

Universidade Federal Fluminense.



**Um Novo Procedimento para a Análise
Quantitativa de Amostras Líquidas usando
Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser.**

Johnnatan Uzuriaga Ospina.

Tese Submetida ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof Fábio de Oliveira Borges.

Agradecimentos

A minha família pelo apoio e presença nas decisões e empreendimentos tomados por mi, especialmente Alejandra Padilla Gómez; a meus colegas, Johnny Arteaga, Duvan Herrera e Ronald Burgos me forneceram grande ajuda neste país quando más precisava. Especial agradecimento ao professor Fábio Borges de Oliveira, por compartilhar seu conhecer que fiz possível a realização desta tese, e por ser uma das pessoas más pertas conhecidas no Brasil.

Aos professores dos cursos, por motivar o conhecimento. Agradecimentos também à Universidade Federal Fluminense **UFF**, por ser uma instituição que conta com um excelente plantel em física. Por último más não menos importante à **CNPq** pela financiamento permitindo mi estadia no Brasil o que levó a me enriquecer em experiencias em todos os âmbitos de minha vida.

"Y no obstante -decía yo-, hay una escandalosa contradicción en esta manera de pensar; porque, al fin y al cabo, ¿de qué se trata? De ser feliz. ¿Qué importa tener talento o ser necio? Todavía hay más: los que están satisfechos de cómo son, están muy seguros de estar satisfechos; los que razonan, no están tan seguros de razonar bien. Está, pues, bien claro -decía yo- que habría que aspirar a no tener sentido común, por poco que este sentido común contribuya a nuestra infelicidad. Todo el mundo fue de mi parecer, y sin embargo no encontré a nadie que quisiera aceptar el trato de convertirse en imbécil para vivir contento. De lo cual deduje que, aunque apreciamos mucho la felicidad, aún apreciamos más la razón."

Abstract.

In this thesis, the CF-LIBS (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy) technique has been applied for quantitative estimation of the liquid composition and compared to its elemental composition determined by MP-AES (Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer). An internal calibration element was introduced into the liquid solution then it was converted into solid target by freezing by liquid nitrogen. The plasma was induced by focusing a laser radiation on the target in air at atmospheric pressure. The time-resolved atomic and ionic emission lines the LIBS spectra were acquired and used for the quantitative analysis. To increase the accuracy of the results, the self-absorption effects were considered. Our results point one way to improve the sensitivity and accuracy in LIBS analysis of liquid samples.

Resumo

Nesta tese, a técnica CF-LIBS (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy) foi empregada para estimar quantitativamente a composição de amostras líquidas e os resultados obtidos foram comparados, posteriormente, com a composição elementar determinada por MP-AES (Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer). Uma quantidade controlada de um elemento conhecido, utilizado como calibração interna, foi introduzido na solução líquida que, em seguida, foi convertida em um alvo sólido por congelamento com nitrogênio líquido. Um plasma foi gerado ao se focar a radiação de um laser sobre a superfície do alvo que se encontra em contato com o ar à pressão atmosférica. As linhas de emissão atômicas e iônicas dos espectros LIBS foram adquiridas com resolução temporal e utilizadas na análise quantitativa. Para aumentar a precisão dos resultados, foram considerados os efeitos de auto-absorção. Nossos resultados apontam um caminho para melhorar a sensibilidade e a precisão na análise LIBS de amostras líquidas.

Conteúdo.

Introdução.	8
1 Plasma produzido por laser.	10
1.1 Ablação em Sólidos.	10
1.2 Ablação em líquidos.	13
1.3 Breakdown	14
1.4 Emissão óptica.	16
1.5 Evolução da Pluma de Plasma.	17
2 Fundamentos do plasma produzido por laser.	19
2.1 Plasma quase-neutro.	19
2.2 Blindagem e comprimento de Debye	20
2.3 Frequência do plasma	21
2.4 A oscilação dos elétrons e a transferência de energia.	23
2.5 Equação de Transporte para os Fótons	24
2.6 Emissão e Absorção de Radiação.	25
2.6.1 Bremsstrahlung.	25
2.6.2 Distribuição de Boltzmann.	26
2.6.3 Coeficientes de Einstein.	27
2.6.4 Emissividade.	29
2.6.5 Plasma Opticamente Fino.	30
2.7 Alargamento de uma linha espectral.	31
2.7.1 Alargamento natural.	31
2.7.2 Alargamento Doppler.	31
2.7.3 Alargamento Stark ou Colisional	32
2.7.4 Alargamento Instrumental.	33
2.8 Perfil de linha.	34
2.8.1 Perfil Gaussiano.	34
2.8.2 Perfil Loretziano.	35

2.8.3	Convolução e perfil Voigt.	35
2.9	Equilíbrio.	36
2.9.1	Taxas de transição por colisão.	38
2.9.2	Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE).	39
2.9.3	Equilíbrio químico.	40
2.9.4	Plasmas transientes e o equilíbrio termodinâmico.	41
3	Análise quantitativa.	43
3.1	Modelando o plasma.	43
3.2	Determinação da temperatura do plasma.	44
3.2.1	Método da razão entre a intensidade relativa de duas linhas espectrais.	45
3.2.2	Ajuste de Boltzmann.	45
3.2.3	Diagrama de Saha-Boltzmann.	47
3.3	Determinação da densidade do plasma.	48
3.4	O método de calibração livre (CF-LIBS).	49
3.5	Correção da auto-absorção.	50
3.5.1	Correção com a razão de intensidades (“Intensity ratio of two lines correction”).	50
3.5.2	Correção a largura à meia altura (“full width at half maximum correction”).	51
4	Materiais e Métodos.	52
4.1	Láser Nd:YAG.	53
4.2	Espectrógrafo Echelle.	54
4.3	O Sistema Óptico.	56
4.4	Analizador MP-AES.	57
4.5	Preparação da Amostra.	59
4.6	Procedimento Experimental.	60
5	Análise dos Dados Experimentais.	62
5.1	Análise qualitativa.	62
5.2	Seleção e Medida das Linhas Espectrais.	64
5.3	Determinação dos Parâmetros do Plasma	66
5.4	Correção de Auto-absorção	69
5.5	Determinação da Composição do Alvo.	70
6	Conclusões	75

Introdução.

A técnica chamada “Laser Induced Breakdown Spectroscopy” (LIBS), também conhecida como “Laser Induced Plasma Spectroscopy” (LIPS) é um método analítico que usa a espectroscopia de emissão óptica (OES) para realizar análises qualitativas e quantitativas [1, 2]. Este método tem sido empregado com sucesso na análise de sólidos, líquidos e gases [3, 4, 5, 6]. A maioria das investigações, com este método, foi realizada em amostras sólidas. Um plasma gerado sobre a superfície de uma amostra sólida apresenta uma maior reprodutibilidade e seu sinal óptico apresenta uma boa relação entre o sinal e o ruído. Em experimentos com amostras sólidas, um pulso laser de alta intensidade é focado sobre a superfície da amostra gerado um plasma e a emissão da pluma de plasma é coletada com uma fibra óptica que está acoplada a um espectrógrafo. A radiação emitida pela pluma carrega informações sobre a composição da amostra, já que cada elemento emite um único conjunto de linhas espectrais com comprimentos bem definidos.

Nos últimos anos, os pesquisadores tem mostrado pouco interesse nas pesquisas em LIBS com amostras líquidas, isto se deve à dificuldade inerente à realização de experiências com este tipo de alvo [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Produzir um plasma repetitivo com uma amostra líquida não é uma tarefa fácil e as principais dificuldades apresentadas na literatura são: respingo, formação de bolhas, ondulações da superfície durante o experimento, um sinal óptico muito baixo e o curto tempo de vida apresentado pelo plasma [8]. Para contornar estas dificuldades, vamos seguir a abordagem considerada por Sobral e outros [18] apresentada em um artigo publicado em 2012. Neste trabalho, os autores transformam a amostra líquida em amostra sólida através do congelamento com nitrogênio líquido, removendo todos os problemas apresentados anteriormente.

Em geral, uma análise quantitativa com a técnica LIBS é feita usando curvas de calibração. Para produzir estas curvas são necessárias várias amostras certificadas com concentrações diferentes do elemento a ser analisado e as amostras devem apresentar a mesma matriz do alvo em análise [19, 20]. Este método requer ainda que todas as condições experimentais durante as medições das amostras de referência e das amostras em análise sejam iguais. Nesta tese usamos outra abordagem analítica, conhecida como CF-LIBS (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [3, 4, 21, 22], este método baseia-se em um modelo matemático que descreve a emissão do plasma, não exigindo curvas de calibração ou amostras de referência. O conhecimento da temperatura e da densidade do plasma é o ponto crucial para aplicar este modelo. Muitos trabalhos têm seguido na direção de tentar melhorar este modelo, criando novos métodos para determinar

a temperatura e a densidade dos plasmas LIBS [23, 24, 25, 26, 27]. O método CF-LIBS é frequentemente afetado pelo efeito da auto-absorção, e este efeito se faz mais marcante nas linhas espectrais dos elementos de maior concentração. A auto-absorção diminui a intensidade da linha e provoca a distorção de seu perfil espectral, aumentando a largura à meia altura da mesma. As linhas com maior probabilidade de transição e menor valor para a energia de excitação estão mais expostas ao efeito de auto-absorção [28, 29, 30, 31]. A auto-absorção pode acabar com a precisão dos resultados quantitativos.

Nesta tese, nós desenvolvemos um novo procedimento para uma aplicação mais precisa da técnica CF-LIBS em amostras líquidas. Este procedimento baseia-se na contaminação da amostra líquida com uma quantidade precisa de um elemento químico que não faz parte da composição da amostra e o uso de um método simples para corrigir a auto-absorção. A escolha do elemento contaminante é feita com base em alguns critérios, a saber: suas linhas devem possuir probabilidades de transição com valores precisos, possuem parâmetros de alargamento Stark e o seu espectro óptico deve apresentar linhas atômicas e iônicas na faixa espectral observada. Subsequentemente a contaminação, a amostra líquida é congelada e passa a ser tratada como uma amostra sólida durante os experimentos.

Na tentativa de agradar aos leitores desta tese, nós dividimos este documento em 6 capítulos. Nos primeiros três capítulos, apresentamos a base teórica para que o leitor tenha um melhor entendimento dos demais capítulos. No capítulo 4 abordamos os materiais, as técnicas e os métodos utilizados durante as realizações dos experimentos. No capítulo 5 apresentamos a análise dos dados obtidos em uma rica discussão baseada nos tópicos exposto nos capítulos anteriores. Encerrando este documento, apresentamos no capítulo 6 as conclusões obtidas durante a realização deste trabalho.

Capítulo. 1

Plasma produzido por laser.

O plasma produzido por laser é formado da interação entre um feixe de fótons proveniente de um laser e um alvo que pode ser sólido, líquido ou gasoso. A irradiância do laser tem que ser suficientemente alta para gerar rupturas nas ligações atômicas e dar início a um processo de ionização com a excitação das partículas que absorvem energia do feixe.

1.1 Ablação em Sólidos.

O fenômeno da ablação se refere a remoção de material de uma superfície sólida de uma forma explosiva. Um pulso laser de alta potência aquece localmente uma pequena área de uma superfície sólida que passa do estado sólido para o de vapor em uma fração da duração do pulso. Este processo pode ser dividido em etapas, como a seguir:

- **Aquecimento**

O aquecimento da superfície é a primeira manifestação da interação entre o feixe laser e as partículas que compõem a rede cristalina do alvo. Quando o feixe incide sobre uma superfície sólida, a energia do feixe é absorvida por seus elétrons. O que aumenta a energia cinética dos mesmos, que passam a colidir com a rede cristalina provocando um crescimento exponencial das suas vibrações, isto se manifesta como um aumento local da temperatura da área focada. A figura 1.1 mostra um esquema do aquecimento, pode-se observar que o feixe laser alcança duas profundidade de penetração, uma óptica e outra térmica, que são denotadas como δ_{opt} e δ_T , respectivamente. A primeira indica o alcance do campo elétrico do laser dentro do material e descreve o comprimento ao longo do qual a irradiação laser incidente diminui para 37 % do seu valor inicial. A segunda é uma medida do comprimento de propagação da energia térmica para dentro da amostra.

- **Vaporização**

As partículas da região irradiada absorvem energia do feixe até superarem a energia de ligação entre as moléculas e os átomos passando do estado sólido ao vapor instantaneamente. Então, uma nuvem

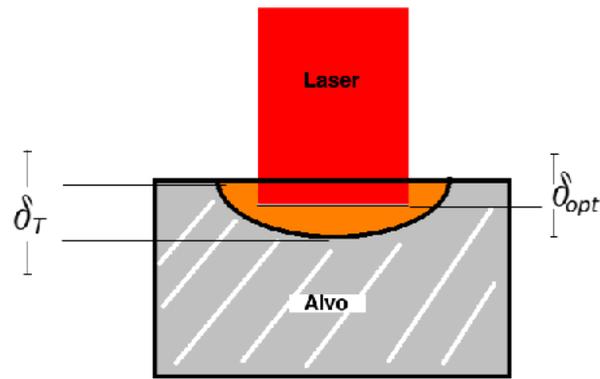


Figura 1.1: Absorção de energia.

de vapor de alta densidade e alta pressão é criada e inicia sua expansão em uma direção perpendicular a superfície do alvo. A figura 1.2 representa o momento em que a superfície está passando do estado

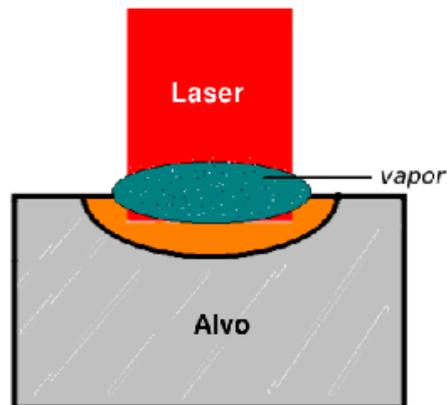


Figura 1.2: Vaporização do material da superfície..

sólido ao estado de vapor (sublimando).

- **Massa ablacionada**

Durante a interação entre o pulso laser e o alvo ocorre uma remoção de massa. A massa da região irradiada é parcialmente evaporada e transferida para o estado de plasma, onde as espécies atômicas são excitadas e emitem radiação óptica. No entanto, uma parte da massa removida deixa o objeto ablacionado nas formas de vapor, partículas ou líquido. A interação entre o material que compõe o alvo e o feixe laser é tão rápida e violenta que só uma parte superficial do alvo é vaporizada. A região vaporizada segue ganhando energia cinética e se expandindo de forma explosiva, o que fragmenta o material, ejetando partículas e “clusters” (aglomerados) que viajam junto ao vapor. Durante a expansão o vapor também se condensa e forma partículas ou precipitados na vizinhança da região de interação com o alvo. Algumas partículas ejetadas retornam a superfície do alvo se depositando. Quando ocorre

uma fase de fusão (no caso de a interação entre um laser pulsado com um metal) uma parte da massa removida é ejetada na forma líquida, o que produz uma espécie de respingo no entorno da cratera quando o líquido se solidifica. Na fig 1.3 representa um esquema de como o material é removido do alvo, deixando uma cratera na região onde o laser foi focado. Todo o processo de ablação acontece durante a chegada do pulso laser.

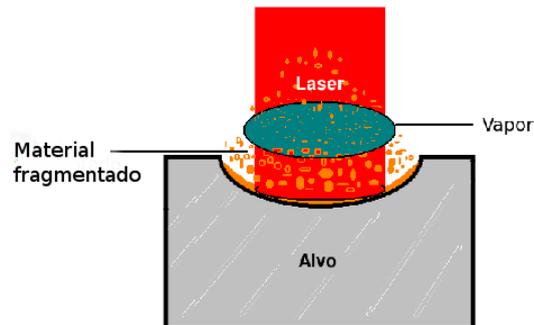


Figura 1.3: Ablação da superfície do alvo.

- *Onda de choque.*

A ablação vem acompanhada pela emissão de um som característico. O som é gerado por uma interação violenta entre o laser e o alvo provocando um aumento rápido da temperatura e, como consequência, da pressão. Este aumento provoca uma explosão na superfície do alvo, o que gera uma onda de choque ultra-sônica que se escuta como um “clique” [32]. A onda de choque se propaga para fora do alvo afastando todo ar atmosférico circundante. Acompanhando a onda de choque vem um gás quente com a mesma composição química do alvo que se expande formando uma pluma de plasma, como se pode ver na fig 1.4. Após a formação do plasma os processos de emissão por radiação tem início

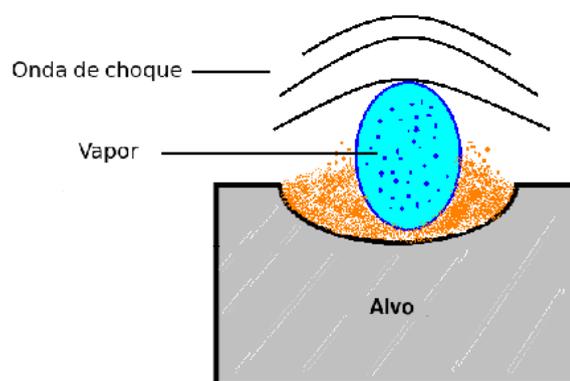


Figura 1.4: Formação da onda de choque e do plasma.

com a emissão de uma radiação contínua de fundo chamada de bremsstrahlung e que posteriormente

é suplantada pela emissão de um espectro com linhas discretas.

1.2 Ablação em líquidos.

A detecção e quantificação de elementos leves e pesados em amostras líquidas são importantes do ponto de vista das aplicações, em particular no processamento industrial, controle ambiental e no tratamento de resíduos. Existem muitos estudos [33, 34, 35] abordando os mecanismos físicos da formação do plasma induzido por laser em amostras líquidas. Quando focamos um pulso laser de nanosegundo, com energia suficiente ($\approx 10^9 \text{W/cm}^2$), sobre a superfície de um líquido ocorre a formação de um plasma. Como o feixe laser penetra facilmente no líquido, o volume irradiado alcança a temperatura de vaporização em uma pequena fração da duração do pulso laser, ou seja, antes que o pulso laser termine. O volume irradiado se expande rapidamente provocando uma onda de choque que se propaga em dois sentidos, para dentro do líquido e para a atmosfera circundante. Atrás da onda de choque se propagando na direção do feixe laser vem um jato de vapor muito quente em alta velocidade que absorver mais energia do feixe se transformando em um plasma que apresenta a mesma composição química da amostra líquida irradiada (ver figura 1.5). A este processo de expansão rápida do volume líquido aquecido se dá o nome de “ablação líquida”, este nome é devido a analogia com a expansão explosiva que ocorre quando focamos o mesmo laser sobre uma superfície sólida.

A formação de um plasma gerado por laser sobre a superfície de um líquido apresenta vários desafios experimentais: 1) a energia não fica concentrada em uma pequena área da superfície como em um sólido; 2) uma parte da energia é perdida na formação de bolhas [36]; 3) a onda de choque criada produz respingos e uma movimentação da superfície do líquido [37]; 4) o plasma apresenta uma menor duração da emissão óptica, da ordem de $2 \mu\text{s}$; isto tudo muda a característica do plasma pulso a pulso, impossibilitando uma estatística de acumulação. Para tentar conciliar estas desvantagens, diferentes configurações experimentais e métodos foram propostos na literatura. Plasmas foram criados em jatos laminares de água [38, 14, 39] para tentar reduzir os respingos, no entanto, um maior volume de líquido se faz necessário em comparação com o experimentos sobre uma superfície estática. Uma análise rápida é relatada por Chen e outros [40, 41], onde o líquido é absorvido por um substrato de madeira e a ablação a laser é efectuada sobre esta superfície sólida. Outras abordagens incluem a absorção do líquido por um disco de carbono [42], uma membrana polimérica de troca iônica [43], um pedaço de papel [44], etc. Estes métodos são mais adequados para detectar espécies que não fazem parte da matriz do substrato. Abordagens mais elaboradas em termos de preparação de amostras incluem a conversão do líquido para uma matriz sólida [45] ou realizando a deposição elétrica sobre uma haste de alumínio a partir da matriz líquida [46, 47]. Mais recentemente, Shi-Lei Zhong e outros [48] usaram um nebulizador ultra-sônico para vaporizar o líquido e o plasma foi gerado dentro da nuvem de vapor. Em 2012 um abordagem muito prometedora foi realizada por Sobral e outros [18]. Para minimizar as desvantagens eles propuseram tratar as amostras líquidas como amostras sólidas simplesmente congelando-as em nitrogênio líquido e mostraram que o sinal óptico tem um aumento de até 5 vezes. Nesta

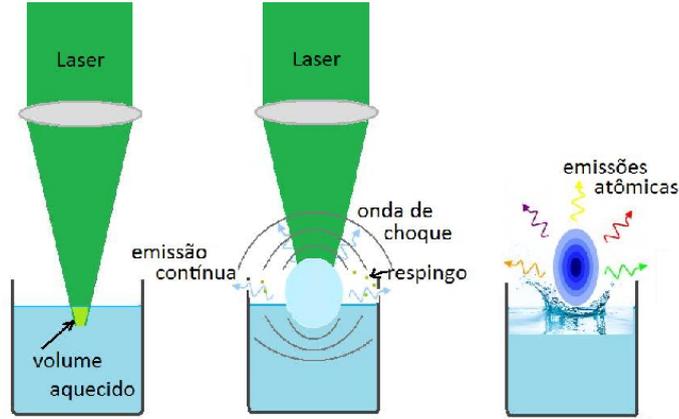


Figura 1.5: Esquema de uma ablação em líquido.

tese seguiremos o procedimento proposto no artigo de Sobral de congelando nossas amostras líquidas.

1.3 Breakdown

Dizemos que um fenômeno de “Breackdown” ocorre, quando os átomos que fazem parte de um meio sólido, líquido ou gasoso são submetidos a uma excitação externa até ocorrer a rupturas das ligações atômicas e a formação de um plasma. Este fenômeno consiste em uma reação em cadeia onde o primeiro elétron, geralmente chamado “semente”, é acelerado pelo campo elétrico do laser e colide contra outro átomo que também é ionizado gerando outro elétron livre; o novo elétron livre se acelera ao absorver energia do campo elétrico da radiação laser e colidi com outros átomos e este processo se repete sucessivamente produzindo um efeito de avalanche. Uma forma de iniciar esta reação em cadeia é por meio do fenômeno da ionização multifotônica, que pode ser representada pela seguinte equação:



onde A é o átomo, m é o número de fótons e $h\nu$ é a energia do fóton. Na figura 1.6 apresentamos um esquema da ionização multifotônica. Depois de criar os elétrons iniciais (sementes), a multiplicação eletrônica se dá pelo efeito avalanche seguindo a relação colisional:



Um esquema desta multiplicação em cascata descrita pela equação 1.2, pode ser visto na figura 1.7. A figura mostra um elétron ionizando vários átomos em um caminho aleatório dentro de um gás. A condição geral para que a ionização colisional ocorra é que

$$U_p > E_i, \quad (1.3)$$

onde E_i é a energia de ionização e U_p é a energia média, entre colisões, adquirida pelos elétrons livres na presença do campo de radiação do laser. Quando focamos um feixe laser no ar a energia média dos elétrons

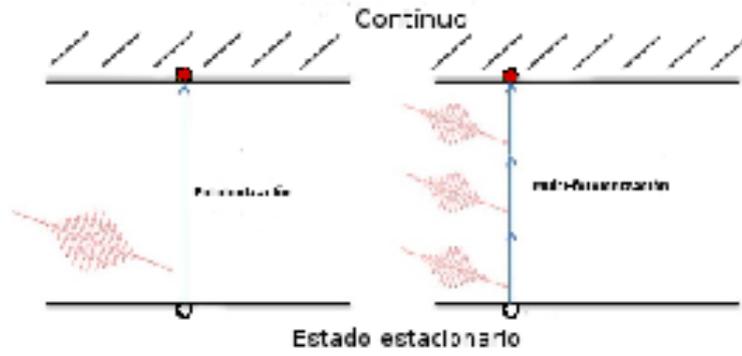


Figura 1.6: Ionização multifotônica.

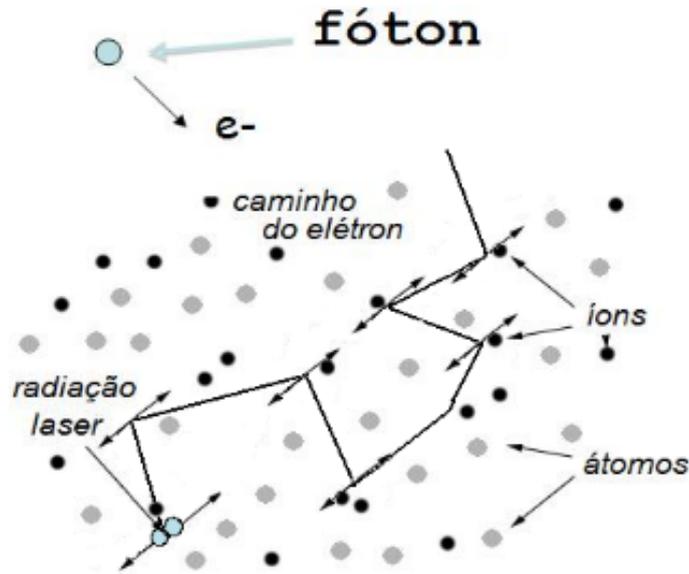


Figura 1.7: Esquema da multiplicação de elétrons.

podem ser calculadas por:

$$U_P[eV] = 9.34 \times 10^{-20} \times (\lambda[nm])^2 \times I[W/cm^2] \tag{1.4}$$

onde λ é o comprimento de onda do laser e I é sua irradiância. Para um laser criar um "breakdown", é necessário que tenha uma irradiância da ordem de $10^9 W/cm^2$, alcançada facilmente com um laser pulsado de nanosegundo. Existe outra forma para se ionizar um átomo e obter o elétron inicial, a ionização por tunelamento ou campo. Geralmente, em um plasma induzido por laser, os fenômenos de ionização ocorrem juntos, dependendo do comprimento de onda do laser e sua irradiância. O tunelamento ou penetração de barreira é a possibilidade de uma partícula com energia total U penetrar em uma região de energia potencial V , onde $U < V$, no nosso caso $V = E_i$, fato este, que é impossível na mecânica clássica. Na ionização por

tunelamento ou campo, a barreira de potencial do átomo é reduzida pelo campo da radiação externa de maneira a tornar finita a probabilidade de o átomo ser ionizado pelo tunelamento do elétron que geralmente está localizado no orbital mais externo.

1.4 Emissão óptica.

Na ablação laser, o plasma que é composto por átomos provenientes do alvo, se expande na atmosfera circunvizinha se desfazendo em poucos microsegundos. Já nos primeiros instantes da criação, o plasma emite radiação luminosa. Nos momentos iniciais, inferiores a 1 μ s, a pluma de plasma emite uma radiação contínua devido à desaceleração de seus elétrons pela interação coulombiana com os íons positivos (bremsstrahlung) e pela recombinação eletrônica. É praticamente impossível separar a emissão por recombinação eletrônica da emissão por bremsstrahlung, o único que podemos afirmar é que a recombinação é dominante nas frequências mais altas e o bremsstrahlung nas frequências mais baixas. Na sequência, o espectro emitido apresenta picos não definidos característicos das emissões atômicas, estes picos se destacam sobre o espectro contínuo. Decorrido o primeiro microsegundo de vida o plasma entra em um regime colisional e passa a emitir uma radiação caracterizada por um espectro de linhas provenientes do decaimento espontâneo de níveis excitados dos átomos neutros e íons. Pode-se ver na figura 1.8. que a pluma de plasma apresenta uma radiação

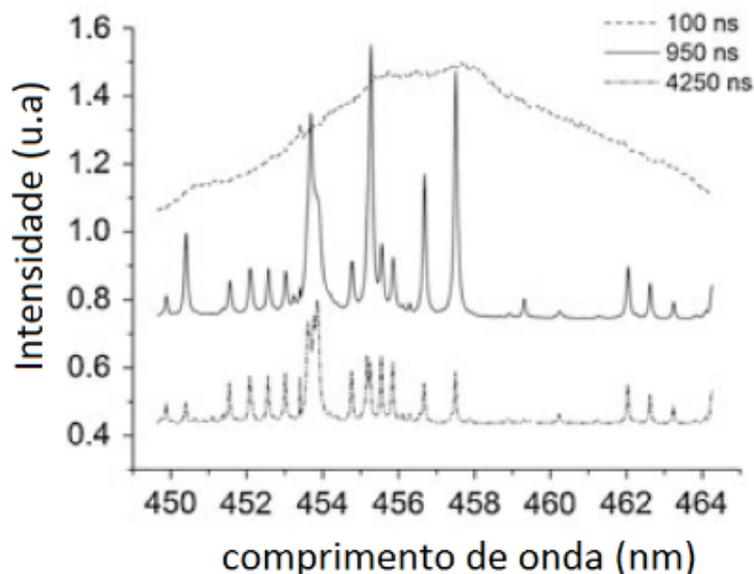


Figura 1.8: Espectros da emissão óptica de um plasma Ti em distintos tempos. (figura retirada do livro: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Vol. 182 of the series Springer Series in Optical Sciences).

contínua muito forte nos primeiros 100 ns da criação do plasma e que com o passar do tempo esta radiação vai diminuindo dando lugar a um espectro de linhas bem definidas, característico do elemento (ou elementos) que forma o alvo. Com o passar do tempo o plasma, que está se expandindo, entra em um equilíbrio colisional e com baixa absorção de radiação, isto faz com que o plasma possa ser descrito por equações de equilíbrio e

que ele se torne transparente a sua própria radiação. O plasma emite um linha espectral quando os elétrons de seus átomos ou íons, que estão em um certo estado quântico, sofrem transições de um nível de superior (i), com energia E_i , para um nível inferior (j), com menor energia E_j . Da conservação de energia podemos obter a frequência ou o comprimento de onda da linha espectral emitida. A figura 1.9 representa a transição de um

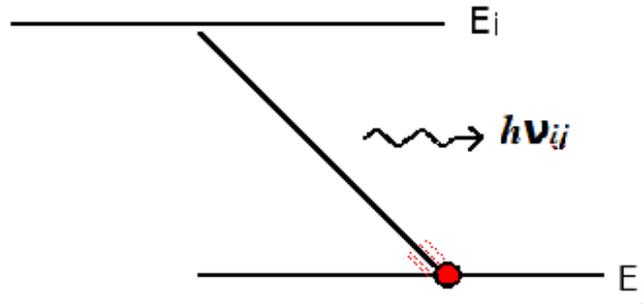


Figura 1.9: Transição eletrônica entre dois estados estacionários de um átomo.

elétron entre dois estados atômico, junto a transição acompanha a emissão de um fóton com energia igual a $h\nu_{ij}$ que é a diferença exata de energia entre os dois níveis atômico estacionários envolvidos na transição. Esta transição pode ser equacionada por:

$$h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} = E_i - E_j = \Delta E_{ij} \quad (1.5)$$

onde h é a constante de Plank, ν_{ij} é a frequência da transição, c é a velocidade da luz, λ_{ij} representa o comprimento de onda e ΔE_{ij} é a diferença de energia entre os estados estacionários da transição.

1.5 Evolução da Pluma de Plasma.

Ao fim do pulso laser, a pluma de plasma continua a se expandir para a atmosfera circundante. A densidade eletrônica e a temperatura do plasma também evoluem com o passar do tempo. A expansão da pluma depende da quantidade e das propriedades da massa removida do alvo, da quantidade de energia que foi absorvida do pulso laser, do tamanho da região iluminada pelo feixe laser e do ambiente onde ocorre a ablação. A maioria dos espectros LIBS são registrados com janelas de centenas de nanossegundos e “delays” de alguns microssegundos após a chegada do pulso laser à superfície do alvo. Compreender a expansão do plasma durante este período de tempo é fundamental para otimizar as medidas. No início da expansão o plasma é altamente denso e emite uma radiação contínua. Nestes primeiros instantes o plasma se encontra fora do equilíbrio e possui uma dinâmica interna muito complexa e impossível de ser equacionada. Com o passar do tempo, a pluma de plasma evolui, se expandindo perpendicularmente ao alvo, passando para um regime de equilíbrio colisional onde a maior parte de sua energia é distribuída entre seus átomos e íons pelas colisões com os elétrons livres. Ao alcançar este regime a dinâmica interna pode ser descrita por equações termodinâmicas de equilíbrio. O plasma então continua em expansão livre até sua extinção. Ao evoluir o

plasma vai perdendo energia, a perda de energia se dá basicamente pela expansão e emissão de radiação, que são os dois principais efeitos que esfriam o plasma. O tempo de vida do plasma varia muito, e o principal fator é o meio onde ele é gerado. Em vácuo uma pluma de plasma apresenta uma vida média de não mais que $2 \mu s$; na atmosfera terrestre ela pode durar até $30 \mu s$; já no interior de um líquido, sua duração chega a ser de $1 \mu s$. Da criação a extinção o plasma emite radiação, então, observando a radiação emitida pode-se medir com uma boa aproximação o tempo de duração da pluma de plasma (ver figura 1.10).

