ P ₁ - 3p5s ³ P ₀ ⁰
20	513,36	513,39	517104	- 711889	3p3d ¹ P ₁ ⁰ - 3p4p ³ P ₂
20	520,11	520,08	510268	- 702547	3p3d ¹ F ₃ ⁰ - 3p4p ³ D ₂
80	551,75	551,76	517104	- 698342	3p3d ¹ P ₁ ⁰ - 3p4p ¹ P ₁
60	557,46	557,46	698342	- 877728	3p4p ¹ P ₁ - 3s7p ¹ P ₁ ⁰
80	572,05	572,05	667499	- 842309	3s4f ¹ F ₃ ⁰ - 3s6d ¹ D ₂
80	579,75	579,73	698342	- 870837	3p4p ¹ P ₁ - 3p5s ¹ P ₁ ⁰
80	604,57	604,54	701806	- 867221	3p4p ³ D ₁ - 3p5s ³ P ₁ ⁰
80	607,24	607,26	702547	- 867221	3p4p ³ D ₂ - 3p5s ³ P ₁ ⁰
60	613,69	613,73	714790	- 877728	3s5s ¹ S ₀ - 3s7p ¹ P ₁ ⁰
80b1	614,80	614,82	708188	- 870837	3p4p ³ S ₁ - 3p5s ¹ P ₁ ⁰
100	621.65	621.67	708188	- 869046	3p4p ³ S ₁ - 3p5s ³ P ₂ ⁰
80	626.61	626.59	707628	- 867221	3d ² ¹ S ₀ - 3p5s ³ P ₁ ⁰
80b1	630.28	630.26	708188	- 866853	3p4p ³ S ₁ - 3p5s ³ P ₀ ⁰
60	635.94	635.90	720470	- 877728	3p4p ¹ D ₂ - 3s7p ¹ P ₁ ⁰

Tabela-5.1: Continuação

INTENSIDADE ^a	CMPRIMENTO DE ONDA(Å)		NÍVEIS (cm ⁻¹) ^b		TRANSIÇÕES				
	Obs	Calc	Inferior	Superior					
100	636,31	636,31	711889	- 869046	3p4p	³ P ₂	-	3p5s	³ P ₂ ⁰
80b1	640,83	640,83	714790	- 870837	3s5s	¹ S ₀	-	3p5s	¹ P ₁ ⁰
80b1	640,83	640,80	564416	- 720470	3s4p	³ P ₁ ⁰	-	3p4p	¹ D ₂
60	642,08	642,08	564726	- 720470	3s4p	³ P ₂ ⁰	-	3p4p	¹ D ₂
80	652,29	652,29	715739	- 869046	3s5s	³ S ₁	-	3p5s	³ P ₂ ⁰
60	656,04	656,03	714790	- 867221	3s5s	¹ S ₀	-	3p5s	³ P ₁ ⁰
80b1	660,12	660,14	715739	- 867221	3s5s	³ S ₁	-	3p5s	³ P ₁ ⁰
40	660,82	660,84	564416	- 715739	3s4p	³ P ₁ ⁰	-	3s5s	³ S ₁
60	661,76	661,75	715739	- 866853	3s5s	³ S ₁	-	3p5s	³ P ₀ ⁰
80	662,19	662,19	564726	- 715739	3s4p	³ P ₂ ⁰	-	3s5s	³ S ₁
80	665,04	665,04	720470	- 870837	3p4p	¹ D ₂	-	3p5s	¹ P ₁ ⁰
100	679,53	679,52	564726	- 711889	3s4p	³ P ₂ ⁰	-	3p4p	³ P ₂
80b1	692,94	692,96	563879	- 708188	3s4p	³ P ₀ ⁰	-	3p4p	³ S ₁
80	696,81	696,84	571285	- 714790	3s4p	¹ P ₁ ⁰	-	3s5s	¹ S ₀
100	697,04	697,05	564726	- 708188	3s4p	³ P ₂ ⁰	-	3p4p	³ S ₁
100	723,94	723,95	564416	- 702547	3s4p	³ P ₁ ⁰	-	3p4p	³ D ₂
80	725,03	725,02	563879	- 701806	3s4p	³ P ₀ ⁰	-	3p4p	³ D ₁
80	727,85	727,86	564416	- 701806	3s4p	³ P ₁ ⁰	-	3p4p	³ D ₁
60	766,16	766,16	571285	- 701806	3s4p	¹ P ₁ ⁰	-	3p4p	³ D ₁
60	768,79	768,78	739458	- 869535	3s5p	³ P ₀ ⁰	-	3s7s	³ S ₁
80	770,54	770,55	739758	- 869535	3s5p	³ P ₂ ⁰	-	3s7s	³ S ₁
40	774,30	774,31	698342	- 827490	3p4p	¹ P ₁	-	3s6p	¹ P ₁ ⁰
80	787,08	787,05	571285	- 698342	3s4p	¹ P ₁ ⁰	-	3p4p	¹ P ₁
20	800.40	800.36	702547	- 827490	3p4p	³ D ₂	-	3s6p	¹ P ₁ ⁰
40	887.28	887.31	714790	- 827490	3s5s	¹ S ₀	-	3s6p	¹ P ₁ ⁰
40	932.78	932.78	634634	- 741840	3s4d	³ D ₂	-	3s5p	¹ P ₁ ⁰
80	938.60	938.61	635299	- 741840	3s4d	¹ D ₂	-	3s5p	¹ P ₁ ⁰
60	950.94	950.95	634600	- 739758	3s4d	³ D ₁	-	3s5p	³ P ₂ ⁰
80	951.27	951.26	634634	- 739758	3s4d	³ D ₂	-	3s5p	³ P ₂ ⁰
80	951.62	951.61	634600	- 739685	3s4d	³ D ₁	-	3s5p	³ P ₁ ⁰
100	951.82	951.81	634695	- 739758	3s4d	³ D ₃	-	3s5p	³ P ₂ ⁰

Tabela-5.1: Continuação

INTENSIDADE ^a	CMPRIMENTO DE ONDA(Å)		NÍVEIS (cm ⁻¹) ^b		TRANSIÇÕES				
	Obs	Calc	Inferior	Superior					
80	951,91	951,92	634634	- 739685	3s4d	³ D ₂	-	3s5p	³ P ₁ ⁰
80	953,68	953,67	634600	- 739458	3s4d	³ D ₁	-	3s5p	³ P ₀ ⁰
80	956,64	956,64	739758	- 844290	3s5p	³ P ₂ ⁰	-	3s6d	³ D ₃
80	995,34	995,33	741840	- 842309	3s5p	¹ P ₁ ⁰	-	3s6d	¹ D ₂

^a "bl" indica uma mistura, linha não resolvida.

^b Os valores dos níveis de energia foram ajustados em um processo de otimização iterativa com os comprimentos de onda observados usando o programa ELCALC.¹⁸

integrais radiais eletrostáticas para 85% do valor inicial e mantivemos as integrais de spin-órbita intocadas. Encontramos variações mínimas ($\pm 2\%$) entre os valores calculados e experimentalmente observados. Não foi possível empregar a técnica de comparação na seqüência isoeletrônica para ajudar a análise empreendida aqui, uma vez que falta dados para as configurações relativas a outros elementos da seqüência do Mg I.

No estudo das configurações com paridade par, as configurações $3s5s$, $3s6d$ e $3p4p$ são os objetos de nossa análise. Levando em conta as interações de configuração nos incluímos as seguintes configurações no cálculo dos níveis da paridade par: $3s^2$, $3p^2$, $3s4s$, $3s3d$, $3s4d$, $3s5d$, $3p4f$, $3d^2$, $3d4s$, $3d4d$ e $4f^2$. Para a paridade ímpar estudamos as configurações $3s5p$ e $3p5s$. Incluímos as seguintes configurações no cálculo *ab initio* dos estados de paridade ímpar: $3s3p$, $3s4p$, $3s6p$, $3s7p$, $3p3d$, $3p4d$, $3p5d$, $3p4s$, $3s4f$, $3s5f$, $3d4p$, $3d5p$, $3d4f$ e $3d5f$.

Na tabela 5.2 é mostrado os valores experimentais para os níveis de energia que derivam das linhas observadas e dos valores semi-empíricos calculados para os níveis de energia das configurações $3s5s$, $3p4p$, $3s5p$, $3p5s$ e um nível da configuração $3s6d$, que ainda não era conhecido. Os valores experimentais dos níveis de energia foram determinados em um processo iterativo onde os números de onda das linhas observadas são pesados de acordo com a sua incerteza estimada [18]. No nosso caso as incertezas nos valores dos níveis de energia experimental são menores que 7cm^{-1} . Os valores calculados dos níveis foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados que está descrito no livro de Cowan [17]. Nele os parâmetros de Slater são ajustados aos níveis de energia experimentais, que deve melhorar a composição da função de onda bem como a energia de separação entre níveis. Nossos cálculos incluíram todos os níveis de energia

experimentalmente conhecidos. Todos os níveis designados na tabela 5.2 estão em notação LS, e na mesma tabela apresentamos as percentagens de composição dos níveis.

Nas configurações com paridade par, o nível de energia $3s5s\ ^3S_1$ ($715\ 739 \pm 4\text{cm}^{-1}$) foi determinado por Fawcett e outros [7] com três transições. Aqui foi confirmado este valor com seis novas transições. O nível $3s6d\ ^1D_2$ não foi estabelecido anteriormente. Determinamos este valor sendo $842\ 309 \pm 4\text{cm}^{-1}$ com duas transições fortes. As outras transições fortes ($3s6d\ ^1D_2 \mapsto 3p3d\ ^1P_1, ^1D_2, 3s4p\ ^1P_1$ e $3s3p\ ^1P_1$) estão abaixo da faixa espectral observada no experimento.

Tabela-5.2: Valores dos níveis de energia experimental para o Ar VII

Configuração	Nível	Nível de energia Observado (cm^{-1})	Nível de energia Calculado ^a (cm^{-1})	Percentagem de Composição no acoplamento LS ^b
3p4p	1P_1	698 342 \pm 4	698 336	91% + 8% 3p4p 3D
3p4p	3D_1	701 806 \pm 4	701 814	88% + 8% 3p4p 1P
3p4p	3D_2	702 547 \pm 5	702 537	96%
3p4p	3D_3	-	704 134	96%
3p4p	3S_1	708 188 \pm 4	708 187	60% + 35% 3s5s 3S
3p4p	3P_0	-	710 414	93% + 6% 3d ² 3P
3p4p	3P_1	-	710 938	95%
3p4p	3P_2	711 889 \pm 5	711 884	98%
3p4p	1D_2	720 470 \pm 5	720 467	90%
3p4p	1S_0	-	744 098	73% + 6% 3d ² 1S + 10% 3s5s 1S
3s5s	1S_0	714 790 \pm 4	714 784	82% + 17% 3p4p 3S
3s5s	3S_1	715 739 \pm 4 ^c	715 741	82% + 13% 3d ² 1S
3s5p	3P_0	739 458 \pm 4	739 523	98%
3s5p	3P_1	739 685 \pm 3	739 602	97%
3s5p	3P_2	739 758 \pm 3	739 785	98%
3s5p	1P_1	741 840 \pm 3 ^c	741 838	94% + 4% 3p4d 1P
3s6d	1D_2	842 309 \pm 4	842 307	84% + 16% 3d4s 1D
3p5s	3P_0	866 853 \pm 6	866 832	97%
3p5s	3P_1	867 221 \pm 5	867 242	88% + 9% 3p5s 1P
3p5s	3P_2	869 046 \pm 5	869 051	97%
3p5s	1P_1	870 837 \pm 5	870 825	85% + 9% 3p4s 3P

^a Valores dos níveis de energia calculados pelo ajuste dos mínimos quadrados.

^b Percentagens menores que 4% são omitidas.

^c Estes níveis foram determinados por Fawcett e outros⁷ e confirmado neste trabalho.

A configuração $3p4p$, que era completamente desconhecida, foi estudada aqui. Determinamos seis dos seus dez níveis.

Nas configurações de paridade ímpar, o valor previamente conhecido do nível de energia $3s5p \ ^1P_1$ ($741\ 840 \pm 3\text{cm}^{-1}$) foi apresentado por Fawcett e outros [7] e confirmado por nós. Fawcett estabeleceu este nível baseado em apenas uma transição, confirmamos seu resultado usando quatro novas transições com os níveis de energia $3s4s \ ^1S_0$, $3s4d \ ^3D_2$, 1D_2 e $3s6d \ ^1D_2$. Os outros níveis desconhecidos da configuração $3s5p$ (3P_0 , 3P_1 e 3P_2) foram determinados neste trabalho. Como pode-se ver na tabela 5.2, a discrepância dos níveis de energia $3s5p \ ^3P_{0,1,2}$ são maiores que as apresentadas para outros níveis. A interação $3s5p - 3p4d$ apresenta uma mistura entre os termos $3s5p \ ^{1,3}P$ e $3p4d \ ^{1,3}P$. As discrepâncias para os níveis de energia $3s5p \ ^3P_{0,1,2}$ ocorre devido ao desconhecimento dos valores experimentais para os níveis de energia da configuração $3p4d$, portanto os parâmetros desta configuração são presos durante o ajuste.

Tabela-5.3: Parâmetros de Slater obtidos no ajuste de mínimos quadrados para as configurações ímpares do Ar VII

Configuração	Parâmetro	HFR	Ajustado	Ajust/HFR
		cm^{-1}	cm^{-1}	
3s5p	E_{av}	732 546	741 783	1,01
	$G^1(3s, 5p)$	3 654	4 518	1,24
	ζ_{5p}	244	191	0,78
3p5s	E_{av}	851 231	869 926	1,02
	$G^1(3p, 5s)$	3 559	3 641	1,02
	ζ_{3p}	1 637	1 532	0,94

Determinamos também todos os níveis de energia para as configurações $3p5s$, que não era conhecida anteriormente. Os valores para os níveis de energia $3p5s \ ^3P_0$, 3P_1 , 3P_2 e 1P_1 são apresentados na tabela 5.2. As configurações $3s4p$ e $3p5s$ foram a chave para a determinação da configuração $3p4p$, devido aos altos valores das transições de probabilidade apresentada entre elas. Nas tabelas 5.3 e 5.4 se compara os valores ajustados e *ab initio* para os parâmetros de Slater. Os parâmetros nas tabelas 5.3 e 5.4 têm os seguintes significados: E_{av} (energia média da configuração); F^2 , G^0 , G^1 e G^2 são freqüentemente chamados como integrais de Slater [21]. “As integrais radiais E_{av} , F^k , G^k , ζ e R^k são consideradas simplesmente como

parâmetros ajustáveis, e são determinados empiricamente para dar o melhor ajuste possível entre os autovalores calculados e os níveis de energia observados”. A discrepância final entre as energias observadas e calculadas semi-empiricamente não excede 0,02%.

Tabela-5.4: Parâmetros de Slater obtidos no ajuste de mínimos quadrados para as configurações pares do Ar VII

Configuração	Parâmetro	HFR	Ajustado	Ajust/HFR
		cm^{-1}	cm^{-1}	
3s5s	E_{av}	708 590	714 019	1,01
	$G^0(3s, 5s)$	2 574	2 088	0,81
3s6d	E_{av}	836 004	844 815	1,01
	$G^2(3s, 6d)$	1 627	1 351	0,83
	ζ_{6d}	93 ^a	-	-
3p4p	E_{av}	701 458	709 034	1,01
	$F^2(3p, 4p)$	30 051	27 798	0,93
	$G^0(3p, 4p)$	8 589	8 525	0,99
	$G^2(3p, 4p)$	10 114	10 407	1,03
	ζ_{3p}	1 628 ^a	-	-
	ζ_{4p}	518 ^a	-	-

^a Estes parâmetros foram presos durante o ajuste por mínimos quadrados.

Referências

- [01] Phillips, L. W. and Parker, W. L. 1941, Phys. Rev. 60, 301.
- [02] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Stand., Ref. Data Ser., Circ. No. 467 (U.S.GOP, Washington, D. C., 1971), Vol. I.
- [03] A. E. Livingston, E. H. Pinnington, D. J. G. Irwin, J. A. Kernahan, and R. L. Brooks, J. Opt. Soc. Am. **71**, 442 (1981).
- [04] M. C. Buchet-Poulizac, J. P. Buchet, and P. Ceyzeriat, Nucl. Instr. Methods **202**, 13 (1982).
- [05] G. Lévêque, S. Girard, and J. Robin, J. Physique **45**, 665 (1984).
- [06] I. Lesteven-Vaisse, F. Folkmann, A. Ben Sitel, M. Chantepie, and D. Lecler, Phys. Scr. **38**, 45 (1988).
- [07] B. C. Fawcett, A. Ridgeley, and G. E. Bromage, Phys. Scr. **18**, 315 (1978).
- [08] P. Boduch, M. Chantepie, D. Hennecart, X. Husson, H. Kucal, D. Lecler, N. Stolterfoht,

- M. Druetta, B. Fawcett, and M. Wilson, *Phys. Scr.* **45**, 203 (1992).
- [09] S. Bliman, J. P. Desclaux, D. Hitz, P. Indelicato, and P. Marseille, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **31**, 330 (1988).
- [10] S. Bliman, P. Indelicato, D. Hitz, P. Marseille, and J. P. Desclaux, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2741 (1989).
- [11] S. Bliman, M. Cornille, B. A. Huber, H. Lebius, A. Langereis, J. Nordgren, and R. Bruch, *Phys. Rev. A* **60**, 2799 (1999).
- [12] A. G. Trigueiros, A. J. Mania, M. Gallardo, and J. G. Reyna Almadros, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2463 (1997).
- [13] A. G. Trigueiros, F. Callegari, N. Mansur, G. H. Cavalcanti, A. J. Mania, M. Gallardo, and J. G. Reyna Almadros, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 1718 (2001).
- [14] L.J. Curtis and P. S. Ramanujam, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 979 (1983).
- [15] B. C. Fawcett, *At. Data Nucl. Data Tables* **28**, 579 (1983).
- [16] L. Féret and J. Pascale, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 4175 (1999).
- [17] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (Univ. California Press, Berkeley, CA, 1981).
- [18] L. J. Radziemski, Jr. and V. Kaufman, *J. Opt. Soc. Am.* **59**, 424 (1969).
- [19] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, and A. G. Trigueiros, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* **78**, 119 (2003).
- [20] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, A. G. Trigueiros, and C. Jupén, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* **83**, 751 (2004).
- [21] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).

6 Análise Estendida da Configuração $3s3p^3$ na Seqüência do Si I (V X-Cu XVI) por Plasma Produzido por Laser

Comprimentos de onda da radiação de plasmas produzidos por um laser Nd:YAG/glass focalizado sobre alvos de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu, foram coletados fotograficamente na região de 240 a 600Å com um espectrógrafo de incidência normal de 3m de distância focal. Para esta seqüência (V X-Cu XVI) identificamos 16 novas linhas que pertencem ao conjunto de transição $3s^23p^2-3s3p^3$. Destas transições determinamos 11 novos níveis da configuração $3s3p^3$. Cálculos Hartree-Fock com correções relativísticas foram realizados para prever os níveis de energia e as transições. Extrapolações ao longo da seqüência isoeletrônica do Si I foram usadas para dar suporte aos resultados experimentais.

6.1 Introdução e Experimento

A configuração fundamental da família do silício neutro é $3s^23p^2$ e tem a designação 3P_0 para o nível fundamental. Nesta seqüência (Si I até K VI) os espectros são conhecidos [1]. De Ca VII até Cu XVI a análise dos espectros está incompleta [2-13]. Íons com graus de ionização maiores, dentro da seqüência citada, e apresentando as linhas de intercombinação $3s^23p^2\ ^3P_2-3s3p^3\ ^5S_2$ e $3s^23p^2\ ^3P_1-3s3p^3\ ^5S_2$ foram estudados por Träbert e outros [14]. Sugar e outros [15] apresentaram espectros gerados por plasma de Tokamak de Cu XVI até Mo XXIX e de Cu XVI até As XX para plasmas produzidos por laser.

Em nossa análise usamos as placas de uma experimento feito por Litzém e Redfors [16,17]. Os espectros foram obtidos focando um pulso de alta potência de um laser de Nd:YAG/glass Quantel NG 24 sobre os alvos dos elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. A faixa de energia dos pulsos variam de 2J para o V até 4J para o Cu com uma duração de 3ns. Um espectrógrafo de incidência normal e círculo de Rowland de 3m, dotado com uma rede de difração com 1200 linhas/mm e portanto fator de placa de 2,7 Å/mm, foi usado para fotografar a radiação emitida pelo plasma. A radiação foi coletada na direção paralela ao plano do alvo e perpendicular a direção principal de expansão do plasma, minimizando-se assim o efeito Doppler do movimento de expansão do plasma. Os espectros foram fotografados em placas Kodak 101 na região de 240 a 600Å. Comprimentos de onda para transições das famílias dos íons de magnésio e

alumínio [16,17] foram usados como referência. A incerteza estimada dos comprimentos de onda está em torno de $\pm 0,05\text{\AA}$.

Table-6.1: Novos Comprimentos de Onda Observado para Transições na Sequência do Si I V X – Cu XVI^a

Transição	$\lambda(\text{\AA})$	INT.	ION
$3s^23p^2 \ ^3P_1 - 3s3p^3 \ ^3P_0^0$	253,34	2	Cu XVI
$3s^23p^2 \ ^3P_0 - 3s3p^3 \ ^3P_1^0$	259,43	1	Ni XV
$3s^23p^2 \ ^1D_2 - 3s3p^3 \ ^1D_2^0$	260,69	2	Cu XVI
$3s^23p^2 \ ^3P_1 - 3s3p^3 \ ^3P_0^0$	270,15	2	Ni XV
$3s^23p^2 \ ^3P_2 - 3s3p^3 \ ^1P_1^0$	277,38	1	Cr XI
$3s^23p^2 \ ^3P_2 - 3s3p^3 \ ^3P_2^0$	278,39	2	Ni XV
$3s^23p^2 \ ^3P_0 - 3s3p^3 \ ^3S_1^0$	280,57	1	Cr XI
$3s^23p^2 \ ^3P_1 - 3s3p^3 \ ^3P_0^0$	290,24	1	Co XIV
$3s^23p^2 \ ^3P_1 - 3s3p^3 \ ^3P_0^0$	312,55	2	Fe XIII
$3s^23p^2 \ ^3P_0 - 3s3p^3 \ ^3D_1^0$	321,71	1	Co XIV
$3s^23p^2 \ ^3P_2 - 3s3p^3 \ ^3D_1^0$	324,48	2	Ni XV
$3s^23p^2 \ ^3P_1 - 3s3p^3 \ ^3P_0^0$	337,87	2	Mn XII
$3s^23p^2 \ ^3P_2 - 3s3p^3 \ ^3D_1^0$	347,00	1	Co XIV
$3s^23p^2 \ ^1D_2 - 3s3p^3 \ ^3D_2^0$	366,46	1	Ni XV
$3s^23p^2 \ ^1D_2 - 3s3p^3 \ ^3P_2^0$	413,71	1	Cr XI
$3s^23p^2 \ ^3P_2 - 3s3p^3 \ ^3D_2^0$	472,47	2	V X

^aAs intensidades são dadas numa escala relativa para a Sequência do Si I, a linha ressonante recebeu intensidade 10.

