

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

EM LÂMPADAS DE CATODO OCO CONTENDO ARGÔNIO

Cesar Gustavo Silveira da Costa

*Este exemplar
corresponde a redação
final da Tese defendida
pelo aluno Cesar Gustavo
Silveira da Costa e aprovada
pela Comissão Julgadora
C. U. Wataghin 10/11/89*

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas (UNICAMP), para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Artemio Scalabrin

Campinas - São Paulo - Setembro de 1989



CLASSIF.

AUTOR.

V. EX.

TOMBO BCI 11524

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. T/unicamp/m

n.º de C833e

..... ed. v.

n.º tombo IM/762

16.01.95
CM000 179939

Este trabalho foi realizado no Laboratório do Grupo de Lasers e Aplicações do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A Jorge e Gilda, meus pais,
e a D. Aparecida,

...
pelo suporte na retaguarda ...

A Conceição e Estêvão,

pela persistência no *front* ...

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer, especialmente, ao Prof. Dr. Artemio Scalabrin, pela orientação desta tese, pela presteza em propor e encaminhar soluções às dificuldades encontradas em sua execução, pelo cuidado dispensado no desenvolvimento de minha formação profissional e pela amizade crescente, que tem caracterizado nosso relacionamento .

Empenho minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Antônio Rubens Brito de Castro, deste Instituto, pela solicitude em oferecer a utilização de equipamentos em seu laboratório, quando se fez temporariamente necessário, e ao Dr. Armando Mirage, do IPEN/CNEN, a quem devo a confecção de amostras utilizadas neste trabalho e muitas sugestões proveitosas .

Expresso meus agradecimentos também a João Pereira de Goes Filho e Ademir Carlos Camillo, do Laboratório de Recuperação de Lasers, pelo acompanhamento técnico dos equipamentos, colaboração na utilização do sistema de vácuo em suas instalações e pela amizade; a José Carlos Finezi, da vidraria do IFGW, e Arlindo Furquim, do IQ, pelo empenho, capacidade e solicitude na confecção de lâmpadas, utilizadas neste trabalho; a Antônio João Polaquini e Carlos Pastre Pinelli, pelo apoio técnico nas áreas de oficina mecânica e de vácuo, respectivamente .

Sou muito grato a João Victor B. Gomide, Lillian P. Sosman e Carlos G. Kremer, que acompanharam de perto as experiências e prestaram grande auxílio em diversas ocasiões; aos professores Dr. Daniel Pereira e Dr. Carlos A. Ferrari, pelo apoio e sugestões pertinentes, Dr. Carlos H. Brito Cruz e Dr. José A. Sanjurjo, pela solicitude constante, Dr. Antônio G. Trigueiros e Dr. José A. Roversi, pelas discussões e consultas frequentes; às secretárias Vera Lúcia C. Fonseca e Cora L. Breda, incansáveis em prestar ajuda e, ainda, a todos os colegas do Grupo de Lasers e Aplicações, e tantos outros, que contribuíram na realização deste trabalho .

RESUMO

Neste trabalho utilizamos o efeito optogalvânico, isto é, a variação fotoinduzida da impedância de um plasma, aplicado ao estudo espectroscópico de um gás nobre, o argônio, e de átomos metálicos, cobre e urânio pulverizados na descarga, em lâmpadas de catodo oco .

São utilizadas lâmpadas seladas ou com conteúdo reciclável, caracterizadas através da espectroscopia de emissão, que se constitui em valeroso auxílio na identificação das linhas do espectro optogalvânico, além de fornecer indicações seguras quanto à contaminação de amostras. É analisado o comportamento do sinal optogalvânico dos íons do argônio, obtido através da sintonização de linhas do laser de argônio, em função da potência do laser e da corrente na lâmpada. São apresentados espectros optogalvânicos do argônio, acompanhado de linhas do vapor catódico (cobre e urânio), obtidos com a varredura em comprimentos de onda através de um laser de corante CW, com Rhodamina 6G (570-620nm), e constata-se uma sensibilidade maior do que a espectroscopia de emissão, na detecção de linhas do gás. A evolução do sinal optogalvânico com a corrente na lâmpada, operada entre 5 e 20mA, pode revelar a competição entre os processos de excitação, depopulação, ionização e recombinação das espécies na descarga, tomando por base as teorias e os mecanismos formulados para o efeito nos últimos 15 anos. A comparação da magnitude do sinal com a intensidade do espectro de emissão, testada para o argônio e o urânio, fornece elementos novos que precisam ser analisados, tendo em vista a polêmica lançada sobre uma possível correlação quantitativa entre os dois fenômenos. Supondo a validade desta correspondência, efetua-se uma estimativa da temperatura eletrônica do plasma, sob diferentes condições, que é então confrontada com outros valores medidos, típicos a essa classe de descargas. Finalmente, são examinados alguns desdobramentos para a pesquisa desenvolvida, com vistas a aplicações futuras .