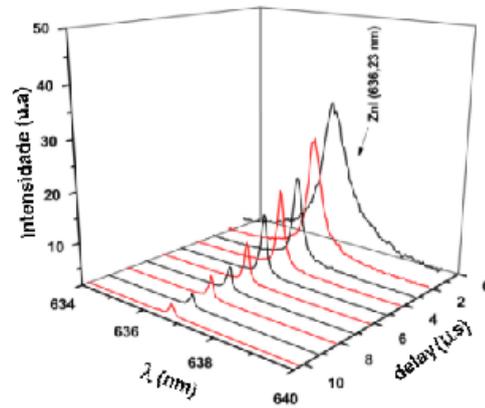


Figura 1.10: Evolução temporal da linha do espectro de zinco.

Capítulo. 2

Fundamentos do plasma produzido por laser.

Como foi mencionado no capítulo anterior, o plasma produzido por laser nasce com a ionização em cadeia dos átomos que fazem parte do vapor proveniente da ablação do alvo, após a ionização e o aquecimento vem a expansão livre e o resfriamento com a perda de energia radiativa pelo relaxamento. Neste capítulo iremos nos focar nos fenômenos que, em nossa opinião, são pertinentes para a explicação do comportamento e das propriedades do plasma. Como toda a informação que colhemos sobre o plasma, foi retirada do espectro óptico, vamos nos concentrar a maior parte do texto em fenômenos relacionados a espectroscopia.

2.1 Plasma quase-neutro.

Considere um plasma isolado, este tipo de plasma tem uma forte tendência a se tornar eletricamente neutro, de modo que suas densidades iônica e eletrônica sejam aproximadamente iguais. O potencial elétrico na superfície de uma esfera imaginária de raio r no interior deste plasma é dado por

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1)$$

onde Q é a carga líquida no interior da esfera e é definida como

$$Q = V_{esfera} \times \text{exceso de carga} = \frac{4\pi r^3}{3} e \Delta_n,$$

onde Δ_n é a diferença entre a densidade iônica e a densidade eletrônica,

$$\Delta_n = n_e - n_i \ll n_0$$

Usando o valor de Q , o potencial pode ser escrito como:

$$V = \frac{r^2 e \Delta_n}{3\epsilon_0}. \quad (2.2)$$

Quando um elétron é empurrado para a região da esfera, ele interage com este potencial, e ganha uma energia dada por:

$$U_e = eV = \frac{r^2 e^2 \Delta_n}{3\epsilon_0} \quad (2.3)$$

Sabendo que o plasma está isolado, a energia só pode vir da agitação térmica,

$$U_e = \frac{1}{2}KT = \frac{1}{2}eT' \quad (2.4)$$

Ao se igualar as equações 2.3 e 2.4 e dividir em ambos os lados da equação por n_0 se obtém que:

$$\frac{\Delta_n}{n_0} = \frac{3T'\epsilon_0}{2er^2n_0} \approx 8.3 \times 10^7 \frac{T'}{n_0r^2} \quad (2.5)$$

que é a expressão correspondente ao valor relativo para a neutralidade da carga. Suponhamos que ao focar um feixe laser no ar, se induziu um plasma com uma temperatura de 1 eV e um diâmetro de 2 mm em um determinado instante de sua evolução. Sabendo que a densidade do ar é da ordem de 10^{25} *partículas/m³*, estimamos com a equação 2.5 um valor de $\Delta_n/n_0 \approx 8 \times 10^{-14}$ para a neutralidade de carga. Este valor mostra que o percentual do ar que foi ionizado é muito pequeno e que este plasma pode ser considerado, com uma boa aproximação, como sendo quase-neutro.

2.2 Blindagem e comprimento de Debye

Uma das características mais marcante que distingue um plasma é seu comportamento coletivo. Seus movimentos são correlacionados devido à interação entre suas partículas. O campo elétrico de uma carga individual estende-se por certa distância antes de ser blindado por cargas opostas. Esta distância é conhecida como comprimento de Debye, λ_D , e as partículas só interagem individualmente em distâncias menores que estas, para distâncias maiores, elas apresentam um comportamento coletivo.

Suponha que uma partícula com carga q é injetada num plasma quase neutro ($\bar{n}_i \approx \bar{n}_e$). Nas vizinhanças de q o potencial não é nulo, pois há um desequilíbrio de carga local que fornece uma densidade de carga líquida dada por

$$\rho = e(n_e - n_i)$$

Se a densidade de partículas é suficientemente grande para que V varie suavemente, a equação de Poisson pode ser empregada

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e(n_i - n_e)}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

No equilíbrio, o número de elétrons no potencial V , com a energia eV é dado por:

$$n_e = \bar{n}_e \exp\left(-\frac{eV}{KT}\right) \quad (2.7)$$

Devido a quase-neutralidade do plasma $\bar{n}_i \approx \bar{n}_e$ podemos escrever que

$$\nabla^2 V \approx \frac{e(\bar{n}_e - n_e)}{\epsilon_0}$$

ou,

$$\nabla^2 V \approx \frac{e\bar{n}_e}{\epsilon_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{KT}\right) \right]. \quad (2.8)$$

Supondo que $eV \ll KT$, o que é bastante razoável, pois os elétrons devem se mover com uma energia cinética térmica muito maior que a energia eletrostática atrativa de um íon, caso contrário ele seria capturado. Então, se pode expandir até a primeira ordem a exponencial,

$$\nabla^2 V \approx \frac{e^2\bar{n}_e}{\epsilon_0 KT} V \quad (2.9)$$

Como o problema apresenta simetria esférica

$$\nabla^2 V \rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right)$$

temos que

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} - \frac{1}{\lambda_D^2} V = 0$$

e a solução desta Equação é dada por:

$$V = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) + \frac{B}{r} \exp\left(\frac{r}{\lambda_D}\right).$$

Das condições de contorno:

$$V \rightarrow 0 \quad r \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow 0$$

a solução física aceitável fica dada por:

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (2.10)$$

que pode facilmente ser verificada por substituição, e sendo

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 KT}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

Este resultado, da à distância, λ_D , em que o potencial da carga é blindado. Isto ocorre devido cargas se acumularem no entorno de cargas com sinal contrário.

A presença de um grande número de cargas de um mesmo sinal, assim como a agitação térmica microscópica, impede o acúmulo excessivo de cargas e determina uma distância finita, característica da blindagem. O elétron ou íon do plasma só sente o campo do conjunto de partículas que estão dentro da esfera de Debye. O campo da partícula no centro da esfera de Debye está fortemente blindado e uma carga elétrica que esteja fora da esfera não o perceberá.

2.3 Frequência do plasma

Considere um plasma polarizado como o apresentado na figura 2.1. Suponha que se remova o potencial polarizador, as partículas do plasma com maior mobilidade (os elétrons), serão atraídas pelos íons e vão

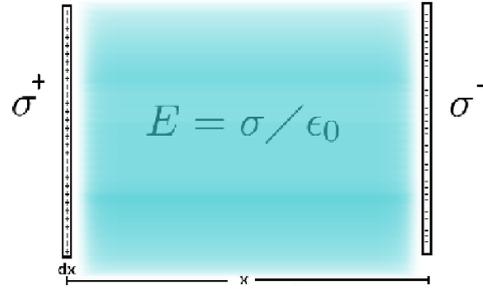


Figura 2.1: Esquema de polarização do plasma.

oscilar dentro de uma nuvem positiva que está relativamente imóvel, este movimento oscilatório é amortecido por colisões. A densidade superficial de carga, σ , sobre a superfície do plasma é

$$\sigma = n_e x \quad (2.12)$$

Assim, o campo elétrico sobre a superfície será:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{n_e x}{\epsilon_0} \quad (2.13)$$

Logo, se pode expressar a equação de movimento dos elétrons por:

$$F = -eE = \frac{n_e e^2 x}{\epsilon_0} = m_e \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (2.14)$$

Reescrevendo a equação 2.14, se obtém:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{n_e e^2 x}{m_e \epsilon_0} = 0, \quad (2.15)$$

uma equação diferencial homogênea de primeira ordem que descreve um movimento harmônico simples, cuja a frequência de oscilação é:

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.16)$$

Esta equação fornece a frequência com que os elétrons oscilam entre os íons que são considerados fixos quando a população de elétrons é perturbada. A frequência de oscilação dos elétrons, em Hertz, é dada por:

$$\nu_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} = \left(\frac{e^2 n_e}{2\pi \epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.17)$$

A ordem de grandeza da densidade eletrônica de um plasma gerado por laser no ar é de 10^{23} *eletrons*/ m^3 , que, segundo a equação 2.17, apresenta uma frequência de oscilação de $\nu_{pe} \approx 2,84 THz$. Esta frequência de oscilação é da ordem das frequências ópticas. Analisando a equação 2.16, concluímos que a propagação da radiação electromagnética dentro da coluna de plasma é crítica. Como mostra a figura 2.2, à radiação proveniente de uma fonte pode ser transmitida, refletida ou absorvida pelo plasma, isto vai depender das frequências de oscilação do plasma e da radiação incidente.

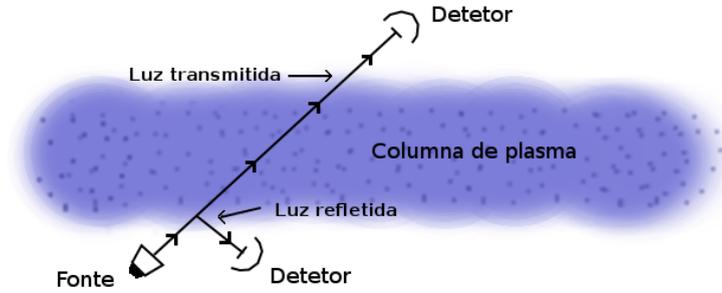


Figura 2.2: Coluna de plasma com luz transmitida e refletida.

- $\omega_0 = \omega_{pe}$: Os elétrons no plasma respondem ao campo elétrico da radiação extraíndo energia. Isto provoca uma atenuação da onda eletromagnética, a energia extraída da radiação eletromagnética é convertida em energia cinética através de colisões.
- $\omega_0 < \omega_{pe}$: Os elétrons próximos à superfície do plasma atuam como dipolos e reemitem a radiação incidente, fazendo com que a onda seja refletida.
- $\omega_0 > \omega_{pe}$: Os elétrons vão ter muita inércia para conseguir responder ao campo elétrico da onda, então a radiação irá se propagar através do plasma sem uma atenuação considerável.

Então, existe uma densidade crítica na qual a frequência da radiação incidente é igual à frequência de oscilação dos elétrons do plasma. Ao incidir radiação nesta frequência sobre o plasma, ela será absorvida e o plasma se aquecerá. Esta densidade crítica pode ser estimada pela equação abaixo:

$$n_e = \frac{4\pi m_e \epsilon_0 c^2}{e^2 \lambda^2} \quad (2.18)$$

2.4 A oscilação dos elétrons e a transferência de energia.

A oscilação forçada de uma partícula pode ser descrita por

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = F(t),$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{m}, \quad (2.19)$$

sendo a partícula em questão um elétron do plasma, que é forçado a oscilar pelo campo da radiação incidente, se pode realizar as seguintes identificações:

$$F(t) = eE(t) = eE_0 \cos(\omega_L t), \quad (2.20)$$

$$\gamma = \nu_c$$

$$\omega_0 = \omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

onde ω_L é a frequência da luz laser, ν_c é a frequência média de colisão dos elétrons e ω_0 é a frequência de oscilação do plasma. Substituindo as relações 2.20 em 2.19, se obtém que:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \nu_c \frac{dx}{dt} + \omega_{pe}^2 x = \frac{eE_0}{m_e} \cos(\omega_L t). \quad (2.21)$$

Esta equação descreve o movimento dos elétrons livres do plasma na presença da radiação eletromagnética do laser. Resolvendo a equação 2.21, se pode calcular a energia média entregue ao plasma por unidade de tempo, ou seja, a potência média absorvida:

$$\langle P \rangle = \left\langle F(t) \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{\omega_L}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{dx(t)}{dt} F(t) dt$$

$$\Rightarrow \langle P \rangle = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{\nu_c \omega_L^2}{(\omega_L^2 - \omega_{pe}^2) + \nu_c^2 \omega_L^2}.$$

A irradiância está relacionada com o campo elétrico da onda eletromagnética por:

$$I = \langle S \rangle = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2.$$

$$\Rightarrow E_0^2 = \frac{2I}{c\epsilon_0}$$

Assim, a potência média pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\langle P \rangle = \frac{I e^2}{c\epsilon_0 m_e} \frac{\nu_c \omega_L^2}{(\omega_L^2 - \omega_{pe}^2) + \nu_c^2 \omega_L^2}. \quad (2.22)$$

Sabendo que

$$\omega_{pe}^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e},$$

se pode escrever a equação 2.22 como segue:

$$\langle P \rangle = \frac{I}{n_e c} \frac{\nu_c (\omega_L \omega_{pe})^2}{(\omega_L^2 - \omega_{pe}^2)^2 + \nu_c^2 \omega_L^2} \quad (2.23)$$

que dá a potência média absorvida de um laser de frequência ω_L pelo plasma com frequência de oscilação ω_{pe} .

2.5 Equação de Transporte para os Fótons

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

$$\frac{dI(\nu, x)}{dx} = \epsilon(\nu) - \kappa(\nu)I(\nu, x), \quad (2.24)$$

onde $\kappa(\nu)$ é o coeficiente de absorção $\epsilon(\nu)$ é a emissividade por unidade de volume para a frequência ν no ângulo sólido $d\Omega$, definida como:

$$\epsilon(\nu) = h\nu_{ij}A_{ij}n_i g(\nu) \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (2.25)$$

onde h é a constante de Plank, A_{ij} é a probabilidade de transição espontânea de um elétron transitar entre os estados i a j , ν_{ij} é a frequência característica da transição, n_i é a densidade de população do nível superior e $g(\nu)$ é a forma normalizada da linha. O coeficiente de absorção é definido como:

$$\kappa(\nu) = \frac{\lambda_{ij}^2}{8\pi} A_{ij} \frac{g_i}{g_j} \left[n_j - \frac{g_j}{g_i} \right] g(\nu) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.26)$$

onde ν_{ij} é comprimento de onda central da radiação absorvida, g_i e g_j são as degenerescências dos níveis energéticos superior e inferior respectivamente. Para um meio radiativo homogêneo e estacionário de espessura l , a solução da equação 2.24 é dada por:

$$I(\nu, l) = I(\nu, 0)e^{-\kappa(\nu)l} + \frac{\epsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} [1 - e^{-\kappa(\nu)l}]. \quad (2.27)$$

Fazendo $I(\nu, 0) = 0$, ou seja, não a emissão de radiação na primeira extremidade do plasma, se obtém que:

$$I(\nu, l) = \frac{8\pi hc}{\lambda_{ij}^3} \frac{n_i}{n_j} \frac{g_j}{g_i} \frac{1 - e^{-\kappa(\nu)l}}{\left(1 - \frac{g_j}{g_i} \frac{n_i}{n_j}\right)} \quad (2.28)$$

Desta solução para um coluna de plasma homogênea com fronteiras bem definidas dois casos limites podem ser estudados:

- Quando $\kappa(\nu)l \ll 1$, e todos os fótons emitidos pela transição no intervalo de $0 < x < l$ atravessam o meio; a equação toma a seguinte forma:

$$I(\nu, l) = \epsilon(\nu)l = h\nu_{ij}A_{ij}n_i g(\nu)l \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.29)$$

quando isto é cumprido se diz que o plasma é opticamente fino e toda a radiação emitida com o comprimento de onda considerado escapa da coluna de plasma.

- No caso contrario quando $\kappa(\nu)l \gg 1$ temos que:

$$I(\nu, l) = \frac{\epsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (2.30)$$

O equilíbrio entre as taxas de absorção e emissão se igualam e o plasma é considerado como sendo opticamente grosso, nesta condição o espectro da radiação emitida toma a forma de corpo negro com uma temperatura bem definida [49].

2.6 Emissão e Absorção de Radiação.

2.6.1 Bremsstrahlung.

Quando uma partícula carregada é “freitada” ou é “desviada” durante a interação coulombiana com átomos de um meio, o resultado é a emissão contínua de ondas eletromagnéticas (conhecida como radiação de

bremsstrahlung). Este fenômeno se produz com maior probabilidade nas proximidades de núcleos atômicos, como consequência de pequenos desvios das partículas incidentes, ocasionados pelo campo elétrico do núcleo (ver figura 2.3). No caso do plasma estudado aqui, são os elétrons carregados negativamente, com maior

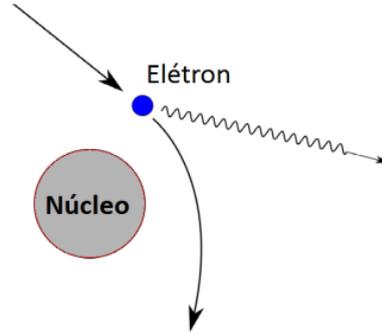


Figura 2.3: O elétron é desacelerado, e a diferença de energia é convertida em um fóton.

mobilidade, que interagem com os prótons de carga positiva do núcleo atômico. Os elétrons terão uma tendência a desacelerar devido à atração dos prótons, mas ele não pode desacelerar gratuitamente. O custo desta desaceleração é a perda de energia por alguma forma, para não violar a lei de conservação da energia. Então, energia emerge para fora dos elétrons na forma de fótons. Como os elétrons de um plasma apresentam uma distribuição de velocidades muito variada, os fótons emitidos terão energias variadas formando um espectro contínuo característico[50]. Existe uma relação, conhecida como lei de Wien para o bremsstrahlung, que fornece o ponto de máximo da emissão:

$$\lambda_{max} = KT_e = \frac{hc}{2} \quad (2.31)$$

Onde λ_{max} é o comprimento de onda que apresenta maior intensidade, K é a constante de Boltzmann, T_e é a temperatura dos elétrons, h é constante de Planck e c é a velocidade da luz.

2.6.2 Distribuição de Boltzmann.

Um átomo em equilíbrio térmico com campo de radiação se encontra em um de seus inúmeros estados de energia. Uma transição para outro estado de energia ocorre quando o elétron deste estado interage com um fóton específico. Na figura 2.4, um elétron está transitando entre dois estados excitados i e j . A razão entre o número de átomos que estão nestes dois níveis de energia é dado pela equação de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{KT}\right), \quad (2.32)$$

onde T é a temperatura, g_i e g_j são os pesos estatísticos dos dois estados e $h\nu_{ij}$ é igual a diferença de energia ($E_i - E_j$) entre os dois estados atômico. Cada nível possui um momento angular total J , e seu peso estatístico pode ser expresso por:

$$g = 2J + 1. \quad (2.33)$$

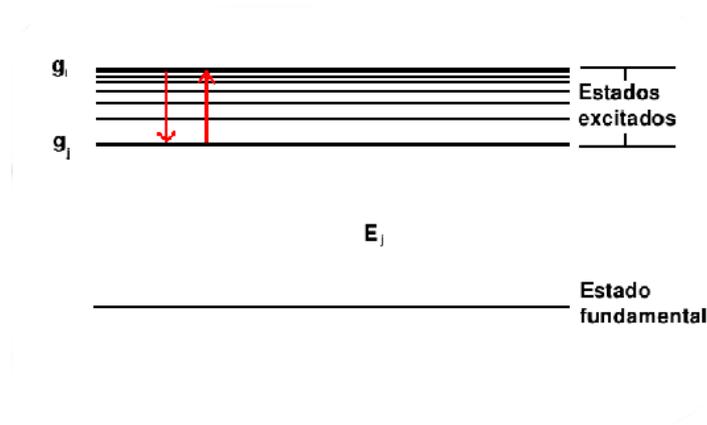


Figura 2.4: O elétron é desacelerado, e a diferença de energia é convertida em um fóton.

Quando um átomo transita entre dois estados atômicos ele absorve ou emite um fóton. Ao se desexcitar um de seus elétrons vai de um nível de energia i para outro de menor energia j , emitindo um fóton com energia dada por:

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j \quad (2.34)$$

Sabendo que o átomo pode mudar de estado, a pergunta que se deve responder agora é: "Qual é a fração dos átomos de um gás que estão em um dado estado atômico?" Para responder esta pergunta inicialmente vamos substituir a equação 2.34 na equação 2.32,

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp(-E_i/KT)}{g_j \exp(-E_j/KT)}. \quad (2.35)$$

Para obter a densidade de átomos no estado i em relação ao número total de átomos n , devemos somar a densidade de estado no denominador, n_j , sobre todos os estados possíveis,

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i \exp[-E_i/KT]}{\sum_j g_j \exp[-E_j/KT]} = g_i \frac{\exp[-E_i/KT]}{Q(T)}, \quad (2.36)$$

onde $Q(T)$ é definido como a função de partição para átomo e dada por:

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q(T) &= g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{KT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{KT}\right) + \dots \\ Q(T) &= \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Pode-se pensar na função de partição como uma espécie de peso estatístico para o átomo, tendo em conta todos os possíveis estados.

2.6.3 Coeficientes de Einstein.

Um átomo pode mudar de estado quântico ao absorver ou emitir de forma espontânea ou induzida um fóton de luz. Para descrever estes fenômenos Einstein introduziu os coeficientes de probabilidade. Estes coeficientes

atômicos dependem apenas das características do átomo, sendo independentes do tempo. Para as transições que exigem a presença da radiação (absorção e emissão induzida), a taxa de transição é proporcional à densidade de energia do campo de radiação. De acordo à figura 2.5, A_{ij} é a probabilidade por unidade de

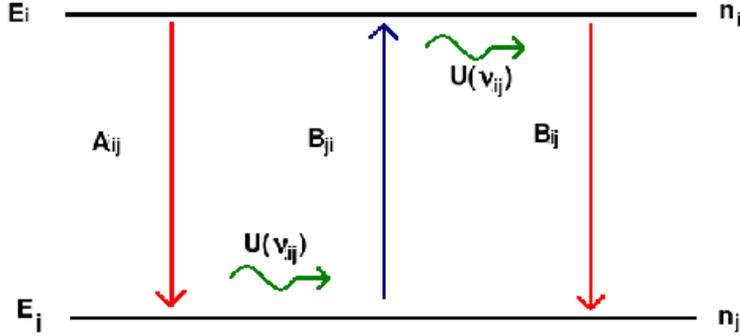


Figura 2.5: Representação de níveis para as possíveis transições atômicas.

tempo de que ocorra uma transição espontânea com a emissão de um fóton. Por definição, a probabilidade por unidade de tempo de que uma emissão induzida ocorra é $B_{ij}U(\nu_{ij}, T)$. Assim, a probabilidade total de que uma transição para o estado j ocorra é dada por:

$$P_{ij} = A_{ij} + B_{ij}U(\nu_{ij}, T), \quad (2.38)$$

onde **A** e **B** são conhecidos como coeficientes de Einstein. Similarmente fazendo $B_{ji}U(\nu, T)$ como sendo a probabilidade para que ocorra absorção de fótons, temos:

$$P_{ji} = B_{ji}U(\nu, T). \quad (2.39)$$

Quando há um equilíbrio térmico, as populações dos vários estados atômicos em um gás são estacionárias. Assim, a taxa de absorção deve ser igual à taxa de emissão. Isso é conhecido como balance detalhado. Então, o número de transições por unidade de tempo e volume (taxa, R) é dado pelo produto entre a probabilidade e a densidade de átomos no estado inicial:

$$\begin{aligned} R_{ij} &= R_{ji} \\ n_i P_{ij} &= n_j P_{ji} \\ n_i (A_{ij} + U B_{ij}) &= n_j U B_{ji}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Dividindo a equação 2.40 por n_j e substituindo n_i/n_j pela equação 2.32, temos:

$$B_{ji}U = (A_{ij} + B_{ij}U) \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{KT}\right) \quad (2.41)$$

Reagrupando os termos e substituindo $U(\nu_{ij}, T)$ pela função de Planck,

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp[h\nu/KT] - 1}$$

chegamos a seguinte equação:

$$\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[B_{ji} \exp\left(\frac{\nu_{ij}}{KT}\right) - \frac{g_i}{g_j} B_{ij} \right] = \left[\exp\left(\frac{h\nu_{ij}}{KT}\right) - 1 \right] \frac{g_i}{g_j} A_{ij}; \quad (2.42)$$

Analisando esta equação se conclui que os coeficientes de Einstein não dependem nem da temperatura nem da frequência. Então eles devem satisfazer a expressão anterior para qualquer valor de $\exp[h\nu_{ij}/KT]$. Logo para baixas frequências $\nu_{ij} \rightarrow 0$ ou $\exp\left(\frac{h\nu_{ij}}{KT}\right) \rightarrow 1$, temos

$$\Rightarrow \frac{B_{ij}}{B_{ji}} = \frac{g_i}{g_j}, \quad (2.43)$$

e para frequências muito altas $\nu_{ij} \rightarrow \infty$ temos

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3 B_{ji}}{c^3} = \frac{g_i}{g_j} A_{ij} \quad (2.44)$$

Usando a equação 2.35, obtemos que:

$$\frac{A_{ij}}{B_{ij}} = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{c^3}. \quad (2.45)$$

A equação anterior reflete o fato de que os coeficientes B só existem na presença de uma perturbação externa[51].

2.6.4 Emissividade.

Como já dito, uma linha espectral é emitida quando um elétron ligado sofre uma transição de um nível superior a um nível inferior de energia, e é descrita pela equação 2.34. Quando a transição é espontânea, o decaimento é proporcional a n_i^s , então

$$-\frac{dn^s}{dt}|_{i \rightarrow j} = A_{ij} n_i^s \quad (2.46)$$

onde A_{ij} é a probabilidade de transição já definida anteriormente. Em cada transição um fóton é emitido, e o coeficiente de emissão espontânea da linha, é dado por:

$$\varepsilon_{ij} = h\nu_{ij} A_{ij} n_i^s. \quad (2.47)$$

Esta revela que a densidade de população, n_i^s , do estado excitado de certa espécie atômica, s , pode ser obtida a partir da medida da irradiância absoluta da linha se a probabilidade de transição espontânea for conhecida. A soma de todas as probabilidades de transição, A_{ij} , a partir de um nível superior a todos os níveis inferiores pode ser usada para determinar o tempo de vida médio, τ_i , do nível superior, através da seguinte equação:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{j < i} A_{ij}}. \quad (2.48)$$

Toda linha espectral apresenta uma largura física, ou seja, sua energia se espalha no entorno do comprimento de onda central, isto é descrito por uma função de forma normalizada, $g(\nu)$, chamada perfil de linha. O coeficiente de emissão espectral ou emissividade de uma linha é, portanto, descrito por:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{h\nu_{ij}}{2\pi} A_{ij} n_i^s g(\nu) \quad (2.49)$$

2.6.5 Plasma Opticamente Fino.

A análise quantitativa pela técnica espectroscópica LIBS está baseada no fato de o plasma ser opticamente fino. Um plasma é dito ser opticamente fino quando a radiação emitida o atravessa e escapa sem experimentar uma absorção ou dispersão significativa. O espessor óptico τ de um plasma é uma forma de quantificar esta absorção e é descrito por:

$$d\tau(\lambda) = -\kappa(\lambda)dx, \quad (2.50)$$

onde $\kappa(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e dx é a distância percorrida pela radiação. Geralmente as linhas de emissão atômica mais forte, ou seja, as que provem dos principais constituintes da amostra apresentam absorção e a aproximação de plasma opticamente fino, muitas vezes não é aplicável. Um plasma de alta densidade absorve suas próprias linhas de emissão, este fenômeno é conhecido como auto-absorção. A auto-absorção é muito observada nas linhas ressonantes, linhas que estão ligadas ao estado fundamental, ou linhas que possuem valores altos para as suas probabilidades de transição. O efeito de auto-absorção conduz a uma distorção no perfil e na intensidade da linha espectral, aumentando a largura da linha e diminuindo sua altura. Quando isto ocorre com uma linha espectral dizemos que o plasma é opticamente espesso a este determinado comprimento de onda. A auto-absorção das linhas tem um efeito negativo no cálculo dos parâmetros do plasma. Quando linhas auto-absorvidas são usadas para determinar a temperatura do plasma, o valor tende a diminuir e o cálculo da densidade tende a aumentar o valor da mesma. Algumas vezes, as linhas absorvidas podem apresentar o aparecimento de um mínimo central (self-reversal), isto vai depender da densidade atômica das regiões mais frias da pluma. Quando isso acontece, erroneamente podemos interpretar uma linha de emissão como duas linhas espectrais distintas. No limite de baixa concentração onde o plasma

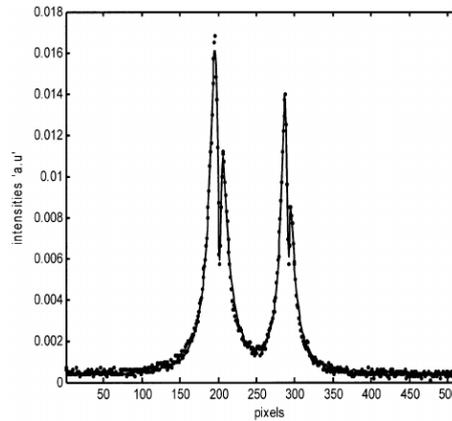


Figura 2.6: Espectro experimental de duas linhas autoabsorvidas de Al I centradas em 394.40 e 396.15 nm (imagen tirada de [52]).

torna-se opticamente fino, a intensidade integrada cresce com a densidade populacional do número de átomos com nível superior de uma dada transição como na expressão abaixo:

$$I = \frac{h\nu_0 n^s}{8\pi^2} \frac{A_{ul} g_u}{U^s(T)} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (2.51)$$

2.7 Alargamento de uma linha espectral.

A forma de uma linha espectral é conhecida como perfil de linha. O perfil de uma linha representa a variação da densidade espectral (intensidade) com o comprimento de onda. A forma de uma linha reflete os fenômenos físicos que ela sofreu, carregando informações sobre o processo de emissão e transmissão dos fótons.

2.7.1 Alargamento natural.

Os níveis de energia dos estados de um sistema atômico não são infinitamente finos e devem ser substituídos por uma distribuição de energia devido aos seus tempos de vida que são finitos. O princípio de incerteza de Heisenberg conecta a incerteza de ΔE da energia E de um sistema atômico com uma incerteza Δt em um intervalo de tempo em que as medidas da energia são realizadas. Se ΔE e Δt são definidos como o desvio padrão das respectivas distribuições, o princípio de incerteza exige que

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.52)$$

Para um estado quase-estacionário, i , com $\Delta E_i \ll E_i$ e $\omega_i = 2\Delta E_i$ obtêm-se para o estado

$$\omega_i \tau_i = \hbar \quad (2.53)$$

onde $\Delta t = \tau_i = 1 / \sum_{j < i} A_{ij}$, uma vez que para uma distribuição exponencial de intervalos de tempo o desvio padrão é igual a media, que é definida com o tempo de vida τ_i do estado. A distribuição de energia é lorentziana com um alargamento de w_i , que conduz a uma linha com perfil lorentziano com uma largura meia altura dada por

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{\omega_i + \omega_j}{\hbar} = \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right),$$

então,

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \sum_{j < i} A_{ij} + \sum_{i < j} A_{ij}. \quad (2.54)$$

Em unidades de comprimento de onda temos

$$\frac{\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}}{\lambda_{ij}} = \frac{\lambda_{ij}}{2\pi c} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) \quad (2.55)$$

A ordem de magnitude do alargamento natural é de um milésimo de Angström, sendo um valor muito pequeno para ser medido com um espectrógrafo de rede de difração comercial.