6.2 Comprimentos de Onda e Níveis de Energia

Na tabela 6.1 é mostrado os novos comprimentos de onda para a sequência do Si I. Classificamos 16 novas linhas para o conjunto de transição $3s^23p^2-3s3p^3$. Na tabela 6.2 apresentamos 11 novos níveis de energia produzido neste trabalho. Na figura 6.1 podemos ver a extrapolação dos valores experimentais para os níveis de energia das configurações $3s^23p^2$ e $3s3p^3$ dentro da sequência de Ca VII até Cu XVI usando o método de Edlén [18]. O nível zero é arbitrado para a designação 3P_2 da configuração fundamental $3s^23p^2$. A carga líquida do caroço é representada por ζ e o valor 1,0 (ver capítulo 3) é determinado empiricamente de modo a que se tenha uma curva bem suave para valores experimentais dos níveis de energia.

As intensidades relativas das linhas diminuem ao longo da seqüência isoeletrônica de V X ao Cu XVI. Este fato foi usado na identificação das transições. As classificações das linhas estão baseadas também nos cálculos Hartree-Fock e para este propósito usamos o código computacional de Cowan [19]. Ao analisarmos os espectros da seqüência do Si I, consideramos os resultados teóricos obtidos por Huang [20].

Table-6.2: Novos níveis de energia (cm^{-1}) para a Família Si I; Mn XII,

Fe XIII, Co XIV, Ni XV e Cu XVI			
Designação do Nível		Valor da Energia (cm^{-1})	ION
$3s3p^3$	$^3P_0^0$	303192	Mn XII
$3s3p^3$	$^3D_1^0$	310844	Co XIV
$3s3p^3$	$^3P_0^0$	329251	Fe XIII
$3s3p^3$	$^3D_1^0$	335562	Ni XV
$3s3p^3$	$^3P_0^0$	356386	Co XIV
$3s3p^3$	$^3P_1^0$	356748	Co XIV
$3s3p^3$	$^3P_0^0$	385082	Ni XV
$3s3p^3$	$^3P_1^0$	385460	Ni XV
$3s3p^3$	$^3P_2^0$	386585	Ni XV
$3s3p^3$	$^3P_0^0$	414887	Cu XVI
$3s3p^3$	$^1D_2^0$	455632	Cu XVI

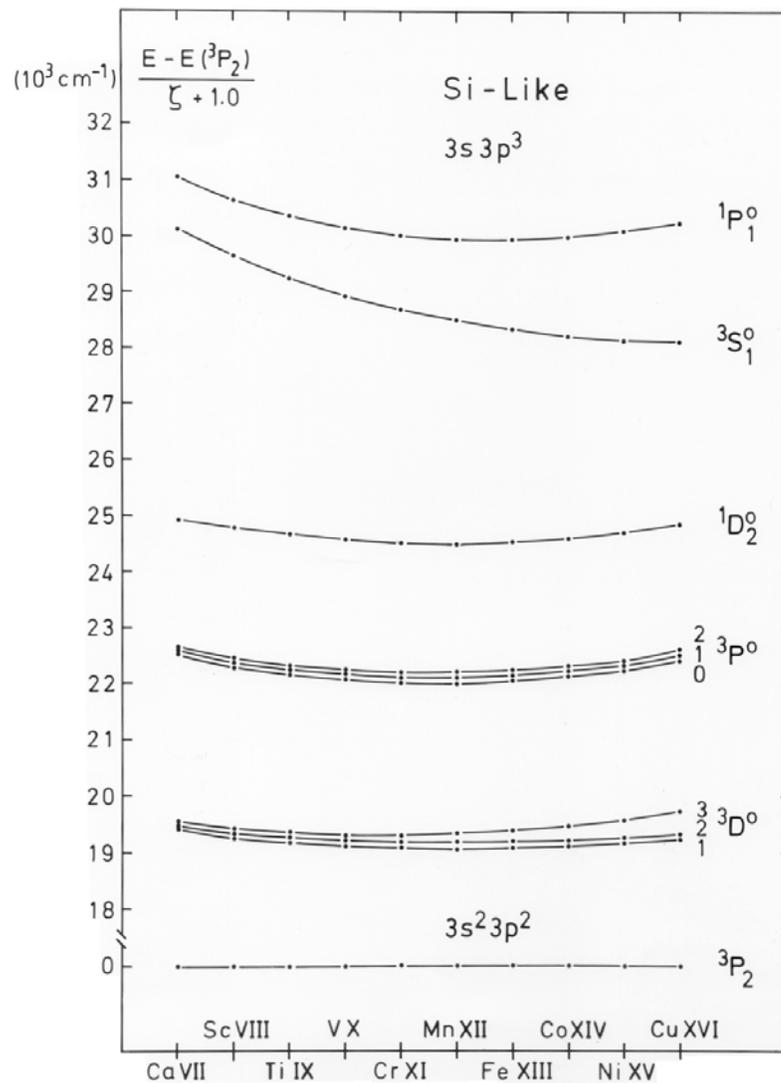


Figura 6.1 - Gráfico da seqüência isoeletrônica Si I para os valores experimentais dos níveis da configuração $3s3p^3$. A energia do nível $3s^2 3p^2 \ ^3P_2$ da configuração fundamental é dado como zero

Referências

- [01] Moore C E, Atomic Energy Levels, Nat Stand Ref Data Ser, Nat Bur Stand(U S) Circ 1971; vol 1: 467 (U S GPO), Washington, D C .

- [02] Smitt R, Svensson L Å and Outred M. , Phys Scr 13, 293 (1976).
- [03] Edlén B and Boden E., Phys Scr 14, 31 (1976).
- [04] Ekberg J-O , Phys Scr 4, 101 (1971).
- [05] Fawcett B C. , J Phys B: Atom Molec Opt Phys 3, 1732 (1970).
- [06] Fawcett B C and Peacock N J. , Proc Phys Soc 91, 973 (1967).
- [07] Svensson L Å and Ekberg J-O. , Ark Fys 40, 145 (1969).
- [08] Edlén B. , Z Physik 103, 536 (1936).
- [09] Fawcett B C and Hayes R W., J Phys B: Atom Molec Opt Phys 5, 366 (1972).
- [10] Fawcett B C , Cowan R D and Heys R W., J Phys B: Atom Molec Opt Phys 5, 2143 (1972).
- [11] Kastner S O, Swartz M, Bhatia A K, and Lapides J., J Opt Soc Am 68, 1558 (1978).
- [12] Fawcett B C, Peacock N J, and Cowan R D., J Phys B: Atom Molec Opt Phys 1, 295 (1968).
- [13] Bromage G E, Cowan R D, and Fawcett B C., Mon Not Roy Astr Soc 183, 19 (1978).
- [14] Träbert E, Heckman P H , Hutton R, and Martinson I., J Opt Soc Am B5, 2173 (1988).
- [15] Sugar J, Kaufman V, and Rowan W., J Opt Soc Am 7, 152 (1990).
- [16] Litzén U and Redfors A, Phys Scr 36, 895 (1987).
- [17] Redfors A and Litzén U., J Opt Soc Am B6, 1447 (1989).
- [18] Edlén B. Atomic Spectra, in Encyclopedia of Physics, Edited by S. F. Flüge (Springer-Verlag, Berlin) vol XXVI, p 80 (1964).
- [19] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra,(U. California Press, Berkeley, Calif (1981).
- [20] Huang K-N., At Data Nucl Data Tables 32, 503 (1985).

7 Estudo da configuração $3s3p^4$ na seqüência P I, Co XIII-Ni XIV, por Plasma Produzido por Laser

Comprimentos de onda da radiação de plasmas produzidos por um laser Nd:YAG/glass focado sobre alvos de Co e Ni tem sido coletados em placas fotográficas na região de 240 a 600Å, com um espectrógrafo de incidência normal e círculo de Rowland de 3m. Identificamos 13 novas linhas pertencentes ao conjunto de transições $3s^23p^3$ - $3s3p^4$ e 7 novos níveis de energia para a configuração $3s3p^4$. A classificação foi estabelecida pela comparação das intensidades relativa das linhas ao longo da seqüência isoeletrônica (Co XIII-Ni XIV) e cálculos Hartree-Fock.

7.1 Introdução e Experimento

A configuração fundamental da família isoeletrônica do fósforo neutro é $3s^23p^3$ com a designação $^4S_{3/2}^0$ para o nível de mais baixa energia. Para a seqüência do P I até Fe XII a configuração $3s3p^4$ é conhecida [1]. Para os íons de mais alta energia não há informação disponível.

O propósito deste trabalho é estudar a estrutura de níveis de energia da configuração $3s3p^4$ na seqüência isoeletrônica do fósforo neutro de Co XIII até Ni XIV. Usamos para isso as placas de um experimento feito por Litzém e Redfors [2-3]. Na mesma placa estão presentes linhas de um trabalho recentemente publicado por Trigueiros e outros [4]. Os espectros foram obtidos focando um pulso laser de Nd:YAG/glass Quantel NG 24 de alta potência sobre os alvos composto pelos elementos Cobalto e Níquel. A energia do pulso foi de 4J tanto para o Co quanto para o Ni e teve uma duração de 3ns. Um espectrógrafo de incidência normal com círculo de Rowland de 3m equipado com uma rede de difração com 1200 linhas/mm e portanto fator de placa de 2,7 Å/mm, foi usada para observar e fotografar a radiação emitida pelo plasma, que foi colhida na direção paralela ao plano do alvo e perpendicular a direção de expansão do plasma. Com isto minimiza-se o efeito Doppler introduzido pelo movimento do plasma. Os espectros foram registrados em placas Kodak 101 na região de 240 a 600Å. A incerteza estimada dos comprimentos de onda está em torno de $\pm 0,05\text{Å}$.

Table-7.1: Comprimentos de Onda Observado para as Transições na Família do Fósforo Neutro, Co XIII e Ni XIV

Trasinação	Co XIII	Ni XIV
	$\lambda(\text{Å})$	$\lambda(\text{Å})$
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2P_{1/2}$	263,40 ^b	245,67 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2P_{3/2}$	-	248,74 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{5/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2P_{3/2}$	271,15 ^b	253,66 ^b
$3s^2 3p^3 \ ^2P_{1/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2P_{1/2}$	-	271,96 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{3/2}$	310,34 ^a	288,88 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{5/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{5/2}$	313,95 ^b	292,47 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2D_{5/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{3/2}$	316,29 ^a	-
$3s^2 3p^3 \ ^4S_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^4P_{1/2}$	320,53 ^a	296,95 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^4S_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^4P_{3/2}$	325,69 ^b	302,28 ^b
$3s^2 3p^3 \ ^4S_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^4P_{5/2}$	338,82 ^b	316,12 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2P_{1/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{3/2}$	349,19 ^a	325,92 ^a
$3s^2 3p^3 \ ^2P_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{5/2}$	357,08 ^a	-
$3s^2 3p^3 \ ^2P_{3/2}^0 - 3s3p^4 \ ^2D_{3/2}$	360,15 ^a	-

^aNovas linhas; ^bAnteriormente identificada por Fawcett e Hayes, Ver Ref.7.

Table-7.2: Níveis de energia para a Família do Fósforo Neutro, Co XIII e Ni XIV

Designação do Nível		Co XIII	Ni XIV
		cm^{-1}	cm^{-1}
$3s3p^4$	$^4P_{5/2}$	295142 ^b	316336 ^a
$3s3p^4$	$^4P_{3/2}$	307040 ^b	330819 ^b
$3s3p^4$	$^4P_{1/2}$	311983 ^a	336757 ^a
$3s3p^4$	$^2D_{3/2}$	365852 ^a	393319 ^a
$3s3p^4$	$^2D_{5/2}$	368214 ^b	395484 ^a
$3s3p^4$	$^2P_{3/2}$	418491 ^b	447796 ^b
$3s3p^4$	$^2P_{1/2}$	423305 ^b	452823 ^a

^aNovas linhas; ^bAnteriormente identificada por Fawcett e Hayes, Ver Ref.7.

7.2 Comprimentos de Onda e Níveis de Energia

Nas tabelas 7.1 e 7.2 apresentamos os comprimentos de onda e os níveis de energia para os íons Co XIII e Ni XIV da família isoeletrônica do fósforo. Estudamos as transições entre as configurações $3s^23p^3$ e $3s3p^4$ nos dois íons e determinamos os níveis de energia da configuração $3s3p^4$. A classificação das linhas foram baseadas nos cálculos Hartree-Fock, e para este propósito usamos o código computacional de Cowan [5]. Na figura 7.1 pode-se ver a extrapolação dos valores experimentais para os níveis de energia do Co XIII e do Ni XIV usando o método de Edlén [6]. Este método também foi usado para ajudar na classificação das linhas. O nível zero da figura 7.1 é atribuído a designação $^2D_{5/2}^0$ da configuração $3s^23p^3$. A carga líquida da blindagem do núcleo pelos elétrons é representada por ζ e a constante que no presente estudo teve o valor igual a 1,0 (ver figura 7.1), por produzir uma curva bem suave para a variação dos níveis de energia na seqüência do fósforo neutro entre os íons Co XIII e Ni XIV.

Numa análise anteriormente feita por Fawcett e Hayes [7], algumas linhas e níveis de energia foram determinados. No presente trabalho classificamos 13 novas linhas pertencentes ao conjunto de transições $3s^23p^3$ - $3s3p^4$ e alocamos 7 novos níveis de energia na configuração $3s3p^4$. A transição $3s^23p^3$ $^4S_{3/2}^0$ - $3s3p^4$ $^4P_{5/2}$ com o valor de $316,53\text{\AA}$ no Ni XIV foi classificada por Fawcett e Hayes [7]. No lugar deste valor apresentamos uma nova linha a $316,12\text{\AA}$. Esta nova classificação está em melhor concordância com nossas extrapolações e intensidades relativa ao longo da seqüência isoeletrônica P I. Determinamos todos os níveis para a configuração $3s3p^4$ no Co XIII e no Ni XIV.

O resultado dos cálculos realizados por Huang [8] e Biémont [9] foram avaliados na análise de dados da seqüência do fósforo.

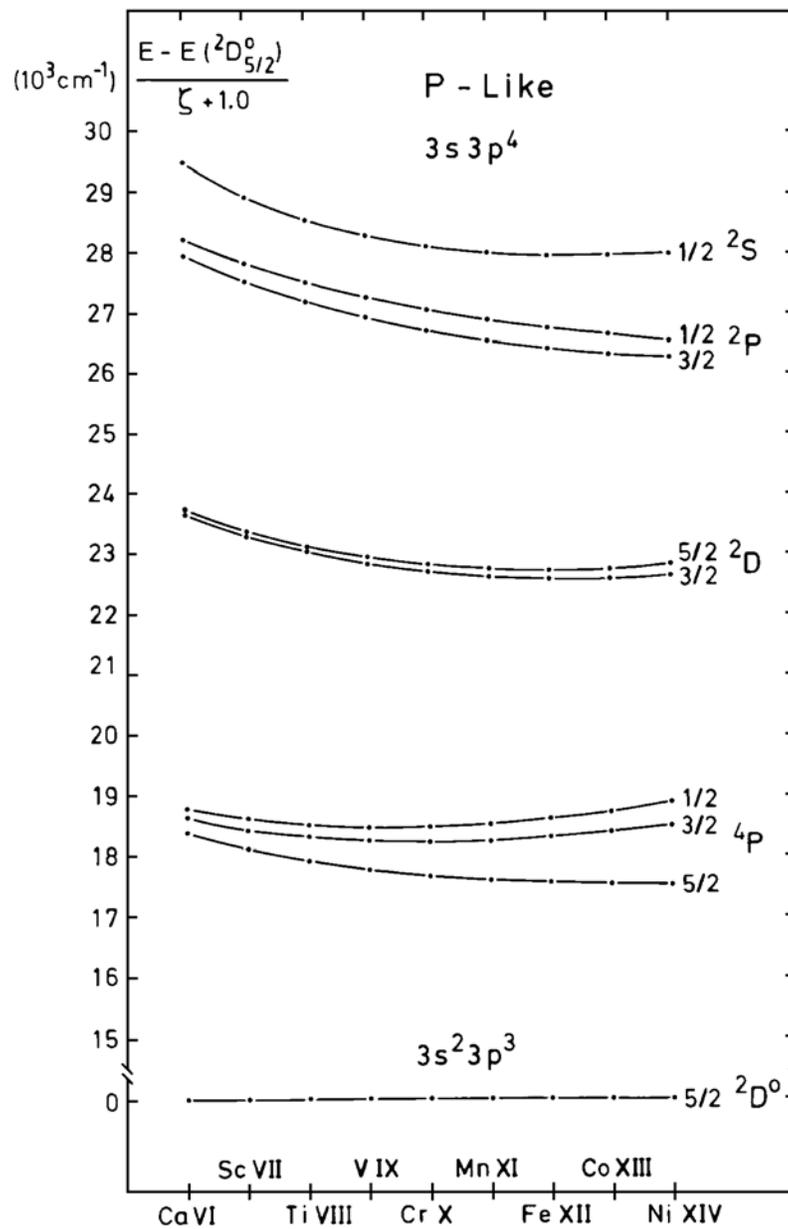


Figura 7.1 - Gráfico da seqüência isoeletrônica P I para os valores experimentais dos níveis da configuração $3s3p^4$. A energia do nível $3s^23p^3 \ 2D_{5/2}^0$ da configuração fundamental é dado como zero

Referências

- [1] R. L. Kelly, Atomic and Ionic Spectrum lines Below 2000 Angstroms: Hydrogen Through Krypton Part I and Part II, J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 298(1987).
- [2] U. Litzén and A. Redfors, Phys. Scr. 36, 895 (1987).

- [3] A. Redfors and U. Litzén, *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 1447 (1989).
- [4] A. G. Trigueiros, F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, and E. E. Farias, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 97, 29 (2006).
- [5] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, Berkeley: Univ. California Press (1981).
- [6] B. Edlén, *Atomic Spectra in Encyclopedia of Physics*, Edited by S. F. Flügge (Springer-Verlag, Berlin) vol. XXVI, 80 (1984).
- [7] B. C. Fawcett and R. W. Hayes, *J. Phys. B* 5, 366 (1972).
- [8] Huang K N., *At. Data. Nucl. Data Tables* 30, 313 (1984).
- [9] E. Biémont, *Phys. Scr.* 33, 324 (1986).

8 Determinação da Temperatura de Plasma por um Método Semi-empírico

Medidas da temperatura eletrônica de plasmas por técnica não intrusivas são difíceis. Uma técnica espectroscópica baseada nas intensidades relativa das linhas de emissão tem sido muito empregada. A grande dificuldade com esta técnica é a disponibilidade na literatura de valores experimentais das probabilidades de transição para as linhas empregadas no método. Propomos nesta tese um método semi-empírico para contornar esta dificuldade. Para testarmos o método, empregamos a técnica para obter a temperatura de um plasma produzido em uma descarga DC e comparamos o resultado obtido com outros valores obtidos por outros métodos.

8.1 Introdução

Uma técnica para determinar a temperatura por meios não intrusivos consiste em observar o alargamento das linhas espectrais. Este método é difícil de ser aplicado em espectros de átomos altamente ionizados devido aos pequenos comprimentos de onda envolvidos. Não é muito fácil medir com suficiente resolução os comprimentos de onda nesta faixa espectral. Neste caso, uma técnica espectroscópica baseada nas intensidades relativas das linhas deve ser usada para medir a temperatura eletrônica do plasma. A resolução na medida da intensidade relativa das linhas e conseqüentemente a temperatura eletrônica do plasma é uma atividade complexa, e um número grande de linhas de emissões devem ser examinados para o diagnóstico. Em um caso simples, somente um sistema de dois níveis necessita ser considerado. Infelizmente este não é um caso geral. Introduzimos um método para determinar a temperatura do plasma levando-se em conta a estrutura de múltiplos níveis. No modelo teórico consideramos o equilíbrio termodinâmico local *LTE* (Local Thermodynamic Equilibrium). A grande dificuldade na determinação da temperatura usando esta aproximação de múltiplos níveis é superar, por cálculo, a falta de probabilidade de transições na literatura. Para testar o método calculamos as forças de oscilador para o Cu I, onde usamos uma aproximação Hartree-Fock Relativística Multi-configuracional (HFR) e os parâmetros eletrostáticos foram otimizados por um processo de mínimos quadrados. Fazendo um cálculo semi-empírico com os parâmetros de energia ajustados, os valores calculados para força de oscilador e portanto probabilidade de transição estarão próxima

aos valores experimentais. Procedendo-se assim, obtemos um valor para a temperatura que está compatível com o valor medido por Baoming e Hongzhi para uma descarga DC em vapor de cobre.

8.2 Determinação da Temperatura de Plasma

A temperatura do plasma pode ser estimada através das intensidades relativas das linhas de emissão. A teoria da estrutura atômica [1], fornece as intensidades relativas das linhas espectrais usando a distribuição de Boltzmann como:

$$\ln\left(\frac{I\lambda^3}{gf}\right) = -\frac{E_u}{k_B T} + \text{constante} = -aE_u + b, \quad (8.1)$$

onde I , λ e f são a intensidade relativa, o comprimento de onda e a força de oscilador respectivamente. E_u é a energia do nível superior e g é o peso estatístico do nível inferior, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e b um parâmetro constante para todas as linhas iônicas consideradas. Em uns poucos casos, g , f e E_u podem ser obtidos de um “data book” de constantes espectroscópicas, químicas e físicas.

A equação 8.1 dá a temperatura do plasma no caso da aproximação LTE. Para aumentar a precisão um grande número de linhas espectrais deve ser usado para determinar a temperatura do plasma. O gráfico do termo logarítmico do lado direito da equação 8.1 *versus* E_u é uma linha reta com coeficiente angular igual a $-\frac{1}{k_B T}$. Portanto pode-se obter a temperatura do plasma usando-se o coeficiente a da reta ajustada, segundo a equação:

$$T = \frac{1}{ak_B}. \quad (8.2)$$

Aplicamos o método mencionado acima para algumas linhas de cobre cujo as constantes espectroscópicas são apresentadas na tabela 8.1. A maior dificuldade em muitos casos é obter as forças de oscilador para linhas observadas e que estão ausentes na literatura. Para obter uma estimativa da temperatura de plasma tem-se portanto que superar esta dificuldade e obter estes dados por um caminho semi-empírico.

8.3 Cálculo Semi-empírico do gf

A força de oscilador $f(\gamma\gamma')$ é uma quantidade física relacionada a intensidade da linha I e a probabilidade de transição $W(\gamma\gamma')$. De acordo com Sobelman [2] temos:

$$W(\gamma\gamma') = \frac{2\omega^2 e^2}{mc^3} |f(\gamma\gamma')|, \quad (8.3)$$

onde m é a massa do elétron, e é a carga do elétron, γ é o estado quântico inicial, $\omega = (E(\gamma) - E(\gamma')/\hbar)$, $E(\gamma)$ é a energia do estado inicial, $g = (2J + 1)$ é o número de estados quânticos degenerados com momento angular J (na fórmula para o estado inicial). Quantidades com subscrito $'$ referem-se ao estado final. A intensidade pode ser escrita como:

$$I \propto g'W(\gamma\gamma') \propto g' |f(\gamma\gamma')| = g'f. \quad (8.4)$$

Na equação acima a força de oscilador ponderada, $g'f$, é determinada por Cowan [3] como:

$$g'f = \frac{8\pi^2 mca_0^2 \sigma}{3h} S, \quad (8.5)$$

onde $\sigma = |E(\gamma) - E(\gamma')|/hc$, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, a_0 é o raio de Bohr, e a força de linha do dipolo elétrico é definida por:

$$\mathbf{S} = |\langle \gamma J \| \mathbf{P}^1 \| \gamma' J' \rangle|^2. \quad (8.6)$$

Esta quantidade é uma medida da força total da linha espectral incluindo todas as possíveis transições entre diferentes auto-estados. O operador tensorial \mathbf{P}^1 (primeira ordem) no elemento da matriz reduzida é o momento de dipolo clássico para o átomo em unidades de ea_0 .