2.7.2 Alargamento Doppler.

Uma linha espectral emitida por um átomo isolado tem um comprimento de onda bem definido, λ_{ij} . Se o átomo se encontra em movimento com respeito a um observador o seu comprimento de onda sofrerá um deslocamento, $\Delta\lambda_{ij}$, produzido pelo efeito Doppler, que no limite não relativístico pode ser aproximado por [50]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{ij}} = \frac{v}{c}, \quad (2.56)$$

onde v é a velocidade do átomo paralela a linha de observação e $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_{ij}$ sendo λ_{ij} o comprimento de onda emitido pelo átomo em repouso e λ o comprimento de onda observado. Se o átomo está se distanciando do observador $v > 0$ o comprimento de onda aumenta ($\lambda > \lambda_{ij}$), no caso contrário $v < 0$ o comprimento de onda diminui ($\lambda < \lambda_{ij}$). Se um observador vê um conjunto de átomos em equilíbrio térmico a uma temperatura T , as componentes de suas velocidades obedecerão à lei de Maxwell. Como os átomos se movem seguindo uma distribuição maxwelliana, uma linha espectral emitida terá a forma de uma gaussiana (imitando a distribuição de velocidades) e, portanto, esta linha irá exibir um deslocamento espectral em torno do comprimento de onda central dado por:

$$g(\lambda) = \left(\frac{mc^2}{2\pi KT\lambda^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mc^2\Delta\lambda^2}{2KT\lambda^2}\right). \quad (2.57)$$

Nesta equação, $\Delta\lambda$ é identificado como a largura a meia altura (FWHM) do perfil de linha gaussiano e o alargamento recebe o nome de alargamento térmico ou Doppler. O valor deste alargamento pode ser estimado pela expressão:

$$\Delta\lambda_{Doppler} = \lambda_{ij} \sqrt{\frac{8\ln 2KT}{mc^2}} \approx 7,715 \times 10^{-4} \lambda_{ij} \sqrt{\frac{T(eV)}{M}} \quad (2.58)$$

onde M é a massa em unidades de massa atômicas. A medida do alargamento Doppler fornece a temperatura cinética dos átomos observados. Como exemplo, se pode estimar o valor para o alargamento Doppler da linha $H\alpha$ ($656.279nm$) emitida por um plasma de hidrogênio com uma temperatura de 1 eV, dando que $\Delta_{Doppler} \approx 0.05nm$, um valor que não pode ser desprezado.

2.7.3 Alargamento Stark ou Colisional

O alargamento provocado pelas colisões entre as partículas de um plasma é conhecido como alargamento Stark. Este tipo de alargamento é descrito por uma função lorentziana. Este alargamento é principalmente produzido pelo impacto eletrônico. Este perfil de linha é dado por um campo externo que interage com um átomo induzindo um momento dipolar sobre ele. A alteração que se provoca na frequência de emissão neste caso é proporcional ao quadrado da intensidade do campo (efeito Stark quadrático). O alargamento de transições isoladas tem como causa principal as colisões com elétrons do plasma. Assim, a largura a meia altura da linha pode ser obtida com uma aproximação de impacto eletrônico. Um tratamento semi-clássico completo pode ser encontrado no livro de Griem. A largura a meia altura para linhas provenientes de átomos neutros podem ser aproximadas por:

$$\Delta\omega_{Stark} \approx 2w + 1.75A(1 - 0.75R)2w, \quad (2.59)$$

onde ω é o parâmetro de impacto eletrônico e A é a medida da contribuição dos íons para o alargamento. R é o parâmetro de blindagem de Debye definido por:

$$R = (36\pi)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 KT_e} \right)^{\frac{1}{2}} n_e^{\frac{1}{6}} = 8.34 \times 10^{-5} \frac{[n_e(m^{-3})]}{[KT_e(eV)]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.60)$$

Este parâmetro mede uma influência de blindagem realizada pelos elétrons e dá o valor para a correção na interação íon-íon. A equação anterior é uma boa aproximação (20 – 30%) quando os parâmetros R e A estão dentro dos seguintes intervalos:

$$0.05 \leq A \leq 0.5 \quad R \leq 0.8. \quad (2.61)$$

Tabelas com valores calculados para os parâmetros de impacto eletrônicos de átomos neutros e uma vez ionizados são encontrados no livro de Griem (Tabela IV) para uma densidade de $10^{22}m^{-3}$. Sabendo que $\omega \propto n_e$ e $A \propto n_e^{1/4}$, se pode facilmente estimar estes parâmetros para outras densidades;

$$\Delta\lambda_{Stark}(nm) \approx 2 \times 10^{23} W_{tab}(\text{Å}) n_e(m^{-3}) \times [1 + 5.53 \times 10^{-6} A_{tab} n_e^{\frac{1}{4}}(m^{-3})(1 - 0.75R)]. \quad (2.62)$$

Para átomos uma vez ionizados, a contribuição do parâmetro de alargamento iônico pode ser desprezado ($A \rightarrow 0$), e a largura a meia altura de uma linha emitida por um íon pode ser obtida com a seguinte expressão:

$$\Delta\lambda_{Stark} \approx 2 \times 10^{-24} W_{tab}(\text{Å}) n_e(m^{-3}) \quad (2.63)$$

2.7.4 Alargamento Instrumental.

O espalhamento da luz provocada pelas componentes ópticos durante a observação de uma linha espectral vai influenciar no seu alargamento, introduzindo erros na medida. Este espalhamento é provocado pela difração nas fendas, refração nas lentes e prismas, dispersão na rede de difração, tudo isso faz com que a linha se alargue contribuindo para a medida de um perfil de linha maior que o real [53]. Geralmente o fenômeno de difração é dominante e o perfil imposto por ele pode ser descrito por:

$$I = \frac{I_0 \text{sen}^2(\frac{\phi}{2})}{(\frac{\phi}{2})^2} \quad (2.64)$$

onde $\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \text{sen}\theta$, sendo d a largura da fenda, θ o angulo de dispersão. Este perfil senoidal ao quadrado é bem ajustado por um perfil gaussiano, por tanto, podemos afirmar que o alargamento instrumental é gaussiano. Para obter o alargamento instrumental de um equipamento experimental, se pode usar um tubo de descarga de baixa pressão e baixa temperatura. Estes tubos apresentam linhas espectrais muito finas e podem ser usados para se determinar o valor do alargamento provocado pelo instrumento de medida. Analisando o espectro de um plasma muito quente se pode obter a sua temperatura iônica a partir da equação 2.58, no entanto, não se deve usar diretamente a componente gaussiana da linha espectral. Se isso ocorre, um erro será introduzindo e o tamanho deste erro vai depender do instrumento óptico de observação empregado. Para remover este erro, se deve separa a componente do alargamento instrumental ($\Delta\lambda_{inst}$) da componente gaussiana ($\Delta\lambda_{medida}$) do perfil de linha medido, o valor restante, segundo a teoria, é devido ao alargamento Doppler ($\Delta\lambda_{Doppler}$). O alargamento instrumental é removido de um alargamento gaussiano com é apresentado abaixo:

$$\Delta\lambda_{Doppler}^2 = \Delta\lambda_{medida}^2 - \Delta\lambda_{medida}^2 \quad (2.65)$$

2.8 Perfil de linha.

Como já mencionado, os fenômenos físicos envolvidos nos processos de alargamentos das linhas apresentam um perfil Gaussiano ou Lorentziano.

2.8.1 Perfil Gaussiano.

Quando um grupo de partículas se move aleatoriamente devido a agitação térmica, elas apresentam uma distribuição maxwelliana. Toda magnitude física que pode ser expressa por uma distribuição maxwelliana apresenta um espectro com perfil gaussiano. No caso de uma linha espectral que tem uma forma gaussiana (ver figura 2.7), o valor da abscissa da região central onde a função gaussiana toma o seu valor máximo é chamado de comprimento de onda nominal da transição (λ_{ij}) e é obtido durante o ajuste da linha. Uma função de densidade espectral gaussiana pode ser expressa em termo do comprimento de onda, λ , como descrito a seguir:

$$\Gamma_G(\lambda) = \frac{2}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(\frac{-4\ln 2(\lambda - \lambda_{ij})^2}{\omega_G^2}\right), \quad (2.66)$$

onde ω_G é a largura media altura (FWHM). fazendo $\Gamma_G(\lambda_{ij})$ na equação 2.66 temos a altura máxima que a função normalizada alcança.

$$\Gamma_G(\lambda_{ij}) = \frac{2}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}. \quad (2.67)$$

Um resultado interessante é que, o produto entre a altura máxima e a largura a meia altura é uma constante com o seguinte valor:

$$\Gamma_G \times \omega_G = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0.93944. \quad (2.68)$$

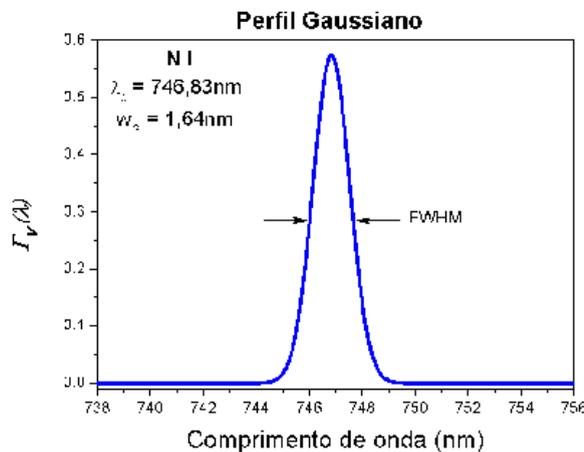


Figura 2.7: Perfil obtido por simulação da equação 2.65.

2.8.2 Perfil Loretziano.

A distribuição de Cauchy-Lorentz é uma distribuição de probabilidade contínua que no âmbito da física é conhecida como distribuição de Lorentz. A função de Lorentz tem uma grande importância na física por ser a solução da equação que descreve a ressonância forçada. Na espectroscopia a função de Lorentz, descreve o perfil das linhas espectrais que são alargadas por diversos mecanismos, em particular, podemos citar o processo de colisional. O perfil loretziano é descrito por:

$$\Gamma_G(\lambda) = \frac{2}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(\frac{-4\ln 2(\lambda - \lambda_{ij})^2}{\omega_G^2}\right) \quad (2.69)$$

onde ω_G é a largura media altura (FWHM). Fazendo $\lambda = \lambda_{ij}$ na equação 2.69, se obtém a altura máxima,

$$\Gamma_L(\lambda_{ij} = 2/\pi\omega_L), \quad (2.70)$$

da função de Lorentziana. Para uma função de Lorentz normalizada, o produto entre a largura a meia altura e altura máxima da um valor constante e vale:

$$\Gamma_L(\lambda_{ij})\omega_L = \frac{2}{\pi} \approx 0.63662 \quad (2.71)$$

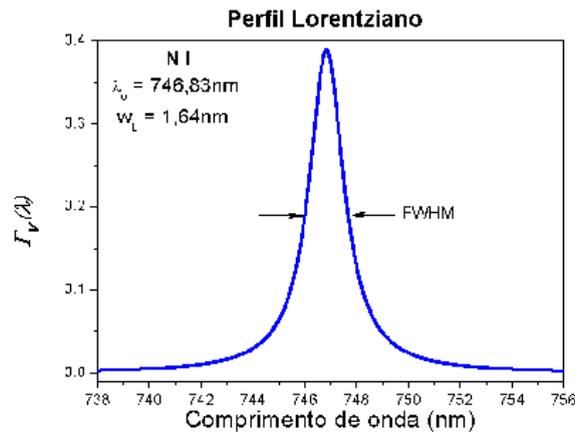


Figura 2.8: Perfil loretziano da linha 746,83nm do N I obtido com a simulação da equação 2.68.

2.8.3 Convolução e perfil Voigt.

Durante a emissão e a propagação até o detector, uma linha espectral experimenta diversos fenômenos físicos que provocam o seu alargamento. Embora as diferentes contribuições para a largura da linha sejam consideradas em separado, é obvio que em uma situação real, os mecanismos de alargamento irão ser gerados simultaneamente. Então, uma linha espectral quase nunca apresentará um perfil puramente gaussiano ou loretziano, e sim uma mistura dos dois perfis, conhecido como perfil de Voigt. Este perfil resulta da convolução dos dois mecanismos de alargamento. A convolução destas duas funções pode ser expressa por:

$$\Gamma_v(\lambda) = \Gamma_G(\lambda) \otimes \Gamma_L(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_G(\lambda' - \lambda_{ij})\Gamma_L(\lambda - \lambda')d\lambda'$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (\lambda' - \lambda_{ij})^2}{\omega_G^2} \right] \frac{2}{\pi} \frac{\omega_L}{4(\lambda' - \lambda_{ij}) + \omega_L^2} d\lambda' \\
&= \frac{\frac{4\omega_L}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (\lambda' - \lambda_{ij})^2}{\omega_G^2} \right]}{4(\lambda' - \lambda)^2 + \omega_L^2} d\lambda' \\
&\Rightarrow \Gamma_v(\lambda) = \frac{2}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} V(x, a). \tag{2.72}
\end{aligned}$$

Sendo que $V(x, a)$ é chamada a função de Voigt, e é dada por:

$$V(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{a^2 + (x - t)^2} dt \tag{2.73}$$

O comprimento de onda variável, representado por x , é normalizado a largura média do perfil gaussiano por:

$$x = \frac{\lambda' - \lambda}{\omega_G} 2\sqrt{\ln 2} \tag{2.74}$$

e o parâmetro a da função voigt, que fornece a importância relativa das componentes lorentziana e gaussiana, é definido como segue:

$$a = \frac{\omega_L}{\omega_G} \sqrt{\ln 2}. \tag{2.75}$$

A convolução de dois perfis gaussiano da novamente um perfil gaussiano com uma largura a meia altura descrita por:

$$\omega^2 = \omega_{G1}^2 + \omega_{G2}^2, \tag{2.76}$$

de modo análogo, a convolução de dois perfis de Lorentz da como resultado outra lorentziana com largura a meia altura dada por:

$$\omega_L = \omega_{L1} + \omega_{L2} \tag{2.77}$$

A largura a meia altura para um perfil Voigt pode ser obtida com uma precisão de $\approx 1\%$ pela seguinte relação:

$$\omega_V \approx \left[\left(\frac{\omega_L}{2} \right)^2 + (\omega_G)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\omega_L}{2} \tag{2.78}$$

2.9 Equilíbrio.

No equilíbrio termodinâmico, se deve cumprir que os três tipos de distribuição de energia, função de Planck, distribuição da população de Boltzmann e distribuição de velocidades de Maxwell, devem ser válidas e todas devem apresentar a mesma temperatura, T . Neste equilíbrio, a função de distribuição de Maxwell aplica-se a todos os tipos de partículas (moléculas, átomos, íons e elétrons). O equilíbrio químico do plasma é

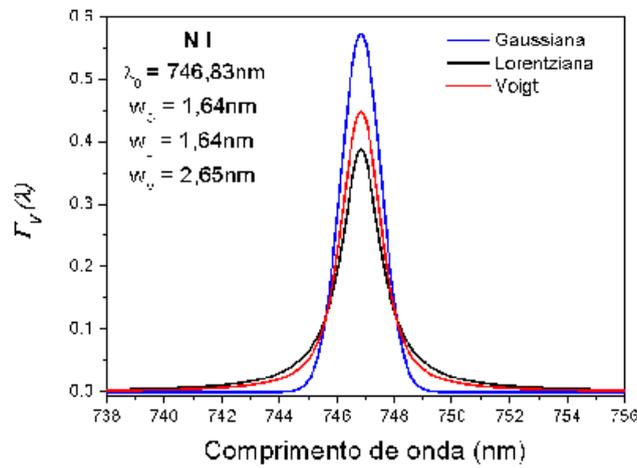


Figura 2.9: Perfil voigt obtido pela convolução de uma gaussiana e uma lorentziana com mesmo FWHM.

descrito por uma quarta equação, conhecida como equação de Saha, que dá a razão entre as densidades de átomos, íons e elétrons. Se a radiação e as partículas estão juntas em um recipiente fechado e isolado com uma temperatura constante, não há dúvida que exista o equilíbrio termodinâmico, entretanto este sistema não é do nosso interesse, pois a radiação não vai depender do tipo de partícula que a emite. Porém, para um plasma, existe um estado conhecido como equilíbrio termodinâmico local (LTE), onde as populações e velocidades ainda estão descritas pelas relações de equilíbrio, embora a radiação não seja mais descrita como de corpo negro. Ao se buscar caracterizar este estado, é necessário considerar a excitação e desexcitação por colisões. Consideremos um átomo com dois níveis de energia com as taxas de transição colisional R_{ij} e R_{ji} e os coeficientes radiativos, como é mostrad o na figura 2.10. Estas transições são, principalmente, devido

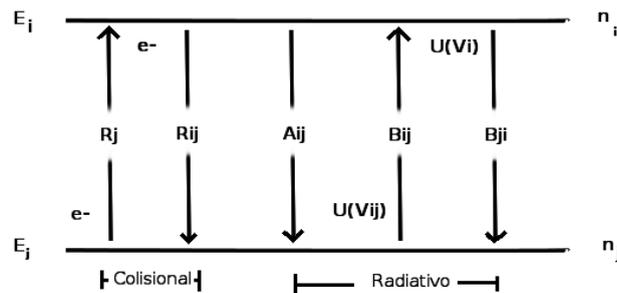


Figura 2.10: Taxas de transição por colisões e coeficientes radiativos.

às colisões com os elétrons rápidos. O princípio do balance detalhado ou reversibilidade microscópica, diz que em equilíbrio termodinâmico cada processo deve ser equilibrado por seu inverso e é aplicado às taxas de colisão, dando que

$$n_i R_{ji} = n_i R_{ij} \quad (2.79)$$

esta relação deve se manter para cada tipo de colisão.

2.9.1 Taxas de transição por colisão.

A excitação e desexcitação por colisão entre átomos e elétrons são representadas pelo seguinte processo

$$\Delta E + A + e^- \rightleftharpoons A^* + e^- \quad (2.80)$$

onde ΔE é a energia cinética transferida ou recebida pelo elétron. A seção de choque para essas interações depende da transição considerada bem como da velocidade do elétron. Para certa excitação deve existir uma velocidade limiar, v_L , definida para a conversão de toda a energia cinética do elétron em energia de excitação:

$$\frac{1}{2} m_e v_L^2 = E_i - E_j \quad (2.81)$$

Para transições em um faixa óptica de 2 ou 3 eV com uma temperatura eletrônica de 1 eV, só os elétrons na calda da distribuição de Maxwell irão satisfazer a equação 2.80 e vão ser efetivos na excitação por colisão. Um elétron de velocidade v incidindo sobre um cilindro de unidade de área e comprimento v , é atravessado numa unidade de tempo t . Se a densidade do número de átomos do alvo é n , o cilindro conterá n_v átomos, e para uma seção de choque $\sigma(v)$ a área total apresentada pelo alvo é $nv\sigma(v)$, que é equivalente a probabilidade de colisões se considerarmos uma unidade de tempo. Para obter o número total de colisões por segundo e por unidade de volume, o resultado anterior deve ser multiplicado pela densidade do número de elétrons com velocidade v , $dn_e(v)$, e integrando sobre todos os v . Então, a taxa de colisão R é dada por:

$$\begin{aligned} R &= n \int_0^\infty v\sigma(v) dn_e(v) = nn_e \int_0^\infty v\sigma(v) f(v) dv \\ &\Rightarrow R = nn_e \overline{v\sigma(v)} \end{aligned} \quad (2.82)$$

onde $f(v)$ é a distribuição de velocidades dos elétrons que no equilíbrio térmico é igual a distribuição de Maxwell e $\overline{v\sigma(v)}$ é um peso estatístico para a distribuição de velocidades. Assim, as duas taxas de colisão para as transições são definidas por:

$$R_{ji} = nn_e \overline{v\sigma_{ji}(v)} \quad R_{ij} = nn_e \overline{v\sigma_{ij}(v)} \quad (2.83)$$

onde R_{ji} é a taxa de excitação por colisão e R_{ij} é a taxa de desexcitação colisional. Uma forma para a seção de choque pode ser obtida com a aproximação de Bethe-Born modificada por Van Regenmorter [54] através de um tratamento perturbativo de primeira ordem. Neste tratamento, a função de onda não perturbada é usada para avaliar a interação com o momento de transição do átomo. No cálculo um elétron livre é

representado pela função de onda $\psi = ae^{ik\vec{r}}$, onde $\hbar\vec{k}$ é igual ao momento $m_e\vec{v}$. Nesta aproximação, a seção de choque resultante para a transição dipolar elétrica colisional é:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{g_j} \frac{2\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{S_{ed}\bar{g}e^2}{\epsilon_0^2 h^2 v^2} \quad (2.84)$$

onde \bar{g} é o fator de Gaunt, determinado empiricamente e que pode ser estimado por

$$\bar{g} = \begin{cases} \left(\frac{3}{\pi} \frac{kT}{h\nu}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{si } \frac{kT}{h\nu} < 1 \\ \frac{\sqrt{3}}{\pi} \ln\left(\frac{4}{\gamma_E} \frac{kT}{h\nu}\right) & \text{si } \frac{kT}{h\nu} > 1 \end{cases} \quad (2.85)$$

Sendo γ_E a constante de Euler-Mascheroni que vale aproximadamente de 0,5772.

2.9.2 Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE).

Em alguns plasmas o equilíbrio radiativo não ocorre e o plasma não é mais opticamente espesso a todas as frequências, representada pela distribuição de corpo negro. Estes plasmas são descritos por um estado conhecido como equilíbrio térmico local (LTE), onde se considera que os processos de colisão dominam sobre os processos radiativos.

$$\tau_{col} \ll \tau_{rad}. \quad (2.86)$$

Este critério permite desprezar as perdas de energia por radiação, ou seja, um estado excitado deve ter uma maior probabilidade de desexcitação por colisão que por radiação espontânea, e ainda considerar os átomos, íons e elétrons em estado de equilíbrio. Então é possível encontrar uma temperatura T que satisfaça as relações de equilíbrio descritas pelas equações de Boltzmann e Saha, 2.87 e 2.88 [55]:

$$\frac{n_j^z}{n^z} = \frac{g_j e^{-\frac{E_j^z}{kT_e}}}{U^z(T)}, \quad (2.87)$$

$$\frac{n_e n^z}{n^{z-1}} = \frac{2U^z(T)}{U^{z-1}(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_\infty^{z-1} - \Delta E_\infty^{z-1}}{kT}}. \quad (2.88)$$

De acordo com Griem [55], se o tempo característico de decaimento radiativo for dez vezes maior que o tempo característico para as colisões a condição de LTE pode ser aplicada:

$$\tau_{rad} \geq 10\tau_{col} \quad (2.89)$$

O tempo característico radiativo é dado por $\tau_{rad} = 1/A_{ij}$ e o tempo característico de colisão dos elétrons pode ser obtido pelo inverso da taxa de desexcitação colisional R_{ij} dada pela equação 2.83, assim a condição para que as populações dos estados atômicos e iônicos sejam reguladas pelas colisões eletrônicas e não pelas radiativas, pode ser expressa pela seguinte relação:

$$n_e \overline{v\sigma_{ij}(V)} \geq 10A_{ij} \quad (2.90)$$

Conclui-se então, que se faz necessário uma densidade mínima de elétrons para garantir a igualdade da equação 2.89. Este valor mínimo, irá garantir o alto nível de colisões necessária para que o processo colisional seja mais importante que o radiativo.

Assumindo que o decaimento radiativo é dado por uma transição dipolar elétrica, temos para a probabilidade de transição radiativa que:

$$A_{ij} = \frac{16\pi^3 \Delta E_{ij}^3 S_{ed}}{3\epsilon_0 h^4 c^3 g_i},$$

$$A_{ij} = \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 \frac{[\Delta E_{ij}]^3 S_{ed}}{12\epsilon_0 h g_i}. \quad (2.91)$$

o coeficiente de taxa de desexcitação $\overline{\sigma_i(v)}$ está dado por

$$\overline{\sigma_i(v)} = \frac{8\pi}{3} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\bar{g}}{\epsilon_0 h g_i T^{\frac{1}{2}}} \frac{S_{ed}}{g_i} \quad (2.92)$$

Substituindo as equações 2.91 e 2.92 na equação 2.90, se chega a seguinte relação:

$$n_e \geq \frac{5}{16\pi} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^3 [\Delta E]^3 \frac{T^{\frac{1}{3}}}{\bar{g}} \quad (2.93)$$

onde $\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h c}$ é a constante de estrutura fina y $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$ é o raio de Bohr. Substituindo o valor das constantes, a equação 2.93 toma a seguinte forma:

$$n_e (m^{-3}) \geq \frac{2.8 \times 10^{19}}{\bar{g}} [\Delta E_{ij} (eV)]^3 [T (eV)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.94)$$

sendo o fator de Gaunt que pode ser determinado com a equação 2.85. Este limite inferior para a densidade eletrônica é conhecido como o critério de McWhirter [56, 57], e foi obtido por considerações semi-clássicas. A relação obtida por McWhirter ainda é encontrada em muitos artigos [58, 59, 60, 61, 62, 63, 64] E apresenta a seguinte forma:

$$n_e (cm^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} [T (K)]^{\frac{1}{2}} [\Delta E_{ij} (eV)]^3 \quad (2.95)$$

onde ΔE_{ij} é a diferença de energia entre os níveis que estão envolvidos na transição. Este princípio é uma condição necessária, mas não suficiente, para garantir o LTE, sendo facilmente satisfeita durante os primeiros microssegundos de formação de um plasma gerado por laser no ar.

2.9.3 Equilíbrio químico.

O equilíbrio químico é um estado em que as concentrações das espécies de partículas de uma mistura permanecem constantes no tempo. Quando há um equilíbrio térmico e químico se diz que há um equilíbrio termodinâmico. Como as relações químicas e os processos de troca de energia térmica têm diferentes constantes no tempo, isto só se torna possível se o equilíbrio térmico estiver desacoplado do equilíbrio químico. Então quando o equilíbrio termodinâmico é assumido, se assumi também o equilíbrio nas concentrações das espécies. Em um plasma, o equilíbrio químico se dá entre as concentrações das diversas espécies atômicas e iônicas e é descrito pela equação de Saha a seguir:

$$\frac{n_{II}}{n_I} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_{II}(T)}{Q_I(T)} \exp\left(-\frac{(\chi - \Delta\chi)}{kT}\right), \quad (2.96)$$

onde n_I e n_{II} são as densidades de átomos e íons da mesma espécie, n_e é a densidade de elétrons, m_e é a massa do elétron, h é constante de Planck, $Q_I(T)$ e $Q_{II}(T)$ são funções de partição das espécies indicadas,

χ é a energia de ionização do elemento neutro, $\Delta\chi$ é a redução na energia de ionização do plasma e pode ser calculada por

$$\Delta\chi \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (2.97)$$

2.9.4 Plasmas transientes e o equilíbrio termodinâmico.

As condições gerais para a existência do equilíbrio termodinâmico aou mas particularmente, o equilíbrio termodinâmico local (LTE), foram discutidas nas seções anteriores. Estas discussões implicitamente assumiram um estado estacionário, o que não é o caso de um plasma transiente como o gerado por um laser de nosso interesse; este é criado em poucos nanossegundos quando toda a energia de um pulso laser é entregue a ele e deixado para evoluir em alguns microsegundos até se apagar, ou seja, transiente. Em um plasma transiente é necessário considerar o tempo requerido para alcançar o estado estacionário. Nos estágios iniciais a sua formação, as partículas são aceleradas pelos fortes campos elétricos do feixe laser e o plasma só entrará em equilíbrio quando as velocidades de suas partículas constituintes forem randomizadas pelas colisões e então uma temperatura pode ser definida.

Para dar uma ideia, um plasma gerado por laser na atmosfera leva $\approx 1\mu s$ para alcançar $n_e \approx 10^{16} cm^{-3}$ se apenas processos colisionais estão envolvidos.

Embora o LTE exija uma temperatura eletrônica bem definida, isto não implica que a temperatura cinética do gas (velocidade de translação dos átomos e íons) seja igual à eletrônica.

Como podemos ver nas figuras 2.11 a) e 2.11 b), a radiação, a temperatura e densidade do plasma gerado por laser evoluem com o tempo, onde o comportamento da temperatura retirado de plasma de Cu e a densidade é determinada de um plasma de ZnMnO.

Observando estas curvas podemos notar que todos os parâmetros de interesse estão variando como o tempo.

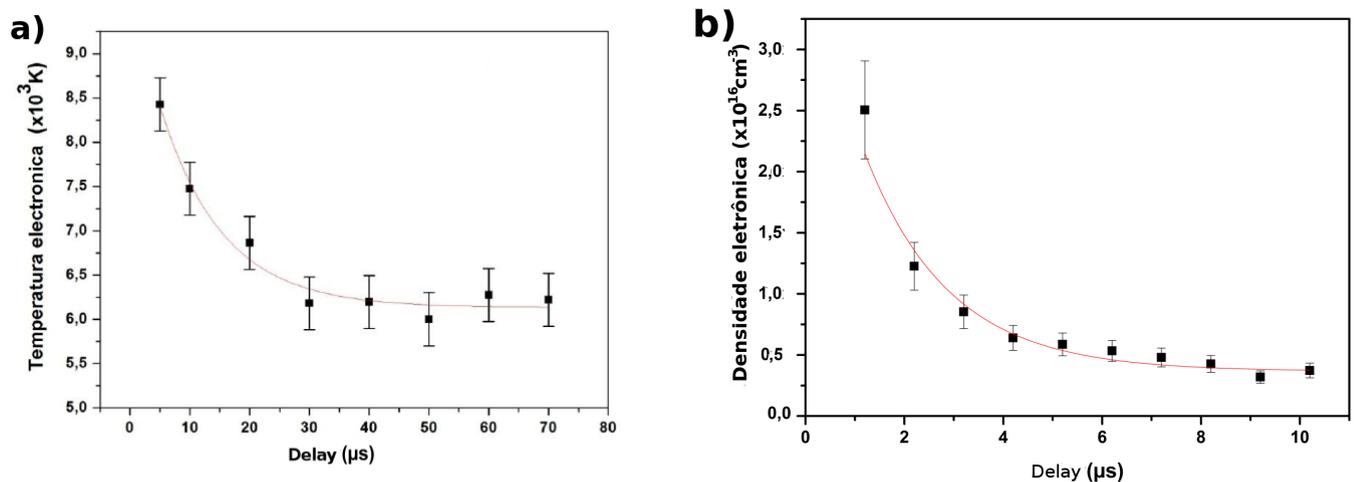


Figura 2.11: a) Variação da densidade eletrônica no tempo b) Variação da temperatura eletrônica no tempo.(gráficas retiradas de [65, 66])

Então as questões são: como podemos modelar este plasma como sendo estacionario?; como podemos afirmar o LTE?. a resposta a estas perguntas está no tempo gasto em observar o plasma. Se observamos este plasma a partir de $\approx 1\mu s$ com uma janela temporal pequena o suficiente ($\approx 200ns$) para que a temperatura e a densidade não variem apreciavelmente neste intervalo, ou seja

$$\frac{\Delta T_e}{\Delta t} \approx 0 \quad \frac{\Delta n_e}{\Delta t} \approx 0, \quad (2.98)$$

e que a perda de energia por radiação seja muito pequena,

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} \approx 0, \quad (2.99)$$

podemos afirmar que dentro deste intervalo de tempo o plasma é estacionario e LTE. Assim, podemos dizer que o plasma evolui passando por estágios estacionários e LTE com curta duração do tempo.

Capítulo. 3

Análise quantitativa.

As técnicas espectroscópicas não interferem com o plasma e dados experimentais são obtidos sem perturbá-lo. A espectroscopia de emissão óptica pode fornecer o conhecimento quantitativo das espécies atômicas que formam o plasma. Medidas de intensidade e da forma das linhas espectrais emitidas permitem a determinação dos parâmetros fundamentais para a análise de um plasma, ou seja, sua temperatura e densidade eletrônica. A análise de um plasma LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) é baseada na espectroscopia de emissão óptica. A premissa básica desta técnica é que a intensidade da luz emitida para um comprimento de onda de um estado excitando particular, seja proporcional a densidade dos átomos neste estado. No caso de o plasma estar em equilíbrio termodinâmico local, a espectroscopia óptica pode ser usada na determinação de seus parâmetros.

Neste capítulo iremos fornecer as ferramentas básicas para se realizar uma análise LIBS de uma amostra qualquer.

3.1 Modelando o plasma.

No modelo usado nesta tese o plasma é assumido estar em equilíbrio termodinâmico local, ser opticamente fino, homogêneo e estático no tempo e no espaço. Neste plasma as populações dos seus estados excitados são determinadas pelas colisões [56, 67, 68, 63, 49]. Como as colisões de maior importância são aquelas realizadas com os elétrons livres, é a temperatura eletrônica do plasma, T , que irá entrar nas equações de equilíbrio. Neste regime, o princípio do balance detalhado aplicado a cada processo de colisão é acompanhado por seu inverso (ex: a ionização colisional é balanceada com a recombinação de três corpos):

$$ion(z) + e^- + E_k \leftrightarrow ion(z+1) + e^- + e^- + E_k. \quad (3.1)$$

Sendo assim, o plasma se encontra em um estado estacionário que pode ser descrito pelas mesmas leis que governam o equilíbrio termodinâmico com exceção da radiação emitida. Se em um plasma as colisões se fazem dominantes, o equilíbrio termodinâmico local (LTE) pode ser alcançado mesmo que o plasma seja opticamente fino, isto é, que ele absorva muito pouca radiação. As características deste plasma são: (1) A

densidade de população dos elétrons em cada nível de energia é determinada pelo processo colisional; (2) Em um plasma LTE, é necessário que a velocidade de distribuição dos elétrons livres seja Maxwelliana; (3) A distribuição das populações dos elétrons entre os níveis de energia sigam a função de distribuição de Boltzmann [67, 49], ou seja,

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \times \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}, \quad (3.2)$$

onde n_i e n_j são os números de átomos ou íons por unidade de volume nos estados i e j , E_i e E_j são as energias medidas para estes estados e g_i e g_j são os pesos estatísticos dos dois níveis. Para o átomo de hidrogênio $g_i = 2n^2$ e para os demais átomos $g = 2J + 1$ onde J é o momento angular total do elétron que faz a transição [56]. O numerador e o denominador na equação 3.2 são os fatores associados de Boltzmann com os níveis de energia E_i e E_j . Se efetuarmos uma soma sobre todos os níveis do átomo como se segue [67],

$$Q(T) = \sum g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

temos a função de partição para o sistema.

No caso em que o plasma alcance uma temperatura que provoque a ionização das partículas que o constitui, o equilíbrio químico será requerido e este equilíbrio, como já foi mencionado é descrito pela equação de Saha [?, 49], isto é:

$$\frac{n_{II}}{n_I} = \frac{(2\pi m_e k T)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_{II}(T)}{Q_I(T)} \exp\left(-\frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion})}{k_B T}\right). \quad (3.4)$$

Esta equação conecta a densidade de átomo neutros, n_I , com a densidade de íons, n_{II} , uma vez ionizados; E_{ion} é a energia de ionização do átomo, m_e é a massa do elétron e h é a constante de Planck. Portanto, em um plasma LTE os processos colisionais de excitação e desexcitação requerem uma densidade mínima de elétrons para alcançar o equilíbrio. A densidade mínima de elétrons (n_e), necessária para que o LTE ocorra entre dois estados separados por uma energia ΔE é uma função da temperatura dos elétrons e é dada pela condição de McWhirter [56, 49]:

$$n_e (cm^{-3}) \geq 1.6 \times 10^{12} [T(K)^{\frac{1}{2}}] [E_i - E_j (eV)]^3. \quad (3.5)$$

As experiências confirmam que certa densidade eletrônica de acordo com a fórmula acima, se faz necessária para obter o equilíbrio termodinâmico local.

Neste modelo a absorção de fótons é desprezada e consideramos o plasma como sendo transparente a radiação emitida para garantir a linearidade entre a intensidade da linha espectral emitida e o número de átomos no estado quântico considerado. O requisito de ser homogêneo e estático garante um único valor para a temperatura e a densidade em todo o plasma.

3.2 Determinação da temperatura do plasma.

A temperatura eletrônica de um plasma pode ser determinada através da lei de distribuição de Boltzmann, seguindo o método descrito por Griem [68]. A medida da temperatura eletrônica usando esta técnica espec-

trocópica requer que os estados ligados, das espécies que estão emitindo a radiação examinada, se encontrem em equilíbrio termodinâmico local (LTE). Isso só pode ser realizado se os processos colisionais são mais importantes que os processos radioativos de decaimento e recombinação. A intensidade da linha espectral emitida I_{ij} é uma medida da população do correspondente nível de energia de certa espécie do plasma. Se o plasma se encontra em LTE, então, de acordo com a lei de Boltzmann [67, 49] se pode escrever que:

$$I_{ij} = Fn_s \frac{A_{ij}g_i}{Q_s(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right), \quad (3.6)$$

onde A_{ij} e g_i são a probabilidade de transição e o peso estatístico para o nível superior, respectivamente. E_i é a energia do nível excitado i , k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do plasma, n_s é a densidade total de átomos (ou íons), F é um fator experimental e $Q(T)$ é a função de partição da espécie atômica considerada. Se os níveis de energia superior de duas linhas espectrais de emissão são separados por uma diferença de energia considerável, é possível utilizar a equação 3.6 para estimar a temperatura média dos elétrons do plasma.

3.2.1 Método da razão entre a intensidade relativa de duas linhas espectrais.

Para duas linhas, I_{ij} e I_{mn} , provenientes de uma mesma espécie atômica ou iônica, a razão entre as intensidades relativas destas linhas pode ser utilizada para se determinar a temperatura do plasma através da seguinte equação[49]:

$$\frac{I_{ij}}{I_{mn}} = \frac{g_i A_{ij}}{g_m A_{mn}} \exp\left(\frac{E_m - E_i}{K_B T}\right). \quad (3.7)$$

A diferenciação da equação acima produz a sensibilidade da medição. A incerteza na medida da temperatura (ΔT) pode ser estimada pela seguinte relação:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{K_T}{\Delta E} \frac{\Delta R}{R}, \quad (3.8)$$

onde $R = I_{ij}/I_{mn}$.

A sensibilidade na medida da temperatura será melhor quanto maior for a diferença de energia ΔE com respeito à temperatura $k_B T$. Um valor de temperatura com maior precisão pode ser determinado usando a intensidade relativa de muitas linhas espectrais da mesma espécie atômica/iônica através do chamado ajuste de Boltzmann.

3.2.2 Ajuste de Boltzmann.

Aplicando o logaritmo natural na equação 3.6 e organizando os termos, podemos escrever que [68, 49]:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}(\lambda)}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{k_B T} + \ln\left(\frac{Fn_s}{Q(T)}\right), \quad (3.9)$$

onde os termos da equação são identificados como:

$$y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right), \quad x = E_i, \quad a = \frac{1}{K_B T}, \quad b_s = \ln\left(\frac{Fn_s}{Q_s(T)}\right). \quad (3.10)$$

Esta identificação explícita a existência de uma relação linear entre as variáveis x e y :

$$y = -ax + b \quad (3.11)$$

Com esta equação se pode realizar um ajuste linear onde $y = \ln(I_{ij}/A_{ij}g_i)$ é representado graficamente versus a energia do nível superior da transição $E_i = x$ para encontrar o valor da temperatura do plasma. A inclinação da reta $a = 1/kBT$ neste ajuste nos fornece a temperatura dos elétrons do plasma. De acordo com o modelo que foi adotado, esta temperatura é a mesma para todas as espécies presentes no plasma.

A figura 3.1 apresenta um ajuste de Boltzmann típico com algumas transições do Al II. Realizando o ajuste linear com os dados experimentais se obteve uma temperatura calculada para o plasma de $1,10 \pm 0,09$ eV. A dispersão dos pontos experimentais em relação à reta ajustada é devido à incerteza na medida das intensidades das linhas e na incerteza apresentadas pelas probabilidades de transição. O erro global no ajuste pode ser estimado através do desvio dos pontos com respeito à reta ajustada.

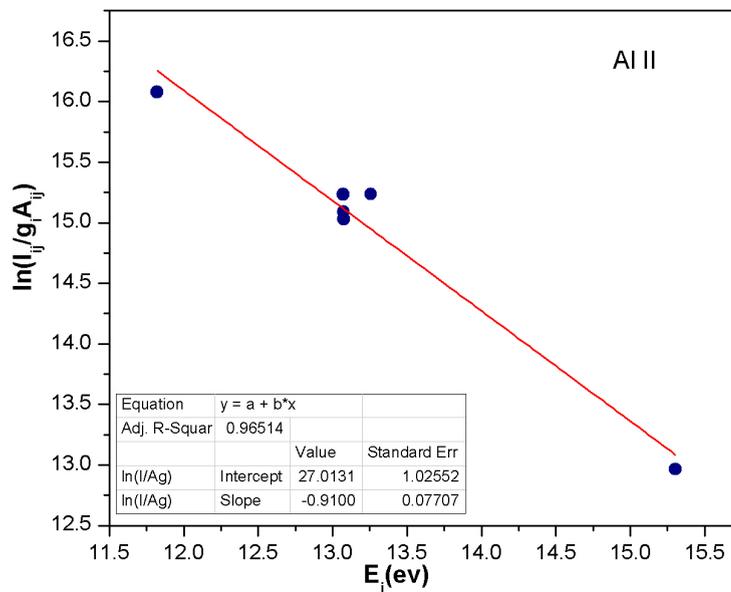


Figura 3.1: Diagrama de Boltzmann para Al II.

É bom observar que para se obter a temperatura eletrônica através da emissão óptica se deve cumprir alguns requisitos:

- As transições envolvidas no cálculo devem satisfazer o critério de McWhirter.
- As linhas envolvidas no cálculo devem apresentar à maior diferença de energia possível entre os estados superiores das transições.
- O plasma não pode apresentar auto-absorção.
- O ajuste necessariamente deve ser realizado com linhas espectrais pertencentes à mesma espécie atômica.

Como a segunda condição é de difícil de ser cumprida, nem sempre é possível se obter uma temperatura com este método. Para burlar esta dificuldade se pode empregar o diagrama de Saha-Boltzmann que utiliza linhas atômicas e iônicas no ajuste.

3.2.3 Diagrama de Saha-Boltzmann.

A precisão do método CF-LIBS está ligada à determinação da temperatura do plasma. Um erro na determinação da temperatura irá afetar o cálculo da composição por meio dos valores calculados para as funções de partição e os coeficientes lineares b_s . Para determinar um valor mais preciso para a temperatura geralmente se emprega o método de Saha-Boltzmann [49, 69]. Este método combina as equações 3.4 e 3.6 para fazer um ajuste com linhas atômicas e iônicas. Dado que o método é derivado a partir da equação de Saha, uma energia aproximadamente igual ao potencial de ionização do átomo é acoplada ao valor de energia dos níveis superiores dos íons. Assim, há um aumento no valor energético dos níveis dos íons, o que aumenta a distância entre os pontos no diagrama de Saha-Boltzmann proporcionando um ajuste linear mais preciso e, por consequência, a temperatura é determinada com um erro menor.

No diagrama de Saha-Boltzmann as coordenadas para as linhas atômicas e iônicas são dadas pelas seguintes expressões:

$$y = \ln \left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i} \right) - z \ln \left[\frac{2}{n_e} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \right], \quad (3.12)$$

$$x = E_i + z(E_{ion} - \Delta E_{ion}) \quad (3.13)$$

em que $z = 0$ para os átomos neutros e $z = 1$ para os íons. O ajuste de Saha-Boltzmann é escrito em uma forma linear $y = -ax + b_I$, similar ao ajuste de Boltzmann, onde a inclinação $a (= 1/kBT)$, no diagrama de Saha-Boltzmann, fornece a temperatura T do plasma e a constante linear $b_I (= \ln(Fn_I/Q_I(T)))$ está relacionada com a concentração da espécie neutra. Para criar um diagrama de Saha-Boltzmann se faz necessário o conhecimento das intensidades e de alguns parâmetros espectroscópicos para as linhas atômicas e iônicas de um mesmo elemento, além do conhecimento da densidade do plasma.

Neste método a temperatura deve ser determinada por um processo iterativo. A princípio, um valor para a densidade é fixado e se estima um valor inicial para a temperatura eletrônica, extrapolando um primeiro valor com a equação 3.9, se possível. Na sequência, um ajuste linear sobre todos os pontos (atômicos e iônicos) no diagrama de Saha-Boltzmann com os valores calculados das equações 3.12 e 3.13 determina um novo valor de temperatura, com o qual se corrige novamente os valores gerados pelas equações 3.12 e 3.13. Repetindo o processo até que os valores da temperatura converjam para um resultado. O sistema é bem condicionado, e o método converge rapidamente para o valor final (em aproximadamente cinco iterações). A fig 3.2 apresenta um diagrama de Saha-Boltzmann, se pode observar que o procedimento adotado desloca os pontos dos íons de alumínio (Al II) para valores de y menores e valores de x maiores possibilitando o ajuste de uma reta mais precisa e fornecendo uma temperatura eletrônica mais exata. O ultimo ajuste linear depois de ocorrer a convergência nas iterações forneceu uma temperatura para o plasma de $1,11 \pm 0,02$ eV.

O problema com este método são as exigências de que o espectro apresente linhas atômicas e iônicas de um

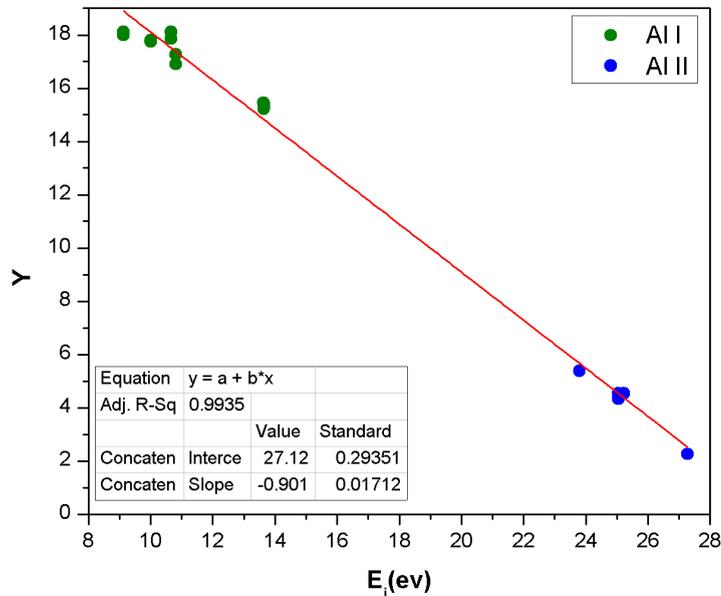


Figura 3.2: Diagrama de Saha-Boltzmann.

mesmo elemento e que estas linhas possuam seus parâmetros catalogados na literatura, além da necessidade previa do conhecimento do valor da densidade do plasma.

3.3 Determinação da densidade do plasma.

Um dos pré-requisitos para se determinar a temperatura do plasma com um diagrama de Saha-Boltzmann é o conhecimento do valor da densidade eletrônica. A forma mais precisa de se determinar a densidade de um plasma é através do alargamento de suas linhas espectrais. Devido à geração de vapor de água durante a descarga do laser sobre a superfície sólida do gelo, o hidrogênio se faz presente no plasma e suas linhas espectrais são fortes candidatas para o diagnóstico de densidade.

O átomo de hidrogênio, composto apenas por um elétron e um próton, é o sistema atômico mais simples e por isso o mais estudado [70, 71, 72, 73]. É o único sistema atômico que apresenta uma solução exata na teoria quântica e por possuir apenas um elétron, o átomo de hidrogênio apresenta níveis de energia degenerados, sendo o candidato ideal para um diagnóstico de densidade.

O alargamento das linhas espectrais emitidas pelo átomo de hidrogênio depende fortemente da densidade das partículas carregadas em seu entorno. A degenerescência dos seus níveis provoca um efeito Stark linear que produz um alargamento muito mais pronunciado que o apresentado pelos demais sistemas atômicos onde o efeito Stark é quadrático. Geralmente, ao calcular o alargamento de suas linhas espectrais, se considera que os átomos de hidrogênio estejam estáticos, isto quer dizer que se está desconsiderando o efeito da

temperatura sobre o alargamento de suas linhas. Uma descrição completa de cálculos teóricos e também estudos experimentais pode ser encontrado no livro de Griem [68].

No átomo de hidrogênio, a linha H_α a mais pronunciada da série de Balmer (656,273nm) é a primeira candidata para o cálculo do alargamento Stark, porém, ela é muito sensível a dinâmica dos íons do plasma. No entanto, em altas densidades de 10^{23} a 10^{25} m⁻³ os cálculos teóricos e os dados experimentais apresentam uma grande concordância. Desprezando a temperatura a seguinte aproximação semi-empírica pode ser empregada [56, 53]:

$$n_e \approx 9.77 \times 10^{22} (\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha})^{1.39} \quad (3.14)$$

nesta expressão $\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha}$ é a largura à meia altura (FWHM) da componente lorentziana da transição e a expressão é uma função que não depende da temperatura do plasma [50].

3.4 O método de calibração livre (CF-LIBS).

O método CF-LIBS foi introduzido por Ciucci e outros[1] no ano de 1999. Nesta tese empregamos o modelo de Ciucci na análise quantitativa de amostras líquidas. O método CF-LIBS é baseado em três premissas básicas:

- (I) O plasma tem que representar a composição química da amostra, isto é, o plasma deve ser gerado através de uma ablação estequiométrica do alvo.
- (II) Durante o tempo de observação do sinal óptico o plasma deve estar no estado de equilíbrio termodinâmico local (LTE).
- (III) O plasma deve ser opticamente fino, ou seja, as linhas espectrais incluídas no cálculo não devem apresentar auto-absorção.

No ajuste da equação 3.9 as intensidades das linhas espectrais são retiradas dos dados experimentais, os parâmetros espectrais A_{ij} , g_i e E_i são tabulados na literatura, F , $Q_s(T)$ e n_s são determinados do ajuste linear com as identificações feitas na equação 3.10, que é conhecida como ajuste de Boltzmann. Como todas as espécies atômicas do plasma estão à mesma temperatura, o ajuste de Boltzmann de espécies diferentes proporciona linhas paralelas, com a mesma inclinação a e diferentes pontos de interceptação b_s . O parâmetro b_s , ver na equação 3.10, é proporcional ao logaritmo do fator experimental F vezes a concentração da espécie atômica n_s , dividido pela função de partição desta mesma espécie $Q_s(T)$. Se o fator experimental F é conhecido, se pode calcular a concentração relativa das espécies correspondentes através da relação:

$$n_s = \frac{Q_s(T)e^{b_s}}{F}. \quad (3.15)$$

Se o espectrógrafo usado nos experimentos foi calibrado de forma radiométrica, o fator experimental F é uma constante e pode ser determinado através da normalização da soma dos valores para as concentrações das espécies atômicas n_s do plasma,

$$\sum_s n_s = \frac{1}{F} \sum_s Q_s(T)e^{b_s} = 100\%. \quad (3.16)$$

Como a energia laser aplicada em experimentos **LIBS** normalmente não é grande o suficiente para remover mais de um elétron dos átomos, a concentração total de um elemento que compõem o plasma é dada pela soma das concentrações de suas espécies neutras e uma vez ionizadas,

$$n_s = n_I + n_{II}. \quad (3.17)$$

Muitas vezes, em um espectro **LIBS**, não observamos as linhas espectrais das espécies ionizadas. Quando apenas as linhas espectrais neutras são detectadas no experimento **LIBS**, é possível deduzir a densidade das espécies iônicas pela equação Saha:

$$n_{II} = n_I \frac{(2\pi m_e k_B T)^{1/2}}{n_e h^3} \frac{2Q_{II}(T)}{Q_I(T)} \exp\left(-\frac{(E_{ion} - \Delta E_{ion})}{k_B T}\right), \quad (3.18)$$

onde n_I e n_{II} são as densidades das espécies atômica e iônica do mesmo elemento, n_e é a densidade de elétrons, m_e é a massa do elétron, h é constante de Planck, $Q_I(T)$ e $Q_{II}(T)$ são as funções de partição das espécies indicadas, E_{ion} é a energia de ionização do elemento neutro, ΔE_{ion} é a redução de energia de ionização pelo plasma e pode ser calculada por:

$$\Delta E \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k_B T}\right)^{1/2} \quad (3.19)$$

3.5 Correção da auto-absorção.

O fenômeno da auto-absorção em um plasma se dá quando fótons que são emitidos pelas espécies que compõem o plasma são absorvidos pelos próprios átomos do plasma. Este fenômeno representa um problema na análise **LIBS**, pois a auto-absorção faz com que a intensidade da linha espectral diminua levando sua largura à meia altura (FWHM) para regiões de maior alargamento. Então, uma linha que apresente auto-absorção apresenta um valor para a intensidade menor que o real e um valor de alargamento maior que o real, influenciando diretamente na determinação da temperatura do plasma.

Um dos requisitos básicos imposto pelo modelo de plasma empregado é que o plasma seja transparente a radiação (não exista auto-absorção), isto, para que se mantenha a linearidade entre a intensidade das linhas e o número de átomos no estado quântico pertinente. Neste trabalho o requisito de a linha não ser auto-absorvida foi relaxado com o emprego de um modelo para corrigir a auto-absorção [49].

Para minimizar a influência da auto-absorção nas intensidades das linhas de emissão foi retirado da literatura os dois procedimentos mais simples. A ausência de auto-absorção foi verificada e corrigida usando os métodos descritos a seguir:

3.5.1 Correção com a razão de intensidades (“Intensity ratio of two lines correction”).

Quando duas linhas espectrais têm o mesmo nível superior, isto é, as linhas pertencem ao mesmo multiplete, a razão entre as suas intensidades não dependerá da temperatura do plasma [49, 28]. A proporção entre as

intensidades das linhas de emissão devem obedecer a seguinte equação:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ik}} = \frac{A_{ij}}{A_{ik}} \quad (3.20)$$

3.5.2 Correção a largura à meia altura (“full width at half maximum correction”).

Como já dito, o efeito de auto-absorção reduz o pico de intensidade e aumenta a largura à meia altura (FWHM) das linhas de emissão. Para este efeito Praher B. e outros[22] obtiveram uma relação entre a razão das intensidades e alargamentos entre uma linha opticamente fina e opticamente espessa,

$$I_{fina} = I_{espessa} \left(\frac{\Delta\lambda_{espessa}}{\Delta\lambda_{fina}} \right)^{0.819}. \quad (3.21)$$

onde $I_{espessa}$ é a intensidade integrada da linha e $\Delta\lambda_{espessa}$ é a componente lorentziana da largura a meia altura da linha, ambos valores são obtidos a partir do espectro experimental. Na teoria padrão o alargamento $\Delta\lambda_{fina}$ está relacionado com a densidade do plasma e pode ser calculado por:

$$\Delta\lambda_{fina} \approx \Delta\lambda_{Stark} \approx 2 \times 10^{-16} \omega(T) n_e \quad (3.22)$$

em que $\omega(T)$ é conhecido como parâmetro de alargando Stark e é fracamente dependente da temperatura do plasma. Os parâmetros $\omega(T)$ são conhecidos apenas para umas poucas linhas de alguns elementos que podem ser encontrados no livro do Griem [68].

Geralmente as linhas mais fortes de um espectro atômico, ressonantes, são as mais absorvidas e neste trabalho não foi diferente. A maioria das linhas ressonantes até algumas não ressonantes observadas no espectro experimental foram corrigidas com as equações acima.

Capítulo. 4

Materiais e Métodos.

A técnica LIBS é uma técnica de espectroscopia de emissão óptica que utiliza um laser pulsado como fonte de energia para a formação e excitação do plasma. Normalmente os lasers empregados têm pulsos curtos cuja duração é tipicamente da ordem de poucos nanossegundos, os tipos mais amplamente utilizados são os de estado sólido.

A informação extraída da radiação emitida pelo plasma é guiada por um sistema óptico e introduzida em um espectrógrafo com resolução temporal, isto nos permite obter espectros em intervalos de tempo muito curtos. Os espectros observados irão formar nossa massa de dados experimentais para posteriormente serem analisados com a técnica CF-LIBS. Esta análise irá fornecer informações sobre o plasma, tais como: temperatura, densidade e composição.

O equipamento experimental empregado na detecção de espectros LIBS é muito simples e é composto por:

- Fonte de plasma (Laser de potência).
- Sistema de detecção (Espectrógrafo com resolução temporal).
- Componentes ópticos de enfoque e coleta da radiação (lentes e fibra óptica).

Para verificarmos a precisão dos resultados obtidos com o método CF-LIBS, a composição da amostra foi determinada com uma técnica de química analítica chamada de MP-AES (Espectroscopia de Emissão Atômica de um Plasma gerado por Microondas). Esta técnica que é um melhoramento do ICP-AES (Espectroscopia de Emissão Atômica de um Plasma Acoplado por Indução) está bem estabelecida na literatura e seus resultados em partes por bilhão são muito confiáveis. Então, incluímos mais um equipamento ao conjunto experimental utilizado:

- Analisador MP-AES

4.1 Láser Nd:YAG.

Láser utilizado para desencadear uma avalanche óptica, e em seguida, formar o plasma neste trabalho foi um Láser de estado sólido do tipo Nd:YAG. Este Láser possui um chaveamento Q-switch que permite gerar pulsos de 6ns com uma taxa de repetição máxima de 10 Hz. O seu modelo é o Brilliant b da empresa Quantel e apresenta uma energia máxima por pulso de 850 mJ.

Este tipo de Láser tem como elemento ativo o neodímio, que se encontra no estágio de ionização três dopando um cristal, o nível Láser do Nd^{+3} gera comprimentos de onda no infravermelho com 1064nm. A estrutura deste cristal sintético é $Y_3Al_5O_{12}$ e é conhecido como YAG (Yttrium Aluminium Garnet). Uma barra de YAG apresenta propriedades térmicas e ópticas ideais para se conseguir um feixe de luz contínuo e com alta qualidade, ideal para fabricação de Lasers.

A inversão de população do neodímio é realizada por um sistema de bombeamento óptico formado por lâmpadas de xenônio localizadas ao longo da cavidade. Lasers de Nd:YAG pulsados são geralmente operados no chamado modo Q-switching. Neste modo, um interruptor óptico, célula de Pockel, é inserido na cavidade do Láser e espera a inversão de população máxima dos íons de neodímio antes de abrir. A ordem de disparo, ou seja, ordem para abrir a célula de Pockel, vem através de um pulso de alta tensão extremamente curto que irá polarizar a célula e ditará a largura temporal do pulso Láser. Durante o tempo em que a célula permanece aberta a radiação Láser é refletida pelos espelhos da cavidade atravessando muitas vezes o meio óptico é despovoando os níveis de energia do neodímio. Isto gera uma multiplicação do número de fótons dentro da cavidade aumentando a energia do pulso. O modo Q-switching gera pulsos Lasers com potências de 250 megawatts e durações de 5 a 50 nanossegundos. Estes pulsos de alta intensidade podem ser eficientemente dobrados em sua frequência para gerar luz Láser com 532 nm, ou outros harmônicos.

As principais características do Láser Brilliant b, usado para gerar o plasma nesta tese, são:

- Comprimentos de onda no infravermelho (1064 nm) ou no verde (532 nm).
- Energia máxima no infravermelho: 850 mJ, e no verde: 400mJ.
- Taxa de repetição máxima de 10 Hz.
- Diâmetro do feixe: 9 mm.
- Largura do pulso: 6 ns.
-

Na figura 4.1 apresentamos uma foto do Láser usado para gerar o plasma LIBS desta tese. Nela o Láser está acoplado ao seu dobrador de frequência, ou seja, está configurado para gerar a luz verde, usamos o seu modo fundamental nesta tese.



Figura 4.1: Laser de Nd:YAG da Quantel..

4.2 Espectrógrafo Echelle.

O Espectrógrafo Mechelle é um analisador óptico multicanal de banda larga (Mechelle 5000, ANDOR, ver figura 4.2) que emprega um detector de dispositivo de carga acoplada intensificado (câmera iCCD) no plano focal de um monocromador tipo Echelle. Em um Espectrógrafo do tipo Echelle uma rede óptica difrata a luz incidente em uma vasta gama de ordens espectrais. Um elemento com dispersão transversal, prisma, colocado perpendicular à rede, enfileira as ordens de difração montando uma imagem bidimensional no plano focal do aparelho. Desta forma, é superada a limitação sobre o intervalo de detecção e simultaneamente os vários comprimentos de onda são detectados ao mesmo tempo (ver figura 4.3). O Espectrógrafo Mechelle emprega uma câmera de dispositivo de carga acoplada intensificada (iCCD) com sensibilidade expandida até o ultravioleta (até 200 nm) para registrar o espectro óptico. Para aumentar a capacidade de gravar até mesmo um sinal muito fraco, a câmera é acoplada a um intensificador de imagem multicanal que possibilita a obtenção de imagens resolvidas no tempo. O comprimento de onda inferior que pode ser observado está determinado pela transmissão do ar, enquanto o limite superior é imposto pela sensibilidade da CCD; a resolução espectral do Mechelle é menor que 0,05 nm ao longo de todo o espectro.

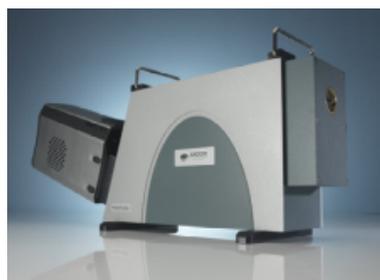


Figura 4.2: Espectrógrafo Mechelle 5000 (foto retirada da página da ANDOR [74]).

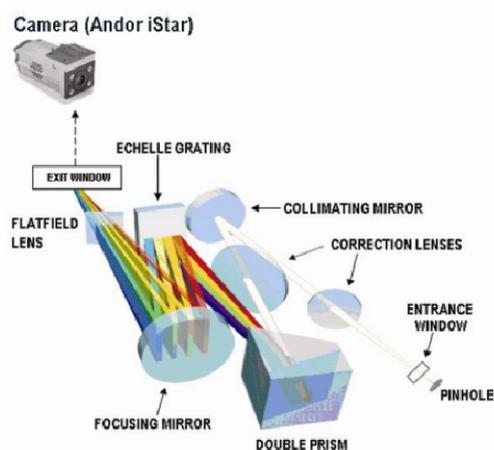


Figura 4.3: Esquema da dispersão da radiação óptica no interior de um Espectrógrafo tipo Echelle (retirado da página da ANDOR[74]).

O detector adquire a imagem relativa às ordens espectrais separadas e as grava simultaneamente, enquanto o software de aquisição vai processando a imagem em um espectro linear. Deste modo, um espectro amplo é compactado sobre uma superfície sensível e bidimensional, permitindo realizar o registro com uma elevada resolução espectral. Em um espectro Echelle, a dispersão linear aumenta diminuindo o comprimento de onda, distinto aos espectrômetros de redes habituais os quais a dispersão é constante; em outras palavras, no espectrógrafo tipo Echelle é a resolução espectral, $\lambda/\Delta\lambda$, que permanece constante com o comprimento de onda.

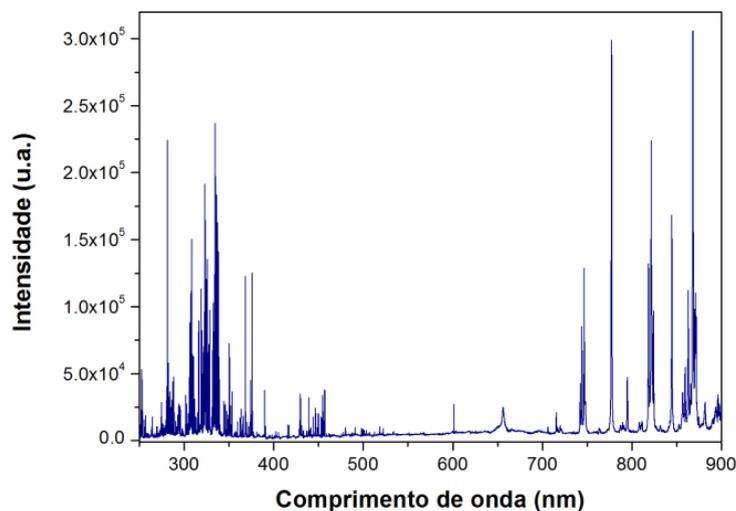


Figura 4.4: Espectro LIBS de um alvo de titânio obtido com o Espectrógrafo Mechelle da ANDOR.