Para obter o $g'f$ precisamos calcular primeiro \mathbf{S} ou sua raiz quadrada através de:

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \langle \gamma J \| \mathbf{P}^1 \| \gamma' J' \rangle. \quad (8.7)$$

Num cálculo multi-configuracional é necessário se expandir a função de onda $|\gamma J\rangle$

em termos das funções de onda de uma única configuração, $|\beta J\rangle$, para todos os níveis, os mais altos e os mais baixos. As funções de onda são expressas como:

$$|\gamma J\rangle = \sum_{\beta} y_{\beta J}^{\gamma} |\beta J\rangle. \quad (8.8)$$

Portanto a expressão multi-configuracional para $S_{\gamma\gamma'}^{1/2}$, neste caso é

$$\mathbf{S}_{\gamma\gamma'}^{1/2} = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} y_{\beta J}^{\gamma} \langle \beta J | \mathbf{P}^1 | \beta' J' \rangle y_{\beta' J'}^{\gamma'}. \quad (8.9)$$

A probabilidade por unidade de tempo de um átomo em um estado $|\gamma J\rangle$, fazer uma transição espontânea para um estado com menor energia é a soma sobre todos os estados $|\gamma' J'\rangle$ com $E(\gamma' J') < E(\gamma J)$.

$$P(\gamma J) = \sum A(\gamma J, \gamma' J'), \quad (8.10)$$

onde $A(\gamma J, \gamma' J')$ é a taxa de probabilidade de transição de emissão espontânea de Einstein para uma transição do estado $|\gamma J\rangle$ para o estado $|\gamma' J'\rangle$.

De acordo com Cowan [3] a taxa de probabilidade de Einstein é relacionada ao $g'f$ através da seguinte relação:

$$gA = \frac{8\pi^2 e^2 \sigma^2}{mc} g'f = 0,6670 \times 10^{16} \frac{g'f}{\lambda^2}. \quad (8.11)$$

Para obter melhores valores para a força de oscilador, calcula-se o elemento de matriz reduzida \mathbf{P}^1 com os valores dos parâmetros de energia otimizados pelo ajuste no processo de mínimos quadrados citado no capítulo 2. No ajuste o código tenta “fitar” os valores da energia experimental pela variação dos parâmetros eletrostáticos. Depois os números de onda melhorados são usados na equação 8.5 e os coeficientes $y_{\beta J}^{\gamma}$ e $y_{\beta' J'}^{\gamma'}$ são usados na equação 8.9. As previsões teóricas para os níveis de energia das configurações são feitas pela diagonalização das matrizes de energia com opções apropriadas Hartree-Fock Relativístico (HFR) do código computacional desenvolvido por Cowan [3].

Os valores dos níveis de energia são determinados pelos comprimentos de onda

observados, através de um processo de otimização iterativa, usando o programa ELCALC (Energy Level Calculation), onde os comprimentos de onda individuais têm pesos de acordo com suas incertezas [4]. Os níveis de energia ajustados por este método são usados para otimizar os parâmetros eletrostáticos pelo processo dos mínimos quadrados, e finalmente esses parâmetros otimizados foram usados para calcular os valores de $g'f$. Este método produz valores que estão em melhor concordância com a intensidade das linhas observadas comparado com o $g'f$ exclusivamente teórico.

8.4 Resultados e discussão

Foram calculados os valores teóricos Hartree-Fock para os parâmetros atômicos de algumas configurações do cobre neutro, Cu I. No cálculo teórico as configurações de paridade par envolvidas foram: $3d^{10}4s$, $3d^94s^2$, $3d^{10}4d$ e $3d^94s5s$ e as configurações de paridade ímpar foram $3d^{10}4p$ e $3d^94s4p$. Devido aos altos valores nas suas integrais de configuração, incluímos no cálculo as configurações $3d^94p^2$ e $3d^94p5p$, melhorando assim o resultado do cálculo para as configurações pares e incluímos também a configuração $3d^{10}5p$ no cálculo teórico dos estados com paridade ímpar. A tabela 8.2 mostra somente os parâmetros de energia para as configurações que são o foco da nossa atenção. Apresentamos também os valores para as integrais de configuração que são relevantes no presente caso.

Table-8.1: Transições de probabilidade, força de oscilador e níveis de energia para as linhas de cobre

SPECTRUM	λ (nm)		níveis(cm^{-1})		Transição	gA^a $10^8/\text{sec}$	gI^b	gA^b $10^8/\text{sec}$
	Ar	Vac	Inferior	Superior(eV)				
Cu I	510,55	510,69	11202,6	- 30783,7(2,65)	$4s^2 \ ^2D_{5/2}$ - $4p \ ^2P_{3/2}$	0,051	0,0197	0,0503
Cu I	515,32	515,46	30535,3	- 49935,2(4,30)	$4p \ ^2P_{1/2}$ - $4d \ ^2D_{3/2}$	4,7	1,8710	4,6971
Cu I	521,82	521,96	30783,7	- 49942,1(4,30)	$4p \ ^2P_{3/2}$ - $4d \ ^2D_{5/2}$	5,8	2,3417	5,7331
Cu I	529,25	529,39	43514,0	- 62403,3(5,38)	$4s4p \ ^4D_{7/2}$ - $4s5s \ ^4D_{7/2}$	3,2	1,3955	3,3215
Cu I	570,02	570,18	13245,4	- 30783,7(2,65)	$4s^2 \ ^2D_{3/2}$ - $4p \ ^2P_{3/2}$	0,014	0,0089	0,0183
Cu I	578,21	578,37	13245,4	- 30535,3(2,63)	$4s^2 \ ^2D_{3/2}$ - $4p \ ^2P_{1/2}$	0,054	0,0256	0,0511

^a C. H. Corliss e W. R. Bozmnz, Ver Ref.[6]; ^bNeste Trabalho;

Table-8.2: Parâmetros de Slater

Configuração	Parâmetro	HF	Ajustado	Ajust/HF
		1000 cm^{-1}	1000 cm^{-1}	
3d ¹⁰ 4s	E_{av}	0,000	0,000	-
3d ⁹ 4s ²	E_{av}	11,580	12,209	1,054
	ζ_{3d}	0,810	0,817	1,009
3d ¹⁰ 4d	E_{av}	45,590	49,942	1,095
	ζ_{4d}	0,001	fix	-
3d ⁹ 4s5s	E_{av}	46,167	64,551	1,398
	ζ_{3d}	0,814	0,826	1,015
	$G^2(3d4s)$	9,866	7,828	0,793
	$G^2(3d5s)$	0,711	0,676	0,951
3d ¹⁰ 4p	E_{av}	27,830	31,752	1,141
	ζ_{4p}	0,129	0,183	1,419
3d ⁹ 4s4p	E_{av}	28,528	46,553	1,632
	ζ_{3d}	0,813	0,663	0,815
	ζ_{4p}	0,248	0,203	0,819
	$F^2(3d4p)$	9,289	9,185	0,989
	$G^2(3d4s)$	8,749	8,109	0,927
	$G^1(3d4p)$	3,348	3,103	0,927
	$G^3(3d4p)$	2,619	2,428	0,927
	$G^1(4s4p)$	33,176	20,699	0,624
Interação deConfiguração				
3d ¹⁰ 4s-3d ⁹ 4s ²	$R_d^2(3d3d, 3d4s)$	-3,744	fix	-
3d ¹⁰ 4s-3d ⁹ 4s5s	$R_d^2(3d3d, 3d5s)$	-0,941	fix	-
3d ¹⁰ 4s-3d ⁹ 4p ²	$R_d^1(3d4s, 4p4p)$	-11,396	fix	-
3d ¹⁰ 4s-3d ⁹ 4p5p	$R_d^1(3d4s, 4p5p)$	-3,344	fix	-
	$R_e^1(3d4s, 4p5p)$	-4,126	fix	-
3d ⁹ 4s ² -3d ¹⁰ 4d	$R_d^2(4s4s, 3d4d)$	-1,529	fix	-
3d ⁹ 4s ² -3d ⁹ 4s5s	$R_d^0(3d4s, 3d5s)$	0,235	fix	-
	$R_e^2(3d4s, 3d5s)$	2,341	fix	-
	$R_d^0(4s4s, 4s5s)$	2,189	fix	-
3d ⁹ 4s ² -3d ⁹ 4p ²	$R_d^1(4s4s, 4p4p)$	36,021	fix	-
3d ⁹ 4s ² -3d ⁹ 4p5p	$R_d^1(4s4s, 4p5p)$	9,939	fix	-
3d ¹⁰ 4d-3d ⁹ 4s5s	$R_d^2(3d4d, 4s5s)$	0,861	fix	-
	$R_e^2(3d4d, 4s5s)$	-0,215	fix	-
3d ¹⁰ 4d-3d ⁹ 4p ²	$R_d^1(3d4d, 4p4p)$	-2,441	fix	-
	$R_d^3(3d4d, 4p4p)$	-1,000	fix	-

Table-8.2: Continuação

Configuração	Parâmetro	HF	Ajustado	Ajust/HF
		1000 cm^{-1}	1000 cm^{-1}	
$3d^{10}4d-3d^94p5p$	$R_d^1(3d4d, 4p5p)$	-1,156	fix	-
	$R_d^3(3d4d, 4p5p)$	-0,018	fix	-
	$R_e^1(3d4d, 4p5p)$	-0,675	fix	-
	$R_e^3(3d4d, 4p5p)$	-0,276	fix	-
$3d^94s5s-3d^94p^2$	$R_d^1(4s5s, 4p4p)$	-2,222	fix	-
$3d^94s5s-3d^94p5p$	$R_d^1(4s5s, 4p5p)$	8,095	fix	-
	$R_e^1(4s5s, 4p5p)$	0,815	fix	-
$3d^{10}4p-3d^94s4p$	$R_d^2(3d3d, 3d4s)$	-3,715	fix	-
	$R_d^2(3d4p, 4s4p)$	-8,208	fix	-
	$R_e^2(3d4p, 4s4p)$	-8,398	fix	-
$3d^94s4p-3d^{10}5p$	$R_d^2(4s4p, 3d5p)$	-3,324	fix	-
	$R_e^1(4s4p, 3d5p)$	-3,553	fix	-

A figura 8.1 apresenta uma ilustração do resultado semi-empírico para algumas linhas do Cu I, onde apresentamos um gráfico das forças de oscilador versus comprimentos de onda. A figura representa a distribuição da intensidade espectral para as linhas de cobre relativa as configurações aqui estudadas.

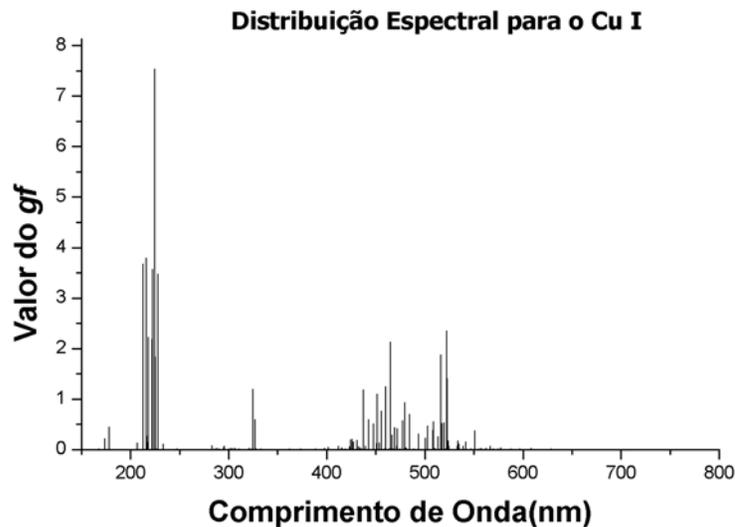


Figura 8.1 - Espectro semi-empírico para as transições do Cu I.

Baoming e Hongzhi [5] estudaram experimentalmente algumas transições de Cu I que são usadas neste trabalho e mediram as intensidades relativa das linhas de cobre que são apresentados neste trabalho. Os parâmetros atômicos usados para realizar o cálculo dos coeficientes da equação 8.1 são mostrados na tabela 8.1, onde são apresentadas probabilidades de transições experimentais e probabilidades de transição semi-empíricas calculadas.

A figura 8.2 mostra o gráfico linear de Boltzmann da equação 8.1 usando os resultados de Baoming e Hongzhi [5], que apresentam uma temperatura para o plasma de 5946,9 K. A figura 8.3 mostra um resultado similar ($T=5739,3$ K) para a temperatura do plasma usando os parâmetros semi-empíricos aqui determinados.

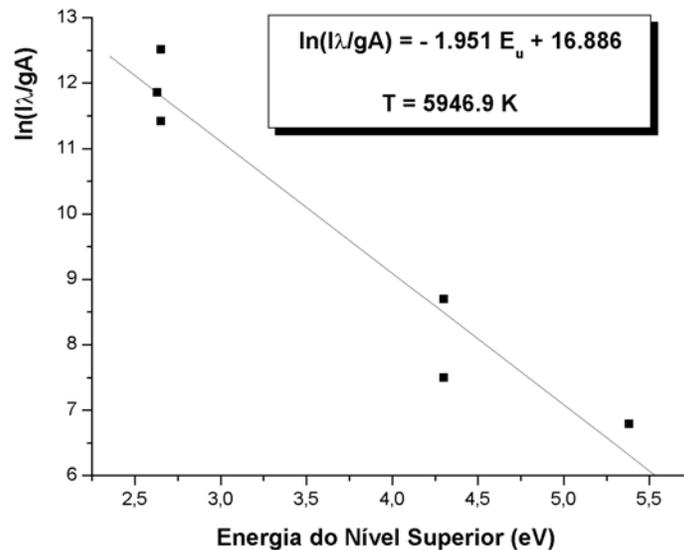


Figura 8.2 - Ajuste linear da equação 8.1 usando os resultados de Baoming e Hongzhi [5] para os parâmetros atômico do Cu I.

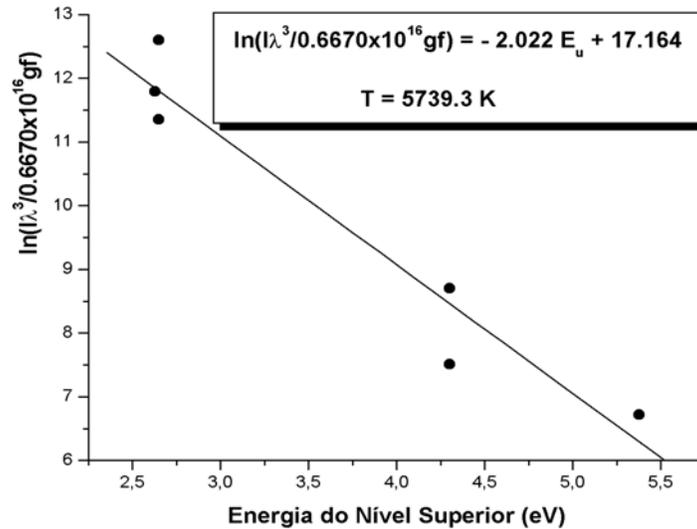


Figura 8.3 - Gráfico de Boltzmann da equação 8.1 usando os valores de gf semi-empírico calculado neste trabalho para o espectro Cu I.

8.5 Conclusão

O método semi-empírico descrito neste trabalho pode ser aplicado com sucesso para calcular a temperatura eletrônica do plasma. O cálculo das forças de oscilador semi-empírica pelo ajuste entre níveis de energia teórico e experimental produz valores muito bons. Este método semi-empírico produz uma excelente relação linear entre $\ln(I\lambda^3/g'f)$ e E_u . Este método foi aplicado à região visível mas pode ser aplicado também para a região ultravioleta. Estudamos algumas linhas de Cu I e determinamos a temperatura do plasma de uma descarga DC que está de acordo com o valor obtido por outros autores. Nosso resultado está em muito boa concordância com o resultado de Baoming e Hongzhi [5]. O método semi-empírico de medida de temperatura obteve uma diferença de 3,5% em comparação com o resultado experimental de Baoming e Hongzhi [5].

Apresentamos aqui as forças de oscilador para algumas transições dipolares elétricas conhecidas do Cu I. O presente trabalho é parte de um projeto que tem como meta obter forças de oscilador, gf , e tempos de vida para elementos com importância em astrofísica. Os íons S VII [7] e S IX e S X [8], já foram estudados.

Referências

- [01] H. R. Griem, Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill: New York (1964).
- [02] I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions. Springer: Berlin (1979).
- [03] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra Berkeley: Univ California Press (1981).
- [04] L. J. Radziemski and V. Kaufman, J. Opt. Soc. Am. 59, 424 (1969).
- [05] Baoming Li and Hongzhi Li, 19th International Symposium of Ballistics, 7-11 May 2001, Interlaken, Switzerland.
- [06] C. H. Corliss and W. R. Bozman, Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements, Washington: National Bureau of Standards Monograph S3, U. S. Government Printing Office (1962).
- [07] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, A. G. Trigueiros, and C. Jupén, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 83, 751 (2004).
- [08] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, and A. G. Trigueiros, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 78, 119 (2003).

9 Avaliação da Auto-absorção das Linhas de Emissão do Manganês em Medidas com Plasma Induzido por Laser

Este trabalho é parte de um estudo maior, dirigido para a determinação das melhores condições experimentais para se realizar medidas quantitativas na liga de Fe-Mn por LIBS. Neste trabalho, chamamos a atenção para o processo de auto-absorção. Este efeito de absorção influencia as medidas em LIBS, refletindo-se nas curvas não-linear de calibração. O efeito de auto-absorção sobre a intensidade das linhas pode ser quantificado para definir um coeficiente de auto-absorção, que mede a variação da intensidade de uma linha pela extrapolação linear da curva de crescimento no regime de baixa opacidade. Foi demonstrado em um artigo anterior, que os coeficientes de auto-absorção podem ser calculados se a densidade eletrônica do plasma é conhecida. Se os coeficientes Stark das linhas de interesse não são conhecidos uma aproximação diferente é necessária. Neste trabalho apresentamos um novo modelo para avaliar os coeficientes de auto-absorção em medidas LIBS, o qual não requer o conhecimento dos coeficientes Stark. Para entender o princípio básico e ambientar-se com as ferramentas teóricas que serão usadas para a análise destas ligas, um estudo preliminar foi realizado no Mn puro. Os espectros LIBS foram adquiridos em diferentes condições ambientais, para diferentes energias do laser e diferentes retardos após a irradiação laser incidir na amostra. Além disso, medidas com dois pulsos colineares também foram realizadas. Relações matemáticas foram obtidas e procedimentos experimentais foram elaborados para avaliar o coeficiente de auto-absorção das linhas de Mn.

9.1 Introdução

Nos últimos anos a técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) tem se firmado como uma ferramenta poderosa de análise para a determinação dos elementos que compõem os materiais [1-4]. Devido à facilidade intrínseca da análise, dimensões limitadas do equipamento e não ser necessário o pré-tratamento da amostra, a técnica LIBS tem sido usada para medidas em “situ” e análise em tempo real de materiais em ambientes hostis, caracterizados por altas temperaturas [5,6], radiação perigosa [7,8], na presença de resíduos tóxicos [9,10] ou em situações potencialmente perigosas [11]. A análise de materiais industriais como ligas ferrosas e

não-ferrosas tem atraído a atenção de muitos pesquisadores. O diagnóstico de sistemas fechados (técnica não intrusiva), a mínima destruição da amostra e a capacidade de ser operada rapidamente [6,12-16]. Nesta conjuntura, parece particularmente interessante usar a técnica LIBS na análise da liga Fe-Mn, que são extremamente importantes, por exemplo, em aplicações de ligas com memória (ligas que quando deformadas retornam a sua forma inicial por aquecimento) [17-21].

Uma análise da composição precisa desta liga por LIBS requer um claro entendimento de muitos efeitos que influenciam o espectro LIBS, em particular o efeito de auto-absorção [22-28] e o efeito matriz [29-31]. Neste trabalho, os efeitos de auto-absorção no manganês puro são estudados e as bases teóricas da análise espectral são apresentadas.

Em um trabalho anterior [28] foi demonstrado que o efeito de auto-absorção na intensidade de linhas espectrais pode ser calculado uma vez que a densidade eletrônica do plasma seja conhecida e os coeficientes Stark das linhas estejam disponíveis. Infelizmente, na literatura a medida dos coeficientes Stark estão disponíveis somente para umas poucas linhas do Mn II [32]; além disso, os valores medidos diferem substancialmente dos análogos calculados [33]. Portanto, uma aproximação diferente é necessária. O modelo aqui proposto está baseado na medida da razão de intensidade de duas linhas do mesmo estágio de ionização e na comparação entre valores experimentais e preditos teoricamente. Esta aproximação é bem conhecida na literatura como uma verificação direta da ausência de efeitos importantes de auto-absorção nas medidas espectroscópicas [34]. Em um artigo recente [35], Amomou e outros usaram a razão das linhas de emissão de um mesmo multiplete para corrigir os efeitos de auto-absorção nas medidas das probabilidades de transição das linhas de silício, no limite de uma auto-absorção moderada. A análise de linhas de emissão pertencentes a vários multipletes é também a base do método semi-empírico desenvolvido por Friedjung e Muratorio [36,37].

Iniciamos aqui o tratamento teórico do efeito de auto-absorção, propondo um modelo para quantificar sua influência nas medidas de intensidade das linhas consideradas e ao mesmo tempo providenciar um caminho rápido para escolher, entre as diferentes linhas de emissão de um dado elemento, as mais convenientes para se calcular os parâmetros de plasma (temperatura e densidade eletrônicas) nas medidas em análise LIBS.

9.2 Análise Teórica: Emissão de uma Coluna Homogênea de Plasma

De acordo com o tratamento de dois níveis para a emissão atômica [38], a intensidade da luz, isto é, a energia por unidade de tempo, por unidade de volume e um único comprimento de onda emitida por uma coluna de plasma homogênea de comprimento l pode ser calculada escrevendo a chamada equação de transporte, que descreve a mudança na intensidade da radiação após atravessar uma distância dx dentro da coluna, na forma:

$$dI(\lambda, x) = \epsilon(\lambda) dx - \kappa(\lambda) I(\lambda, x) dx \quad (9.1)$$

onde $\epsilon(\lambda)$ representa a emissão espontânea do plasma e é expresso por:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ij} n_i g(\lambda), \quad (9.2)$$

onde h é a constante de Planck, λ_0 é o comprimento de onda central da transição, A_{ij} representa a probabilidade de transição entre o nível superior i e o inferior j , n_i é a população do nível superior e $g(\lambda)$ é o perfil da linha espectral de emissão.