A Figura 4.4 mostra um exemplo de um espectro LIBS adquirido com um Espectrógrafo tipo Echelle. Por fim, a forma do instrumento assegura uma distância focal curta, o que faz com que o instrumento seja

compacto e de fácil transporte. Devido à ausência de partes móveis o equipamento apresenta uma boa estabilidade mecânica. Estas características o tornam adequado para uma utilização *in situ*. A possibilidade de se registrar um espectro único com uma ampla faixa espectral que vai de ≈ 200 até ≈ 1000 nm (dependendo da câmera e da óptica de coleta da radiação) é de grande importância para os experimentos LIBS. Obter o espectro LIBS em uma única aquisição evita os problemas de reprodutibilidade de disparo a disparo do Laser (problemas que ocorrem com monocromadores convencionais que registram uma faixa por disparo para montar o espectro) e reduz significativamente os tempos de medição. O tempo gasto durante as medidas é muito importante aqui para que o líquido congelado (amostra) não tenha tempo para derreter.

4.3 O Sistema Óptico.

Em um experimento LIBS podemos dividir o sistema óptico em duas partes: sistema de enfoque do feixe e sistema de coleta da radiação.

Sistema de enfoque do feixe.

Os parâmetros importantes para focar a radiação laser sobre um alvo em uma experiência LIBS são: distância focal, material e forma da lente.

A distância focal é um parâmetro crítico, pois influi tanto na quantidade do material removido da superfície do alvo como nas características do plasma formado. A distância da lente a amostra é um parâmetro muito importante, já que o simples fato de remover o alvo do seu foco uns poucos milímetros, a área irradiada do alvo aumenta e as características do plasma mudam.

O material escolhido para a lente de enfoque foi o vidro BK7 que transmite 90% da radiação usada nos experimentos e a forma da lente escolhida foi esférica para que a região enfocada seja aproximadamente circular. O valor focal da lente foi escolhido ser de 400 mm, pois com um focal largo como este a movimentação de alguns milímetros, no entorno do ponto focal da lente, não muda o diâmetro da região iluminada pelo laser.

Sistema de coleta da radiação.

Para coletar e transmitir a radiação emitida pelo plasma até o espectrógrafo se utilizou uma fibra óptica com núcleo de quartzo. A fibra óptica é preferida por não apresentar a rigidez do sistema de transmissão formado por lentes. Com uma fibra óptica podemos otimizar o espaço do laboratório e separar o Laser e o Espectrógrafo em mesas distintas. Durante a coleta da radiação a fibra óptica foi posicionada a 2 cm de distância do plasma, formando um ângulo de 45 graus com a superfície da amostra como pode ser visto no esquema da figura 4.5.

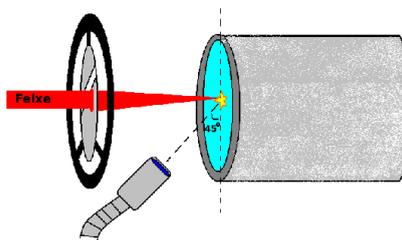


Figura 4.5: Esquema do sistema óptico.

4.4 Analisador MP-AES.

O sistema de química analítica chamado Analisador MP-AES (Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) da empresa Agilent foi empregado, nesta tese, para quantificar os elementos químicos de uma amostra líquida produzida em laboratório. Os resultados obtidos durante a análise da amostra foram tomados como padrão e utilizados na comparação com os resultados obtidos com a técnica CF-LIBS. Na figura 4.6, apresentamos uma foto do Analisador MP-AES Agilent 4100 usado nesta quantificação.



Figura 4.6: Analisador MP-AES 4100 da Agilent (foto retirada da página da Agilent[75])

A fonte de excitação do Analisador MP-AES é um plasma magneticamente excitado por microondas. O Analisador MP-AES usa um campo magnético no lugar de um campo elétrico para acoplar a energia da microondas ao plasma. É possível gerar um plasma acoplado magneticamente com uma magnétron ao se atravessar sua cavidade ressonante, onde as microondas estão confinadas, com um gás apropriado (ver figura 4.7). O Analisador MP-AES usa o gás nitrogênio para formar o plasma. É importante que o gás usado no plasma seja puro, pois contaminantes no gás podem interferir nas medidas.

A formação do plasma de nitrogênio é realizada com uma faísca gerada por uma bobina de Tesla. Os íons e elétrons gerados irão interagir com os campos elétricos e magnéticos oscilantes da microonda. Isto

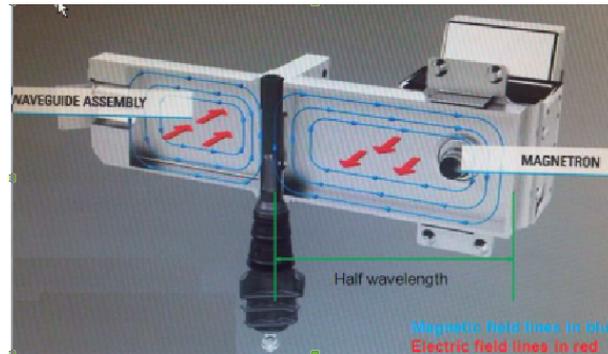


Figura 4.7: Visão esquemática do ressonador de microondas do Analisador MP-AES. (figura retirada da página da Agilent[75])

gera energia suficiente para ionizar e excitar átomos de nitrogênio de forma colisional. Em apenas 2 ms o gás ionizado passa para um estado estável com alta densidade de elétrons, apresentando um regime colisional e entrando em equilíbrio termodinâmico local. A temperatura do plasma varia entre 5000-10000 K. Uma longa e bem definida cauda de plasma emerge da parte superior de um tubo de vidro formando uma chama. Enquanto a chama está ligada, um nebulizador injeta, em seu interior, pequenas quantidades do líquido a ser analisando.

A chama de plasma emite uma radiação característica do nitrogênio e dos elementos que compõem o líquido injetado, ela é a fonte espectroscópica do Analisador MP-AES e sua radiação carrega toda a informação necessária para se quantificar a composição da amostra. A radiação emitida pela chama de plasma é dirigida por espelhos até um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD), que mede simultaneamente os espectros e o sinal de fundo garantindo precisão e melhorando os limites de detecção. O Analisador MP-AES se vale da linearidade entre a intensidade da linha de emissão e o número de átomos do elemento a ser quantificado para obter valores de composição (ver figura 4.8).

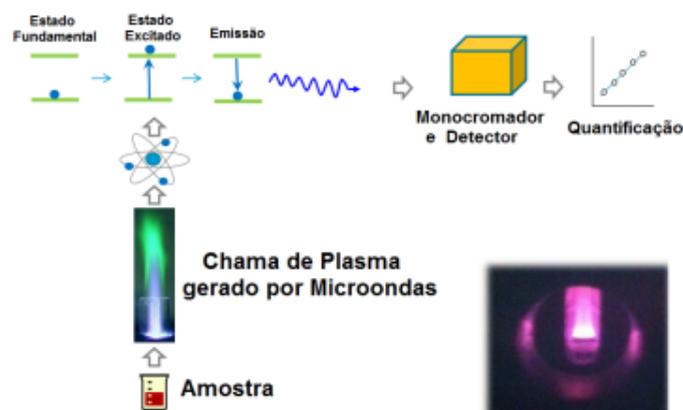


Figura 4.8: Esquema de funcionamento de um MP-AES.

4.5 Preparação da Amostra.

Inicialmente diluímos pequenas quantidades aleatórias de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) em água destilada formando 2 litros de solução. Posteriormente, congelamos com nitrogênio líquido uma pequena quantidade da amostra líquida com o recipiente presente na figura 4.9, e em seguida, irradiamos sua superfície com um Laser de alta potência obtendo um espectro óptico integrado no tempo.



Figura 4.9: Recipiente usado no congelamento da amostra líquida. O recipiente possui dois compartimentos: um menor, onde se introduz 20 ml da amostra a ser congelar, e outro maior que é preenchido com água e serve como dedo frio, mantendo a amostra congelada por mais tempo.

O espectro LIBS obtido é apresentado na figura 4.10-a), uma análise qualitativa foi realizada e se identificou as linhas espectrais dos elementos citados. Identificada a composição qualitativa da amostra, um elemento da tabela periódica foi selecionado para servir como referência interna durante os cálculos para a composição elementar da amostra líquida. Este elemento que chamamos de contaminante deve ter um espectro simples para não se sobrepor as linhas espectrais dos demais elementos presentes; deve apresentar linhas espectrais provenientes de átomos neutros e uma vez ionizados na faixa óptica observada e ter probabilidades de transição medidas com boa precisão. Esta escolha não pode ser realizada sem um espectro da amostra. Neste trabalho, o elemento químico, cálcio, foi o escolhido, pois apresenta todas as características mencionadas anteriormente.

Para contaminar a amostra líquida usamos nitrato de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, em pó. O nitrato de cálcio introduzido na amostra foi usado como uma referência interna propiciando uma medida absoluta das concentrações dos outros elementos presentes no líquido. Durante o processo de contaminação separamos 1 litro

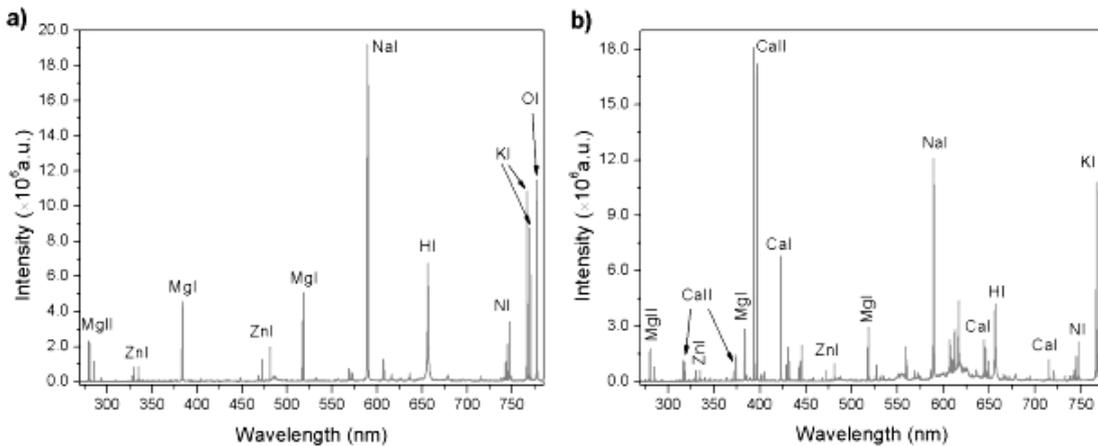


Figura 4.10: a) Espectro LIBS retirado da amostra solidificada. Em uma análise qualitativa foram identificados os elementos assinalados. b) Espectro LIBS da amostra solidificada após a contaminação com cálcio. Algumas de suas linhas estão assinaladas no espectro.

da solução e diluímos 2,87 mg de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, com estes valores, se calculou uma concentração de 0.70m g/L de cálcio na amostra líquida. Após a amostra ser contaminada, 20 ml do seu volume foi extraído e congelado com nitrogênio líquido formando uma amostra sólida. A superfície da amostra, agora solidificada, foi irradiada com luz laser formando um plasma que apresentou o espectro óptico da figura 4.10-b). O método de congelamento, utilizando nitrogênio líquido, e descrito por Sobral e outros [18], é um procedimento simples e rápido, sendo implementado com facilidade.

A ablação no líquido congelado apresenta várias vantagens: a emissão da amostra congelada apresenta uma melhor relação entre a razão sinal-ruído; a ablação no gelo impede borrifos e respingo que reduzem o desempenho da análise em líquidos; o plasma produzido no gelo tem essencialmente a mesma composição química da amostra líquida e o tempo de vida do plasma é da ordem de 20 μs , uma ordem de grandeza maior do que plasmas gerados por laser sobre uma superfície líquida.

4.6 Procedimento Experimental.

Neste trabalho usamos um Laser Q-switched de Nd:YAG (Quantel, modelo Brillante b) operado com o comprimento de onda de 1064 nm e pulso com 6 ns de largura para irradiar amostras sólidas (líquidos congelados) na presença da atmosfera terrestre como é mostrado na figura 4.11. O Laser foi focalizado sobre o alvo por uma lente biconvexa com uma distância focal de 400 mm (ver figura 4.12), formando um plasma sobre a sua superfície. Três experimentos foram realizados com diferentes atrasos de tempo, 1,0, 2,0 e 3,0 μs . A energia do laser foi ajustada para 100 mJ. A radiação emitida pela pluma de plasma foi adquirida com uma fibra óptica de quartzo, e introduzida em um Espectrógrafo tipo Echelle (ANDOR, modelo Mechelle 5000) equipado com uma câmera iCCD com resolução temporal (ANDOR iStar DH734-

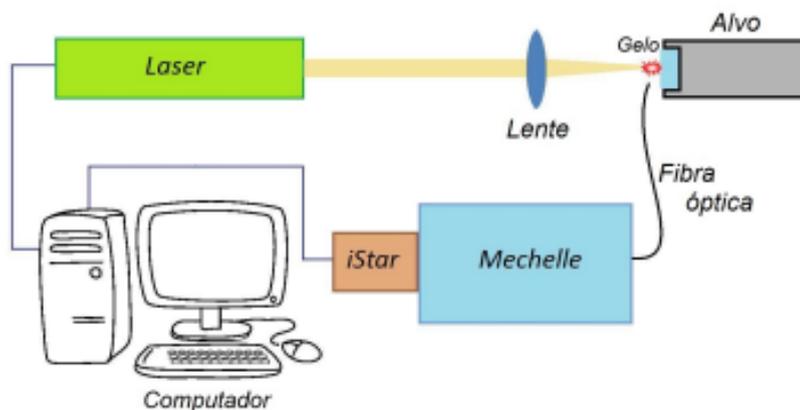


Figura 4.11: Esquema do aparato experimental usado no registro dos espectros LIBS da amostra solidificada com nitrogênio líquido.

18F). Durante os experimentos, todos os espectros foram adquiridos com uma janela temporal de observação de 200 ns. Com estes parâmetros de aquisição, o compromisso com a razão sinal/ruído nos espectros, a validade da condição de equilíbrio termodinâmico local, a minimização nas variações da temperatura e densidade eletrônica durante o tempo de medição foram preservadas[54]. Cada espectro medido é um promédio de 100 disparos do laser, ou seja, a radiação proveniente do plasma, em cada experimento, foi observada 100 vezes.

A resposta espectral relativa do Espectrógrafo foi medida utilizando uma lâmpada halogênia de tungstênio e outra de deutério da Ocean Optics (DH-2000-CAL). Uma lâmpada de argônio-mercúrio (Ocean Optics HG-1) foi usada para a calibração em comprimentos de onda. O perfil do alargamento instrumental foi determinado com uma lâmpada de baixa pressão de neônio. O perfil do alargamento instrumental do Espectrógrafo pode ser bem aproximado por um perfil do tipo gaussiano.

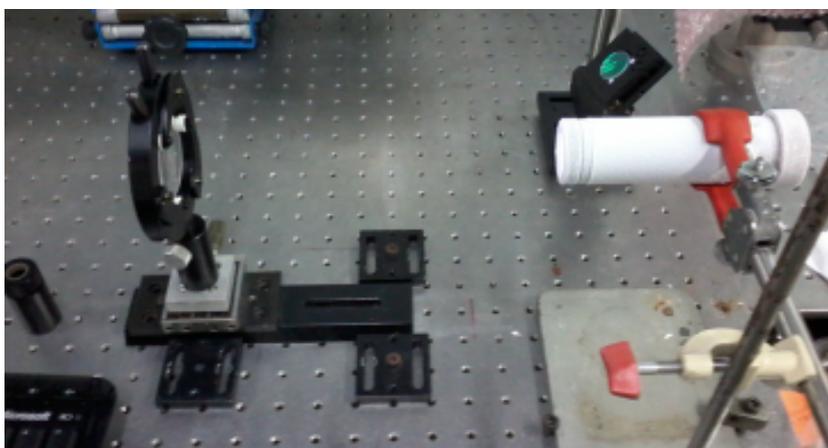


Figura 4.12: Foto de parte do conjunto experimental durante os testes de ablação.

Capítulo. 5

Análise dos Dados Experimentais.

5.1 Análise qualitativa.

Iniciamos nossa análise congelando com nitrogênio liquefeito uma pequena porção da amostra que se encontra no estado líquido. O gelo formado pode então ser tratado como um alvo sólido, apresentando grandes vantagens durante a obtenção dos dados experimentais. Ao irradiarmos a amostra com um pulso laser de 100mJ, um espectro LIBS integrado no tempo foi então obtido para uma posterior identificação da composição elementar do alvo. A figura 5.1 mostra o espectro de emissão na faixa de 270-780nm do líquido congelado. Da análise qualitativa destes espectros podemos identificar linhas de emissão do oxigênio (O I), Nitrogênio (N I) e do Hidrogênio (H I), estes elementos são provenientes da água que compõe o líquido e do ar circundante. O espectro apresenta também linhas de emissão características do Sódio (Na I), Magnésio (Mg I, Mg II), Zinco (Zn I) e Potássio (K I), estes são os elementos que identificamos no líquido e que serão quantificados. Para se obter um valor absoluto em mg/L destes elementos introduzimos um quinto elemento como referência interna, este elemento fará parte de nossa análise. O elemento escolhido foi o Cálcio; esta escolha se deve ao fato de o Cálcio apresentar um espectro de emissão simples e bem conhecido; suas linhas não se sobrepõem as dos demais elementos; e possuem probabilidades de transição, parâmetro Stark e níveis de energia catalogados na literatura. Além disso, o Cálcio tem uma energia de ionização de 6.113 eV. Um valor baixo quando comparado aos demais átomos da tabela periódica, e por isso apresenta linhas neutras (Ca I) e uma vez ionizadas (Ca II) na faixa espectral observada, o que nos possibilita obter a temperatura com uma maior precisão através do diagrama de Saha-Boltzmann. Realizada a escolha da referência interna, contaminamos a amostra líquida com 0.70mg/L de cálcio, diluindo alguns miligramas de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) na amostra líquida. Um espectro LIBS do líquido contaminado e congelado foi obtido e é apresentado na figura 5.2 para uma comparação visual com o espectro do líquido não contaminado da figura 5.1. Nos experimentos, foram obtidos três espectros do líquido contaminado e congelado com uma janela temporal de 200ns e retardos (“delay”) de 1.0 μs , 2.0 μs e 3.0 μs em relação à incidência do pulso laser sobre a amostra.

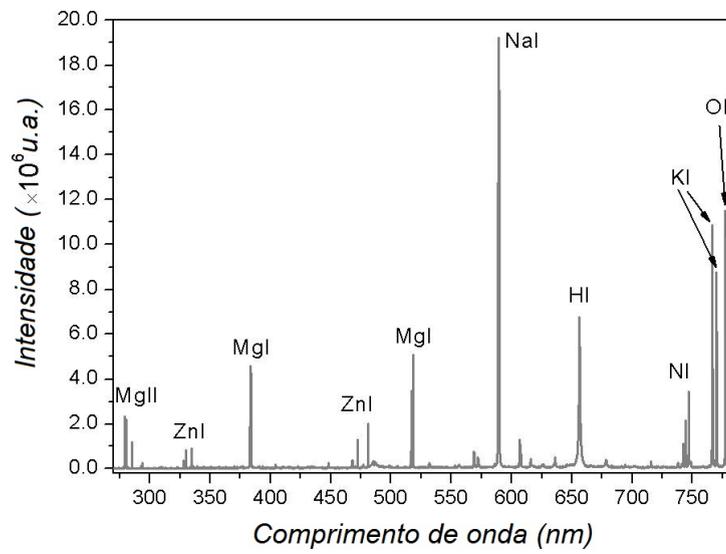


Figura 5.1: Espectros LIBS mostrando as linhas espectrais dos elementos identificados na análise qualitativa.

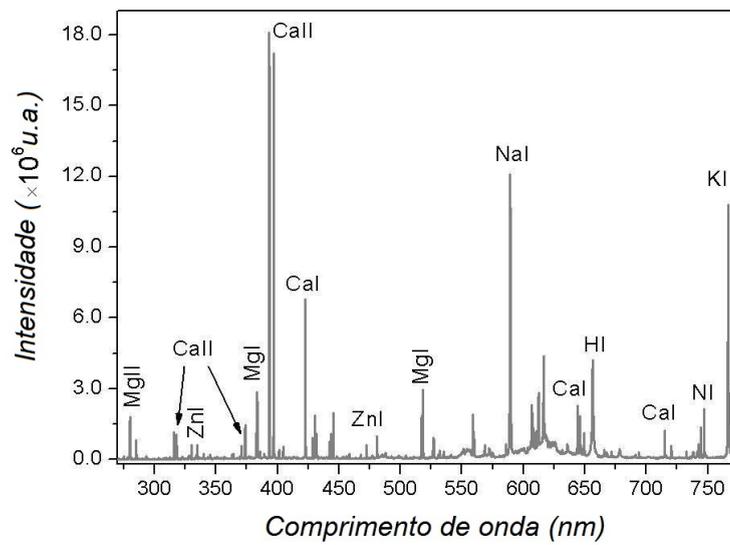


Figura 5.2: Espectro LIBS apresentando as linhas espectrais da mesma amostra dopada com cálcio. O elemento cálcio foi utilizado como referência interna em uma análise quantitativa.

5.2 Seleção e Medida das Linhas Espectrais.

Para se obter uma boa análise quantitativa devem-se selecionar linhas espectrais apropriadas de cada espécie atômica dos elementos presentes na amostra. Uma boa linha espectral a ser usada na análise deve estar claramente separada de outras linhas atômicas adjacentes e possuir probabilidade de transição e energia do nível superior catalogados na literatura. Algumas linhas pertencentes às espécies atômicas dos elementos Ca, Mg, Na, K e Zn foram escolhidas durante a análise dos espectros LIBS experimentais apresentados na figura 5.3 e estão especificadas na Tabela I. Nem todas as linhas espectrais encontradas dentro da faixa espectral observada estavam bem isoladas, um exemplo é o dubleto de sódio que não pode ser separado devido a resolução do nosso espectrógrafo (ver figura 5.4), como o sódio apresenta apenas estas duas linhas na faixa espectral observada, foi necessário usar as linhas deste dubleto para conseguir quantificar a concentração de sódio do líquido. O dubleto de sódio foi desconvolucionado e se obteve a intensidade e o alargamento de suas linhas constituintes. Nos três espectros experimentais analisados (ver figura 5.3) cada linha incluída na Tabela 5.1 foi ajustada com uma função analítica Voigt[50, 76, 77], obtendo sua área (Intensidade) e seu perfil espectral.

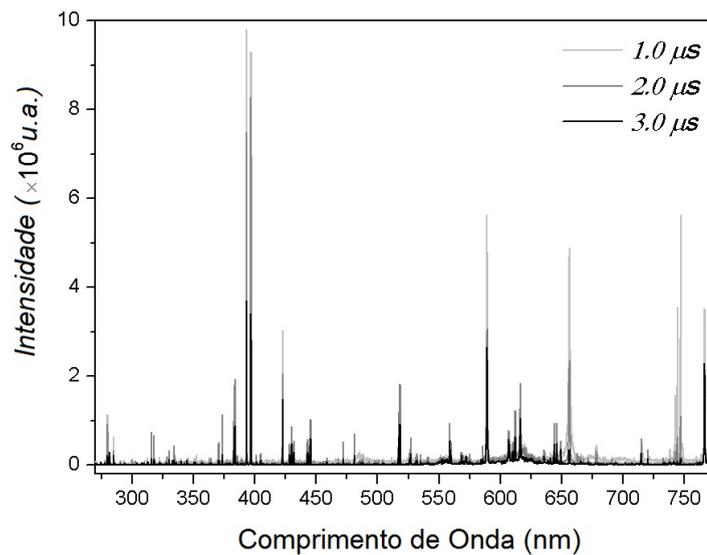


Figura 5.3: Espectros de emissão do plasma gerado sobre a amostra líquida congelada entre 270-780 nm.

Os principais efeitos que contribuem para o perfil espectral de uma linha LIBS são: o alargamento Stark, o alargamento Instrumental e o alargamento Doppler. Devido ao peso atômico apresentado pelos elementos em análise, o alargamento Doppler se faz desprezível e as linhas são efetivamente alargadas pela contribuição do efeito Stark e pela função instrumental. É sabido que o alargamento Stark recebe um perfil lorentziano e, de acordo com nossas medidas, o alargamento instrumental segue um perfil gaussiano. Assim, as linhas estudadas possuem um perfil que é dado pela convolução de uma gaussiana e uma lorentziana descrito como

Tabela 5.1: Parâmetros das linhas espectrais consideradas na análise quantitativa das amostras de líquido congelado.* Não foi encontrado valor para o parâmetro de alargamento colisional na literatura; R linhas de ressonância.

Especies	Comprimento de onda (nm)	Nivel superior (cm^{-1})	g_i	$A_{ij}(\times 10^8 \text{S}^{-1})$	Ref
Ca I	422.673 ^R	23652.31	3	2.2	[4,5]
Ca I	442.544	37748.20	3	0.498	[4,6]
Ca I	643.907*	35896.89	9	0.53	[4,7]
Ca I	646.257*	35818.71	7	0.47	[4,7]
Ca I	649.378*	35730.45	5	0.44	[4,7]
Ca I	714.815*	35835.41	5	0.421	[4,8]
Ca II	315.887	56839.25	4	3.1	[4,6]
Ca II	317.933*	56858.46	6	3.6	[4,6]
Ca II	370.603	52166.93	2	0.88	[4,6]
Ca II	373.690	52166.93	2	1.7	[4,6]
Ca II	393.366 ^R	25414.40	4	1.32	[4,6]
Ca II	396.847 ^R	25191.51	2	0.94	[4,6]
Mg I	382.936	47957.06	3	0.94	[4]
Mg I	383.230*	47957.03	5	1.27	[4]
Mg I	383.829	47957.05	7	1.68	[4]
Mg I	516.732	41197.40	3	0.116	[4]
Mg I	517.268*	41197.40	3	0.346	[4]
Mg I	518.361	41197.40	3	0.575	[4]
Mg II	279.553 ^R	35760.88	4	2.6	[4]
Mg II	279.800	71490.19	6	4.8	[4]
Mg II	280.271 ^R	35669.31	2	2.6	[4]
Na I	588.995 ^R	16973.37	4	0.616	[4,9]
Na I	589.592 ^R	16956.17	2	0.614	[4,9]
K I	766.490 ^R	16956.17	4	0.379	[4,10]
K I	769.896 ^R	16956.17	2	0.374	[4,10]
Zn I	328.233*	62768.75	3	0.9	[4,11]
Zn I	330.258*	62772.01	5	1.2	[4,11]
Zn I	334.501*	62776.98	7	1.7	[4,11]
Zn I	468.014*	53672.24	3	0.155	[11]
Zn I	472.216*	53672.24	3	0.458	[11]
Zn I	481.053*	53672.24	3	0.7	[11]

um perfil de Voigt. Muitos estudos[28, 29, 30] se utilizam do alargamento Stark medido para verificar e até corrigir a auto-absorção apresentada por uma linha espectral. Neste trabalho, obtemos o alargamento Stark das linhas analisadas, com uma acurácia de 1% [77] através da seguinte relação:

$$\Delta\lambda_{Voigt} \approx \left[\left(\frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda_{inst}}{2} \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2}, \quad (5.1)$$

onde $\Delta\lambda_{inst}$ é o alargamento provocado pelo instrumento óptico de observação (espectrógrafo). Para medir a função instrumental nós usamos uma lâmpada de Neônio (Ne) estabilizada com baixa pressão obtendo um perfil gaussiano para cada linha analisada.

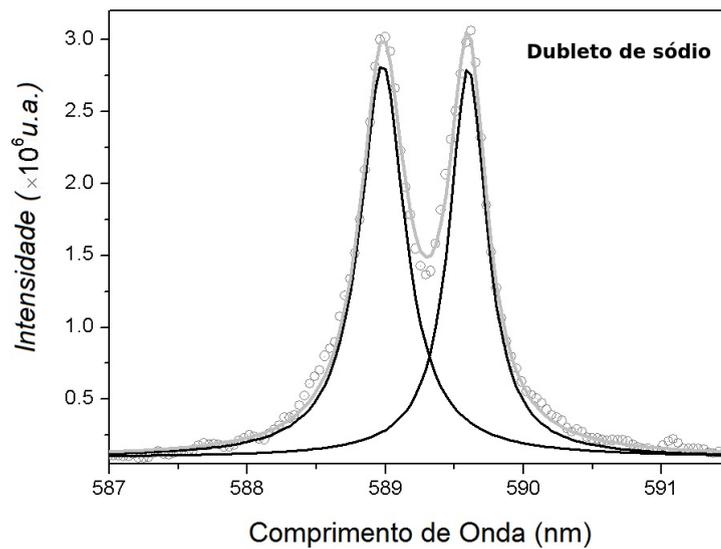


Figura 5.4: Desconvolução das linhas de emissão do duplete de sódio: 588,995 e 589,592 nm.

5.3 Determinação dos Parâmetros do Plasma

A temperatura é o parâmetro mais importante na análise pela técnica LIBS. Uma análise quantitativa precisa passa por uma determinação exata da temperatura que implicitamente, através do método de Saha-Boltzmann, depende do valor da densidade de elétrons. Assim, antes de determinar a temperatura do plasma se faz necessário conhecer a sua densidade de elétrons que foi calculada com a equação semi-empírica 3.14. Como já foi exposto, usamos o alargamento Stark da linha 656,279nm (H_α) do hidrogênio para obter um valor da densidade. Esta linha, devido à degenerescência do átomo que a emite, apresenta um alargamento muito mais pronunciado que a resolução do nosso espectrógrafo, fornecendo um valor muito preciso para a largura a meia altura. Nos experimentos LIBS, o efeito Doppler é desprezível para a maioria dos átomos, o que não acontece para o hidrogênio, o mais leve e de maior mobilidade dentre os átomos. Devido a este fato,

para se calcular um valor para a densidade eletrônica, se deve separar os alargamentos Instrumental e Doppler do alargamento Stark. A linha espectral H_α apresenta um perfil Voigt gerado pela convolução de um perfil gaussiano, provenientes dos alargamentos Doppler e instrumental, e um perfil lorentziano que provem do alargamento Stark. O alargamento instrumental medido para a linha 656,279nm foi de $\Delta\lambda_{inst} \approx 0,096$ nm e os alargamentos Doppler calculados para cada tempo de retardo foram de: $\Delta\lambda_{Dopp}(1,0\mu s) \approx 0,048$ nm, $\Delta\lambda_{Dopp}(2,0\mu s) \approx 0,043$ nm e $\Delta\lambda_{Dopp}(3,0\mu s) \approx 0,039$ nm. O alargamento gaussiano total é dado por $\Delta\lambda_{Gauss} \approx ((\Delta\lambda_{Dopp})^2 + (\Delta\lambda_{inst})^2)^{1/2}$. Com estas informações realizamos a desconvolução da linha H_α e obtivemos a componente lorentziana do alargamento Stark presente na figura 5.5. Os valores de densidade eletrônica para os três espectros calculados com a equação 3.14 estão presentes na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Temperatura e densidade de elétrons do plasma para os diferentes espectros investigados, antes (LIBS) e depois (SAC-LIBS) da correção de auto-absorção. A temperatura foi obtida com o diagrama de Saha-Boltzmann e a densidade eletrônica foi determinada através do alargamento da linha H_{alpha} .