O coeficiente de absorção $\kappa(\lambda)$ leva em conta a absorção por níveis atômicos inferiores e a emissão estimulada de níveis atômicos superiores no efeito da radiação $I(\lambda, x)$ e pode ser descrito pela equação:

$$\kappa(\lambda) = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ij} g_i \frac{n_j}{g_j} \left(1 - \frac{n_i g_j}{g_i n_j} \right) g(\lambda), \quad (9.3)$$

onde g_i e g_j são as degenerescências dos níveis superior e inferior, respectivamente, e n_j é a população do nível inferior.

Em um experimento LIBS típico, o detector usado não dá a intensidade da emissão, mas a medida da taxa de fótons emitidos para um dado comprimento de onda. A equação 9.1 pode ser dividida pela energia do fóton hc/λ_0 para se obter a equação de transporte para o número de fótons n_p , dada por:

$$dn_p(\lambda, x) = \frac{\epsilon(\lambda)}{hc} \lambda_0 dx - \kappa(\lambda) n_p(\lambda, x) dx$$

$$= \epsilon'(\lambda)dx - \kappa(\lambda)n_p(\lambda, x)dx, \quad (9.4)$$

onde $\epsilon'(\lambda)$ é definido como $\epsilon'(\lambda) \equiv \frac{1}{4\pi}A_{ij}n_i g(\lambda)$.

A solução da equação 9.4 da o número de fótons emitidos por uma coluna de plasma homogênea de comprimento l e tem a forma:

$$n_p(\lambda, l) = \frac{\epsilon'(\lambda)}{\kappa(\lambda)} \left(1 - e^{-\kappa(\lambda)l}\right). \quad (9.5)$$

Assumindo o equilíbrio termodinâmico local na coluna de plasma, a população dos níveis de energia i, j podem ser expressos através da distribuição de equilíbrio de Boltzmann:

$$n_{i,j} = g_{i,j}n \frac{e^{-\frac{E_{i,j}}{k_B T}}}{U(T)}, \quad (9.6)$$

onde n é o número total de átomos de uma dada espécie atômica por unidade de volume, $E_{j,i}$ é a energia do nível, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do plasma e $U(T)$ é a função de partição para a espécie considerada.

Portanto, nesta aproximação temos:

$$\epsilon'(\lambda) = \frac{1}{4\pi}A_{ij}g_i n \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{U(T)} g(\lambda) \quad (9.7)$$

e

$$\kappa(\lambda) = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ij}g_i n \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{U(T)} g(\lambda) \quad (9.8)$$

onde a aproximação $\frac{n_i g_j}{g_i n_j} \ll 1$ foi introduzida, o que corresponde a desprezar o efeito da emissão estimulada com respeito a absorção no plasma.

9.2.1 Auto-absorção

Para quantificarmos o efeito de auto-absorção na intensidade das linhas de emissão vamos introduzir o coeficiente de auto-absorção SA , definido como a razão da intensidade medida da linha de emissão ($n_p(\lambda_0)$, em contagens por segundo) pelo valor ($n_{p0}(\lambda_0)$) obtido por

extrapolação da curva de crescimento, válida no regime de plasma opticamente fino, para o mesmo número de densidade de emissor da medida experimental [27]:

$$SA = \frac{n_p(\lambda_0)}{n_{p0}(\lambda_0)} = \frac{(1 - e^{-\kappa(\lambda_0)l})}{\kappa(\lambda_0)l}. \quad (9.9)$$

A densidade de átomos emissores em geral não é conhecida e portanto o valor de SA não pode ser calculado diretamente, não como está definida a expressão 9.9.

Em um artigo anterior [28], foi demonstrado que a razão da integral de intensidade de auto-absorção de uma linha de emissão N_p sobre uma linha não auto-absorvida N_{p0} tem sua magnitude dada por

$$\frac{N_p}{N_{p0}} = \frac{\int n_p(\lambda)d\lambda}{\int n_{p0}(\lambda)d\lambda} = (SA)^\beta \quad (9.10)$$

N_{p0} é definido por extrapolação, como na expressão 9.9 e $\beta = -0,44$.

Tendo em mente que nos plasmas criados por laser o efeito Stark é o mecanismo dominante no alargamento de linha, enquanto o efeito Doppler pode ser seguramente desprezado. Pode-se assumir que as linhas de emissão tem a forma de uma lorentziana normalizada $g(\lambda) = L(\lambda)$

$$L(\lambda) = \frac{\Delta\lambda_0}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \Delta\lambda_0^2} \quad (9.11)$$

Foi demonstrado [28] que a largura FWHM das linhas de emissão medidas tornam-se

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0(SA)^\alpha \quad (9.12)$$

com $\alpha = -0,56$.

As equações aqui apresentadas são as ferramentas básicas que usaremos, a seguir, para a interpretação dos dados experimentais.

9.2.2 Razão entre as intensidades de duas linhas

De acordo com a equação 9.10 e levando-se em conta a definição do coeficiente SA dada pela

equação 9.9, a razão de intensidade de duas linhas da mesma espécie pode ser escrita como:

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} = \frac{(N_{p0})_2 (SA)_2^\beta}{(N_{p0})_1 (SA)_1^\beta} = \frac{(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_2 (SA)_2^\beta}{(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_1 (SA)_1^\beta}, \quad (9.13)$$

onde os subscritos designam duas linhas, 1 e 2. A razão dos coeficientes de auto-absorção pode ser obtida da equação 9.9

$$\frac{(SA)_2}{(SA)_1} = \frac{\kappa(\lambda_0)_1 (1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_2 l})}{\kappa(\lambda_0)_2 (1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_1 l})}. \quad (9.14)$$

Das equações 9.8 e 9.11 pode-se escrever:

$$\frac{\kappa(\lambda_0)_2}{\kappa(\lambda_0)_1} = \left(\frac{\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\Delta \lambda_0} \right)_2 / \left(\frac{\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\Delta \lambda_0} \right)_1. \quad (9.15)$$

Das equações 9.13, 9.14 e 9.15 pode-se imediatamente ver que a dependência da razão de intensidade das linhas com os parâmetros do plasma é bastante complexa, sendo que o valor absoluto do coeficiente $\kappa(\lambda_0)$ e sua razão dependem da temperatura do plasma, dos valores absolutos do coeficiente de auto-absorção e sua razão, das dimensões do plasma através do parâmetro n (o número total de átomos da espécie considerada) e da densidade eletrônica n_e do plasma.

A densidade das espécies atômicas obedecem, na aproximação de LTE, a equação de Saha-Boltzmann, que também depende da temperatura do plasma [39]. A qual pode ser escrita como:

$$n_e \frac{n^{II}}{n^I} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2U^{II}(T)}{U^I(T)} e^{-\frac{E_{ion}}{k_B T}}, \quad (9.16)$$

onde m_e é a massa do elétron e E_{ion} é a energia de ionização do elemento.

Os sobrescritos I e II referem-se as espécies neutras e uma vez ionizada respectivamente. Em experimentos LIBS $n^{tot} \approx n^I + n^{II}$ onde n^{tot} é a densidade total do elemento.

Uma outra dependência, mais fraca, com a temperatura e a densidade eletrônica está dentro da equação para a largura de linha $\Delta \lambda_0$, que em primeira aproximação (isto é, desprezando a contribuição do impacto de átomos e íons para o alargamento) é proporcional a densidade

eletrônica através da temperatura com o coeficiente Stark $w_s(T)$ [40]

$$\Delta\lambda_0 \approx 2w_s(T)n_e. \quad (9.17)$$

9.2.2.1 Caso Limite: linhas fracamente auto-absorvidas

No caso limite de uma auto-absorção fraca ($\kappa(\lambda_0)l \ll 1$), o coeficiente SA definido na equação 9.9 é igual a unidade. Portanto a razão das intensidades integradas de duas linhas da mesma espécie fica dada neste limite por:

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} \approx \frac{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_2}{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_1} \quad \kappa_{1,2}(\lambda_0)l \ll 1. \quad (9.18)$$

9.2.2.2 Caso Limite: linhas fortemente auto-absorvidas

Apesar da intrínseca complexidade das equações 9.13-9.15, pode-se facilmente obter os coeficientes SA no limite $\kappa(\lambda_0)l \gg 1$, correspondendo a condição de forte auto-absorção. Neste caso:

$$SA = \frac{1}{\kappa(\lambda_0)l}. \quad (9.19)$$

A razão das intensidades integradas de duas linhas da mesma espécie, ambas sujeitas a forte auto-absorção, pode ser obtida substituindo a equação 9.19 no sistema de equações 9.13-9.15, procedendo-se assim tem-se:

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} \approx \frac{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_2}{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_1} \left[\frac{\left(\frac{\lambda_0^A A_{ij}g_i e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\Delta\lambda_0} \right)_1}{\left(\frac{\lambda_0^A A_{ij}g_i e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{\Delta\lambda_0} \right)_2} \right]^\beta \quad \kappa_{1,2}(\lambda_0)l \gg 1. \quad (9.20)$$

9.2.2.3 Caso Limite: linhas pertencentes ao mesmo multiplete

Espera-se que a razão entre as intensidades de linhas pertencentes a um mesmo multiplete não mude com a temperatura do plasma. Se a temperatura do plasma for o único parâmetro que varia no tempo durante a evolução da pluma, a razão de intensidade será independente do retardo de aquisição dos espectros LIBS. Recorrendo às expressões prévias 9.18 e 9.20, a razão

de intensidade para os casos limites de fraca e forte auto-absorção são dadas por:

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} \approx \frac{(A_{ij}g_i)_2}{(A_{ij}g_i)_1} \quad \kappa_{1,2}(\lambda_0)l \ll 1, \quad (9.21)$$

e

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} \approx \left[\frac{(A_{ij}g_i)_2}{(A_{ij}g_i)_1} \right]^{(1-\beta)} \left[\frac{(\lambda_0^4)_1}{(\lambda_0^4)_2} \right]^\beta \quad \kappa_{1,2}(\lambda_0)l \gg 1. \quad (9.22)$$

Nos casos limites de fraca e forte auto-absorção, onde a largura lorentziana das linhas é dominante, o efeito do alargamento Stark é o mesmo para linhas pertencentes ao mesmo multiplete. Considerando que, em geral, $\left[\frac{(\lambda_0^4)_1}{(\lambda_0^4)_2} \right]^\beta \approx 1$ para linhas pertencentes ao mesmo multiplete. Isso implica que a linha mais intensa do multiplete é sempre mais auto-absorvida que as menos intensas. Portanto se a razão de intensidade de duas linhas pertencentes ao mesmo multiplete é maior que 1 em condições de fraca auto-absorção, no aumento da auto-absorção a razão diminuirá e vice-versa.

9.2.2.4 Caso Geral

No caso geral, de acordo com a equação 9.15, a razão $\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1}$ deve ser conhecida para se obter a razão de intensidade de duas linhas. Se o coeficiente Stark de duas linhas é conhecido, de acordo com a equação 9.17, a razão mencionada acima pode ser imediatamente calculada por:

$$\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1} \approx \frac{(w_s)_2}{(w_s)_1}. \quad (9.23)$$

Se por outro lado os coeficientes Stark das linhas não são conhecidos, a razão dos alargamento lorentziano das linhas de emissão podem ser obtidos de dados experimentais, combinando as equações 9.12 e 9.13 tem-se:

$$\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1} = \frac{(\Delta\lambda)_2}{(\Delta\lambda)_1} \left(\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} \right)^{-\frac{\alpha}{\beta}} \left(\frac{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_2}{(A_{ij}g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}})_1} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}}. \quad (9.24)$$

O conhecimento da razão $\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1}$ para as linhas aqui consideradas podem agora ser retirada da equação 9.15 para se obter a razão dos coeficientes $\kappa(\lambda_0)_1$ e $\kappa(\lambda_0)_2$. Esta razão pode ser

substituída na equação 9.13, produzindo:

$$\begin{aligned} \frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} &= \frac{\left(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_2}{\left(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_1} \left(\frac{\kappa(\lambda_0)_1 (1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_2 l})}{\kappa(\lambda_0)_2 (1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_1 l})} \right)^\beta \\ &= a \left[\frac{b(1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_2 l})}{(1 - e^{-\kappa(\lambda_0)_1 l})} \right]^\beta \end{aligned} \quad (9.25)$$

onde

$$a = \frac{\left(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_2}{\left(A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_1} \quad (9.26)$$

e é o limite de fraca auto-absorção (equação 9.18) e

$$b = \frac{\kappa(\lambda_0)_1}{\kappa(\lambda_0)_2} = \frac{\left(\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_1}{\left(\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)_2} \left(\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1} \right). \quad (9.27)$$

A equação 9.25 pode ser numericamente resolvida para a opacidade $\kappa(\lambda_0)l$ desde que a razão de intensidade $\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1}$ de duas linhas, o parâmetro $\frac{(\Delta\lambda_0)_2}{(\Delta\lambda_0)_1}$ e a temperatura do plasma T sejam conhecidos experimentalmente. Uma vez que o parâmetro $\kappa(\lambda_0)l$ seja conhecido para uma dada linha e para uma dada condição experimental, o coeficiente de auto-absorção SA pode ser facilmente calculado pela equação 9.9.

9.3 Resultados Experimentais

Em diferentes laboratórios que participam do projeto SAILORMAN (Southern American-Italian LIBS Research for Material Analysis Network) a liga Fe-Mn foi analisada usando a técnica LIBS. Esta cooperação de pesquisa em rede conecta laboratórios de LIBS na Argentina (Centro de Investigaciones Ópticas, La Plata e Universidad de Tandil), México (Universidad Autónoma do México), Brasil (Universidade Federal Fluminense) e Itália (Applied Laser Spectroscopy Laboratory – Consiglio Nazionale delle Ricerche in Pisa). Para este trabalho sobre o manganês puro, as amostras foram analisadas no CIOp (La Plata, Argentina) e no ALS Lab (Pisa, Itália). O equipamento LIBS do CIOp usa um Laser Nd:YAG que emite um pulso de 7ns, 1064nm e 200mJ de energia, acoplado a um monocromador Czerny-Turner (50cm de

comprimento focal, rede de 1200 linhas/mm) equipado com uma iCCD para análise espectral resolvida no tempo. No laboratório do ALS as medidas, na mesma amostra de Mn puro, foram feitas usando o Modì (Móvil Dual-Pulse Instrument) [41]. O Modì é um sistema LIBS móvel que pode gerar dois pulsos consecutivos usando um laser de Nd:YAG, os pulsos emitidos tem 1064nm, 12ns de largura e 60mJ de energia cada. Para observar o espectro o Modì possui um monocromador Echelle equipado com uma iCCD. As medidas em Pisa foram realizadas para duas energias diferentes, 60 e 120mJ, com um único pulso e no regime de dois pulsos, 60+60mJ, com um intervalo entre os pulsos de $2\mu\text{s}$. A evolução temporal do plasma foi estudada para vários tempos de aquisição e vários regimes de irradiação. Cinquenta espectros LIBS foram medidos para cada um dos diferentes intervalos de aquisição depois do pulso laser, com 50ns de janela temporal nas medidas de La Plata e uma janela de 500ns nas medidas de Pisa. As medidas em Pisa foram realizadas com um espectrômetro de larga faixa, que permite a aquisição do espectro LIBS de 230 a 900nm de uma única vez. O monocromador de La Plata foi operado em duas janelas espectral, entre 285-304nm e 336-354nm. Nesta região as linhas de Mn II são intensas e estão bem visíveis. Uma comparação entre os espectros LIBS tomados em Pisa e La Plata é mostrado na figura 9.1 A e 9.1 B.

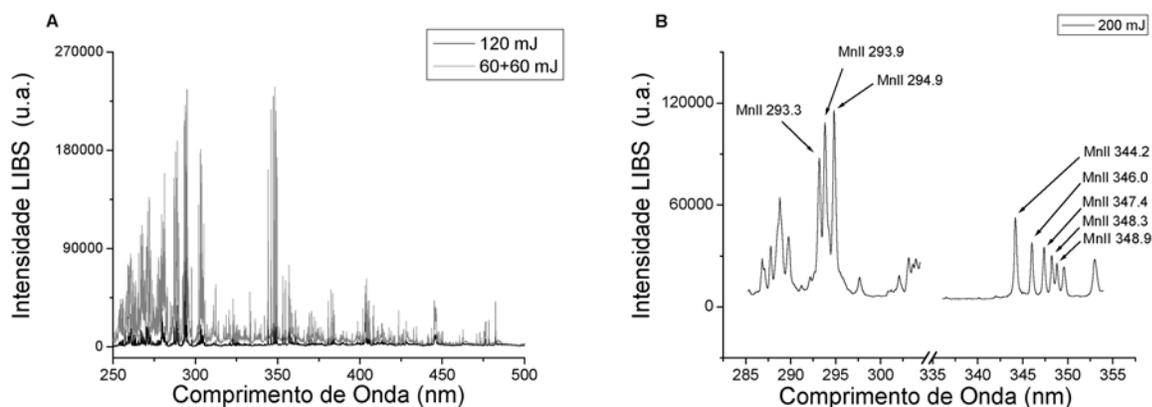


Figura 9.1 - Espectros LIBS para o manganês puro obtido em: A) no ALS Lab. em Pisa (somente uma parte do espectro é mostrada, onde as linhas mais intensas de Mn estão presentes). Preto: único pulso com 120 mJ; Cinza: dois pulso de 60+60 mJ com $2\mu\text{s}$ de retardo entre os pulsos. B) no CIOP, La Plata (um único pulso com 200 mJ). Os espectros mostrados foram adquiridos $1\mu\text{s}$ depois da formação do plasma. Algumas das linhas espectrais consideradas neste trabalho estão marcadas.

Para calcular os coeficientes de auto-absorção das linhas de Mn em estudo, os principais parâmetros que caracterizam um plasma (temperatura e densidade eletrônica) foram medidos. A densidade eletrônica foi determinada para o espectro adquirido em Pisa, nas duas configurações com um e dois pulsos laser, medindo o alargamento Stark da linha alfa da série de Balmer do hidrogênio, 656.3nm [28,42]. O uso da linha de hidrogênio na medida da densidade eletrônica foi demonstrada dar uma determinação precisa, não sendo afetada pela auto-absorção e não dependendo de nenhuma hipótese específica de equilíbrio termodinâmico local [28]. O erro estimado nas medidas da densidade eletrônica é da ordem de 10%. A temperatura do plasma foi medida usando o método gráfico de Saha-Boltzmann, descrito na ref. [43]. As linhas usadas para a determinação da temperatura são mostradas na tabela 9.1 e todas estão relativamente isoladas e são linhas não-ressonantes.(maiores detalhes ver capítulo 4)

Tabela-9.1: Parâmetros espectroscópicos para as linhas do Mn empregadas neste trabalho

Espécie	Comprimento de onda (nm)	g_j	g_i	E_j (cm ⁻¹)	E_i (cm ⁻¹)	A_{ij} (sec ⁻¹)
Mn I	382,4	6	6	$1,75 \times 10^4$	$4,36 \times 10^4$	$2,3 \times 10^7$
Mn I	383,4	6	8	$1,75 \times 10^4$	$4,35 \times 10^4$	$4,3 \times 10^7$
Mn I ^a	471,0	8	8	$2,33 \times 10^4$	$4,45 \times 10^4$	$1,7 \times 10^7$
Mn I ^a	472,7	6	6	$2,35 \times 10^4$	$4,47 \times 10^4$	$1,7 \times 10^7$
Mn I ^a	473,9	4	4	$2,37 \times 10^4$	$4,48 \times 10^4$	$2,4 \times 10^7$
Mn I	478,5	8	8	$1,85 \times 10^4$	$3,94 \times 10^4$	$4,0 \times 10^7$
Mn I	482,4	10	8	$1,87 \times 10^4$	$3,94 \times 10^4$	$5,0 \times 10^7$
Mn II	261,8	11	13	$2,76 \times 10^4$	$6,58 \times 10^4$	$2,9 \times 10^8$
Mn II	293,3	5	3	$9,47 \times 10^3$	$4,36 \times 10^4$	$2,0 \times 10^8$
Mn II	293,9	5	5	$9,47 \times 10^3$	$4,35 \times 10^4$	$1,9 \times 10^8$
Mn II	294,9	5	7	$9,47 \times 10^3$	$4,37 \times 10^4$	$1,9 \times 10^8$
Mn II ^a	344,2	9	7	$1,43 \times 10^3$	$4,34 \times 10^4$	$4,3 \times 10^7$
Mn II ^a	346,0	7	5	$1,46 \times 10^4$	$4,35 \times 10^4$	$3,2 \times 10^7$
Mn II ^a	347,4	5	3	$1,48 \times 10^4$	$4,36 \times 10^4$	$1,5 \times 10^7$
Mn II ^a	348,3	5	5	$1,47 \times 10^4$	$4,35 \times 10^4$	$2,0 \times 10^7$
Mn II ^a	348,9	3	3	$1,49 \times 10^4$	$4,36 \times 10^4$	$2,5 \times 10^7$

^a Linhas espectrais usadas nas medidas de temperatura do plasma.

Como mostrado anteriormente, estas linhas são fraca ou moderadamente auto-absorvidas, e assim podem ser consideradas apropriadas para medidas de temperatura usando o método de Saha-Boltzmann. No caso em que uma única temperatura para o plasma pode ser definida

na presença do equilíbrio termodinâmico, a hipótese de LTE tem de ser introduzida. Como demonstrado em um artigo anterior [28], este processo garante a precisão na determinação da temperatura do plasma por volta de 5%, que é mais que satisfatório considerando o discutido anteriormente sobre LTE e a incertezas relacionadas ao uso da aproximação de plasma homogêneo.

A evolução da densidade eletrônica e da temperatura do plasma são apresentadas nas figuras 9.2 e 9.3, em função do retardo de aquisição. Nas janelas temporais usadas, a densidade eletrônica varia de $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ a $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Para alguns retardos a densidade eletrônica correspondente a energia laser de 120mJ é aproximadamente o dobro da densidade correspondente a 60mJ. A densidade eletrônica medida com dois pulsos laser (60+60mJ com $2\mu\text{s}$ entre os pulsos) é essencialmente a mesma da correspondente a um único pulso de 60mJ, dentro dos erros experimentais. A temperatura do plasma decai de 1,1eV em 500ns até 0,7eV em 4500ns .

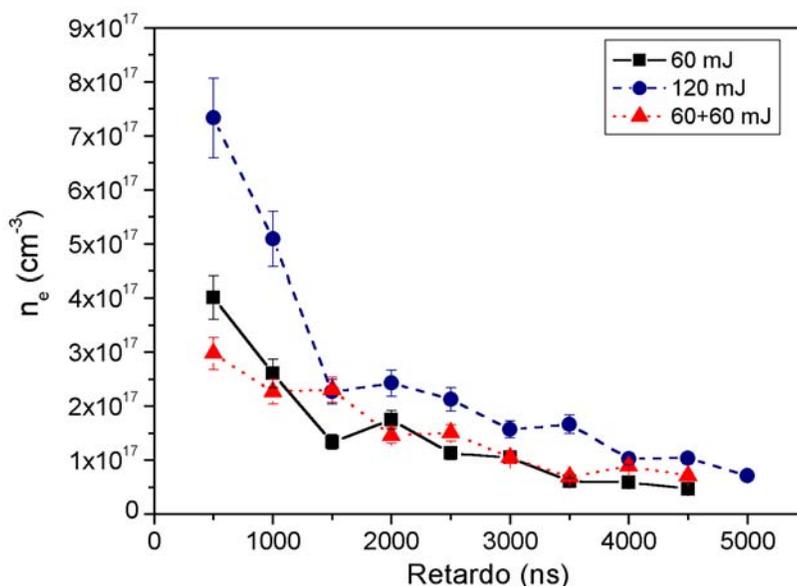


Figura 9.2 - Dependência temporal da densidade eletrônica, para 60mJ de energia, 120mJ de energia, 60+60mJ com $2\mu\text{s}$ de retardo entre os pulsos. Os erros relativos são da ordem de 10%.

Dentro dos erros experimentais pode-se afirmar que a temperatura do plasma é aproximadamente a mesma em todas as configurações estudadas (único pulso 60mJ, único pulso 120mJ e dois pulsos 60+60mJ). Estes resultados são coerentes com o comportamento reportado na literatura em condições similares [44].

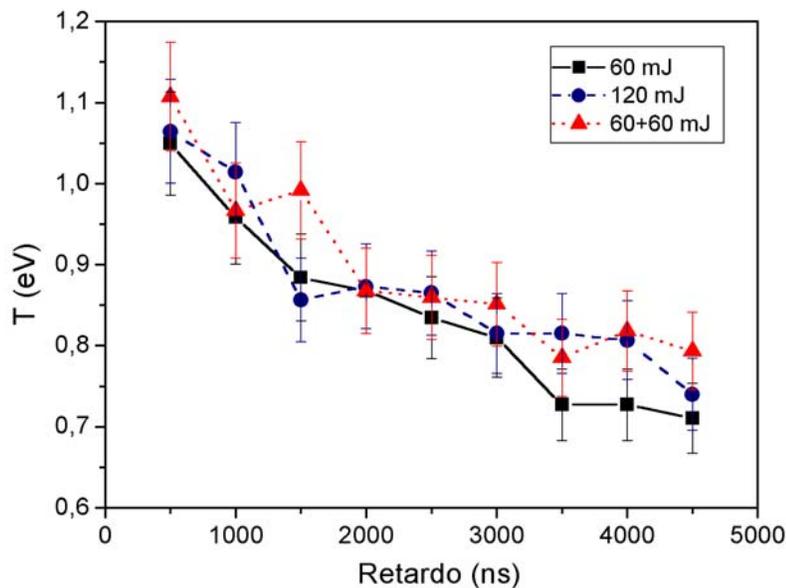


Figura 9.3 - Dependência temporal da temperatura do plasma, para 60mJ de energia, 120mJ de energia, 60+60mJ com $2\mu\text{s}$ de retardo entre os pulsos. Os erros relativos são da ordem de 5%.

É importante notar que a avaliação da densidade eletrônica através do alargamento Stark da linha H_{α} e a avaliação da temperatura do plasma através do método de Saha-Boltzmann dependem das hipóteses de plasma homogêneo. Nos últimos anos vários trabalhos experimentais [23,26] têm mostrado que plasmas induzidos por laser nos experimentos LIBS são caracterizados por variação espacial de seus principais parâmetros (temperatura e densidade eletrônica), que obviamente não pode ser reproduzida na conjectura de plasma homogêneo. Por outro lado, no limite de pequena e média auto-absorção, foi demonstrado que uma avaliação realística e, possivelmente correta, dos efeitos de auto-absorção pode ser obtido usando a aproximação de plasma homogêneo (ver, por exemplo, Gornushkin e outros [22], Bulajic e outros [27], El Sherbini e outros [28], Ammou e outros [35]). Obviamente a extensão do tratamento teórico de auto-absorção para casos mais realísticos de plasma não-homogêneos é altamente desejável; mas no momento, parece que somente a situação limite de plasma fortemente não-homogêneo pode ser tratada por um caminho relativamente fácil, usando espectros LIBS espacialmente integrado (ver Amomou e outros [24] e Gornushkin e outros [25], por exemplo). Para se realizar um cálculo mais detalhado dos coeficientes de auto-absorção que leva em conta a não-homogeneidade do plasma, requer estratégias experimentais mais complexas. Estas estratégias envolvem a reconstrução tomográfica dos parâmetros do plasma (ver, por exemplo, Aguilera e outros [26],

Corsi e outros [44] e Cristoforetti e outros [45]).

9.3.1 Medidas das linhas de Mn II

Usando o tratamento teórico descrito na seção anterior, avaliamos os coeficientes de auto-absorção de 9 linhas intensas do Mn uma vez ionizado (261,8; 293,3; 293,9; 294,9; 344,2; 346,0; 347,4; 348,3 e 348,9nm do Mn II). Estas linhas foram selecionadas por estarem bem isoladas e livres das influências de outras linhas de Mn I e Mn II, portanto elas são boas candidatas para medidas analíticas com LIBS. Os parâmetros espectroscópicos destas linhas são mostrados na tabela 9.1. Como exemplo da aplicação do tratamento teórico descrito na seção anterior, na figura 9.4 mostramos a razão de intensidade das linhas de Mn II, 293,3/Mn II com 294,9nm (linhas pertencentes ao mesmo multiplete) e 293,3/Mn II com 348,3nm (linhas pertencentes a diferentes multipletes). As razões de intensidade são apresentadas em função do retardo

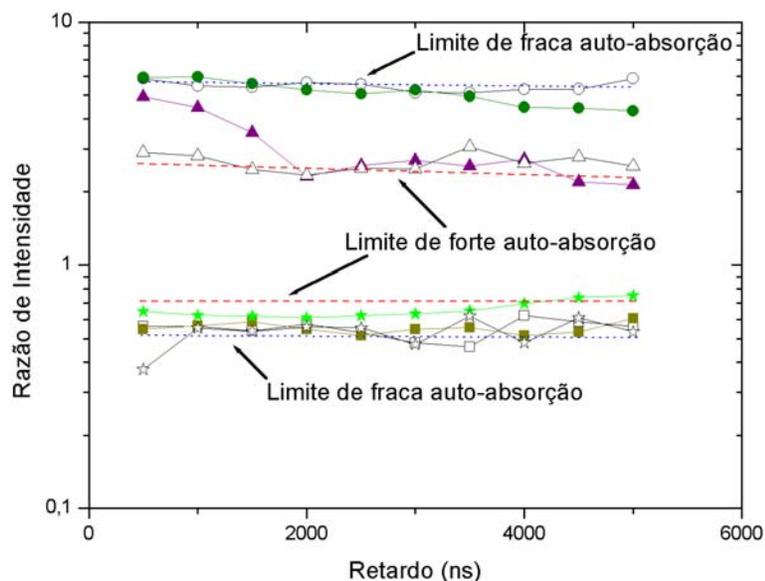


Figura 9.4 - Dependência temporal das relações de intensidade das linhas de Mn II para 293,3/Mn II com a linha 294,9 nm (quadrados vazios, 60mJ de energia, quadrados cheios, 120 mJ de energia, estrelas cheias, 200 mJ de energia (medidas de La Plata), estrelas vazias, 60+60 mJ medidas com dois pulsos) e para 293,3/Mn II com a linha 348,3 nm (círculos cheios, 60 mJ de energia, círculos vazios, 120 mJ de energia, triângulos cheios, 200 mJ de energia (medidas de La Plata), triângulos vazios, 60+60 mJ medidas com dois pulsos). As linhas pontilhadas e tracejadas representam os limites de fraca e forte auto-absorção, respectivamente, para os dois pares de linha. Note que a escala no eixo y é logarítmica.

de aquisição depois da incidência do pulso laser na amostra. No caso de medidas com dois pulsos o retardo é calculado depois da incidência sobre a amostra do segundo pulso laser. O primeiro par de linhas na figura 9.4 (293,3 e 294,9nm) pertencem ao mesmo multiplete. Assim o tratamento da seção 9.2.2.3 é aplicável. De acordo com a teoria, se um caso limite (limite de fraca ou forte auto-absorção) é aplicável, a razão de intensidade destas duas linhas é essencialmente independente da variação de temperatura do plasma e, conseqüentemente, do aumento do retardo de aquisição. Os valores encontrados para a razão de intensidade estão cerca de 0,5 para o limite de fraca auto-absorção e entorno de 0,7 para o limite de forte auto-absorção.

Ainda que os dois valores limites estejam bastante próximos pode-se notar que a irradiação de um único pulso tem vantagem para linhas óticamente finas, enquanto a irradiação por dois pulsos laser muda as condições do plasma em direção ao limite de auto-absorção.

Na mesma figura, a razão de intensidade do Mn II, 293,3/Mn II com 348,3nm também é mostrada. Sendo que neste caso, estas linhas não pertencem ao mesmo multiplete, então o tratamento teórico geral da seção 9.2.2.4 deve ser aplicado. Como previsto pela teoria, a razão de intensidade 293,3/Mn II com 348,3nm depende muitíssimo do retardo de aquisição (especialmente nas medidas com um único pulso e alta energia). Além disso, para a razão de intensidade de linhas pertencentes a diferentes multipletes, uma forte dependência com a configuração experimental é evidenciada. Este comportamento é claramente causado ao se considerar os dois limites de fraca e forte auto-absorção (equações 9.18 e 9.20), representado na figura com linhas pontilhadas e tracejadas, respectivamente. Os resultados experimentais estão coerentes se considerarmos um forte aumento da auto-absorção das linhas ao mudarmos as condições experimentais de baixa energia laser (60mJ único pulso) para alta energia laser (200mJ único pulso) e finalmente, a configuração de dois pulsos (60+60mJ). Neste caso a dependência da razão de intensidade com o retardo de tempo praticamente coincide com a dependência da temperatura para o limite de forte auto-absorção em cada um dos retardos de tempo considerados. As mesmas considerações são aplicadas para as outras razões de intensidade das linhas apresentadas na tabela 9.1 (não mostradas aqui). As opacidades, e portanto os coeficientes SA das linhas do Mn II consideradas neste trabalho podem ser calculadas usando a equação 9.25. Alguns resultados são mostrados na figura 9.5.

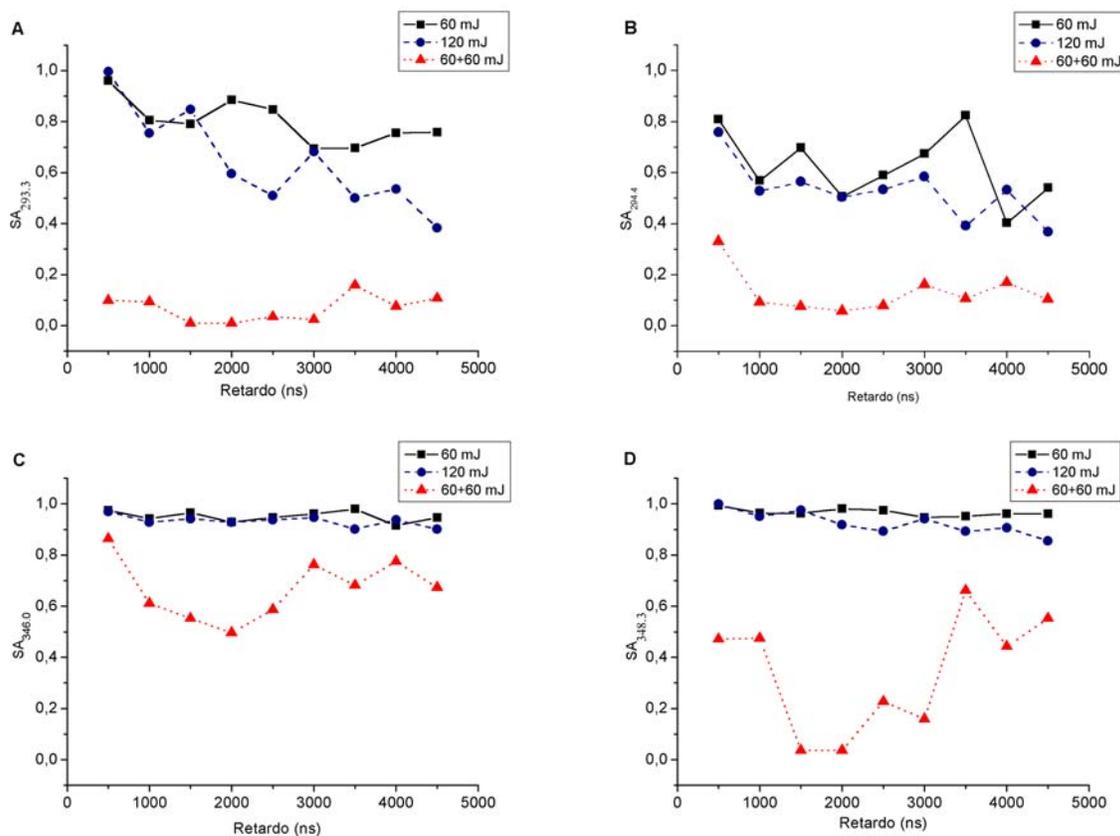


Figura 9.5 - Dependência temporal dos coeficientes de auto-absorção SA para algumas linhas do Mn II consideradas neste trabalho (com 60mJ de energia, 120mJ de energia, 60+60mJ em medidas com dois pulsos). A) SA para a linha 293,3nm, B) SA para a linha 294,9nm, C) SA para a linha 346,0nm, D) SA para a linha 348,3nm.

9.3.2 Medidas das linhas de Mn I

Sete linhas do Mn neutro foram consideradas neste estudo: 382,4; 383,4; 471,0; 472,7; 473,9; 478,5 e 482,4 nm. Estas linhas estão bem isoladas e livres da influência das outras linhas do Mn I e Mn II. Os parâmetros espectroscópicos destas linhas estão presentes na tabela 9.1. Na figura 9.6 a razão de intensidade de três linhas isoladas do Mn neutro (478,5/Mn I com 482,4nm e 482,4/Mn I com 472,7nm) são apresentadas para um pulso laser de 60mJ e 120mJ; e com dois pulsos laser de 60+60mJ. A janela espectral usada no experimento de La Plata não incluem estas linhas do Mn I e somente os resultados de Pisa serão mostrados aqui. O primeiro par de linhas considerado na figura 9.6: 478,5 e 482,4nm, pertencem ao mesmo multiplete, e portanto o tratamento teórico da seção 9.2.2.3 é aplicável. É evidente que a razão de intensidade destas duas linhas é essencialmente independente do retardo de aquisição. Por outro lado, o valor

previsto no limite de fraca auto-absorção para estas duas linhas (0,8) está muito perto do valor para o limite de forte auto-absorção (0,9). Diferenças apreciáveis não puderam ser observadas, dentro dos erros experimentais, entre as medidas feitas com configurações experimentais diferentes.

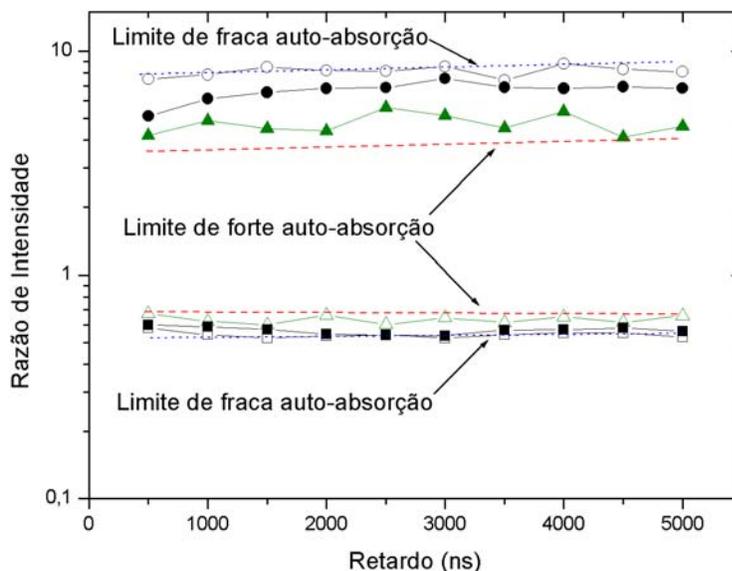


Figura 9.6 - Dependência temporal da razão de intensidade das linhas do Mn I, 478,5 com a linha 482,4nm (quadrados vazios, 60mJ de energia, quadrados cheios, 120 mJ de energia, triângulos vazios, 60+60 mJ medidas com dois pulsos) da linha 482,4 com a linha 472,7nm (círculos vazios, 60 mJ de energia, círculos cheios, 120 mJ de energia, triângulos cheios, 60+60 mJ medidas com dois pulsos). As linhas pontilhadas e tracejadas representam para os dois pares de linha os limites de fraca e forte auto-absorção respectivamente, .

Na mesma figura apresentamos a razão de intensidade da linha 482,4nm com a linha 472,7nm. Estas linhas não pertencem ao mesmo multiplete e o tratamento teórico geral da seção 9.2.2.4 deve ser aplicado. Como previsto pela equação 9.25 a razão de intensidade 482,4/Mn I com 472,7nm depende, embora fracamente, do retardo de aquisição devido à variação na temperatura do plasma com o tempo.

No caso das linhas de Mn I, a razão entre as linhas pertencentes a diferentes multipletes mostram uma dependência com a configuração experimental, o que está coerente com um aumento da auto-absorção quando se aumenta a energia do laser.

A opacidade e os coeficientes SA das sete linhas do Mn I aqui consideradas podem ser

calculados usando a equação 9.25. Alguns resultados relevantes são apresentados na figura 9.7.

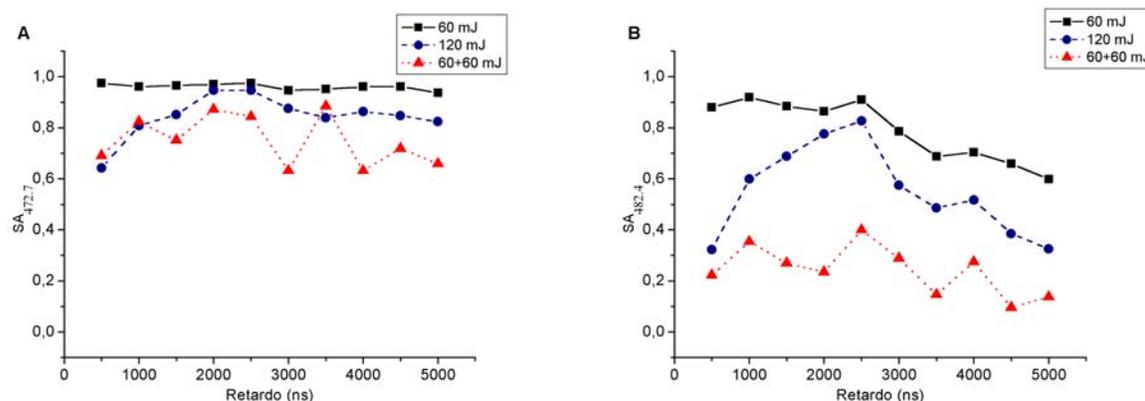


Figura 9.7 - Dependência temporal dos coeficientes de auto-absorção para algumas linhas do Mn I: A) SA para a linha 472,7nm; B) SA para a linha 482,4nm.

9.4 Discussão

A variação da auto-absorção com o retardo de aquisição depende do aumento das dimensões do plasma, do crescimento da temperatura e do equilíbrio átomo-íon, todos os três efeitos estão intrinsecamente relacionados. Durante a expansão dinâmica do plasma, o acréscimo das dimensões do plasma afeta o coeficiente SA devido ao aumento do caminho ótico l e do decréscimo da densidade total n ($\propto 1/l^3$), causando a redução da auto-absorção ($\kappa(l)l \propto 1/l^2$). Pelo lado oposto, o esfriamento do plasma tende a aumentar a população dos níveis de energia mais baixos comparado aos níveis mais altos e com isso há um aumento da auto-absorção das linhas. Já a variação da temperatura do plasma conduz a um deslocamento do equilíbrio entre átomos e íons, que é fortemente dependente da densidade eletrônica do plasma como mostra a equação de Saha.

Está claro nas figuras 9.5 e 9.7 que o coeficiente SA para diferentes comprimentos de onda se modifica com a energia do pulso laser e a opacidade do plasma aumenta, sendo que o maior aumento se dá na configuração de dois pulsos, tanto para linhas neutras como para as linhas ionizadas do Mn. Nestas condições, o erro na determinação do valor absoluto da opacidade do plasma pode ser bastante alto. Embora o tratamento dos efeitos de auto-absorção apresentado seja bastante geral, o uso das hipóteses de homogeneidade do plasma e de equilíbrio termodinâmico local para se obter uma estimativa quantitativa das opacidades das linhas

torna o modelo pouco realístico. A dependência da equação 9.25 com o parâmetro $\kappa(\lambda_0)l$ é bastante forte e a exatidão do seu valor é significativo para determinar o valor da razão de intensidade da linha $\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1}$. Portanto, como mostrado na seção 9.2.2.2, a equação 9.25 no limite de $\kappa(\lambda_0)l \gg 1$ se transforma em

$$\frac{(N_p)_2}{(N_p)_1} = ab^\beta, \quad (9.28)$$

isto é, a razão de intensidade da linha (para uma dada temperatura) torna-se uma constante. Portanto, a determinação da opacidade da linha $\kappa(\lambda_0)l$ através da medida da razão de intensidade torna-se impossível. Como consequência, a estimativa de $\kappa(\lambda_0)_2l$ e $\kappa(\lambda_0)_1l$ pela equação 9.15 pode ser obtida somente para regimes de pequena e moderada auto-absorção ($\kappa(\lambda_0)l \leq 1$). Nas medidas realizadas com a configuração de dois pulsos está claro que a condição $\kappa(\lambda_0)l \gg 1$ é satisfeita para todos os tempos de retardo e para todas as linhas aqui consideradas, portanto, a única informação que podemos obter destas medidas é que todas as linhas de Mn aqui consideradas são fortemente auto-absorvidas.

Na configuração de único pulso, para as últimas linhas Mn ionizadas, o aumento da opacidade do plasma com o retardo de aquisição é bem apreciável. Nas medidas de La Plata há uma clara transição entre o regime de baixa e alta auto-absorção ao se aumentar os retardos de aquisição. Sendo que o plasma está fortemente ionizado ($n^I/(n^I + n^{II}) \sim 0.1$) durante a janela temporal analisada. O aumento das dimensões do plasma com o tempo faz a opacidade diminuir. O aumento da auto-absorção com o retardo de aquisição é justificável pelo esfriamento do plasma.

As cinco linhas do Mn II pertencem ao multiplete centrado em 347,0nm são menos auto-absorvidas que as correspondentes linhas 293,3 e 294,9nm por cerca de uma ordem de magnitude.

A dependência da opacidade com o retardo de aquisição nas linhas de Mn I é mais complexa e difícil de se interpretar, sendo também fortemente afetada pelo equilíbrio átomo-íon. É possível que o aumento inicial do coeficiente de auto-absorção observado na figura 9.7 no caso de único pulso laser com energia de 120mJ, seja devido a forte diminuição da densidade de átomos. As linhas de Mn I pertencentes ao multiplete centrado em torno de 472,0nm são menos auto-absorvidas que as linhas de Mn I 478,5 e 482,4nm. A condição $\kappa(\lambda_0)l \ll 1$ é bem cumprida, na configuração de único pulso e para a energia usada no experimento de Pisa. Estas linhas

podem ser boas candidatas para medidas analíticas na liga Fe-Mn. Os resultados apresentados mostram que algumas questões devem ser consideradas no uso do método LIBS com dois pulsos. Se por um lado temos uma forte melhora no sinal de intensidade apresentado na configuração com dois pulsos, por outro incrementa-se o efeito de auto-absorção, que é muito difícil de se tratar.