Retardo (μs)	Temperatura (eV)	Temperatura (eV)	Densidade ($\times 10^{22} m^{-3}$)
	LIBS	SAC-LIBS	
1.0	0.921 ± 0.050	0.915 ± 0.034	15.20 ± 0.65
2.0	0.706 ± 0.041	0.726 ± 0.026	6.94 ± 0.44
3.0	0.603 ± 0.045	0.607 ± 0.019	2.82 ± 0.33

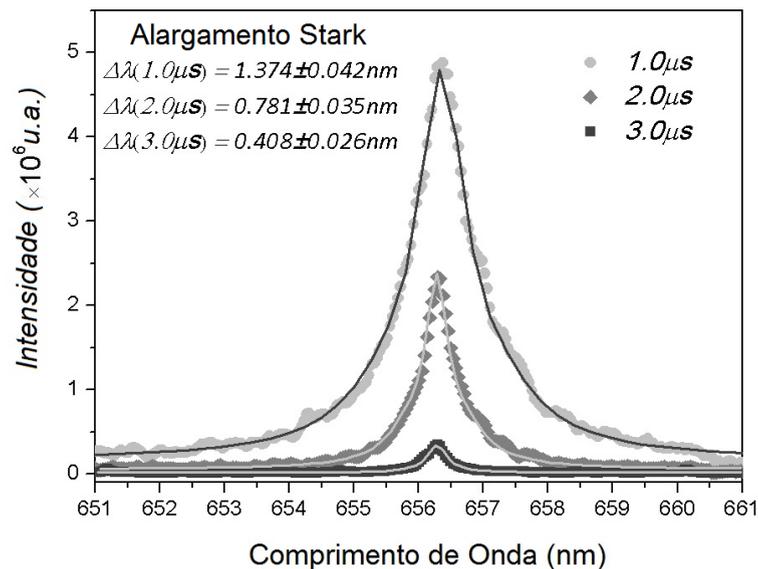


Figura 5.5: Função Voigt ajustada aos dados experimentais da linha H_α para diferentes atrasos de tempo.

O próximo passo foi obter a intensidade das linhas de emissão das espécies neutra e ionizada do cálcio para que a temperatura de excitação do plasma possa ser calculada. Para realizar o cálculo o plasma é suposto estar em equilíbrio durante a janela de observação e o valor para a temperatura será único e o mesmo valor, dentro do erro experimental, deve ser obtido ao realizarmos o mesmo procedimento com os outros elementos presentes na pluma. As linhas espectrais do Ca I e Ca II, que foram usadas no cálculo, estão presentes na Tabela 5.1. Para calcularmos o valor da temperatura realizamos um diagrama de Saha-Boltzmann, assumindo que existe uma relação linear entre as variáveis y e x (ver subseção 3.2.3). Com o valor para a densidade, as intensidades e os alargamentos já calculados e supondo um valor inicial para a temperatura de 1eV, iniciamos um processo iterativo, realizando ajustes com as linhas de cálcio no diagrama de Saha-Boltzmann, até que o valor da temperatura convirja, obtendo a primeira estimativa para a temperatura. Depois da convergência, usamos os valores encontrados para a temperatura e a densidade para corrigir a intensidade das linhas auto-absorvidas. Corrigido a auto-absorção das linhas, realizamos um novo procedimento de Saha-Boltzmann iterando até que a temperatura não mude entre um passo e outro. Retornamos a corrigir as linhas auto-absorvidas e a realizar outro procedimento de Saha-Boltzmann até que todo o processo convirja e o valor para a temperatura permaneça constante entre um procedimento e outro (ver figura 5.6).

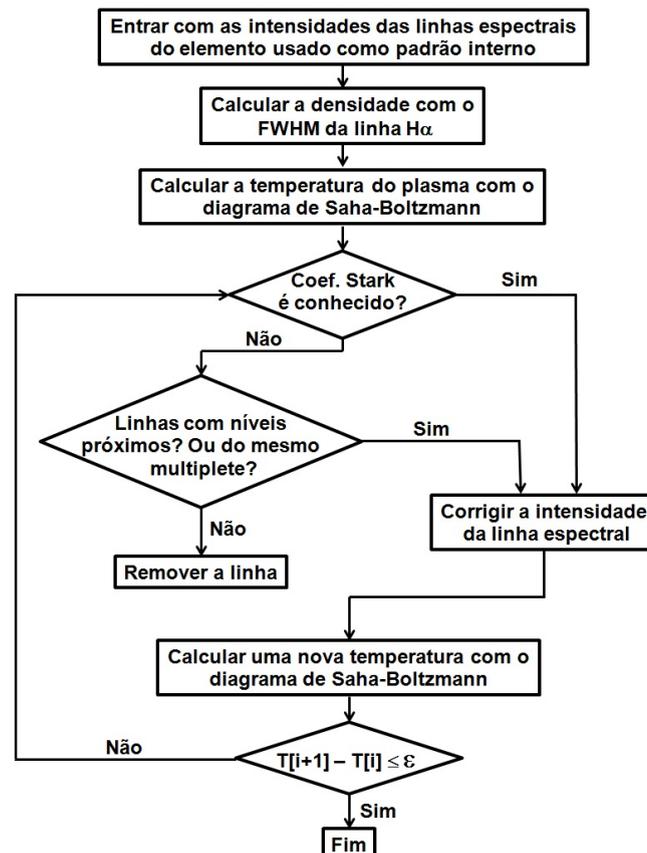


Figura 5.6: Algoritmo recursivo aplicado ao cálculo da temperatura do plasma com as linhas de emissão espectrais do elemento usado como padrão interno.

Na figura 5.7 -a) apresentamos um diagrama de Saha-Boltzmann para o primeiro processo de iteração, este diagrama não apresenta correção de auto-absorção, e a temperatura calculada apresenta uma maior incerteza experimental, na figura 5.7-b) apresentamos um diagrama de Saha-Boltzmann para intensidades com auto-absorção corrigida, em outras palavras, quando o processo iterativo termina. Os valores de temperatura para os três espectros calculados pelo método de Saha-Boltzmann estão presentes na Tabela 5.2.

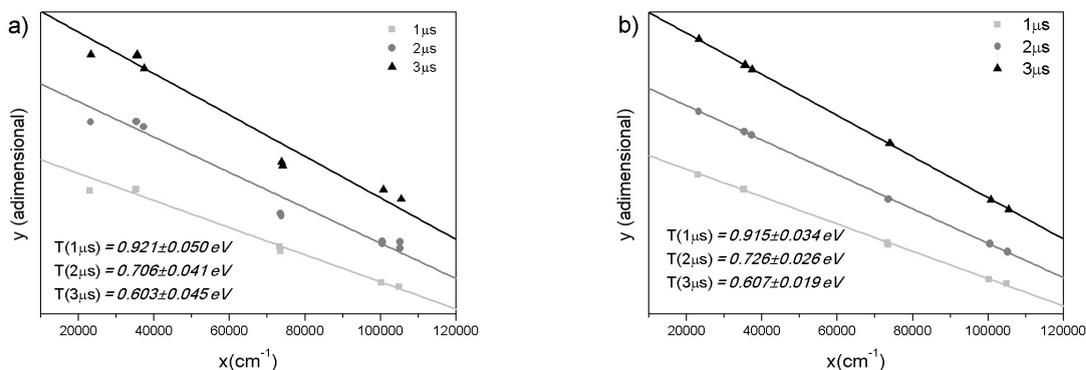


Figura 5.7: a) Diagrama de Saha-Boltzmann do cálcio antes da correção de auto-absorção para espectros obtidos em diferentes atrasos de tempo. b) Diagrama de Saha-Boltzmann do cálcio após a correção de auto-absorção de espectros obtidos em diferentes atrasos de tempo.

5.4 Correção de Auto-absorção

O método LIBS descrito neste trabalho é muito sensível aos efeitos de auto-absorção. Aqui, analisamos o efeito da auto-absorção examinando as linhas espectrais pelos métodos apresentados na seção 3.5. Quando uma das linhas espectrais presente na tabela I possui coeficiente de alargamento colisional, verificamos se esta linha sofreu ou não uma auto-absorção considerável analisando a razão entre o valor do alargamento Stark medido e o valor do alargamento Stark calculado pela equação (3.22). Teoricamente, se uma linha não apresenta auto-absorção esta razão deve ser igual à unidade. O fenômeno de auto-absorção afeta com maior intensidade as linhas ressonantes e as linhas com o nível superior em um estado de mais baixa excitação, estas são as linhas que mais se dispersão em um ajuste de Boltzmann. Todas as linhas ressonantes deste trabalho apresentavam coeficientes de alargamento Stark [68] e puderam ser corrigidas pelo método da “full width at half maximum correction”. Para dois dos elementos estudados, Na e K, somente foram observadas linhas ressonantes na região espectral coletada, e estas linhas apresentaram uma auto-absorção muito forte. A estimativa do efeito de auto-absorção para as linhas espectrais, as quais não foram encontrados os coeficientes Stark, foram realizadas com o método da “Intensity ratio of two lines correction” (subseção (3.5.1)). Está claro, da equação (3.20), que este método só pode ser empregado para corrigir a auto-absorção em linhas que compartilhem o mesmo nível de energia superior, ou seja, pertençam ao mesmo multiplete. Geralmente, a

linha do multiplete com menor probabilidade de transição (ou intensidade) não apresenta ou apresenta muito pouca auto-absorção e é a escolhida para realizarmos as correções. Podemos observar este fato no multiplete do Zn I, linhas 468.014, 472.216 e 481.053 nm, todas provenientes do mesmo nível superior 53672.24 cm^{-1} . Dentro deste multiplete a linha 468.014 nm apresenta a menor probabilidade de transição e, portanto e a linha de menor intensidade do multiplete, esta linha não apresentou uma auto-absorção considerável em nossos espectros e quando necessário as demais linhas do multiplete foram corrigidas com ela. Muitas vezes uma linha não pertence no mesmo multiplete, mais devido à proximidade entre os valores do seu nível de energia superior a equação (??) pode ainda ser empregada com uma boa aproximação. Geralmente a pergunta que se faz é: “O quanto próximo um nível devem estar do outro?” Respondendo esta pergunta, neste trabalho aceitamos um desvio de 2% no termo exponencial $\exp(E_i^{ij} - E_i^{ik}/kT)$, termo este que estaria multiplicando a equação (3.20) caso as linhas não pertencessem ao mesmo multiplete. Assim, a faixa de valor que este termo poderá experimentar está entre 0.98 - 1.02, para que se cumpra este requisito a diferença entre as energias dos níveis superiores das duas transições envolvidas na razão não deve ultrapassar o valor de 98 cm^{-1} . Este valor foi calculado levando em consideração a temperatura mais baixa encontrada na análise dos espectros. Vamos ver o caso das três outras linhas do Zn I (328.233, 330.258 e 334.501 nm), estas linhas não pertencem a um multiplete e seus parâmetros de alargamento colisional são desconhecidos, porém seus níveis de energia superior são muito próximos, a diferença entre eles são ínfimas e a equação (3.20) pode ser empregada como uma muito boa aproximação. Dentre todas as linhas que não se conhece o coeficiente de alargamento Stark e foram corrigidas pelo método da “Intensity ratio of two lines correction”, as duas linhas do Ca I: 646.257 e 649.378 nm foram as que apresentaram a maior diferença entre os níveis de energia superior, $\approx 88.3 \text{ cm}^{-1}$, um valor ainda menor que o nosso valor limite calculado que é de 98 cm^{-1} . Obtivemos bons resultados empregando estes dois métodos para corrigir a auto-absorção das linhas espectrais usadas em nossa análise, isto pode ser observado na dispersão dos pontos nos diagramas de Saha-Boltzmann das figuras 6.7-a) e 6.7-b) onde calculamos a temperatura eletrônica do plasma sem e com a correção de auto-absorção nas linhas espectrais.

5.5 Determinação da Composição do Alvo.

A densidade relativa do número de átomos pode ser obtida através dos coeficientes lineares b_s da equação (3.10). Para encontrarmos os valores destes coeficientes, realizamos ajustes de Boltzmann com as intensidades de cada espécie atômica que foram determinadas do espectro experimental. Em um ajuste de Boltzmann a inclinação da reta é dada por $-1/KT$, então conhecido os valores das temperaturas para cada um dos três espectros observados, ficam estabelecidos os coeficientes angulares das retas ($-1/KT$) a serem ajustadas. Se o plasma está em equilíbrio termodinâmico local (LTE) a sua temperatura é a mesma para todas as espécies atômicas do plasma e a inclinação da reta no ajuste de Boltzmann de cada espécie deve ser a mesma. Então, fixamos o valor conhecido para a inclinação da reta no ajuste de cada espécie por separado e determinamos os coeficientes lineares da reta b_s . Em cada espectro analisado foram realizados dois ajustes, um sem e

outro com correção na auto-absorção das intensidades das linhas espectrais observadas. Apresentamos os ajustes de Boltzmann na figura 5.8. Analisando os ajustes antes de realizarmos correções na auto-absorção das linhas, figuras 5.8-a), 5.8-c) e 5.8-e), podemos observar uma maior dispersão dos dados experimentais deslocando verticalmente a reta ajustada. Já nas figuras 5.8-b), 5.8-d) e 5.8-f), onde as intensidades auto-absorvidas foram corrigidas, os pontos experimentais estão praticamente sobre a reta ajustada e quase não há dispersão.

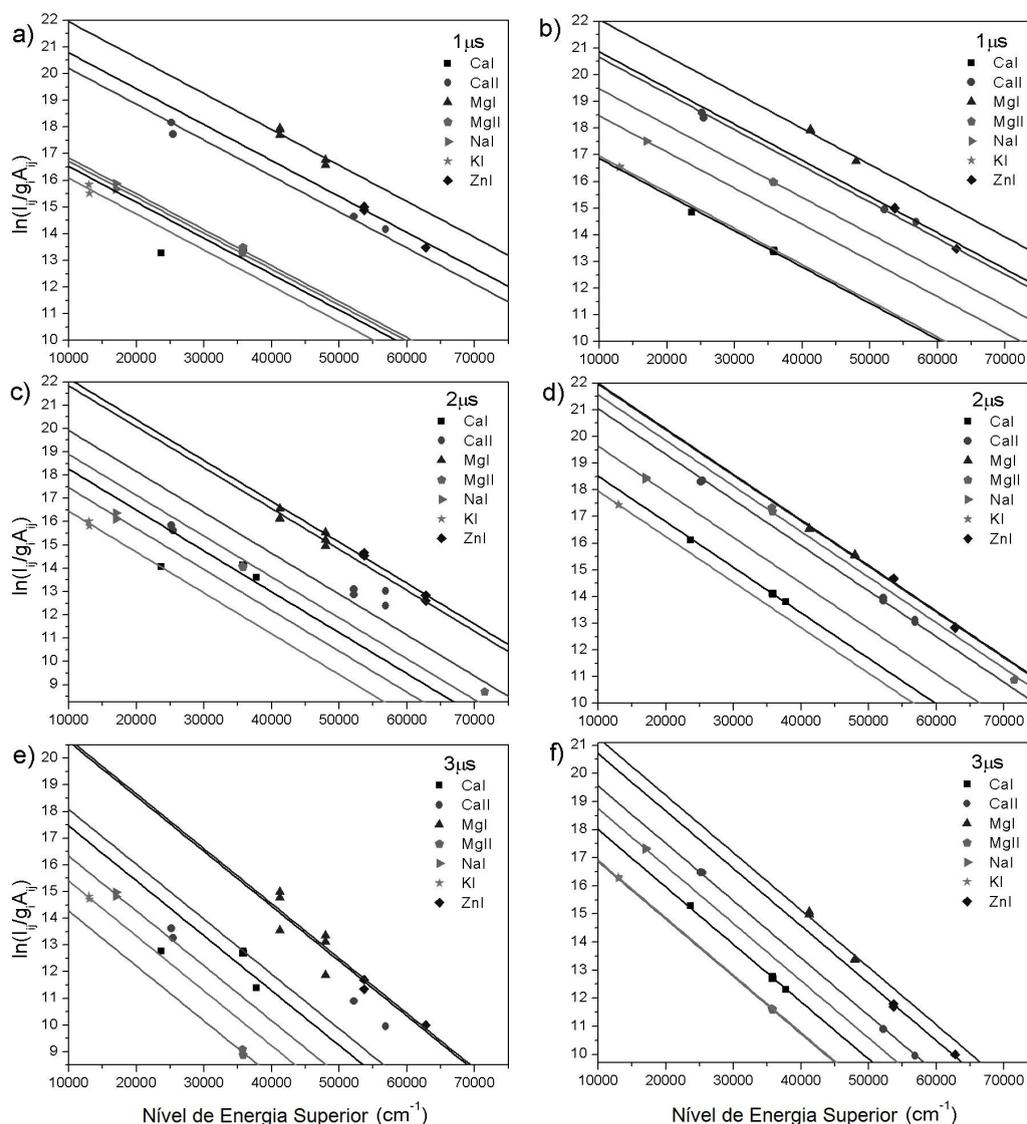


Figura 5.8: a, c, e) Ajuste de Boltzmann multi-elemento da intensidade das linhas espectrais analisadas antes da correção de auto-absorção. b, d, f) Ajuste de Boltzmann multi-elemento da intensidade das linhas espectrais após a correção de auto-absorção.

Realizado os ajustes de cada espécie, partimos para determinar a densidade relativa do número de átomos através das equações 3.15, 3.16 e 3.17. Para se obter a densidade relativa do número de átomos dos elementos

Tabela 5.3: Comparação entre a densidade certificada de número de átomos obtida com um MP-AES e a densidade de número de átomos estimada por espectroscopia de plasma induzido por laser sem (LIBS) e com (SAC-LIBS) correção na auto-absorção para os três diferentes retardos de tempo.

	MP-AES	1.0 μs		2.0 μs		3.0 μs	
		LIBS	SAC-LIBS	LIBS	SAC-LIBS	LIBS	SAC-LIBS
Ca	9.65	12.25	10.03	11.12	9.85	8.56	10.05
Mg	19.44	33.61	18.66	29.04	19.71	36.80	20.81
Na	38.37	14.26	37.70	11.53	38.99	9.83	37.46
K	21.84	17.82	22.91	12.51	21.19	13.51	20.70
Zn	10.70	22.06	10.70	35.80	10.26	31.30	10.98

se faz necessário conhecer os coeficientes b_s de cada uma das espécies atômicas dos elementos presentes na análise e muitas das vezes isso não é possível pelos seguintes fatores: as linhas espectrais de uma das espécies atômica presente no plasma LIBS podem estar fora da faixa espectral observada; as linhas podem estar sobrepostas às demais linhas do espectro experimental ou as linhas da dada espécie, dentro faixa espectral observada, apresentam muito baixa intensidade se confundindo com o ruído de fundo. Quanto isto ocorre, recorreremos à equação de Saha (equação 3.18) que pode ser usada para calcular uma relação entre as densidades das espécies neutras e ionizadas de um mesmo elemento. Neste trabalho os elementos Na, K e Zn apresentaram somente linhas de emissão da espécie neutra (Na I, K I e Zn I) na faixa espectral observada e usamos a equação de Saha para calcular a densidade das espécies ionizadas, Na II, K II e Zn II, destes elementos. Os resultados quantitativos para a densidade relativa do número de átomos dos elementos Ca, Mg, Na, K e Zn foram determinados por dois caminhos, sem (LIBS) e com (SAC-LIBS) correção de auto-absorção e estão presentes na tabela 5.3. Analisando a tabela 5.3, podemos observar que a auto-absorção diminui drasticamente o valor da densidade dos elementos mais afetados, neste estudo os elementos Na e K. Em uma análise LIBS, o erro na determinação da densidade de um dos elementos afeta a determinação da densidade dos demais elementos porque o método LIBS utiliza uma relação de normalização em que a soma das densidades de todos os elementos é igual a 100%, fornecendo um valor relativo para os valores das concentrações calculadas dos elementos que participam da análise.

Na figura 5.9 mostramos uma comparação entre as concentrações elementares obtidas com e sem correção de auto-absorção e o valor da concentração percentual certificada do número de átomos obtida da análise do líquido em um MP-AES. Observe no gráfico a dispersão dos valores calculados antes de efetuar a correção de auto-absorção, os valores calculados para a concentração de Na e K são os mais afetados correndo para as regiões de menor concentração no gráfico. Devido a normalização, inerente do método LIBS, os valores de concentração para os elementos Zn e Mg são desviados para as regiões de maior concentração para fechar a normalização em 100%. Quando efetuamos a correção de auto-absorção nas intensidades das linhas espectrais os novos valores calculados para as concentrações se acercam a linha cheia do gráfico que representa uma

concordância unívoca com os valores de concentração certificados por MP-AES.

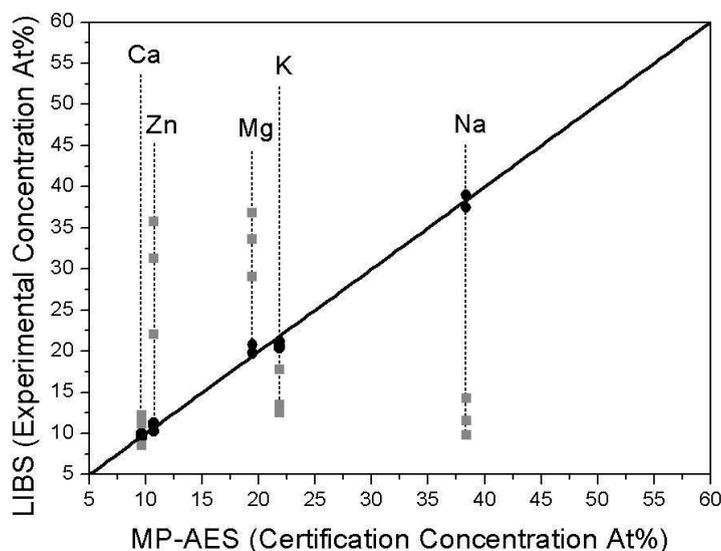


Figura 5.9: Comparação da concentração atômica determinada pelo método convencional LIBS sem correção de auto-absorção (quadrado) e LIBS com correção de auto-absorção (círculo) vs. as concentrações certificadas (medida por MP-AES). A linha cheia representa a correspondência ideal entre a concentração nominal e as concentrações experimentalmente determinadas.

Após a correção na intensidade das linhas espectrais afetadas por auto-absorção, os novos valores calculados para as concentrações percentuais dos átomos são usados para determinar as concentrações percentuais em massa dos elementos analisados. O valor para a massa atômica dos elementos em estudo foram obtidas na literatura e utilizadas para calcular a concentração percentual em massa do Ca, Mg, Na, K e Zn. Os valores encontrados estão presentes na tabela 5.4 e podem ser comparados com os valores certificados para a concentração em massa. É através do conhecimento da concentração relativa das massas que determinamos a concentração absoluta dos elementos em mg/L. Para tanto, basta conhecermos a concentração de um dos elementos em análise. No início do procedimento apresentado neste trabalho, introduzimos na amostra líquida alguns miligramas de nitrato de cálcio, durante esta contaminação estimamos que a concentração de cálcio introduzida na amostra líquida foi de 0.70 mg/L. Conhecido este valor de concentração absoluta do cálcio presente na amostra, podemos determinar a concentração absoluta em mg/L dos demais elementos, isto é feito relacionando os valores de concentração de cálcio com o valor das concentrações em massa dos demais elementos, como se segue:

$$\frac{[Ca(mg/L)]}{[Ca(\%Mass)]} = \frac{[X(mg/L)]}{[X(\%Mas)]} \quad (5.2)$$

Os valores obtidos para os três espectros analisados (1.0 μs , 2.0 μs e 3.0 μs) estão sumarizados na tabela 5.4 onde também apresentamos os valores de concentração em mg/L certificados por MP-AES.

Tabela 5.4: Comparação entre a concentração certificada MP-AES e a concentração estimada por espectroscopia de plasma induzido por laser com correção de auto-absorção (SAC-LIBS) para os três retardos de tempo observados.

	MP-AES			SAC-LIBS – 1.0 μs			SAC-LIBS – 2.0 μs			SAC-LIBS – 3.0 μs		
	At(%)	Mass(%)	mg/L	At(%)	Mass(%)	mg/L	At(%)	Mass(%)	mg/L	At(%)	Mass(%)	mg/L
Ca	9.65	11.74	0.68	9.47	11.54	0.70	9.85	12.07	0.70	10.05	12.22	0.70
Mg	19.44	14.34	0.83	19.88	14.68	0.89	19.72	14.66	0.85	20.81	15.34	0.88
Na	38.37	26.77	1.55	39.03	27.26	1.65	38.98	27.40	1.59	37.45	26.11	1.50
K	21.84	25.91	1.50	20.38	24.21	1.47	21.19	25.34	1.47	20.71	24.56	1.41
Zn	10.70	21.24	1.23	11.24	22.31	1.35	10.26	20.53	1.19	10.98	21.77	1.25

Um gráfico de barras é apresentado na figura 5.10, este gráfico apresenta uma comparação entre os três valores de concentração, para cada elemento, encontrados na análise dos espectros LIBS com o valor de concentração certificada para o elemento. É evidente da figura 5.10 que as concentrações de cada elemento nos três espectros LIBS estão muito próximas do valor certificado. Como em nosso modelo consideramos o plasma como sendo homogêneo e estacionário, é de se esperar que para tempos mais curtos, ou seja, próximos à formação do plasma, onde as variações são maiores, ocorra uma maior dispersão dos valores de concentração calculados com relação ao valor certificado. Já, decorrido um tempo mais longo, onde as variações são mais lentas, esperamos que o plasma aproximasse mais do modelo proposto, produzindo um melhor resultado para os valores de concentração. Porém, com o passar do tempo, os valores das intensidades das linhas espectrais experimentam uma diminuição exponencial e o ruído de fundo passa a deteriorar o sinal óptico observado introduzindo erros nas quantificações.

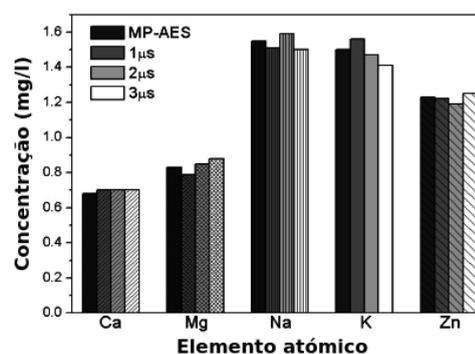


Figura 5.10: Concentração absoluta determinada por CF-LIBS com correção da autoabsorção para diferentes tempos delay comparado com concentrações conhecidas medidas com o Analisador MP-AES

Capítulo. 6

Conclusões

Neste trabalho, analisamos uma amostra líquida produzida em laboratório com a diluição de quantidades aleatórias de Mg, Na, K e Zn em água destilada. Posteriormente a diluição, uma pequena porção do líquido foi usada para quantificar as concentrações destes elementos com um Analisador MP-AES e os valores obtidos neste procedimento foram tomados como referência na verificação dos resultados obtidos com a técnica CF-LIBS. A escolha destes elementos se deu por termos encontrado na literatura um grande número de trabalhos que estudam os seus espectros LIBS, além da maioria de suas linhas espectrais apresentarem valores para os coeficientes de alargamento Stark catalogados. Assim, esperamos que o erro na medida da composição aumente ao se aplicar este mesmo procedimento na análise de líquidos com outros compostos químicos que podem ter probabilidades de transição não tão precisas e não apresentarem valores para os coeficientes de alargamento Stark. Isto poderia impossibilitar uma correção da auto-absorção com o modelo proposto. Um conjunto de bons parâmetros experimentais, juntamente com o procedimento para correção da auto-absorção e a calibração indireta obtida com a introdução de um elemento extra (contaminante) e de concentração conhecida, permitiu determinar valores para as concentrações muito próximos dos valores reais. Os resultados encontrados na análise CF-LIBS da amostra líquida são bastante encorajadores, sendo que o procedimento adotado na análise dá confiança ao método CF-LIBS, que nem sempre é encontrada na literatura científica. Nesta tese, diferenças menores que 3,3% foram encontradas ao se comparar as concentrações obtidas com CF-LIBS e com o método já estabelecido MP-AES. O melhor resultado se deu durante um tempo de retardo de $2,0\mu s$, neste tempo a evolução dos parâmetros do plasma são mais lentas e os sinais de intensidade das linhas espectrais apresentam um ótimo valor com relação ao ruído.

Para obter resultados confiáveis com a técnica CF-LIBS é fundamental que as considerações teóricas sejam efetivamente levadas em conta durante a obtenção dos dados experimentais. Aqui, uma condição estratégica, e que está ligada com a reprodutibilidade do plasma, foi ter congelando a amostra líquida. A amostra solidificada tem uma melhor relação sinal-ruído, um espectro mais intenso e resolve muitos problemas de estabilidade como o respingo e a movimentação da superfície.

Outro aspecto importante do procedimento adotado neste trabalho é a introdução de um elemento contami-

nante no líquido, este processo de contaminação introduziu dados conhecidos na amostra e que foram usados para se obter valores de concentração. Aqui, apresentamos uma maneira simples de se obter a concentração absoluta baseada na concentração conhecida de um elemento externo introduzido na amostra líquida. É necessário conhecer a concentração absoluta de, pelo menos, um componente (referência interna) da amostra para obter a concentração quantitativa absoluta dos demais elementos. O elemento escolhido como contaminante na presente análise, o cálcio, tem um espectro óptico bem simples que apresenta uma boa informação espectral. O modelo CF-LIBS fornece resultados sobre a composição relativa de número de átomos ou massa dos elementos analisados, é só com a introdução do contaminante que conseguimos determinar valores absolutos.

Produção Científica

Capítulo de livro- Tópicos em Espectroscopia Atômica, Editora da Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2016. Capítulo: "Diagnóstico Óptico em Plasmas Gerados por Laser", Fábio de Oliveira Borges, Gildo de Holanda Cavalcanti, **Johnnatan Uzuriaga Ospina**, Eliel Eleuterio Farias e Carlos Ivory Coimbra dos Santos.

Artigo-Improvement in Procedure for Quantitative Analysis of Liquid Sample in LIBS by adding an Internal Standard Reference (ISR - LIBS), Borges F. O., **Ospina J. U.**, Cavalcanti G. H., Farias E. E., Rocha A. A., Ferreira P. I. L. B., Gomes G. C. and Mello A., Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy, (2016) – enviado.

Bibliografia.

- [1] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, “New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy,” *Applied spectroscopy*, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, 1999.
- [2] M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, “A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy,” *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 13, no. 3, pp. 373–377, 2001.
- [3] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, L. E. Foster, M. P. Davies, and R. D. Harris, “Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) q-switched nd: Yag laser,” *Applied spectroscopy*, vol. 59, no. 9, pp. 1082–1097, 2005.
- [4] J. Carranza, B. Fisher, G. Yoder, and D. Hahn, “On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, vol. 56, no. 6, pp. 851–864, 2001.
- [5] O. Samek, D. C. Beddows, J. Kaiser, S. V. Kukhlevsky, M. Liska, H. H. Telle, and J. Young, “Application of laser-induced breakdown spectroscopy to in situ analysis of liquid samples,” *Optical Engineering*, vol. 39, no. 8, pp. 2248–2262, 2000.
- [6] P. Fichet, D. Menut, R. Brennetot, E. Vors, and A. Rivoallan, “Analysis by laser-induced breakdown spectroscopy of complex solids, liquids, and powders with an echelle spectrometer,” *Applied optics*, vol. 42, no. 30, pp. 6029–6035, 2003.
- [7] M. Aguirre, E. Selva, M. Hidalgo, and A. Canals, “Dispersive liquid–liquid microextraction for metals enrichment: A useful strategy for improving sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy in liquid samples analysis,” *Talanta*, vol. 131, pp. 348–353, 2015.
- [8] V. Lazic and S. Jovićević, “Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: processes and analytical aspects,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 101, pp. 288–311, 2014.
- [9] A. P. Michel, M. Lawrence-Snyder, S. M. Angel, and A. D. Chave, “Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters,” *Applied optics*, vol. 46, no. 13, pp. 2507–2515, 2007.

- [10] J.-S. Huang and K.-C. Lin, "Laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets based on plasma-induced current correlation," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 61, no. 1, pp. 175–186, 2014.
- [11] W. Guanhong, S. Duixiong, S. Maogen, and D. Chenzhong, "Libs detection of heavy metal elements in liquid solutions by using wood pellet as sample matrix," *Plasma Science and Technology*, vol. 16, no. 6, p. 598, 2014.
- [12] Y. Youli, Z. Weidong, Q. Huiguo, S. Xuejiao, and R. Ke, "Simultaneous determination of trace lead and chromium in water using laser-induced breakdown spectroscopy and paper substrate," *Plasma Science and Technology*, vol. 16, no. 7, p. 683, 2014.
- [13] E. M. Cahoon and J. R. Almirall, "Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy," *Analytical chemistry*, vol. 84, no. 5, pp. 2239–2244, 2012.
- [14] X. Fang and S. R. Ahmad, "Sample presentation considerations in laser-induced breakdown spectroscopy in aqueous solution," *Applied spectroscopy*, vol. 61, no. 9, pp. 1021–1024, 2007.
- [15] J. Xiu, S. Zhong, H. Hou, Y. Lu, and R. Zheng, "Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (libs) using paper substrates," *Applied spectroscopy*, vol. 68, no. 9, pp. 1039–1045, 2014.
- [16] H. Ohba, M. Saeki, I. Wakaida, R. Tanabe, and Y. Ito, "Effect of liquid-sheet thickness on detection sensitivity for laser-induced breakdown spectroscopy of aqueous solution," *Optics express*, vol. 22, no. 20, pp. 24478–24490, 2014.
- [17] A. P. Michel, M. J. Lawrence-Snyder, S. M. Angel, and A. D. Chave, "Oceanic applications of laser induced breakdown spectroscopy: laboratory validation," in *Proceedings of OCEANS 2005 MTS/IEEE*, pp. 741–747, IEEE, 2005.
- [18] H. Sobral, R. Sanginés, and A. Trujillo-Vázquez, "Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 78, pp. 62–66, 2012.
- [19] R. Noll, "Laser-induced breakdown spectroscopy," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, pp. 7–15, Springer, 2012.
- [20] Q. Zeng, L. Guo, X. Li, M. Shen, Y. Zhu, J. Li, X. Yang, K. Li, J. Duan, X. Zeng, *et al.*, "Quantitative analyses of mn, v, and si elements in steels using a portable laser-induced breakdown spectroscopy system based on a fiber laser," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 31, no. 3, pp. 767–772, 2016.
- [21] S. Pandhija and A. Rai, "In situ multielemental monitoring in coral skeleton by cf-libs," *Applied Physics B*, vol. 94, no. 3, pp. 545–552, 2009.

- [22] B. Praher, V. Palleschi, R. Viskup, J. Heitz, and J. Pedarnig, "Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 8, pp. 671–679, 2010.
- [23] F. Borges, G. Cavalcanti, and A. Trigueiros, "Determination of plasma temperature by a semi-empirical method," *Brazilian journal of physics*, vol. 34, no. 4B, pp. 1673–1676, 2004.
- [24] J. Aguilera and C. Aragón, "Multi-element saha–boltzmann and boltzmann plots in laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, 2007.
- [25] F. Bredice, F. Borges, H. Di Rocco, R. Mercado, M. Villagrán-Muniz, and V. Palleschi, "A procedure for estimating the electron temperature and the departure of the lte condition in a time-dependent, spatially homogeneous, optically thin plasma," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 43, no. 4, pp. 239–246, 2013.
- [26] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, G. C. Gomes, V. Palleschi, and A. Mello, "A fast method for the calculation of electron number density and temperature in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas using artificial neural networks," *Applied Physics B*, vol. 117, no. 1, pp. 437–444, 2014.
- [27] J. Dong, L. Liang, J. Wei, H. Tang, T. Zhang, X. Yang, K. Wang, and H. Li, "A method for improving the accuracy of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (cf-libs) using determined plasma temperature by genetic algorithm (ga)," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 30, no. 6, pp. 1336–1344, 2015.
- [28] F. Bredice, F. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, *et al.*, "Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in laser induced breakdown spectroscopy measurements," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 12, pp. 1294–1303, 2006.
- [29] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, "A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 2, pp. 339–353, 2002.
- [30] A. El Sherbini, T. M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 12, pp. 1573–1579, 2005.
- [31] F. O. Bredice, H. O. Di Rocco, H. M. Sobral, M. Villagrán-Muniz, and V. Palleschi, "A new method for determination of self-absorption coefficients of emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy experiments," *Applied spectroscopy*, vol. 64, no. 3, pp. 320–323, 2010.
- [32] F. C. Alvira, *Espectroscopía de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*. PhD thesis, Facultad de Ciencias Exactas, 2011.

- [33] V. Golovlyov and V. Letokhov, "Laser ablation of absorbing liquids," *Applied Physics B*, vol. 57, no. 6, pp. 417–423, 1993.
- [34] A. A. Oraevsky, S. L. Jacques, and F. K. Tittel, "Mechanism of laser ablation for aqueous media irradiated under confined-stress conditions," *Journal of applied physics*, vol. 78, no. 2, pp. 1281–1290, 1995.
- [35] R. O. Esenaliev, N. Karabutov, Podymova, and V. Letokhov *Applied Physics B*, vol. 59, p. 73, 1995.
- [36] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, and M. Capitelli, "From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 8, pp. 721–738, 2007.
- [37] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, and E. Tognoni, "Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique," *Applied Spectroscopy*, vol. 51, no. 8, pp. 1102–1105, 1997.
- [38] M. S. Cheri and S. Tavassoli, "Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied optics*, vol. 50, no. 9, pp. 1227–1233, 2011.
- [39] P. Yaroshchuk, R. J. Morrison, D. Body, and B. L. Chadwick, "Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7, pp. 986–992, 2005.
- [40] Z. Chen, H. Li, M. Liu, and R. Li, "Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 1, pp. 64–68, 2008.
- [41] Z. Chen, Y. Godwal, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, "Sensitive detection of metals in water using laser-induced breakdown spectroscopy on wood sample substrates," *Applied Optics*, vol. 49, no. 13, pp. C87–C94, 2010.
- [42] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, J. R. West, and P. A. Householder, "Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 53, no. 10, pp. 1226–1236, 1999.
- [43] N. E. Schmidt and S. R. Goode, "Analysis of aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange membranes," *Applied spectroscopy*, vol. 56, no. 3, pp. 370–374, 2002.
- [44] P. Yaroshchuk, R. J. Morrison, D. Body, and B. L. Chadwick, "Quantitative determination of wear metals in engine oils using libs: the use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse libs," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 11, pp. 1482–1485, 2005.

- [45] D. D. Pace, C. D'Angelo, D. Bertuccelli, and G. Bertuccelli, "Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 8, pp. 929–933, 2006.
- [46] F. Zhao, Z. Chen, F. Zhang, R. Li, and J. Zhou, "Ultra-sensitive detection of heavy metal ions in tap water by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of electrical-deposition," *Analytical Methods*, vol. 2, no. 4, pp. 408–414, 2010.
- [47] Y. Chen, Q. Zhang, G. Li, R. Li, and J. Zhou, "Laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy for the ultra-sensitive detection of trace mercury ions in aqueous solutions," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, no. 12, pp. 1969–1973, 2010.
- [48] S.-L. Zhong, Y. Lu, W.-J. Kong, K. Cheng, and R. Zheng, "Quantitative analysis of lead in aqueous solutions by ultrasonic nebulizer assisted laser induced breakdown spectroscopy," *Frontiers of Physics*, vol. 11, pp. 1–9, 2016.
- [49] F. de Oliveira Borges, "Contribuição para o estudo teórico-experimental de sistemas atômicos complexos,"
- [50] H.-J. Kunze, *Introduction to plasma spectroscopy*, vol. 56. Springer Science & Business Media, 2009.
- [51] M. Delgado, *Fuerzas de oscilador y coeficientes de Einstein para el radical Rydberg*. No. parte 5 in Memorias de licenciatura de la Fac. de Ciencias. Dpto. Química física y química inorgánica, 1997.
- [52] H. Amamou, A. Bois, B. Ferhat, R. Redon, B. Rossetto, and M. Ripert, "Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 77, no. 4, pp. 365–372, 2003.
- [53] N. Konjević, M. Ivković, and S. Jovićević, "Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 8, pp. 593–602, 2010.
- [54] G. Cristoforetti, A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto, "Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: beyond the mcwhirter criterion," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, 2010.
- [55] H. R. Griem, "Plasma spectroscopy," *New York: McGraw-Hill, 1964*, vol. 1, 1964.
- [56] A. W. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser induced breakdown spectroscopy*. Cambridge University Press, 2006.
- [57] K. J. Grant and G. L. Paul, "Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas," *Applied spectroscopy*, vol. 44, no. 8, pp. 1349–1354, 1990.
- [58] R. Adrain, D. Airey, R. Klewe, and E. Ormerod, "Trace element line intensities in laser produced metal vapour plasmas," in *Proc. 7th IEE Conf. on Gas Discharges, Publ*, vol. 189, pp. 231–234, 1980.

- [59] J. T. Knudtson, W. B. Green, and D. G. Sutton, "The uv-visible spectroscopy of laser-produced aluminum plasmas," *Journal of Applied physics*, vol. 61, no. 10, pp. 4771–4780, 1987.
- [60] M. Sabsabi and P. Cielo, "Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization," *Applied Spectroscopy*, vol. 49, no. 4, pp. 499–507, 1995.
- [61] C. Colon, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruiz, and J. Campos, "Measurement of the stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum," *Journal of applied physics*, vol. 73, no. 10, pp. 4752–4758, 1993.
- [62] S. Harilal, C. Bindhu, R. C. Issac, V. Nampoori, and C. Vallabhan, "Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 5, pp. 2140–2146, 1997.
- [63] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, no. 12, pp. 1907–1917, 2004.
- [64] M. Adamson, A. Padmanabhan, G. Godfrey, and S. Rehse, "Laser-induced breakdown spectroscopy at a water/gas interface: A study of bath gas-dependent molecular species," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 12, pp. 1348–1360, 2007.
- [65] J. C. C. Garcés., "Espectroscopía de emisión óptica de un plasma de aluminio en un ambiente de nitrógeno,"
- [66] J. U. Ospina, "Análisis espectroscópico de un plasma de znmno producido por láser en diferentes gases de trabajo," 2013.
- [67] P. b. C. Anne P. Thorne, Spectrophysics and N. Y. Hall 1988.
- [68] H. Griem, "Spectral line broadening by plasmas, acad," *Press, New York*, 1974.
- [69] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Müller, U. Panne, and I. Gornushkin, "A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 12, pp. 1287–1302, 2007.
- [70] M. A. Gigosos, M. Á. González, and V. Cardeñoso, "Computer simulated balmer-alpha,-beta and-gamma stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 8, pp. 1489–1504, 2003.
- [71] A. El Sherbini, H. Hegazy, and T. M. El Sherbini, "Measurement of electron density utilizing the h α -line from laser produced plasma in air," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 5, pp. 532–539, 2006.

- [72] G. Senesi, P. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Hydrogen balmer α line behavior in laser-induced breakdown spectroscopy depth scans of au, cu, mn, pb targets in air," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 7, pp. 557–564, 2010.
- [73] C. Parigger, "Diagnostics of a laser-induced optical breakdown based on half-width at half area of h- α , h- β , and h- γ lines," *Int. Rev. Atom. Mol. Phys.*, vol. 2, pp. 129–136, 2010.
- [74] <http://www.andor.com/>
- [75] <http://www.agilent.com>
- [76] H. Di Rocco, D. Iriarte, and J. Pomarico, "General expression for the voigt function that is of special interest for applied spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 55, no. 7, pp. 822–826, 2001.
- [77] E. E. Whiting, "An empirical approximation to the voigt profile," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 8, no. 6, pp. 1379–1384, 1968.

Apêndice 01

Coeficientes de alargamento Stark
(realizamos uma interpolação entre os valores encontrados no livro do
Griem[??])

Espécie	Linha (nm)	W(T)=W0+Aexp(-T(K)/B) (Å/cm ³)		
		W0	A	B
Ca I	422.673	0.01315	-0.00935	22649.52673
Ca I	442.544	0.10231	-0.06840	8477.93021
Ca II	315.887	0.01629	-0.01083	15329.35901
Ca II	370.603	0.02468	-0.01785	24767.28784
Ca II	373.690	0.02468	-0.01785	24767.28784
Ca II	393.366	0.00464	-0.00396	26970.84833
Ca II	396.847	0.00464	-0.00396	26970.84833
K I	766.490	0.07869	-0.05629	20191.94291
K I	769.896	0.07869	-0.05629	20191.94291
Mg I	285.213	0.00073	-0.00052	20749.03005
Mg I	382.936	0.06674	-0.07176	16465.26523
Mg I	383.829	0.06674	-0.07176	16465.26523
Mg I	516.732	0.05853	-0.04212	20761.19849
Mg I	518.361	0.05853	-0.04212	20761.19849
Mg II	279.553	0.00178	-0.00129	40107.55992
Mg II	280.271	0.00178	-0.00129	40107.55992
Mg II	279.078	0.00450	-0.00309	22569.00183
Mg II	279.800	0.00450	-0.00309	22569.00183
Na I	588.995	0.02556	-0.01825	22201.67174
Na I	589.592	0.02556	-0.01825	22201.67174

Apêndice 02

Dados Experimentais para a aquisição em 1.0 μs

Sem correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	3878310.02	1.509
643.907	4.0	0.53	35896.889	3087057.93	2.048
646.257	3.0	0.47	35818.713	2076964.28	1.428
649.378	2.0	0.44	35730.454	1501574.26	1.075
714.815	2.0	0.421	35835.413	1426587.43	1.282

CaII					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	17716051.83	0.486
373.690	0.5	1.7	52166.93	7780393.61	0.577
393.366	1.5	1.35	25414.40	270144895.71	0.876
396.847	0.5	1.32	25191.51	204096537.65	0.657

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
382.936	1.0	0.940	47957.058	44560437.28	1.111
383.230	2.0	1.270	47957.027	121829932.23	1.029
516.732	1.0	0.116	41197.403	21687408.57	1.011
517.268	1.0	0.346	41197.403	62372158.17	0.917
518.361	1.0	0.561	41197.403	81889206.13	0.840

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
279.553	1.5	2.600	35760.880	7525983.94	0.501
280.271	0.5	2.600	35669.310	3035606.78	0.656

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	15901852.18	4.110
589.592	0.5	0.614	16956.172	9636226.19	3.207

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.380	13042.876	8302043.87	4.759
769.896	0.5	0.375	12985.170	5716402.44	3.330

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
330.258	2.0	1.200	62772.014	4315892.79	0.899
468.014	1.0	0.155	53672.240	1508261.81	0.692
472.216	1.0	0.458	53672.240	4596043.89	0.633
481.053	1.0	0.700	53672.240	6088421.67	0.702

Com correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	18645373.40	1.509
643.907	4.0	0.53	35896.889	3087057.93	2.048
646.257	3.0	0.47	35818.713	2076964.28	1.428
649.378	2.0	0.44	35730.454	1501574.26	1.075
714.815	2.0	0.421	35835.413	1426587.43	1.282

Ca II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	24298012.66	0.486
373.690	0.5	1.7	52166.93	10573801.44	0.577
393.366	1.5	1.35	25414.40	516813941.15	0.876
396.847	0.5	1.32	25191.51	308495097.10	0.657

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
382.936	1.0	0.940	47957.058	53744930.04	1.111
383.230	2.0	1.270	47957.027	121829932.23	1.029
516.732	1.0	0.116	41197.403	21687408.57	0.803
517.268	1.0	0.346	41197.403	62372158.17	0.917
518.361	1.0	0.561	41197.403	101889206.13	0.840

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
279.553	1.5	2.600	35760.880	90604190.97	0.501
280.271	0.5	2.600	35669.310	45573004.38	0.656

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	100433396.71	4.110
589.592	0.5	0.614	16956.172	49670212.78	3.207

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.380	13042.876	22876666.90	4.759
769.896	0.5	0.375	12985.170	11757824.84	3.330

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
330.258	2.0	1.200	62772.014	4315892.79	0.899
468.014	1.0	0.155	53672.240	1508261.81	0.692
472.216	1.0	0.458	53672.240	4596043.89	0.633
481.053	1.0	0.700	53672.240	6988421.67	0.702

Dados Experimentais para a aquisição em 2.0 μs

Sem correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	8587108.91	1.123
442.544	1.0	0.498	37748.197	1213914.17	1.342
643.907	4.0	0.53	35896.889	6553984.07	1.182
646.257	3.0	0.47	35818.713	4339293.54	0.819
649.378	2.0	0.44	35730.454	3011978.62	0.934
714.815	2.0	0.421	35835.413	2832538.87	1.377

Ca II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	3003500.95	0.341
317.933	2.5	3.6	56858.46	9853327.75	0.518
370.603	0.5	0.88	52166.93	680220.22	0.626
373.690	0.5	1.7	52166.93	1660720.12	0.413
393.366	1.5	1.35	25414.40	32826597.44	0.674
396.847	0.5	1.32	25191.51	20137815.29	0.483

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
516.732	1.0	0.116	41197.403	5383840.99	0.906
517.268	1.0	0.346	41197.403	10692587.47	0.674
518.361	1.0	0.575	41197.403	17544693.00	0.706
382.936	1.0	0.940	47957.058	8889804.64	0.678
383.230	2.0	1.270	47957.027	35834327.41	0.587
383.829	3.0	1.680	47957.045	48349915.90	0.506

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
280.271	0.5	2.600	35669.310	6859488.80	0.537
279.553	1.5	2.600	35760.880	13270178.02	0.464
279.800	2.5	4.800	71490.190	173681.89	0.466

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	24431909.32	3.014
589.592	0.5	0.614	16956.172	15798150.41	2.382

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.379	13042.876	11317160.89	4.138
769.896	0.5	0.374	12985.170	6806645.56	3.279

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
468.014	1.0	0.155	53672.240	1089612.59	0.423
472.216	1.0	0.458	53672.240	2806191.16	0.458
481.053	1.0	0.700	53672.240	4425788.31	0.700
328.233	1.0	0.900	62768.747	1002846.47	0.323
330.258	2.0	1.200	62772.014	2289106.72	0.478
334.501	3.0	1.700	62776.981	3555536.12	0.424

Com correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	66017532.73	1.123
442.544	1.0	0.498	37748.197	1467218.18	0.647
643.907	4.0	0.53	35896.889	6553984.07	1.182
646.257	3.0	0.47	35818.713	4339293.54	0.819
649.378	2.0	0.44	35730.454	3011978.62	0.934
714.815	2.0	0.421	35835.413	2832538.87	1.377

Ca II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	6250352.69	0.341
317.933	2.5	3.6	56858.46	9853327.75	0.518
370.603	0.5	0.88	52166.93	2014716.78	0.626
373.690	0.5	1.7	52166.93	3498884.69	0.413
393.366	1.5	1.35	25414.40	500850433.27	0.674
396.847	0.5	1.32	25191.51	233870143.61	0.483

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
516.732	1.0	0.116	41197.403	5383840.99	0.906
517.268	1.0	0.346	41197.403	15664686.01	0.674
518.361	1.0	0.575	41197.403	26698277.98	0.706
382.936	1.0	0.940	47957.058	16058422.69	0.678
383.230	2.0	1.270	47957.027	35834327.41	0.587
383.829	3.0	1.680	47957.045	68727183.30	0.506

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
280.271	0.5	2.600	35669.310	176312341.39	0.537
279.553	1.5	2.600	35760.880	302619560.34	0.464
279.800	2.5	4.800	71490.190	1521196.31	0.466

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	244006894.17	3.014
589.592	0.5	0.614	16956.172	130121155.82	2.382

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.379	13042.876	56775828.14	4.138
769.592	0.5	0.374	12985.170	28222789.45	3.279

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
468.014	1.0	0.155	53672.240	1089612.59	0.423
472.216	1.0	0.458	53672.240	3206191.16	0.458
481.053	1.0	0.700	53672.240	5025788.31	0.700
328.233	1.0	0.900	62768.747	1002846.47	0.323
330.258	2.0	1.200	62772.014	2289106.72	0.478
334.501	3.0	1.700	62776.981	4555536.12	0.424

Dados Experimentais para a aquisição em 3.0 μs

Sem correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	2302295.19	0.781
442.544	1.0	0.498	37748.197	133377.28	1.240
643.907	4.0	0.53	35896.889	1540222.88	1.045
646.257	3.0	0.47	35818.713	1071752.89	0.707
649.378	2.0	0.44	35730.454	715196.03	0.843
714.815	2.0	0.421	35835.413	749511.56	1.180

Ca II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	259407.47	0.066
373.690	0.5	1.7	52166.93	182694.96	0.065
393.366	1.5	1.35	25414.40	3114176.32	0.450
396.847	0.5	1.32	25191.51	2173141.50	0.294

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
382.936	1.0	0.940	47957.058	1792825.47	0.704
383.230	2.0	1.270	47957.027	3194887.98	1.072
383.829	3.0	1.680	47957.045	1697691.09	0.706
516.732	1.0	0.116	41197.403	1121402.51	1.379
517.268	1.0	0.346	41197.403	2710884.40	1.038
518.361	1.0	0.561	41197.403	1278129.31	0.959

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
279.553	1.5	2.600	35760.880	74125.05	0.108
280.271	0.5	2.600	35669.310	46357.71	0.087

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	6706337.04	1.434
589.592	0.5	0.614	16956.172	3938642.94	1.250

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.380	13042.876	3766506.72	1.431
769.896	0.5	0.375	12985.170	2060639.26	1.364

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
330.258	2.0	1.200	62772.014	132455.64	0.466
472.216	1.0	0.458	53672.240	165124.68	0.762
481.053	1.0	0.700	53672.240	178605.85	0.705

Com correção de auto-absorção

Ca I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
422.673	1.0	2.2	23652.307	28928151.22	0.781
442.544	1.0	0.498	37748.197	330839.49	1.240
643.907	4.0	0.53	35896.889	1540222.88	1.045
646.257	3.0	0.47	35818.713	1071752.89	0.707
649.378	2.0	0.44	35730.454	715196.03	0.843
714.815	2.0	0.421	35835.413	749511.56	1.180

Ca II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
315.887	1.5	3.1	56839.25	259407.47	0.663
373.690	0.5	1.7	52166.93	182694.96	0.650
393.366	1.5	1.35	25414.40	76915839.66	0.750
396.847	0.5	1.32	25191.51	37875293.59	0.694

Mg I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
382.936	1.0	0.940	47957.058	1792825.47	0.704
383.230	2.0	1.270	47957.027	4194887.98	1.072
383.829	3.0	1.680	47957.045	7636814.25	0.706
516.732	1.0	0.116	41197.403	1121402.51	1.379
517.268	1.0	0.346	41197.403	3710884.40	1.038
518.361	1.0	0.561	41197.403	5514354.81	0.959

Mg II					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
279.553	1.5	2.600	35760.880	1116927.95	0.708
280.271	0.5	2.600	35669.310	585159.62	0.340

Na I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 s^{-1})$	$E_i (cm^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
588.995	1.5	0.616	16973.368	80274548.22	1.434
589.592	0.5	0.614	16956.172	42130309.66	1.250

K I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
766.490	1.5	0.380	13042.876	17467019.96	1.431
769.896	0.5	0.375	12985.170	9188109.18	1.364

Zn I					
λ (nm)	J_i	$A_{ij} (\times 10^8 \text{s}^{-1})$	$E_i (\text{cm}^{-1})$	Int (u.a.)	$\Delta\lambda$ (Å)
330.258	2.0	1.200	62772.014	132455.64	0.466
472.216	1.0	0.458	53672.240	165124.68	0.762
481.053	1.0	0.700	53672.240	278605.85	0.705

Apêndice 03

Análise do Espectro LIBS em 1.0 μs

Cálculos sem correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	13.283840
2	643.907	35896.889	13.380383
3	646.257	35818.713	13.355530
4	649.378	35730.454	13.433567
5	714.815	35835.413	13.426480

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	9.172285
2	373.690	101472.854	9.643342
3	393.366	74720.324	12.728070
4	396.847	74497.434	13.163325

$$\Delta\lambda = (1.374 \pm 0.042) \text{ nm}$$

$$\text{Ne[inicial]} = (1.520 \pm 0.065) \text{E}17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹) - (z+1) * D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z * B[Ne, Te]
1	422.673	2.30176630378584E+0004	1.32838404058267E+0001
2	643.907	3.52622450378584E+0004	1.33803827642000E+0001
3	646.257	3.51840690378584E+0004	1.33555303400515E+0001
4	649.378	3.50958100378584E+0004	1.34335672620277E+0001
5	714.815	3.52007690378584E+0004	1.34264802704935E+0001
6	315.887	1.04875886075716E+0005	3.70608644470984E+0000
7	373.690	1.00203566075716E+0005	4.17714330349360E+0000
8	393.366	7.34510360757167E+0004	7.26187131792058E+0000
9	396.847	7.32281460757167E+0004	7.69712599418563E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.04661987523040\text{E}+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 6.34643962141638\text{E}+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R2 = 0.99698$$

$$b = -0.000134630923 \pm 0.000007229202 \text{ cm}$$

$$a = 17.680761385694 \pm 0.465266490581 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

$$Ne[\text{Final}] = (1.520 \pm 0.065)E17 \text{ cm}^{-3}$$

$$Te[\text{Final}] = 0.9209 \pm 0.0495 \text{ eV}$$

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES $CsF=Qs(Te)*EXP(b)$ *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	13.283840
2	643.907	35896.889	13.380383
3	646.257	35818.713	13.355530
4	649.378	35730.454	13.433567
5	714.815	35835.413	13.426480

$$b = -1.34630922860650E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 1.78708498724185E+0001 \pm 3.50908370289943E-0001$$

$$Q(Te) = 7.46408981059521E+0000$$

$$CsF[CaI] = 4.30713359818671E+0008$$

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	14.172285
2	373.690	52166.930	14.643342
3	393.366	25414.400	17.728070
4	396.847	25191.510	18.163325

$$b = -1.34630922860650E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.15489362614858E+0001 \pm 1.44141602080423E-0001$$

$$Q(Te) = 3.79567901234089E+0000$$

$$CsF[CaII] = 8.66709561585028E+0009$$

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	382.936	47957.058	16.575620
2	383.230	47957.027	16.769682
3	516.732	41197.403	17.947795
4	517.268	41197.403	17.911334
5	518.361	41197.403	17.700300

$$b = -1.34630922860650E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.32914131265093E+0001 \pm 8.43498145224032E-0002$$

$$Q(Te) = 1.90068074560426E+0000$$

$$CsF[MgI] = 2.47879933971229E+0010$$

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	279.553	35760.880	13.492066
2	280.271	35669.310	13.277263

$b = -1.34630922860650E-0004$ (fixo)
 $a = 1.81930209871398E+0001 \pm 1.13565599619353E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 2.05004089518991E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 1.63264269137772E+0008$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	15.680160
2	589.592	16956.172	15.875653

$b = -1.34630922860650E-0004$ (fixo)
 $a = 1.80618893363149E+0001 \pm 9.65890343784451E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 7.36613003170691E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 5.14538945987600E+0008$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	15.513302
2	769.896	12985.170	15.846532

$b = -1.34630922860650E-0004$ (fixo)
 $a = 1.74320070520574E+0001 \pm 1.62730662428556E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 1.23268291411877E+0001$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 4.58644138525316E+0008$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	330.258	62772.014	13.486055
2	468.014	53672.240	14.992186
3	472.216	53672.240	15.022980
4	481.053	53672.240	14.879962

$b = -1.34630922860650E-0004$ (fixo)
 $a = 2.21275169368643E+0001 \pm 7.05172859518265E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.16682669797988E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 4.75187339878323E+0009$

NaII

$E_{\text{ion}} = 41449.451 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{Na}2] = 1.95772377326872E+0001 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

K II

$E_{\text{ion}} = 35009.814 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{K} 2] = 2.78395086171249E+0001 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1
 Rs[Zn2] = 2.44646166608540E+0000 Q(Te) = 2.0101

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 430713359.81867
 CsF[Ca2] = 8667095615.85028
 CsF[Mg1] = 24787993397.12290
 CsF[Mg2] = 163264269.13777
 CsF[Na1] = 514538945.98760
 CsF[K 1] = 458644138.52532
 CsF[Zn1] = 4751873398.78323
 CsF[Na2] = 10073251268.32556
 CsF[K 2] = 12768427446.66937
 CsF[Zn2] = 11625276112.21412

 F[100%] = 742410779.52435

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 0.58015505
 Cs[Ca2] = 11.67425885
 Cs[Mg1] = 33.38851493
 Cs[Mg2] = 0.21991096
 Cs[Na1] = 0.69306503
 Cs[K 1] = 0.61777678
 Cs[Zn1] = 6.40059860
 Cs[Na2] = 13.56829877
 Cs[K 2] = 17.19860190
 Cs[Zn2] = 15.65881912

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca] = 12.25441390
 Cs[Mg] = 33.60842589
 Cs[Na] = 14.26136380
 Cs[K] = 17.81637868
 Cs[Zn] = 22.05941773

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****

Ca = 40.07800
Mg = 24.30400
Na = 22.98977
K = 39.09830
Zn = 65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

CsF[Ca] = 491.13240
CsF[Mg] = 816.81918
CsF[Na] = 327.86546
CsF[K] = 696.59012
CsF[Zn] = 1442.24473

F[100%] = 37.74652

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Mass%
Cs[Ca] =	13.01132962
Cs[Mg] =	21.63958970
Cs[Na] =	8.68597880
Cs[K] =	18.45442011
Cs[Zn] =	38.20868177

Total =	100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca] = 0.70000000 mg/l
Cs[Mg] = 1.16419407 mg/l
Cs[Na] = 0.46729929 mg/l
Cs[K] = 0.99283428 mg/l
Cs[Zn] = 2.05559908 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****

Cálculos com correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	14.854039
2	643.907	35896.889	13.380383
3	646.257	35818.713	13.355530
4	649.378	35730.454	13.433567
5	714.815	35835.413	13.426480

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	9.488209
2	373.690	101472.854	9.950115
3	393.366	74720.324	13.376795
4	396.847	74497.434	13.576438

$$\Delta\lambda = (1.374 \pm 0.042) \text{ nm}$$

$$Ne[\text{inicial}] = (1.520 \pm 0.065)E17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹) - (z+1) * D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z * B[Ne, Te]
1	422.673	2.30154548714403E+0004	1.48540389491789E+0001
2	643.907	3.52600368714403E+0004	1.33803827642000E+0001
3	646.257	3.51818608714403E+0004	1.33555303400515E+0001
4	649.378	3.50936018714403E+0004	1.34335672620277E+0001
5	714.815	3.51985608714403E+0004	1.34264802704935E+0001
6	315.887	1.04871469742880E+0005	4.03242991425759E+0000
7	373.690	1.00199149742880E+0005	4.49433577128541E+0000
8	393.366	7.34466197428805E+0004	7.92101579784939E+0000
9	396.847	7.32237297428805E+0004	8.12065885675991E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.04557787345586E+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 6.36852128559739E+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R2 = 0.99989$$

$$b = -0.000135569417 \pm 0.000001443181 \text{ cm}$$

$$a = 18.100353790391 \pm 0.092877369033 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

Ne[Final] = (1.520 ± 0.065)E17 cm-3

Te[Final] = 0.9145 ± 0.0342 eV

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES CsF=Qs(Te)*EXP(b) *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	14.854039
2	643.907	35896.889	13.380383
3	646.257	35818.713	13.355530
4	649.378	35730.454	13.433567
5	714.815	35835.413	13.426480

b = -1.35569416530390E-0004 (fixo)

a = 1.82162228394973E+0001 ± 4.10089519793641E-0002

Q(Te) = 7.25217230268977E+0000

CsF[CaI]= 5.91116625303751E+0008

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	14.488209
2	373.690	52166.930	14.950115
3	393.366	25414.400	18.376795
4	396.847	25191.510	18.576438

b = -1.35569416530390E-0004 (fixo)

a = 2.20075182977207E+0001 ± 7.61246225370073E-0002

Q(Te) = 3.76999791343605E+0000

CsF[CaII]= 1.36171075287865E+0010

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	382.936	47957.058	16.763023
2	383.230	47957.027	16.769682
3	516.732	41197.403	17.947795
4	517.268	41197.403	17.911334
5	518.361	41197.403	17.918819

b = -1.35569416530390E-0004 (fixo)

a = 2.34137985296848E+0001 ± 5.98985350619355E-0002

Q(Te) = 1.86929469800903E+0000

CsF[MgI]= 2.75525168080199E+0010

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	279.553	35760.880	15.980205
2	280.271	35669.310	15.986167