9.5 Conclusão

Nesta tese discutimos alguns resultados dos SAILORMAN. Apresentamos as equações básica para descrever o processo de auto-absorção em um plasma homogêneo obtendo relações matemáticas e discutimos processos experimentais para avaliar os coeficientes de auto-absorção, mesmo na falta do conhecimento do coeficiente Stark, que são importantes para a caracterização e controle das condições experimentais em análise LIBS. Embora as incertezas experimentais e as hipóteses iniciais do método não permitam, em muitos casos um cálculo preciso dos coeficientes de auto-absorção, uma rápida e clara discussão das condições experimentais e das linhas de emissão que são menos sensíveis a auto-absorção, e assim são mais apropriadas para medidas analíticas, pode ser obtida. Esta estimativa, pode ser muito proveitosa na prática, porque é rápida e não depende de parâmetros externos tais como: as dimensões l do plasma, a densidade do plasma ou a composição do alvo. Estes resultados são preliminares e retornaremos a este assunto em um próximo trabalho, sobre o efeito matriz na análise LIBS da liga de Fe-Mn.

Referências

- [01] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Anal. Chem.* 55, 1252 (1983).
- [02] L.J. Radziemski, D.A. Cremers, *Laser-Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc, New York (1989).
- [03] Y.L. Lee, K. Song, J. Sneddon, in: J. Sneddon, T.L. Thiem, Y.L. Lee (Eds.), *Lasers in Analytical Atomic Spectroscopy*, VCH Publishers Inc. (1997).
- [04] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, T.R. Loree, *Appl. Spectrosc.* 38, 721 (1984).
- [05] D. Bulajic, G. Cristoforetti, M. Corsi, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, S. Green, D. Bates, A. Steiger, J. Fonseca, J. Martins, J. McKay, B. Tozer, D. Wells, R. Wells, M.A. Harith, *Spectrochim. Acta Part B* 57, 1181 (2002).
- [06] A.K. Ray, F.Y. Yueh, J.P. Singh, *Appl. Opt.* 42, 2078 (2003).

- [07] S. Lawson, C.P. Evans, A.I. Whitehouse, J. Wright, J. Young, *Mater. Word* 8, 5 (2000).
- [08] A.I. Whitehouse, J. Young, I.M. Botheroyd, S. Lawson, C.P. Evans, J. Wright, *Spectrochim. Acta Part B* 56, 821 (2001).
- [09] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, S. Ribezzo, H.J.L. van der Steen, *Appl. Phys. B* 63, 185 (1996).
- [10] S.G. Buckley, H.A. Johnsen, K.R. Henken, D.W. Hahn, *Waste Manage.* 20, 455 (2000).
- [11] R.W. Bogue, *Sens. Rev.* 24, 353 (2004).
- [12] I.V. Cravetchi, M. Taschuk, G.W. Rieger, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, *Appl. Opt.* 42, 6138 (2003).
- [13] S. Palanco, L.M. Cabalin, D. Romero, J.J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1883 (1999).
- [14] V. Sturm, L. Peter, R. Noll, *Appl. Spectrosc.* 54, 1275 (2000).
- [15] H. Bette, R. Noll, *J. Phys., D, Appl. Phys.* 37, 1281 (2004).
- [16] J. Gruber, J. Heitz, N. Arnold, D. Bauerle, N. Ramaseder, W. Meyer, J. Hochortler, F. Kock, *Appl. Spectrosc.* 58, 457 (2004).
- [17] G.P. Kopitsa, V.V. Runov, S.V. Grigoriev, V.V. Bliznuk, V.G. Gavriljuk, N.I. Glavatska, *Physica. B + C* 335, 134 (2003).
- [18] T. Schneider, M. Acet, B. Rellinghaus, E. Wassermann, W. Pepperhoff, *Phys. Rev., B* 51, 8917 (1995).
- [19] A. Borgenstam, M. Hillert, *J. Phys., IV* 7, C5:23 (1997).
- [20] S.M. Cotes, *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 273; 503 (1999).
- [21] A. Baruj, A. Fernández Guillermet, M. Sade, *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 273; 507 (1999).
- [22] I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, L.A. King, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B* 54, 491 (1999).
- [23] C. Aragón, J. Bengoechea, J.A. Aguilera, *Spectrochim. Acta Part B* 56, 619 (2001).
- [24] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, M. Ripert, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 77, 365 (2003).
- [25] I.B. Gornushkin, C.L. Stevenson, B.W. Smith, N. Omenetto, J.D. Winefordner, *Spectrochim. Acta Part B* 56, 1769 (2001).

- [26] J.A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragón, *Spectrochim. Acta Part B* 58, 221 (2003).
- [27] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectrochim. Acta Part B* 57, 339 (2002).
- [28] A.M. El Sherbini, Th.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectrochim. Acta Part B* 60, 1573 (2005).
- [29] A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, *Appl. Spectrosc.* 53, 960 (1999).
- [30] H. Hakkanen, J. Korppi-Tommola, *Anal. Chem.* 70, 4727 (1998).
- [31] J.M. Anzano, I.B. Gornushkin, S.I. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.* 56, 433 (2002).
- [32] S. Djenize, S. Bukvic, A. Sreckovic, Z. Nikolic, *New Astron.* 11, 256 (2006).
- [33] L.C. Popovic, M.S. Dimitrijevic, *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.* 128, 203 (1998).
- [34] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, *Appl. Phys., A* 79, 143 (2004).
- [35] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, P. Matheron, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 75, 747 (2002).
- [36] M. Friedjung, G. Muratorio, *Astron. Astrophys.* 188, 100 (1987).
- [37] S.O. Kastner, *Astron. Astrophys.* 351, 1016 (1999).
- [38] S. Chandrasekar, *Radiative Transfer*, Dover Publications, Inc., New York, 1960.
- [39] R.S. Adrain, J. Watson, *J. Phys., D, Appl. Phys.* 17, 1915 (1984).
- [40] H.R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc Graw Hill, New York, 1964.
- [41] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Proc. SPIE*, vol. 5857, 2005, pp.129–138.
- [42] J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner, *Phys. Rev., A* 43, 5568 (1991).
- [43] S. Yalcin, D.R. Crosley, G.P. Smith, G.W. Faris, *Appl. Phys., B* 68, 121 (1999).
- [44] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Spectrochim. Acta Part B* 59, 723 (2004).
- [45] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, P. Tomassini, *Spectrochim. Acta Part B* 60, 888 (2005).

10 Medidas do Alargamento Stark das Linhas de Manganês em Plasma Induzido por Laser

Neste capítulo é apresentada medidas do alargamento de várias linhas de manganês nas condições experimentais típicas para LIBS. Foram empregadas configurações LIBS com um e dois pulsos laser em uma série de ligas de Fe-Mn com concentrações de Mn variando de 6% a 30%. Os efeitos de auto-absorção na medida dos alargamentos são discutidas em detalhes. As medidas experimentais do alargamento de linha do manganês uma vez ionizado são apresentadas e comparadas com os dados teóricos e experimentais presentes na literatura. Pela primeira vez, medidas experimentais para o alargamento de linha do manganês neutro são apresentadas.

10.1 Introdução

O conhecimento do coeficiente de alargamento Stark das linhas de emissão atômica é extremamente importante para um grande número de aplicações, por exemplo, a astrofísica que o usa para análise química [1-4]. As medidas destes parâmetros possuem sérias dificuldades experimentais, um fato que explica como estes coeficientes estão disponíveis somente para um subconjunto limitado de linhas de emissão, usadas em experimentos padrões de espectroscopia atômica [5-10]. Entre os muitos problemas que afetam as medidas diretas dos coeficientes Stark da emissão de um plasma, a não-homogeneidade e a ocorrência de auto-absorção são considerado os dominantes. Num trabalho recente Bengoechea e outros [11] propõem um método para medir o coeficiente Stark de plasmas LIBS, onde uma precisão da ordem de 7 % pode ser obtida. Para atingir este nível de precisão, o autor assegura que os efeitos de auto-absorção foram desprezíveis. Com esse propósito, Bengoechea realizou medidas em várias amostras com diferentes concentrações, construindo curvas de crescimento apropriadas para as linhas em que o coeficiente de alargamento Stark seria medido e então selecionou uma das amostras, estando seguro de que a concentração do elemento está em uma zona linear da curva de crescimento, onde o efeito de auto-absorção é desprezível. Aqui, seguimos uma aproximação semelhante. Uma série de amostras de Fe-Mn, com redução na concentração de Mn foram investigadas em diferentes condições experimentais. Esta pesquisa está ligada as atividades dos SAILORMAN (Southern American-Italian LIBS-Oriented Research for Material Analysis Network), uma

cooperação conectando em rede Laboratórios de LIBS na Argentina (Centro de Investigaciones Ópticas, La Plata e Univercidad de Tandil), México (Univercidad Autónoma do México), Brasil (Universidade Federal Fluminense) e Itália (Applied Laser Spectroscopy Laboratory – Consiglio Nazionale delle Ricerche in Pisa). As atividades iniciais dos SAILORMAN foram direcionadas ao estudo das ligas de Fe-Mn, que são extremamente importantes, por exemplo, em aplicações de ligas com memória [12-16]. O conhecimento do coeficiente de alargamento para as linhas de Mn é também de interesse em Astrofísica (ver, por exemplo, referências 17 e 18). Em seguida, uma breve discussão teórica, do mecanismo de alargamento de linha em plasmas induzidos por laser é realizada.

10.2 Alargamento das Linhas de Emissão em Plasmas LIBS

A forma de uma linha de emissão atômica observada na radiação emitida por um plasma é o resultado de muitos efeitos físicos diferentes, tal como o alargamento por ressonância, Van der Waals e Doppler (para uma detalhada discussão destes efeitos, ver, por exemplo, ref.19). Em plasmas induzidos por laser o efeito dominante é relacionado à interação da radiação atômica com o campo elétrico microscópico gerado pelos elétrons e íons circundantes (efeito Stark). O efeito Stark é responsável pelo alargamento das linhas de emissão do plasma de acordo com a seguinte equação[19]:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2w_s(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right) + 3.5A(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right)^{1/4} \left[1 - \beta n_D^{-1/3}\right] w_s(T) \left(\frac{n_e}{10^{16}}\right). \quad (10.1)$$

Na expressão anterior, $\Delta\lambda_{Stark}$ corresponde à meia largura a meia altura FWHM da linha de emissão observada, w_s é o coeficiente de alargamento Stark, n_D é o número de partícula na esfera de Debye. O parâmetro $A(T)$ conhecido como parâmetro de alargamento iônico, está relacionado ao efeito de produção do campo elétrico microscópico pelos íons circundantes e β é um coeficiente que assume o valor 1,2 para átomos neutros e 0,75 para átomos uma vez ionizado. Em muitos casos práticos o efeito de perturbações iônica na emissão pode ser seguramente desprezado ($A(T) = 0$). Neste caso a equação 10.1 torna-se:

$$\Delta\lambda_{Stark} \cong 2w_s(T)n_e10^{-16}. \quad (10.2)$$

É usual definir o coeficiente Stark $w_s(T)$ como a meia largura a máxima altura (HWHM) da linha de emissão. Usualmente emprega-se um fator 10^{-16} para linhas neutras (equação 10.2), enquanto um fator 10^{-17} é normalmente considerado para linhas iônicas. A explicação dada para esta troca de fatores é que o impacto dos íons perturba a concentração eletrônica do plasma e é sentido apenas pelas linhas iônicas. Esta explicação não é um consenso [19], porém este procedimento semi-empírico produz melhores resultados para as linhas iônicas.

$$\Delta\lambda_{Stark} \cong 2w_s(T)n_e10^{-17}. \quad (10.3)$$

Em vista das equações 10.2 e 10.3, a medida do alargamento Stark em plasmas induzidos por laser parece ser uma tarefa trivial, contanto que a temperatura e a densidade eletrônica sejam conhecidas por medidas independentes. Entretanto, o efeito de auto-absorção e não-homogeneidade do plasma pode afetar diretamente a determinação da largura de linha experimental, introduzindo assim erros sistemáticos na determinação do parâmetro Stark. O efeito de auto-absorção na medida da forma de linha em plasmas induzidos por laser é discutido na próxima seção.

10.3 Auto-absorção no Plasma

Em um artigo recente [20], é mostrado que o principal fenômeno que afeta a precisão das medidas do alargamento de linha é devido aos efeitos de auto-absorção, e é proposto um modelo para corrigir as larguras das linhas obtendo os coeficientes de auto-absorção para as linhas consideradas. No restante desta seção, discutiremos brevemente o efeito de auto-absorção em plasma induzido por laser e em particular sobre o alargamento das linhas de emissão atômica produzida por estes efeitos.

De acordo com o tratamento de dois níveis de emissão atômica, o número de fótons emitido para o comprimento de onda λ por uma coluna homogênea de plasma de comprimento l em equilíbrio termodinâmico local pode ser escrita na forma:

$$n_p(\lambda, l) = \frac{\varepsilon(\lambda)}{\kappa(\lambda)} \left(1 - e^{-\kappa(\lambda)l}\right), \quad (10.4)$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ e $\kappa(\lambda)$ representam respectivamente o número de fótons emitido por unidade de tempo e volume e o coeficiente de absorção, eles podem ser expressos por:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{1}{4\pi} A_{ij} g_i n_0 \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{U(T)} g(\lambda), \quad (10.5)$$

e

$$\kappa(\lambda) = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ij} g_i n_0 \frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{U(T)} g(\lambda), \quad (10.6)$$

onde c é a velocidade da luz, g_i é a degenerescência do nível superior, h é a constante de Plank, λ_0 é o comprimento de onda central da transição, A_{ij} representa a probabilidade de transição entre o nível superior i e o inferior j , n_0 é a densidade da espécie considerada, E_i e E_j são as energias dos níveis inferior e superior respectivamente, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do plasma, $U(T)$ é a função de partição para uma dada espécie e $g(\lambda)$ é o perfil da linha de emissão. Sendo que o alargamento Stark da linha é considerado o efeito dominante, o alargamento Doppler (gaussiano) da linha é desprezado. Assumimos que a forma da linha de emissão é puramente lorentziana ($g(\lambda) = L(\lambda)$), isto é

$$L(\lambda) = \frac{\Delta\lambda_0}{4(\lambda-\lambda_0)^2 + \Delta\lambda_0^2} \quad (10.7)$$

onde $\Delta\lambda_0$ representa a meia largura a máxima altura (HWHM) da linha. O uso de uma forma de linha lorentziana é apropriado quando nenhuma assimetria no perfil é detectada, isto é, quando a contribuição não estática dos íons para o alargamento Stark é desprezível [21]. Neste caso a largura de linha $\Delta\lambda_0$ é aproximadamente proporcional a densidade eletrônica através da dependência do coeficiente Stark com a temperatura (ver equações 10.2 e 10.3).

Outros efeitos de alargamento podem estar presentes no plasma produzido por laser, tais como alargamento ressonante, alargamento Stark quadrático e alargamento de Van der Waals, mas todos eles podem ser desprezados. Para investigar o efeito de auto-absorção na forma e intensidade de uma linha de emissão, em um trabalho anterior [22] é introduzido o coeficiente de auto-absorção SA , definido como a razão de intensidade da linha de emissão observada (em contagens por segundo) com a mesma intensidade obtida através da extrapolação para

a concentração atual do elemento na parte linear da curva de crescimento obtida no limite $\kappa(\lambda_0)l \ll 1$, na forma:

$$SA = \frac{n_p(\lambda_0)}{n_{p0}(\lambda_0)} = \frac{(1 - e^{-\kappa(\lambda_0)l})}{\kappa(\lambda_0)l}. \quad (10.8)$$

Foi demonstrado [22] que a razão da integral de intensidade das linhas de emissão auto-absorvida sobre uma não auto-absorvida é dado por:

$$\frac{N_p}{N_{p0}} = \frac{\int n_p(\lambda_0)d\lambda}{\int n_{p0}(\lambda_0)d\lambda} = (SA)^\beta, \quad (10.9)$$

com $\beta = 0.46$, quando a largura HWHM das linhas de emissão torna-se:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0(SA)^\alpha, \quad (10.10)$$

com $\alpha = \beta - 1 = -0.54$.

10.4 Efeito da Não-homogeneidade do Plasma na Forma das Linhas de Emissão

O tratamento geral para determinar o efeito Stark e a auto-absorção em um plasma assume que este seja homogêneo. Recentes estudos demonstram que a não-homogeneidade do plasma afeta consideravelmente a determinação do parâmetro Stark. Uma discrepância máxima da ordem de 7% na medida do alargamento Stark com resolução espacial em plasmas induzidos por laser foi apresentada por Bengoechea e outros [11]. Infelizmente, uma extensão destes resultados encorajadores para as nossas medidas é impossível, devido às diferenças nas condições do experimento e ao equipamento usado. Entretanto, para quantificar a magnitude do erro que estamos introduzindo na determinação dos coeficientes Stark devido ao tratamento homogêneo de um plasma não-homogêneo, estamos preparando um modelo computacional que usa a equação de transporte, descrita no capítulo 4, para um plasma não-homogêneo genérico. Neste modelo, ainda preliminar, (por isso não apresentado aqui) a temperatura e a densidade do plasma podem possuir qualquer distribuição espacial arbitrária, e a forma da linha de emissão resultante é calculada. Uma análise detalhada dos efeitos da não-homogeneidade do plasma em medidas LIBS será assunto de um futuro artigo. Aqui nos limitaremos a um tratamento inicial para plasmas homogêneos.

10.5 Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Emissão do Mn

A medida do alargamento das linhas de manganês em amostras de Fe-Mn com decréscimo na concentração de Mn (de 30 a 6% no peso) foram realizadas no ALS Lab em Pisa. As medidas foram feitas usando o Modì (Móvil Dual-Pulse Instrument), um sistema LIBS móvel de dois pulsos desenvolvidos pelo grupo de Espectroscopia Laser Aplicada em colaboração com Marwan Technology s.r.l. (Pisa) [26]. O Modì usa um laser Nd:YAG que emite dois pulsos colineares de 1064nm com um atraso recíproco variável de 0 a 50 μ s, 60mJ de energia por pulso e 12ns FWHM. É usado um espectrógrafo Echelle (com poder de resolução $\lambda/\Delta\lambda=7500$) equipado com uma iCCD para realizar medidas resolvidas no tempo. As medidas foram realizadas com

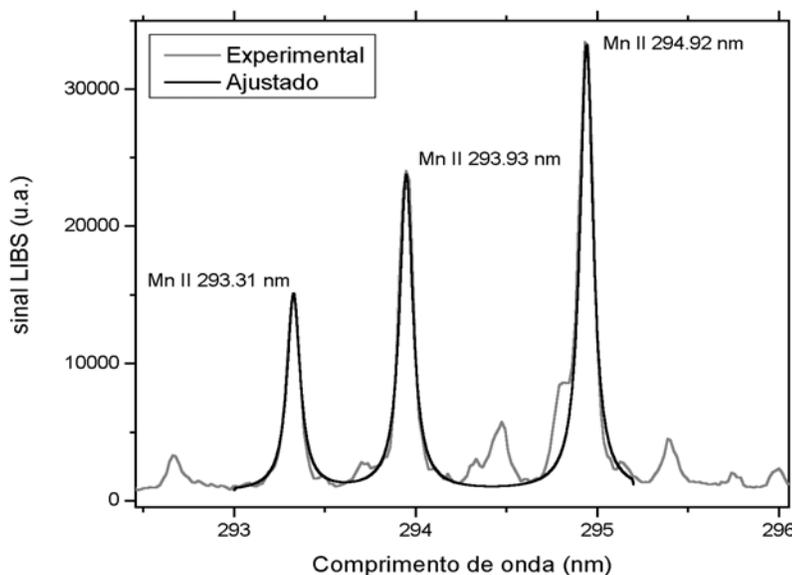


Figura 10.1 - Apresentamos o espectro LIBS para algumas linhas do Mn II (linha cinza - único pulso laser, 120mJ de energia, obtido 1 μ s após a incidência do laser) e um ajuste das linhas por um perfil Voigt (linha negra).

um único pulso laser (60 e 120mJ de energia) e com o regime de dois pulsos (60+60mJ com um intervalo de 2 μ s entre eles). As medidas obtidas em função de um retardo depois da incidência do pulso laser exploram diferentes condições do plasma (densidade de partículas, temperatura e densidade eletrônica). Os espectros LIBS foram adquiridos usando uma janela temporal de 1 μ s, a qual fornecia uma boa relação sinal/ruído, necessária para uma medida

precisa da largura espectral das linhas, ao mesmo tempo se garantia que os parâmetros de plasma (densidade de partícula, temperatura e densidade eletrônica) permanecessem quase estacionários durante o tempo da medida.

As medidas da largura das linhas foram interpretadas através de um ajuste das linhas a um perfil Voigt (ver figura 10.1), a contribuição gaussiana para a medida FWHM devido ao alargamento instrumental foi então subtraída para obter somente a contribuição lorentziana associada ao efeito Stark.

10.6 Resultados Experimentais

Para todas as amostras consideradas a temperatura e a densidade eletrônica foram medidas em configurações com um (60 e 120mJ de energia) e dois (60+60mJ) pulsos laser e a diferentes tempos de retardo depois do pulso laser incidir na amostra.

A avaliação de n_e apresentada nas figuras 10.2-10.4 em função da concentração de Mn foram obtidas pela medida do alargamento Stark da linha H_α , 656.27nm, de acordo com a relação [27]

$$n_e(cm^{-3}) = C(\lambda, T) (\Delta\lambda_{1/2})^{3/2}, \quad (10.11)$$

onde $\Delta\lambda_{1/2}$ é a medida da largura FWHM da linha H_α em Angstrom e $C(\lambda, T)$ é um coeficiente fracamente dependente da temperatura e é dado por Griem [28].

A emissão do hidrogênio sempre está presente nos espectros LIBS realizados na atmosfera devido a presença de vapor d'água da umidade natural. O uso da linha H_α para medidas de densidade eletrônica tem a vantagem de produzir um resultado que não é afetado pela auto-absorção. Além disso, o efeito Stark linear, que atua sobre o átomo de hidrogênio, resulta em um grande alargamento das linhas, o que reduz a incerteza relativa da medida comparada ao caso de linhas emitidas por outros elementos [22,25].

Nas figuras a seguir, as medidas dos valores das densidades eletrônicas são apresentadas em função da concentração de Mn na liga Fe-Mn, para três condições experimentais e para três diferentes tempos de aquisição após o pulso laser.