$b = -1.35569416530390E-0004$ (fixo)
 $a = 2.08250609335390E+0001 \pm 3.22592441733031E-0003$
 $Q(\text{Te}) = 2.04834633664370E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 2.26784014178982E+0009$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	17.523219
2	589.592	16956.172	17.515529

$b = -1.35569416530390E-0004$ (fixo)
 $a = 1.98192781914803E+0001 \pm 5.01070562841181E-0003$
 $Q(\text{Te}) = 7.18648182004794E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 2.91017754340967E+0009$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	16.526918
2	769.896	12985.170	16.567712

$b = -1.35569416530390E-0004$ (fixo)
 $a = 1.83116181521991E+0001 \pm 1.64853614426832E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.20371770093936E+0001$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 1.07934271644600E+0009$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	330.258	62772.014	13.486055
2	468.014	53672.240	14.992186
3	472.216	53672.240	15.022980
4	481.053	53672.240	15.017828

$b = -1.35569416530390E-0004$ (fixo)
 $a = 2.22144894773742E+0001 \pm 7.31336099681048E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.16000334032334E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 5.15334761138395E+0009$

NaII

$E_{\text{ion}} = 41449.451 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{Na}2] = 1.91180552540975E+0001 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

K II

$E_{\text{ion}} = 35009.814 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{K} 2] = 2.73263877500052E+0001 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1

Rs[Zn2] = 2.26966723875813E+0000 Q(Te) = 2.0096

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 591116625.30375
 CsF[Ca2] = 13617107528.78650
 CsF[Mg1] = 27552516808.01990
 CsF[Mg2] = 2267840141.78982
 CsF[Na1] = 2910177543.40967
 CsF[K 1] = 1079342716.44600
 CsF[Zn1] = 5153347611.38395
 CsF[Na2] = 55636935074.13985
 CsF[K 2] = 29494537584.74727
 CsF[Zn2] = 11696384243.49063

 F[100%] = 1499993058.77517

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 0.39407957
 Cs[Ca2] = 9.07811369
 Cs[Mg1] = 18.36842954
 Cs[Mg2] = 1.51190042
 Cs[Na1] = 1.94012734
 Cs[K 1] = 0.71956514
 Cs[Zn1] = 3.43558097
 Cs[Na2] = 37.09146169
 Cs[K 2] = 19.66311605
 Cs[Zn2] = 7.79762558

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca] = 9.47219327
 Cs[Mg] = 19.88032996
 Cs[Na] = 39.03158903
 Cs[K] = 20.38268119
 Cs[Zn] = 11.23320655

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****

Ca = 40.07800
Mg = 24.30400
Na = 22.98977
K = 39.09830
Zn = 65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

CsF[Ca] = 379.62656
CsF[Mg] = 483.17154
CsF[Na] = 897.32723
CsF[K] = 796.92818
CsF[Zn] = 734.42704

F[100%] = 32.91481

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Mass%
Cs[Ca] =	11.53361095
Cs[Mg] =	14.67945902
Cs[Na] =	27.26211537
Cs[K] =	24.21184541
Cs[Zn] =	22.31296925

Total =	100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca] = 0.70000000 mg/l
Cs[Mg] = 0.89092838 mg/l
Cs[Na] = 1.65459723 mg/l
Cs[K] = 1.46946970 mg/l
Cs[Zn] = 1.35422276 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****

Análise do Espectro LIBS em 2.0 μ s

Cálculos sem correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	14.078703
2	442.544	37748.197	13.607903
3	643.907	35896.889	14.133237
4	646.257	35818.713	14.092335
5	649.378	35730.454	14.129650
6	714.815	35835.413	14.112369

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	7.397593
2	317.933	106164.384	8.030626
3	370.603	101472.854	7.864858
4	373.690	101472.854	8.098986
5	393.366	74720.324	10.620351
6	396.847	74497.434	10.847331

$$\Delta\lambda = (0.781 \pm 0.035) \text{ nm}$$

$$Ne[\text{inicial}] = (0.694 \pm 0.044)E17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1) - (z+1)*D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z*B[Ne, Te]
1	422.673	2.31627128610187E+0004	1.40787030236674E+0001
2	442.544	3.72586028610187E+0004	1.36079034612268E+0001
3	643.907	3.54072948610187E+0004	1.41332373727609E+0001
4	646.257	3.53291188610187E+0004	1.40923345492475E+0001
5	649.378	3.52408598610187E+0004	1.41296504092388E+0001
6	714.815	3.53458188610187E+0004	1.41123685275154E+0001
7	315.887	1.05165985722037E+0005	1.54510053425870E+0000
8	317.933	1.05185195722037E+0005	2.17813434134150E+0000
9	370.603	1.00493665722037E+0005	2.01236592591409E+0000
10	373.690	1.00493665722037E+0005	2.24649429917210E+0000
11	393.366	7.37411357220373E+0004	4.76785854604505E+0000
12	396.847	7.35182457220373E+0004	4.99483890334540E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.08524921427002E+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 4.89594138981327E+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R2 = 0.98953$$

$$b = -0.000175545789 \pm 0.000010153395 \text{ cm}$$

$$a = 19.614489965453 \pm 0.718445299276 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

$$Ne[\text{Final}] = (0.694 \pm 0.044)E17 \text{ cm}^{-3}$$

$$Te[\text{Final}] = 0.7063 \pm 0.0409 \text{ eV}$$

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES $CsF=Qs(Te)*EXP(b)$ *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	14.078703
2	442.544	37748.197	13.607903
3	643.907	35896.889	14.133237
4	646.257	35818.713	14.092335
5	649.378	35730.454	14.129650
6	714.815	35835.413	14.112369

$$b = -1.75545789380823E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.00142093109944E+0001 \pm 3.57845266408708E-0001$$

$$Q(Te) = 2.79823507761605E+0000$$

$$CsF[\text{CaI}] = 1.37703462278510E+0009$$

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	12.397593
2	317.933	56858.460	13.030626
3	370.603	52166.930	12.864858
4	373.690	52166.930	13.098986
5	393.366	25414.400	15.620351
6	396.847	25191.510	15.847331

$$b = -1.75545789380823E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.16696539816922E+0001 \pm 4.91614501275989E-0001$$

$$Q(Te) = 2.97606824515338E+0000$$

$$CsF[\text{CaII}] = 7.66750441867921E+0009$$

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	516.732	41197.403	16.554465
2	517.268	41197.403	16.147766
3	518.361	41197.403	16.135035
4	382.936	47957.058	14.963679
5	383.230	47957.027	15.545962
6	383.829	47957.045	15.229271

$b = -1.75545789380823E-0004$ (fixo)
 $a = 2.35880401356754E+0001 \pm 1.03164819552572E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 1.23928817001776E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgI}] = 2.17434259587240E+0010$

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	280.271	35669.310	14.092485
2	279.553	35760.880	14.059224
3	279.800	71490.190	8.704605

$b = -1.75545789380823E-0004$ (fixo)
 $a = 2.06484616976071E+0001 \pm 3.03013336499624E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 2.01138035254981E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 1.86641054121225E+0009$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	16.109615
2	589.592	16956.172	16.370017

$b = -1.75545789380823E-0004$ (fixo)
 $a = 1.92179095153132E+0001 \pm 1.28691682065467E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 3.28766858638497E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 7.29659242866254E+0008$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	15.825756
2	769.896	12985.170	16.023762

$b = -1.75545789380823E-0004$ (fixo)
 $a = 1.82093158352782E+0001 \pm 9.39383647699994E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 5.12401011179667E+0000$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 4.14777667109559E+0008$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	468.014	53672.240	14.667051
2	472.216	53672.240	14.529612
3	481.053	53672.240	14.561022
4	328.233	62768.747	12.825101
5	330.258	62772.014	12.851913
6	334.501	62776.981	12.607478

$b = -1.75545789380823E-0004$ (fixo)
 $a = 2.38943951010240E+0001 \pm 6.40781439244579E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.03274569255173E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 2.46148579054146E+0010$

NaII

Eion = 41449.451 cm-1
 Rs[Na2] = 1.18458721780001E+0001 Q(Te) = 1.0000

K II

Eion = 35009.814 cm-1
 Rs[K 2] = 2.35393137230391E+0001 Q(Te) = 1.0000

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1
 Rs[Zn2] = 1.82499418499595E-0001 Q(Te) = 2.0012

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 1377034622.78510
 CsF[Ca2] = 7667504418.67921
 CsF[Mg1] = 21743425958.72400
 CsF[Mg2] = 1866410541.21225
 CsF[Na1] = 729659242.86625
 CsF[K 1] = 414777667.10956
 CsF[Zn1] = 24614857905.41460
 CsF[Na2] = 8643450124.49002
 CsF[K 2] = 9763581631.40220
 CsF[Zn2] = 4492197254.18832

 F[100%] = 813128993.66872

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 1.69350083
 Cs[Ca2] = 9.42962861
 Cs[Mg1] = 26.74043864
 Cs[Mg2] = 2.29534373
 Cs[Na1] = 0.89734747
 Cs[K 1] = 0.51010070
 Cs[Zn1] = 30.27177495
 Cs[Na2] = 10.62986339
 Cs[K 2] = 12.00742036
 Cs[Zn2] = 5.52458133

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Num%
Cs[Ca]	= 11.12312943
Cs[Mg]	= 29.03578237
Cs[Na]	= 11.52721086
Cs[K]	= 12.51752105
Cs[Zn]	= 35.79635628

Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****

Ca	= 40.07800
Mg	= 24.30400
Na	= 22.98977
K	= 39.09830
Zn	= 65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

CsF[Ca]	= 445.79278
CsF[Mg]	= 705.68565
CsF[Na]	= 265.00792
CsF[K]	= 489.41379
CsF[Zn]	= 2340.36577

F[100%] = 42.46266

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Mass%
Cs[Ca]	= 10.49846594
Cs[Mg]	= 16.61896989
Cs[Na]	= 6.24096378
Cs[K]	= 11.52574527
Cs[Zn]	= 55.11585513

Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca]	= 0.70000000 mg/l
Cs[Mg]	= 1.10809322 mg/l
Cs[Na]	= 0.41612505 mg/l
Cs[K]	= 0.76849530 mg/l
Cs[Zn]	= 3.67492725 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****

Cálculos com correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	16.118361
2	442.544	37748.197	13.797422
3	643.907	35896.889	14.133237
4	646.257	35818.713	14.092335
5	649.378	35730.454	14.129650
6	714.815	35835.413	14.112369

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	8.130452
2	317.933	106164.384	8.030626
3	370.603	101472.854	8.950675
4	373.690	101472.854	8.844179
5	393.366	74720.324	13.345419
6	396.847	74497.434	13.299498

$$\Delta\lambda = (0.781 \pm 0.035) \text{ nm}$$

$$\text{Ne}[\text{inicial}] = (0.694 \pm 0.044) \text{E}17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1) - (z+1) * D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z*B[Ne, Te]
1	422.673	2.31695068235390E+0004	1.61183612631045E+0001
2	442.544	3.72653968235390E+0004	1.37974216846456E+0001
3	643.907	3.54140888235390E+0004	1.41332373727609E+0001
4	646.257	3.53359128235390E+0004	1.40923345492475E+0001
5	649.378	3.52476538235390E+0004	1.41296504092388E+0001
6	714.815	3.53526128235390E+0004	1.41123685275154E+0001
7	315.887	1.05179573647078E+0005	2.23603811908947E+0000
8	317.933	1.05198783647078E+0005	2.13621262522179E+0000
9	370.603	1.00507253647078E+0005	3.05626151978272E+0000
10	373.690	1.00507253647078E+0005	2.94976552523466E+0000
11	393.366	7.37547236470780E+0004	7.45100526570084E+0000
12	396.847	7.35318336470780E+0004	7.40508380146895E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.08944138588199\text{E}+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 4.82800176461007\text{E}+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R2 = 0.99996$$

$$b = -0.000170707592 \pm 0.000000684376 \text{ cm}$$

$$a = 20.119568375603 \pm 0.048433099350 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

$$Ne[\text{Final}] = (0.694 \pm 0.044)E17 \text{ cm}^{-3}$$

$$Te[\text{Final}] = 0.7263 \pm 0.0260 \text{ eV}$$

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES $CsF=Qs(Te)*EXP(b)$ *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	16.118361
2	442.544	37748.197	13.797422
3	643.907	35896.889	14.133237
4	646.257	35818.713	14.092335
5	649.378	35730.454	14.129650
6	714.815	35835.413	14.112369

$$b = -1.70707592304192E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.02206901009025E+0001 \pm 1.48209255365455E-0002$$

$$Q(Te) = 3.05503152379278E+0000$$

$$CsF[\text{CaI}] = 1.84820366462999E+0009$$

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	13.130452
2	317.933	56858.460	13.030626
3	370.603	52166.930	13.950675
4	373.690	52166.930	13.844179
5	393.366	25414.400	18.345419
6	396.847	25191.510	18.299498

$$b = -1.70707592304192E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.27432179038140E+0001 \pm 3.87236097418755E-0002$$

$$Q(Te) = 3.04752785411862E+0000$$

$$CsF[\text{CaII}] = 2.29721540550383E+0010$$

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	516.732	41197.403	16.554465
2	517.268	41197.403	16.529624
3	518.361	41197.403	16.554883
4	382.936	47957.058	15.555007
5	383.230	47957.027	15.545962
6	383.829	47957.045	15.580951

$b = -1.70707592304192E-0004$ (fixo)
 $a = 2.36631524834542E+0001 \pm 3.80939139523020E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.27440597965439E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgI}] = 2.41037352531341E+0010$

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	280.271	35669.310	17.339109
2	279.553	35760.880	17.186181
3	279.800	71490.190	10.874632

$b = -1.70707592304192E-0004$ (fixo)
 $a = 2.32658388055707E+0001 \pm 1.01686205501801E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 2.01354074780781E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 2.55968093008196E+0010$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	18.410921
2	589.592	16956.172	18.478590

$b = -1.70707592304192E-0004$ (fixo)
 $a = 2.13407703929498E+0001 \pm 3.23666163946381E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 3.51377448151356E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 6.51557436157384E+0009$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	17.438546
2	769.592	12985.170	17.445993

$b = -1.70707592304192E-0004$ (fixo)
 $a = 1.96638618285480E+0001 \pm 1.20207511307223E-0003$
 $Q(\text{Te}) = 5.57928395325463E+0000$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 1.93412772352734E+0009$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	468.014	53672.240	14.667051
2	472.216	53672.240	14.662868
3	481.053	53672.240	14.688156
4	328.233	62768.747	12.825101
5	330.258	62772.014	12.851913
6	334.501	62776.981	12.855315

$b = -1.70707592304192E-0004$ (fixo)
 $a = 2.36974080796603E+0001 \pm 6.17693463227039E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.03908636470997E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 2.03378579786904E+0010$

NaII

Eion = 41449.451 cm-1
 Rs[Na2] = 1.40750134413450E+0001 Q(Te) = 1.0000

K II

Eion = 35009.814 cm-1
 Rs[K 2] = 2.66110467997367E+0001 Q(Te) = 1.0000

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1
 Rs[Zn2] = 2.71993493449960E-0001 Q(Te) = 2.0016

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 1848203664.62999
 CsF[Ca2] = 22972154055.03830
 CsF[Mg1] = 24103735253.13410
 CsF[Mg2] = 25596809300.81960
 CsF[Na1] = 6515574361.57384
 CsF[K 1] = 1934127723.52734
 CsF[Zn1] = 20337857978.69040
 CsF[Na2] = 91706796717.23468
 CsF[K 2] = 51469163367.45427
 CsF[Zn2] = 5531765040.91314

 F[100%] = 2520161874.63016

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 0.73336704
 Cs[Ca2] = 9.11534862
 Cs[Mg1] = 9.56435993
 Cs[Mg2] = 10.15681158
 Cs[Na1] = 2.58537931
 Cs[K 1] = 0.76746170
 Cs[Zn1] = 8.07006017
 Cs[Na2] = 36.38924850
 Cs[K 2] = 20.42295929
 Cs[Zn2] = 2.19500386

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

```

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****
                Num%
Cs[Ca] =    9.84871566
Cs[Mg] =   19.72117151
Cs[Na] =   38.97462781
Cs[K ] =   21.19042099
Cs[Zn] =   10.26506403
-----
Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****
Ca =  40.07800
Mg =  24.30400
Na =  22.98977
K  =  39.09830
Zn =  65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****
CsF[Ca] =    394.71683
CsF[Mg] =    479.30335
CsF[Na] =    896.01770
CsF[K ] =    828.50944
CsF[Zn] =    671.12989
-----
F[100%] =    32.69677

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

                Mass%
Cs[Ca] =    12.07204264
Cs[Mg] =    14.65904193
Cs[Na] =    27.40385810
Cs[K ] =    25.33918138
Cs[Zn] =    20.52587595
-----
Total =    100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca] =    0.70000000 mg/l
Cs[Mg] =    0.85000771 mg/l
Cs[Na] =    1.58901863 mg/l
Cs[K ] =    1.46929791 mg/l
Cs[Zn] =    1.19019735 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****

```

Análise do Espectro LIBS em 3.0 μ s

Cálculos sem correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	12.762347
2	442.544	37748.197	11.399480
3	643.907	35896.889	12.685091
4	646.257	35818.713	12.693919
5	649.378	35730.454	12.691855
6	714.815	35835.413	12.782862

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	4.948459
2	373.690	101472.854	5.891798
3	393.366	74720.324	8.265076
4	396.847	74497.434	8.620905

$$\Delta\lambda = (0.408 \pm 0.026) \text{ nm}$$

$$\text{Ne[inicial]} = (0.282 \pm 0.033)\text{E}17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹) - (z+1) * D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z * B[Ne, Te]
1	422.673	2.33146872831095E+0004	1.27623474429827E+0001
2	442.544	3.74105772831095E+0004	1.13994799964052E+0001
3	643.907	3.55592692831095E+0004	1.26850913862903E+0001
4	646.257	3.54810932831095E+0004	1.26939185162036E+0001
5	649.378	3.53928342831095E+0004	1.26918545915669E+0001
6	714.815	3.54977932831095E+0004	1.27828615528872E+0001
7	315.887	1.05469934566219E+0005	-1.56842736061329E+0000
8	373.690	1.00797614566219E+0005	-6.25088511519932E-0001
9	393.366	7.40450845662191E+0004	1.74819006223481E+0000
10	396.847	7.38221945662191E+0004	2.10401922163308E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.15168862356765\text{E}+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 3.37619716890469\text{E}+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R2 = 0.98254$$

$$b = -0.000205560031 \pm 0.000015405482 \text{ cm}$$

$$a = 19.112823940132 \pm 0.964482813877 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

$$Ne[\text{Final}] = (0.282 \pm 0.033)E17 \text{ cm}^{-3}$$

$$Te[\text{Final}] = 0.6032 \pm 0.0452 \text{ eV}$$

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES $CsF=Qs(Te)*EXP(b)$ *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	12.762347
2	442.544	37748.197	11.399480
3	643.907	35896.889	12.685091
4	646.257	35818.713	12.693919
5	649.378	35730.454	12.691855
6	714.815	35835.413	12.782862

$$b = -2.05560031410817E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 1.95149977142407E+0001 \pm 4.07051113582041E-0001$$

$$Q(Te) = 1.85638471061202E+0000$$

$$CsF[\text{CaI}] = 5.54528414303418E+0008$$

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	9.948459
2	373.690	52166.930	10.891798
3	393.366	25414.400	13.265076
4	396.847	25191.510	13.620905

$$b = -2.05560031410817E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.01340261470967E+0001 \pm 8.62444587333232E-0001$$

$$Q(Te) = 2.63299671390167E+0000$$

$$CsF[\text{CaII}] = 1.46065204563465E+0009$$

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	382.936	47957.058	13.362567
2	383.230	47957.027	13.128608
3	383.829	47957.045	11.880076
4	516.732	41197.403	14.985644
5	517.268	41197.403	14.775490
6	518.361	41197.403	13.540330

$b = -2.05560031410817E-0004$ (fixo)
 $a = 2.27754142997698E+0001 \pm 2.93638858568338E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 1.10988500656553E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgI}] = 8.64001980529048E+0009$

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	279.553	35760.880	8.871703
2	280.271	35669.310	9.095484

$b = -2.05560031410817E-0004$ (fixo)
 $a = 1.63251896896923E+0001 \pm 1.02479068925102E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 2.00388195245553E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 2.46497166934246E+0007$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	14.816777
2	589.592	16956.172	14.980960

$b = -2.05560031410817E-0004$ (fixo)
 $a = 1.83861473437224E+0001 \pm 8.03238659517980E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 2.49725861858079E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 2.41249185346403E+0008$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	14.722948
2	769.896	12985.170	14.826209

$b = -2.05560031410817E-0004$ (fixo)
 $a = 1.74497415171633E+0001 \pm 4.56993213780189E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 3.39617243374745E+0000$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 1.28622274175578E+0008$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	330.258	62772.014	10.002244
2	472.216	53672.240	11.696730
3	481.053	53672.240	11.350999

$b = -2.05560031410817E-0004$ (fixo)
 $a = 2.26730415746083E+0001 \pm 1.53260316209022E-0001$
 $Q(\text{Te}) = 1.01144534593915E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 7.10753920934064E+0009$

NaII

$E_{\text{ion}} = 41449.451 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{Na2}] = 8.59121127293917E+0000 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

K II

Eion = 35009.814 cm-1
 Rs[K 2] = 2.37365547563259E+0001 Q(Te) = 1.0000

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1
 Rs[Zn2] = 3.66273919937519E-0002 Q(Te) = 2.0003

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 554528414.30342
 CsF[Ca2] = 1460652045.63465
 CsF[Mg1] = 8640019805.29048
 CsF[Mg2] = 24649716.69342
 CsF[Na1] = 241249185.34640
 CsF[K 1] = 128622274.17558
 CsF[Zn1] = 7107539209.34064
 CsF[Na2] = 2072622720.73541
 CsF[K 2] = 3053049653.85177
 CsF[Zn2] = 260330624.73148

 F[100%] = 235432636.50103

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 2.35535915
 Cs[Ca2] = 6.20411880
 Cs[Mg1] = 36.69847959
 Cs[Mg2] = 0.10469966
 Cs[Na1] = 1.02470579
 Cs[K 1] = 0.54632304
 Cs[Zn1] = 30.18926906
 Cs[Na2] = 8.80346392
 Cs[K 2] = 12.96782680
 Cs[Zn2] = 1.10575419

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca] = 8.55947795
 Cs[Mg] = 36.80317925
 Cs[Na] = 9.82816971
 Cs[K] = 13.51414984
 Cs[Zn] = 31.29502325

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****

Ca = 40.07800
Mg = 24.30400
Na = 22.98977
K = 39.09830
Zn = 65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

CsF[Ca] = 343.04676
CsF[Mg] = 894.46447
CsF[Na] = 225.94735
CsF[K] = 528.38028
CsF[Zn] = 2046.06862

F[100%] = 40.37907

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Mass%
Cs[Ca] =	8.49565668
Cs[Mg] =	22.15168306
Cs[Na] =	5.59565455
Cs[K] =	13.08549755
Cs[Zn] =	50.67150815

Total =	100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca] = 0.70000000 mg/l
Cs[Mg] = 1.82518888 mg/l
Cs[Na] = 0.46105420 mg/l
Cs[K] = 1.07818014 mg/l
Cs[Zn] = 4.17508111 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****

Cálculos com correção de auto-absorção

***** CÁLCULO DA TEMPERATURA E DENSIDADE POR SAHA-BOLTZMANN *****

Elemento = Ca Potencial de Ionização = 49305.9240 cm⁻¹

dados do átomo

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	15.293256
2	442.544	37748.197	12.307932
3	643.907	35896.889	12.685091
4	646.257	35818.713	12.693919
5	649.378	35730.454	12.691855
6	714.815	35835.413	12.782862

dados do íon

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	106145.174	4.948459
2	373.690	101472.854	5.891798
3	393.366	74720.324	11.471823
4	396.847	74497.434	11.479031

$$\Delta\lambda = (0.408 \pm 0.026) \text{ nm}$$

$$\text{Ne[inicial]} = (0.282 \pm 0.033)\text{E}17 \text{ cm}^{-3}$$

Saha-Boltzmann

n°	Lambda (nm)	Ei (cm ⁻¹) - (z+1) * D[Ne, Te]	ln(Iij/Aij*Gi) - z * B[Ne, Te]
1	422.673	2.33157898004728E+0004	1.52932561205892E+0001
2	442.544	3.74116798004728E+0004	1.23079315255633E+0001
3	643.907	3.55603718004728E+0004	1.26850913862903E+0001
4	646.257	3.54821958004728E+0004	1.26939185162036E+0001
5	649.378	3.53939368004728E+0004	1.26918545915669E+0001
6	714.815	3.54988958004728E+0004	1.27828615528872E+0001
7	315.887	1.05472139600945E+0005	-1.57824007063778E+0000
8	373.690	1.00799819600945E+0005	-6.34901221544418E-0001
9	393.366	7.40472896009457E+0004	4.94512449136743E+0000
10	396.847	7.38243996009457E+0004	4.95233171045570E+0000

parâmetros de correção do ajuste

$$B[\text{Ne, Te}] = 1.15266989457010\text{E}+0001 \text{ u.a.}$$

$$D[\text{Ne, Te}] = 3.36517199527169\text{E}+0002 \text{ cm}^{-1}$$

parâmetros calculados no ajuste da reta $y = bx + a$

$$R^2 = 0.99997$$

$$b = -0.000204219686 \pm 0.000000636465 \text{ cm}$$

$$a = 19.985008110451 \pm 0.039847867948 \text{ u.a.}$$

Temperatura e Densidade do plasma

$$Ne[Final] = (0.282 \pm 0.033)E17 \text{ cm}^{-3}$$

$$Te[Final] = 0.6071 \pm 0.0193 \text{ eV}$$

***** FIM DO AJUSTE *****

***** CALCULANDO OS FATORES $CsF=Qs(Te)*EXP(b)$ *****

CaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	422.673	23652.307	15.293256
2	442.544	37748.197	12.307932
3	643.907	35896.889	12.685091
4	646.257	35818.713	12.693919
5	649.378	35730.454	12.691855
6	714.815	35835.413	12.782862

$$b = -2.04219686342768E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.00425003365300E+0001 \pm 2.26542008911658E-0002$$

$$Q(Te) = 1.88283693866019E+0000$$

$$CsF[CaI] = 9.53147273005344E+0008$$

CaII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	315.887	56839.250	9.948459
2	373.690	52166.930	10.891798
3	393.366	25414.400	16.471823
4	396.847	25191.510	16.479031

$$b = -2.04219686342768E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.15967604121896E+0001 \pm 2.77894006041533E-0002$$

$$Q(Te) = 2.64525312196528E+0000$$

$$CsF[CaII] = 6.33608667547702E+0009$$

MgI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	382.936	47957.058	13.362567
2	383.230	47957.027	13.400922
3	383.829	47957.045	13.383787
4	516.732	41197.403	14.985644
5	517.268	41197.403	15.089485
6	518.361	41197.403	15.002287

$$b = -2.04219686342768E-0004 \text{ (fixo)}$$

$$a = 2.33076618428133E+0001 \pm 6.07333584219456E-0002$$

$$Q(Te) = 1.11355005177913E+0000$$

$$CsF[MgI] = 1.47604183538989E+0010$$

MgII

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	279.553	35760.880	11.584287
2	280.271	35669.310	11.630981

$b = -2.04219686342768E-0004$ (fixo)
 $a = 1.89013595410020E+0001 \pm 1.39970773703922E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 2.00407269749820E+0000$
 $\text{CsF}[\text{MgII}] = 3.24092977364349E+0008$

NaI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	588.995	16973.368	17.299177
2	589.592	16956.172	17.350891

$b = -2.04219686342768E-0004$ (fixo)
 $a = 2.07895741476066E+0001 \pm 2.41011341175174E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 2.51777782437563E+0000$
 $\text{CsF}[\text{NaI}] = 2.69038688698844E+0009$

K I

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	766.490	13042.876	16.257115
2	769.896	12985.170	16.321103

$b = -2.04219686342768E-0004$ (fixo)
 $a = 1.89468284702881E+0001 \pm 2.61016722824818E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 3.44510917934412E+0000$
 $\text{CsF}[\text{K I}] = 5.83050327929686E+0008$

ZnI

n°	Lambda (nm)	Ei (cm-1)	ln(Iij/Aij*Gi)
1	330.258	62772.014	10.002244
2	472.216	53672.240	11.696730
3	481.053	53672.240	11.795616

$b = -2.04219686342768E-0004$ (fixo)
 $a = 2.27452421854682E+0001 \pm 4.76405687164909E-0002$
 $Q(\text{Te}) = 1.01198100757282E+0000$
 $\text{CsF}[\text{ZnI}] = 7.64373342482942E+0009$

NaII

$E_{ion} = 41449.451 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{Na}2] = 9.09066634847396E+0000 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

K II

$E_{ion} = 35009.814 \text{ cm}^{-1}$
 $\text{Rs}[\text{K} 2] = 2.47486256989328E+0001 \quad Q(\text{Te}) = 1.0000$

ZnII

Eion = 75769.328 cm-1
 Rs[Zn2] = 4.08933901855042E-0002 Q(Te) = 2.0003

***** FIM DO CÁLCULO DOS CsF'S *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

CsF[Ca1] = 953147273.00534
 CsF[Ca2] = 6336086675.47702
 CsF[Mg1] = 14760418353.89890
 CsF[Mg2] = 324092977.36435
 CsF[Na1] = 2690386886.98844
 CsF[K 1] = 583050327.92969
 CsF[Zn1] = 7643733424.82942
 CsF[Na2] = 24457409537.92142
 CsF[K 2] = 14429694329.57180
 CsF[Zn2] = 312578173.41553

 F[100%] = 724905979.60402

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Num%] *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA PERCENTUAL DAS ESPÉCIES DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca1] = 1.31485641
 Cs[Ca2] = 8.74056340
 Cs[Mg1] = 20.36183832
 Cs[Mg2] = 0.44708278
 Cs[Na1] = 3.71135977
 Cs[K 1] = 0.80431165
 Cs[Zn1] = 10.54444802
 Cs[Na2] = 33.73873333
 Cs[K 2] = 19.90560809
 Cs[Zn2] = 0.43119823

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DAS ESPÉCIES *****

***** COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

Num%
 Cs[Ca] = 10.05541981
 Cs[Mg] = 20.80892110
 Cs[Na] = 37.45009310
 Cs[K] = 20.70991974
 Cs[Zn] = 10.97564625

 Total = 100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO NUMÉRICA DOS ELEMENTOS *****

***** MASSA ATÔMICA DOS ELEMENTOS *****

Ca = 40.07800
Mg = 24.30400
Na = 22.98977
K = 39.09830
Zn = 65.38000

***** FIM DA PESQUISA DA MASSA ATÔMICA *****

***** CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

CsF[Ca] = 403.00112
CsF[Mg] = 505.74002
CsF[Na] = 860.96900
CsF[K] = 809.72266
CsF[Zn] = 717.58775

F[100%] = 32.97021

***** FIM DO CÁLCULO DO FATOR F[Mass%] *****

***** COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS DO PLASMA *****

	Mass%
Cs[Ca] =	12.22319092
Cs[Mg] =	15.33930445
Cs[Na] =	26.11354674
Cs[K] =	24.55922385
Cs[Zn] =	21.76473404

Total =	100.00000000

***** FIM DO CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM MASSA DOS ELEMENTOS *****

***** COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

Cs[Ca] = 0.70000000 mg/l
Cs[Mg] = 0.87845418 mg/l
Cs[Na] = 1.49547551 mg/l
Cs[K] = 1.40646226 mg/l
Cs[Zn] = 1.24642689 mg/l

***** FIM DA COMPOSIÇÃO EM mg/l *****

***** FIM *****