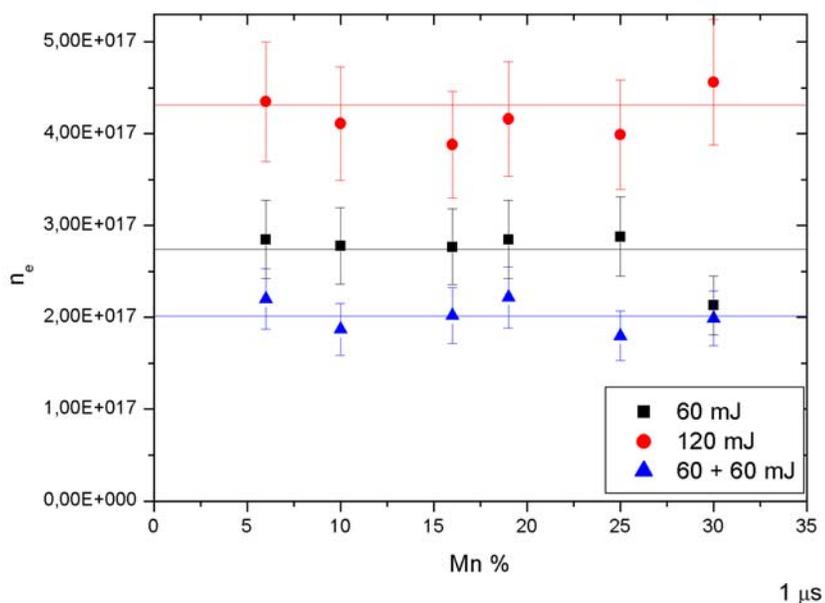


Figura 10.2 - Densidade eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidos em configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser de energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu s$ (triângulos). A aquisição começa $1\mu s$ depois do pulso laser.

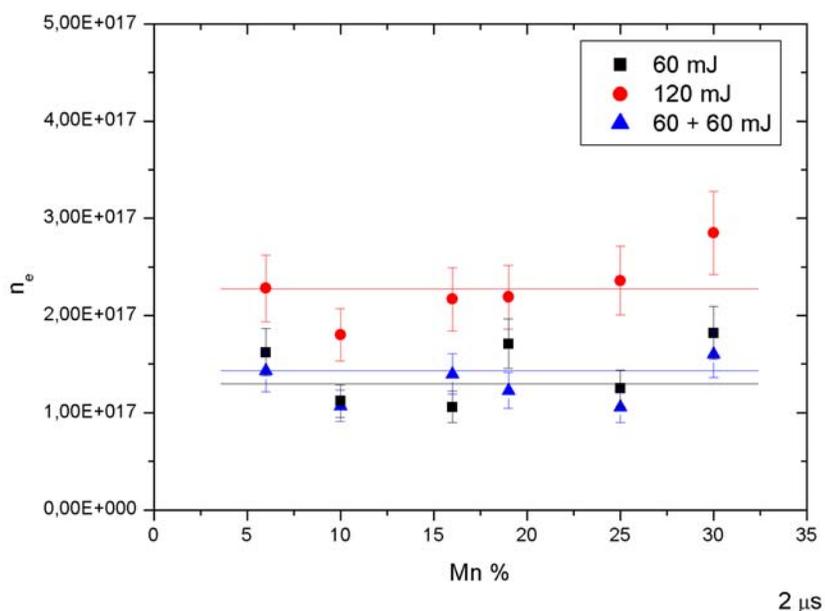


Figura 10.3 - Densidade eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidos em configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser com energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu s$ (triângulos). A aquisição começa $2\mu s$ depois do pulso laser.

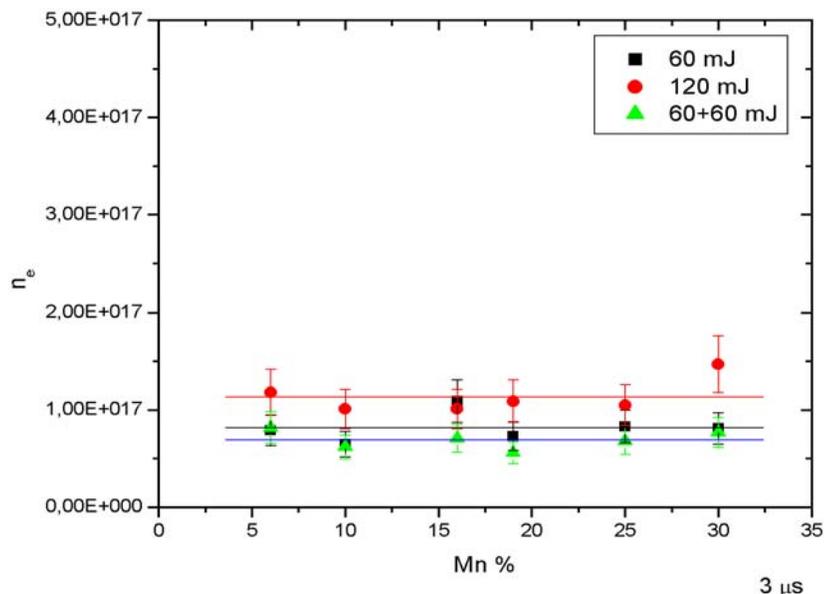


Figura 10.4 - Densidade eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidos em configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser de energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu\text{s}$ (triângulos). A aquisição começa $3\mu\text{s}$ depois do pulso laser.

As medidas das densidades eletrônicas não mostram nenhuma particular tendência com a porcentagem de concentração do Mn. Entretanto, como apresentado em vários trabalhos [29-31], vemos que a densidade eletrônica em medidas com dois pulsos laser (60+60mJ) é definitivamente menor que medidas em um único pulso laser totalizando a mesma energia (120mJ), sendo comparada a densidade eletrônica obtida em configuração de um só pulso e 60mJ de energia, ou seja, com a metade da energia.

As correspondentes temperaturas do plasma, medidas com o método de Saha-Boltzmann, são mostradas nas figuras 10.5-10.7. O gráfico de Saha-Boltzmann é uma generalização do método gráfico de Boltzmann que permite o uso de linhas próximas pertencentes a diferentes estágios de ionização do mesmo elemento para se determinar a temperatura do plasma, uma vez conhecida a densidade eletrônica do plasma (ver ref. [32] para mais detalhes). Nesta técnica, devido a grande diferença entre os níveis de energia superior das transições consideradas, uma considerável redução do erro é facilmente obtida com respeito ao usual método de Boltzmann. Um conjunto de linhas neutras e ionizadas não ressonantes do Fe foram usadas para as medidas (ver tabela 10.1).

Tabela-10.1: Parâmetros espectroscópicos das linhas usadas na determinação da temperatura.

Comprimento de onda (nm)	Espécies	A_{ij} (s^{-1})	g_j	g_i	E_j (cm^{-1})	E_i (cm^{-1})
259,84	Fe II	$1,3 \times 10^{-8}$	6	8	$3,85 \times 10^2$	$3,89 \times 10^4$
261,19	Fe II	$1,1 \times 10^{-8}$	8	8	$3,85 \times 10^2$	$3,87 \times 10^4$
261,38	Fe II	$2,0 \times 10^{-8}$	2	4	$8,62 \times 10^2$	$3,91 \times 10^4$
273,96	Fe II	$1,9 \times 10^{-8}$	8	8	$7,96 \times 10^3$	$4,44 \times 10^4$
381,54	Fe I	$1,3 \times 10^{-8}$	7	9	$1,20 \times 10^4$	$3,82 \times 10^4$
382,04	Fe I	$6,7 \times 10^{-9}$	9	11	$6,93 \times 10^3$	$3,31 \times 10^4$
407,17	Fe I	$7,7 \times 10^{-9}$	5	5	$1,30 \times 10^4$	$3,75 \times 10^4$
426,05	Fe I	$3,2 \times 10^{-9}$	11	11	$1,94 \times 10^4$	$4,28 \times 10^4$
432,58	Fe I	$5,0 \times 10^{-9}$	7	5	$1,30 \times 10^4$	$3,61 \times 10^4$
440,48	Fe I	$2,75 \times 10^{-9}$	9	7	$1,26 \times 10^4$	$3,53 \times 10^4$

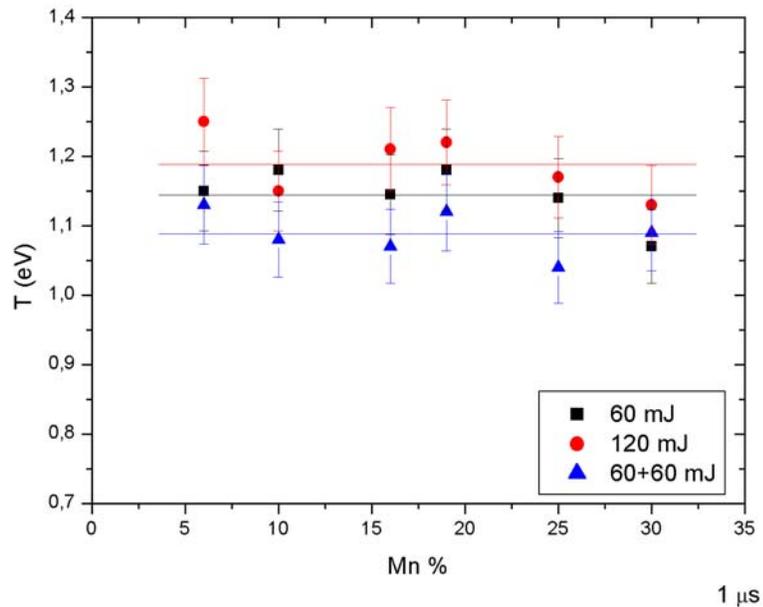


Figura 10.5 - Temperatura eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidas em configuração com um pulso laser, 60 mJ de energia (quadrados), configuração com um pulso laser, 120 mJ de energia (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu s$ (triângulos). A aquisição começa $1\mu s$ depois do pulso laser.

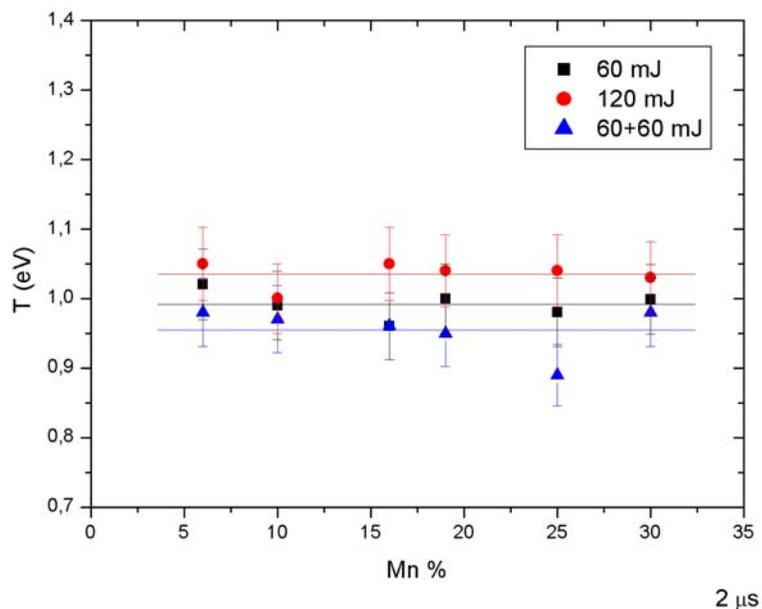


Figura 10.6 - Temperatura eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidas em configuração com um pulso laser, 60 mJ de energia (quadrados), configuração com um pulso laser, 120 mJ de energia (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu\text{s}$ (triângulos). A aquisição começa $2\mu\text{s}$ depois do pulso laser.

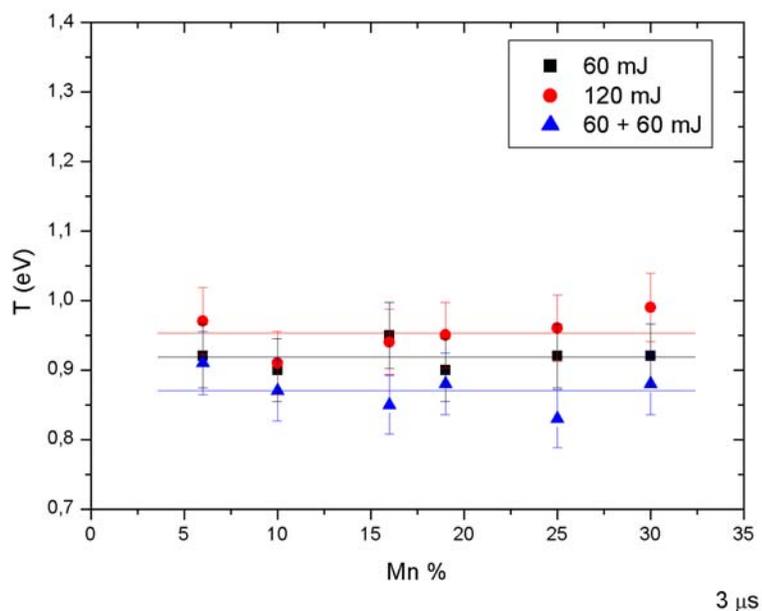


Figura 10.7 - Temperatura eletrônica em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn, medidas em configuração com um pulso laser, 60 mJ de energia (quadrados), configuração com um pulso laser, 120 mJ de energia (círculos) e em configuração de dois pulso laser com energia de 60 mJ por pulso e separação de $2\mu\text{s}$ (triângulos). A aquisição começa $3\mu\text{s}$ depois do pulso laser.

Os erros experimentais no cálculo da temperatura são da ordem de 5%, o que está próximo das incertezas da densidade eletrônica obtidas no ajuste do perfil da linha. Como no caso da densidade eletrônica, não há uma tendência reconhecida na temperatura do plasma com a concentração de Mn na liga Fe-Mn, o que já era de se esperar pela proximidade dos pesos atômicos.

10.6.1 Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Mn uma Vez Ionizado (Mn II)

Vários valores teóricos e experimentais do alargamento de linha do Mn II têm sido recentemente publicados. Djenize e outros [18] realizaram medidas nas linhas Mn II em um plasma com uma temperatura aproximada de 50000°C, entretanto estas medidas podem ser consideradas somente como referência em ordem de magnitude para os resultados obtidos nas condições LIBS, onde as temperaturas estão ao redor de 10000°C. Entretanto, é interessante comparar estes resultados com os previstos pelos cálculos teóricos apresentados por Popovic e Dimitrijevic [17]. As medidas de Djenize mostram desvios substanciais (por um fator de escala de 3 a 6, dependendo da linha considerada) das previsões teóricas (ver tabela 10.2).

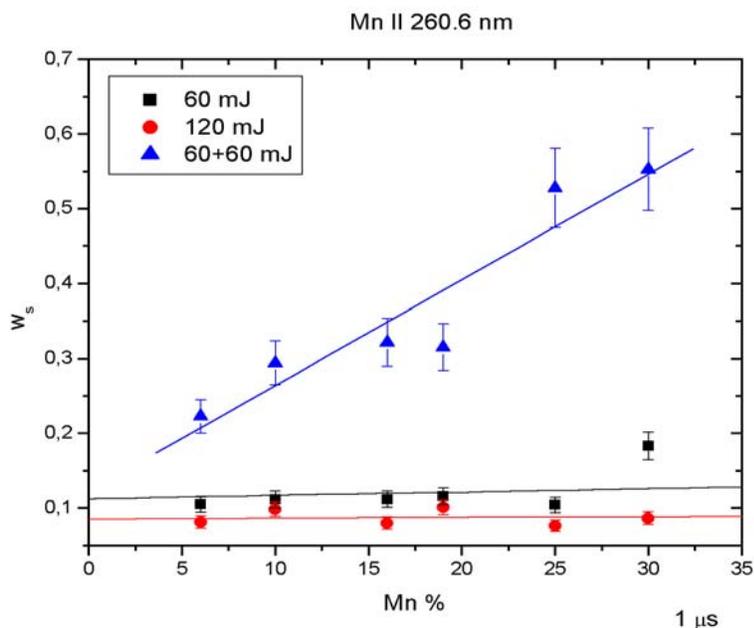


Figura 10.8 - Parâmetro de alargamento Stark em função da concentração percentual de Mn na liga de Fe-Mn. As medidas foram realizadas em: configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser de energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulsos laser com energia igual a 60 mJ por pulso e separação de 2μs (triângulos). A aquisição começa 1μs depois do pulso laser.

Analisamos as mesmas linhas de emissão do Mn II que Djenize observou. Como um exemplo, as medidas na linha 260,6nm do Mn II são apresentadas nas figuras 10.8-10.10, mostrando a variação do alargamento em função da concentração em peso percentual do Mn na liga Fe-Mn, para diferentes condições experimentais no pulso laser (único pulso de 60mJ, único pulso de 120mJ, dois pulsos de 60+60mJ) e com diferentes retardos. A janela de aquisição foi de $1\mu\text{s}$. Para facilitar a comparação dos dados, apresentamos o resultado das medidas com HWHM (meia largura a máxima altura) da linha (com a subtração da componente gaussiana, que é introduzido pelo alargamento instrumental).

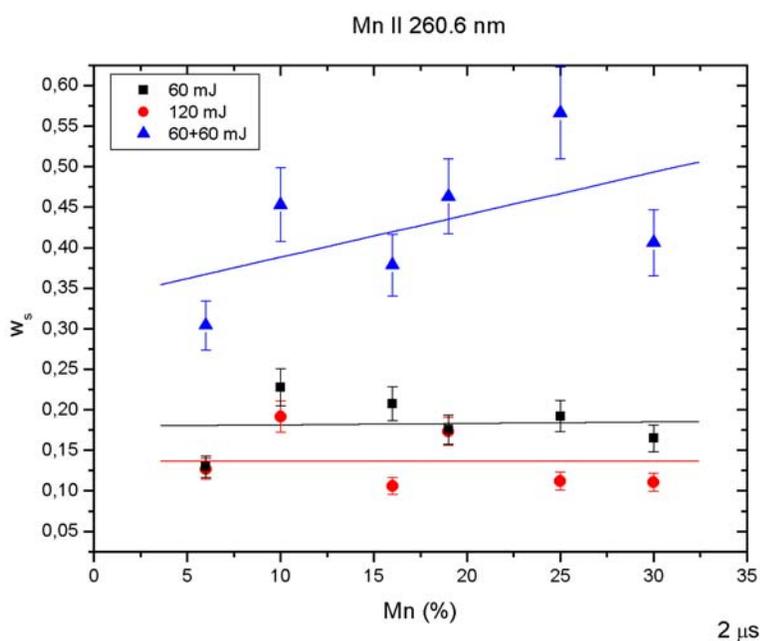


Figura 10.9 - Parâmetro de alargamento Stark em função da concentração percentual de Mn na liga de Fe-Mn. As medidas foram realizadas em: configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser de energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulsos laser com energia igual a 60 mJ por pulso e separação de $2\mu\text{s}$ (triângulos). A aquisição começa $2\mu\text{s}$ depois do pulso laser.

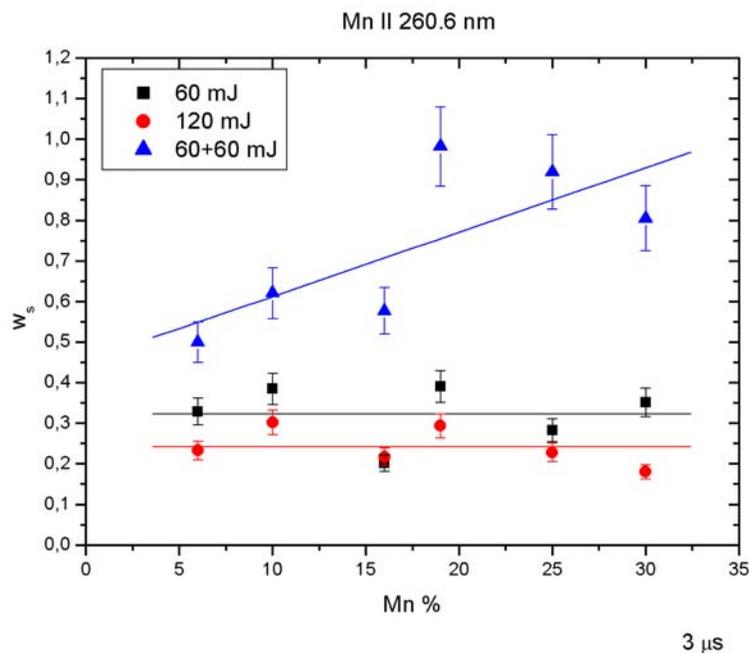


Figura 10.10 - Parâmetro de alargamento Stark em função da concentração percentual de Mn na liga de Fe-Mn. As medidas foram realizadas em: configuração com um pulso laser de energia igual a 60 mJ (quadrados), configuração com um pulso laser de energia igual a 120 mJ (círculos) e em configuração de dois pulsos laser com energia igual a 60 mJ por pulso e separação de $2\mu\text{s}$ (triângulos). A aquisição começa $3\mu\text{s}$ depois do pulso laser.

Pode-se ver das figuras 10.8-10.10 que o efeito de auto-absorção faz a medida da largura lorentziana das linhas de emissão ser maior que a largura “verdadeira”, de acordo com as previsões apresentadas da análise teórica na seção anterior (equação 10.10). O efeito de auto-absorção aparece com maior intensidade nas medidas LIBS com dois pulsos como já indicado nas referências [20,22,33]; o aumento da massa ablacionada obtida na configuração de dois pulsos também aumenta a opacidade ótica das linhas. Os efeitos de auto-absorção aumentam com o aumento da concentração de Mn na liga de Fe-Mn. Os valores medidos na configuração de único pulso parece ser relativamente constante com a concentração de Mn na faixa considerada. Parece também que as linhas Mn II obtidas na configuração LIBS de único pulso com 60mJ de energia são ligeiramente mais largas que as obtidas com 120mJ. Embora as separações entre os dois conjuntos de dados (60mJ e 120mJ) estejam próximas do erro experimental, este comportamento pode ser esclarecido com a quase imperceptível diferença (menor) na temperatura do plasma obtido para menor energia (ver figuras 10.5-10.7). As pequenas variações na auto-absorção do plasma estão efetivamente aumentando para baixa temperatura e diminuindo para alta temperatura. As variações do coeficiente de alargamento Stark com a temperatura

(contrariamente ao observado) são esperados ser menor e não parece justificar a sistemática diferença entre os dois conjuntos de dados para energias de 60 e 120mJ, isto deve estar relacionado com a não-homogeneidade do plasma.

Os efeitos de auto-absorção aumentam com o aumento do retardo de aquisição. Com o passar do tempo o plasma esfria e os níveis de energia mais baixos ficam progressivamente mais populados. A figura 10.11 mostra o comportamento temporal da largura HWHM da linha 260,6nm do Mn II em função do retardo de aquisição, nas diferentes configurações experimentais, com concentração de Mn na liga Fe-Mn mantida a 6%.

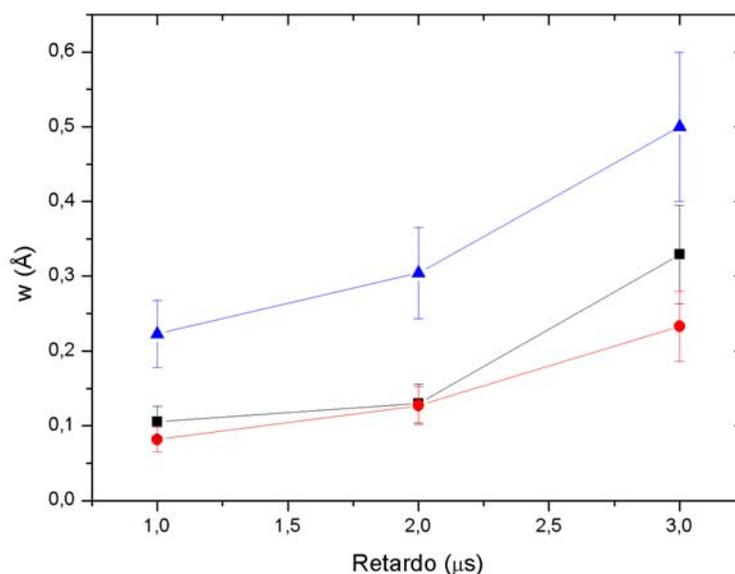


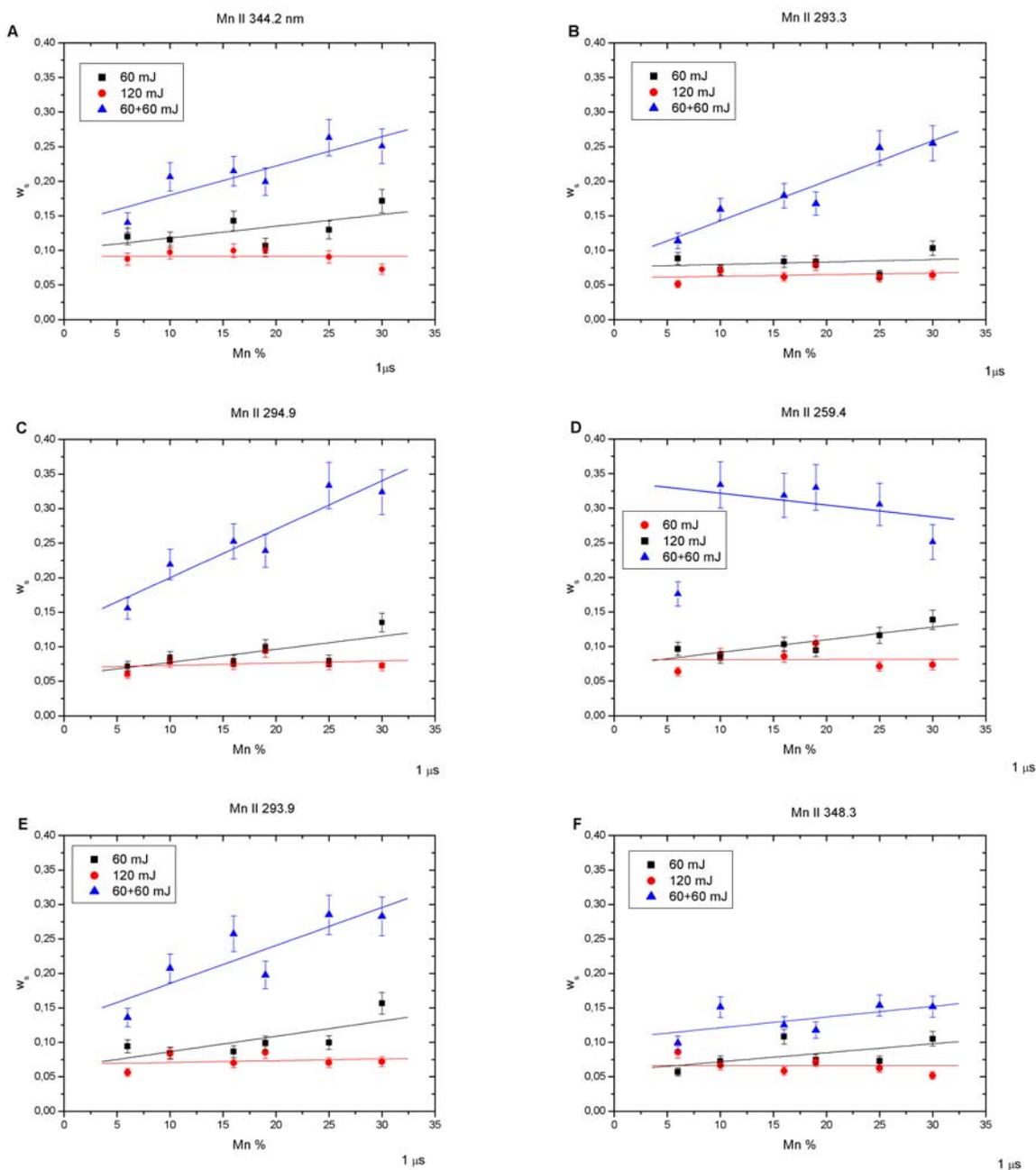
Figura 10.11 - Variação do parâmetro de alargamento Stark para a linha 260,6 nm do Mn II em função do retardo de aquisição e concentração de 6% de Mn na liga de Fe-Mn. Quadrados indicam configuração com um pulso de energia igual a 60 mJ; círculos indicam configuração com um pulso de energia igual a 120 mJ e os triângulos indicam configuração com dois pulsos com energia igual a 60 mJ cada e separação de $2\mu\text{s}$ entre os pulsos.

O aumento da largura de linha com o retardo de aquisição, em especial na configuração LIBS com dois pulsos, é maior do que o esperado considerando a variação típica do coeficiente Stark com a temperatura [5-10]. Isto pode ser entendido se considerarmos que o efeito é dominado pelo aumento da auto-absorção devido ao decréscimo da temperatura do plasma.

Da análise dos dados experimentais conclui-se que as melhores condições de operação para se medir a largura das linhas de Mn é a que corresponde a um único pulso com 120mJ de energia

Material ainda não publicado, será encaminhado para Spectrochimica Acta Part B

e com retardo de aquisição de $1\mu\text{s}$. Nestas condições, a largura HWHM da linha 260,6nm do Mn II pode ser estimada em $0,09\pm 0,01\text{\AA}$. Estas mesmas condições foram empregando para se obter os valores experimentais dos coeficientes Stark das demais linhas de Mn II estudadas aqui (figuras de 10.12a-10.12h).



Material ainda não publicado, será encaminhado para Spectrochimica Acta Part B

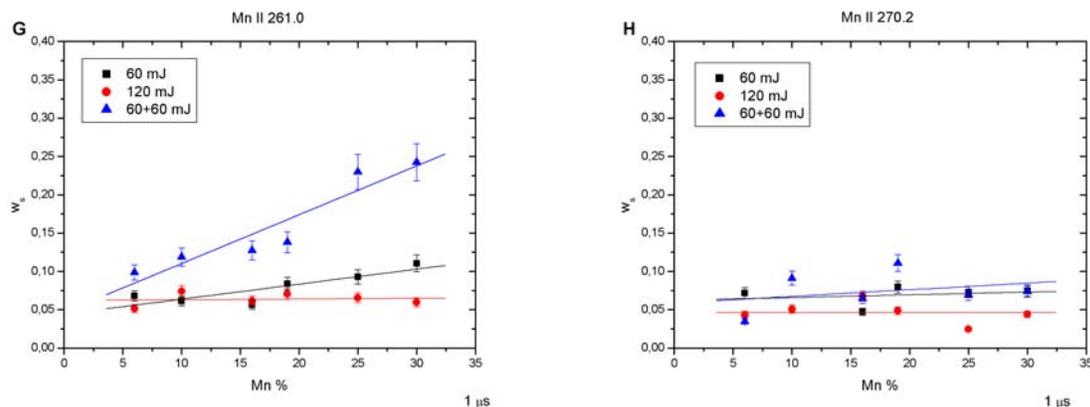


Figura 10.12 - Variação do parâmetro de alargamento Stark para as linhas do Mn II em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn. Quadrados indicam configuração com um pulso de energia igual a 60 mJ; círculos indicam configuração com um pulso de energia igual a 120 mJ e triângulos indicam configuração com dois pulso de energia igual a 60 mJ cada e separação de $2\mu\text{s}$ entre eles.

Pode-se explorar os coeficientes Stark das linhas consideradas em diversas concentrações, observando quais as condições experimentais que minimizam os efeitos de auto-absorção. Os resultados correspondentes ao coeficientes Stark das linhas são mostrados na tabela 10.2.

Tabela-10.2: Comparação entre os valores teóricos e experimentais dos coeficientes Stark das linhas Mn II consideradas neste trabalho.

Comprimento de onda (nm)	w_s exp. (LIBS)	w_s exp. (50000°C) ^a	w_s Teórico (10000°C) ^b	w_s Teórico (50000°C) ^b
259,4	$0,08 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	0,016	0,013
260,6	$0,09 \pm 0,01$	$0,075 \pm 0,01$	0,016	0,013
293,3	$0,065 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	0,043	0,019
293,9	$0,075 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	0,043	0,019
294,9	$0,075 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	0,043	0,019
344,2	$0,090 \pm 0,01$	$0,105 \pm 0,01$		
348,3	$0,065 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$		
261,0	$0,065 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$		
270,2	$0,045 \pm 0,001$	$0,065 \pm 0,01$		

^aDjenize e outros referência [18] ^bPopovic e Dimitrijevic referência [17]

A tabela mostra que os resultados com a técnica LIBS estão coerentes com as medidas experimentais realizadas por Djenize e outros [18]. A concordância é satisfatória se considerarmos

a diferença nas temperaturas dos plasmas nos dois experimentos, 50000°C em Djenize e outros e entorno de 10000°C neste trabalho. Como no caso dos dados de Djenize, as medidas com a técnica LIBS leva a uma discrepância com os valores calculados teoricamente que oscilam de um fator com valor entre 1,5 a 6.

10.6.2 Medida dos Coeficientes Stark das Linhas de Mn Neutro (Mn I)

Até onde sabemos, trabalhos teóricos e experimentais sobre alargamento das linhas de emissão do Mn neutro não estão presentes na literatura. Usando a mesma aproximação aplicada ao Mn II foi possível estimar, pela primeira vez, os coeficientes do alargamento Stark para algumas linhas do Mn I. A dependência do coeficiente Stark com a porcentagem na concentração de Mn é mostrada nas figuras 10.13, para experimentos LIBS usando um único pulso laser (60 e 120mJ) e dois pulsos laser (60+60mJ). Note que nestes casos os valores para o coeficiente Stark é obtido de acordo com a equação 10.2.

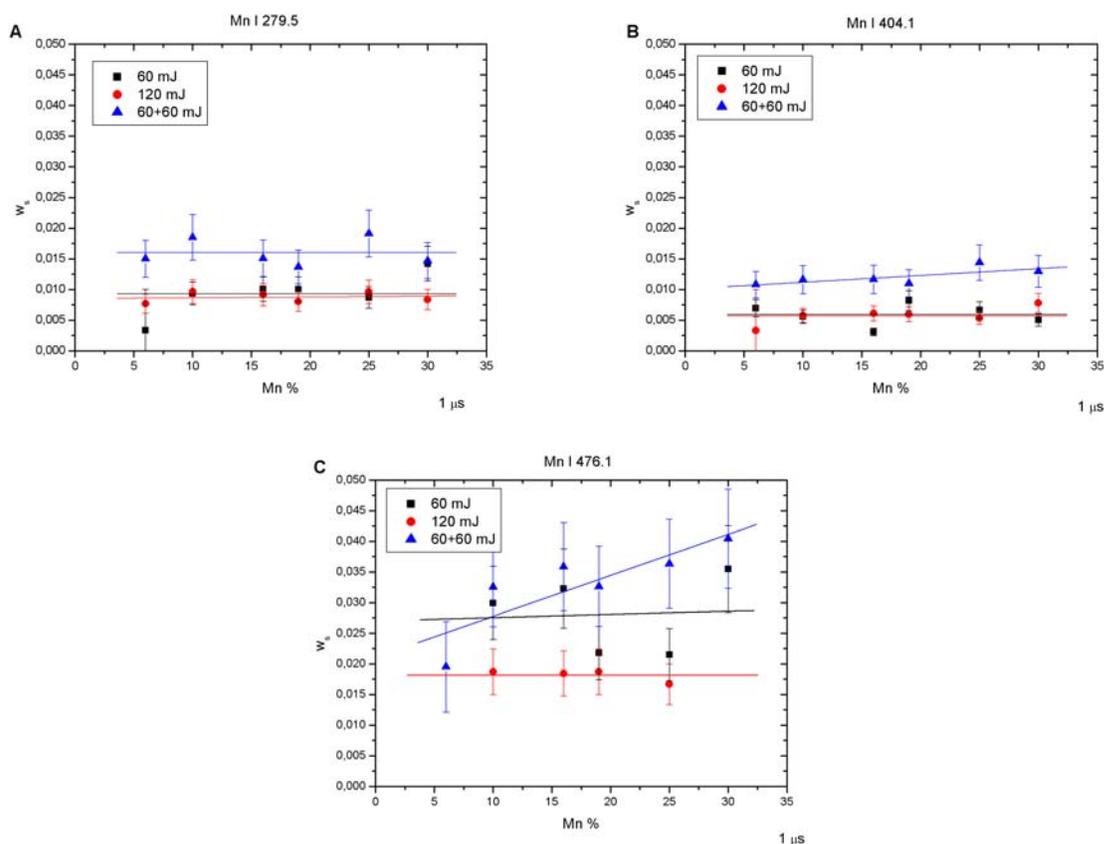


Figura 10.13 - Variação do parâmetro de alargamento Stark para as linhas do Mn I em função da concentração de Mn na liga de Fe-Mn. Quadrados indicam configuração com um pulso de energia igual a

60 mJ; círculos indicam configuração com um pulso de energia igual a 120 mJ e triângulos indicam configuração com dois pulso de energia igual a 60 mJ cada e separação de $2\mu s$ entre os pulsos.

Os correspondentes resultados para o coeficiente Stark das linhas do Mn I são mostrados na tabela 10.3.

Tabela-10.3: Valores experimentais para os coeficientes Stark das linhas Mn I consideradas neste trabalho.

Comprimento de onda (nm)	w_s exp. (LIBS)
279,5	$0,008 \pm 0,001$
404,1	$0,006 \pm 0,001$
476,1	$0,018 \pm 0,002$

10.7 Conclusão

Neste trabalho apresentamos as medidas experimentais do alargamento Stark para 9 linhas do Mn II e pela primeira vez se apresenta valores para o alargamento Stark de 3 linhas do Mn I. Os resultados apresentados foram obtidos aplicando a técnica LIBS em amostras de Fe-Mn com concentração de Mn variável (de 30 a 6%). Comparamos os resultados obtidos com a técnica aqui descrita com os resultados de medidas realizadas anteriormente por Djenize e outros [18]. Os resultados obtidos aqui podem ser úteis para inúmeras aplicações LIBS, por exemplo, para se obter estimativas rápidas do grau de auto-absorção destas linhas, como proposto pelos autores em trabalho recente [20]. Nossos resultados são considerados preliminares por não levar em consideração a não-homogeneidade do plasma. O efeito da não-homogeneidade nos plasmas LIBS está sendo modelada, mas ainda não chegamos a um modelo satisfatório.

Referências

- [01] J. T. Davies and J. M. Vaughan, *Astrophys. J.* 137, 1302 (1963).
- [02] L. Bues, T. Haag and J. Richter, *Astron. Astrophys.* 2, 249 (1969).
- [03] L. Y. Chan, A. N. Mostovych and K. J. Kearney, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 55, 815 (1996).
- [04] C. Colon, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruis and J. Campos, *J. Appl. Phys.* 73, 4752 (1993).

- [05] N. Konjevic and J. R. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5, 209 (1976).
- [06] N. Konjevic and J. R. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5, 259 (1976).
- [07] N. Konjevic, M. S. Dimitrijevic and W. L. Wiese, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 614 (1984).
- [08] N. Konjevic, M. S. Dimitrijevic and W. L. Wiese, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 649 (1984).
- [09] N. Konjevic, M. S. Dimitrijevic and W. L. Wiese, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 1307 (1990).
- [10] N. Konjevic, A. Lesage, J. R. Fuhr and W. L. Wiese, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, 819 (2002).
- [11] J. Bengoechea, J. A. Aguilera, C. Aragón, *Spectrochim. Acta B* 61, 69 (2006).
- [12] G. P. Kopitsa, V. V. Runov, S. V. Grigoriev, V. V. Bliznuk, V. G., Gavriljuk, N. I. Glavatska, *Physica B* 335, 134 (2003).
- [13] T. Schneider, M. Acet, B. Rellinghaus, E. Wassermann and W. Pepperhoff, *Phys. Rev. B* 51, 8917 (1995).
- [14] A. Borgenstam and M. Hillert, *J. Phys. IV. 7*, C5:23 (1997).
- [15] S. M. Cotes, A. Fernández Guillermet and M. Sade, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275, 503 (1999).
- [16] A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, *Mater. Sci. Eng. A* 273-275, 507 (1999).
- [17] L. C. Popoviæ and M. S. Dimitrijeviæ, *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.* 128, 203 (1998).
- [18] S. Djenie, S. Bukviæ, A. Sreækoviæ, and D. Nikolïæ, *New Astron.* 11, 256 (2006).
- [19] N. Konjevic, *Physics Reports* 316, 339 (1999).
- [20] A. M. El Sherbini, Th. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni “Measurement of the Stark broadening coefficient of atomic emission lines by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique” , *Spectroscopy Letters* (2006, submitted)
- [21] J. Bengoechea, C. Aragón, J. A. Aguilera, *Spectrochim. Acta B* 60, 897 (2005).
- [22] A. M. El Sherbini, Th. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectrochimica Acta Part B*, 1573 (2005).

- [23] NIST database: http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd
- [24] Kurucz database: <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [25] A. M. El Sherbini, H. Hegazy, Th. M. El Sherbini, *Spectrochimica Acta Part B* 61, 532 (2006).
- [26] A. Bertolini, G. Carelli, F. Francesconi, M. Francesconi, L. Marchesini, P. Marsili, F. Sorrentino, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385, 240 (2006).
- [27] J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner, *Phys. Rev. A* 43, 5568 (1991).
- [28] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, 1974
- [29] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni and C. Vallebona, *Spectrochimica Acta B* 59, 723 (2004).
- [30] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Spectrochim. Acta B*, 59, 1907 (2004).
- [31] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Applied Physics B*, 80, 559 (2005).
- [32] S. Yalcin, D. R. Crosley, G. P. Smith, G. W. Faris, *Appl. Phys. B* 68, 121 (1999).
- [33] F. Bredice, F. O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H. O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Spectrochimica Acta Part B*, 1294 (2006).

11 Conclusão

A primeira meta desta tese foi consumir o aprendizado na arte de realizar estudos espectroscópicos para determinar novos níveis de energia e comprimentos de onda, aumentando assim, o conhecimento da estrutura atômica dos íons aqui estudados. Para dar suporte a este trabalho, estudos teóricos e semi-empíricos foram realizados. O modelo Hartree-Fock Multi-configuracional foi usado para calcular a estrutura atômica e a aproximação de Breit-Pauli para introduzir as correções Relativísticas.

A segunda meta foi contribuir com o desenvolvimento da técnica LIBS (Laser Induced Break-down Spectroscopy). Esta técnica de análise por espectroscopia resolvida no tempo tem sido muito empregada para determinar a composição de materiais, porém é uma técnica muito jovem e necessita de melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na emissão da radiação, de forma a aumentando a confiança nos resultados obtidos.

Abaixo apresentamos as principais contribuições científicas desta tese:

- No capítulo 5 estudamos a estrutura atômica do íon Ar VII com as configurações $3s5s$, $3s6d$, $3p4p$, $3s5p$ e $3p5s$. Determinamos 17 novos níveis de energia através de 66 novas linhas espectrais classificadas.
- No capítulo 6 usamos a seqüência isoeletrônica do Si I no estudo da configuração $3s3p^3$. Classificamos 16 novas linhas para os íons de V X a Cu XVI, determinando 11 novos níveis de energia ao longo desta seqüência.
- No capítulo 7 empregamos a técnica de análise através da seqüência isoeletrônica do P I para estudar a configuração $3s3p^4$. Classificamos 14 novas linhas para os dois íons Co XIII e Ni XIV, determinando 7 novos níveis de energia ao longo desta seqüência.
- No capítulo 8 apresentamos uma forma para calcular semi-empiricamente as forças de oscilador para as transições entre estados ligados de um átomo ou íon. Empregamos estes resultados no cálculo da temperatura eletrônica de um plasma DC demonstrando a ótima precisão alcançada.

- No capítulo 9 estudamos o efeito de auto-absorção em plasmas gerados por laser. Desenvolvemos um modelo para quantificar este efeito e o empregamos na análise de algumas linhas de emissão do manganês.
- No capítulo 10 estudamos o efeito Stark nas linhas de emissão do manganês. Estas linhas foram emitidas por um plasma gerado por laser sobre uma liga de Fe-Mn. Deste estudo determinamos o coeficiente de alargamento Stark de 9 linhas do íon Mn II e 3 linhas do átomo neutro Mn I.

Destacamos aqui, que esta tese marca a retomada da colaboração entre Brasil e Argentina em espectroscopia atômica de gases nobres pela análise conjunta do Ar VII. Colaboração esta que no passado rendeu muitas publicações científica, e grande parte do que se conhece sobre a estrutura atômica dos íons de argônio, criptônio e xenônio vieram desta colaboração. Atualmente trabalhamos em conjunto na análise dos íons Ar VI e Kr V.

Destacamos ainda que esta tese marca o inicio das atividades do SAILORMAN (Southern American-Italian LIBS Research for Material Analysis Network), uma cooperação para pesquisa em rede, que conecta laboratórios de LIBS na Argentina (Centro de Investigaciones Ópticas, La Plata e Universidad de Tandil), México (Universidad Autónoma do México), Brasil (Universidade Federal Fluminense) e Itália (Applied Laser Spectroscopy Laboratory - Consiglio Nazionale delle Ricerche in Pisa). Este projeto promissor que iniciou suas atividades estudando ligas de Fe-Mn, possui um trabalho publicado, um sendo redigido e dois em andamento.

11.1 Produção Científica

Publicação 1 - Determination of Plasma Temperature by a Semi-Empirical Method, Brazilian Journal of Physics 34, 1673 (2004), F. O. Borges, G. H. Cavalcanti and A. G. Trigueiros.

Publicação 2 - Extended analysis of the Ar VII spectrum in the vacuum ultraviolet region, The European Physical Journal D 36, 23 (2005), F. O. Borges, F. Bredice, G. H. Cavalcanti, M. Gallardo, M. Raineri, J. G. Reyna Almandos and A. G. Trigueiros.

Publicação 3 - Extended analysis of the $3s3p^3$ configuration in the Si I sequence (V X-Cu XVI) by laser-produced plasmas, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 97, 29 (2006), A. G. Trigueiros, F. O. Borges, G. H. Cavalcanti and E. E. Farias.

Publicação 4 - Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements, *Spectrochimica Acta Part B* 61, 1294 (2006), F. Bredice, F. O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H. O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti and E. Tognoni.

Publicação 5 - The Study of $3s3p^4$ Configuration in the P-Sequence, Co XIII - Ni XIV, by Laser-Produced Plasmas, *Brazilian Journal of Physics* 37, março (2007), F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, E. E. Farias and A. G. Trigueiros.

Publicação 6 - Measurement of Stark Broadening of Manganese Lines by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a ser submetido.