INDICE

	Pág:
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO I - LÂMPADAS DE CATODO OCO	04
I.1 - A Descarga de Catodo Oco	04
I.2 - Amostras Utilizadas	07
CAPÍTULO II - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO	10
II.1 - A Técnica da Espectroscopia de Emissão	10
II.1.1 - O espectrômetro	10
II.1.2 - Montagem experimental	13
II.2 - Resultados Experimentais	13
II.2.1 - Amostra # 1: lâmpada de catodo oco Ar-Cu	13
II.2.2 - Amostra # 2: lâmpada de catodo oco Ar-U	19
II.2.3 - Contaminação de amostras	23
CAPÍTULO III - ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA	27
III.1 - As Teorias do Efeito Optogalvânico	27
III.1.1 - Mecanismos básicos	28
III.1.2 - Aquecimento global do plasma	29
III.1.3 - Equações de taxa da população dos estados ..	30
III.1.4 - Estado inicial e seção de choque de absorção	33
III.2 - A Técnica da Espectroscopia Optogalvânica	37
III.2.1 - Montagem experimental	37
III.2.2 - Desempenho do laser de Corante	39
III.3 - Resultados Experimentais	41
III.3.1 - Sinal optogalvânico do argônio ionizado ...	41
III.3.2 - Espectroscopia optogalvânica	43
III.3.3 - Evolução do sinal optogalvânico com a corrente na lâmpada: mecanismos	49

III.3.4 - Comparação do espectro de emissão com o optogalvânico	59
III.3.5 - Temperatura eletrônica do plasma	63
CONCLUSÃO	67
APÊNDICE: VALOR - f , PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO, SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO E INTENSIDADE DE EMISSÃO ...	70
A.1 - O valor - f de uma transição	70
A.2 - Probabilidade de transição e seção de choque de absorção	71
A.3 - Intensidade de Emissão	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

INTRODUÇÃO

Em 1925, P. D. Foote e F. L. Mohler detectaram perturbações na distribuição espacial de cargas eletrônicas próximas a um diodo termiônico, no interior de uma célula contendo vapor de césio, quando iluminada por uma lâmpada de mercúrio. Em 1928, F. M. Penning iluminou um tubo de descarga elétrica com a radiação proveniente de outro tubo e verificou uma variação na corrente do primeiro. Ficou constatado, a partir de então, que a descarga em um gás tem suas propriedades elétricas alteradas quando iluminada por uma radiação ressonante com alguma das transições eletrônicas dos átomos que a compõem. Este fenômeno ficou conhecido como Efeito Optogalvânico (EOG). Embora diversas pesquisas tenham sido efetuadas, nos anos que se seguiram, as potencialidades abrangentes do efeito só começaram a ser difundidas, amplamente, a partir da década de 70, com o advento do laser de corante CW (*Continuous Wave*), suprimindo a carência de fontes intensas de radiação continuamente sintonizáveis.

Em 1976, R. B. Green e colaboradores⁽¹⁾, usando o laser de corante CW, obtiveram o espectro optogalvânico em lâmpadas comerciais, com a geometria de catodo oco. Nestas lâmpadas é possível obter o sinal optogalvânico não só das amostras gasosas, mas também das espécies que formam o catodo, arrancadas pelo bombardeio de íons energéticos e lançadas no plasma na forma de átomos livres ("sputtering"). Além disso, a técnica dispensa o uso de equipamento ótico de detecção, posto que o conteúdo da lâmpada faz ao mesmo tempo o papel de amostra e detector. Dando prosseguimento ao trabalho, o mesmo grupo de pesquisadores aplicou o efeito à estabilização de lasers de corante CW, impingindo a operação do laser a uma determinada transição atômica presente na descarga (*frequency locking*)⁽²⁾. Alguns meses depois, D. S. King e colaboradores⁽³⁾ utilizaram o efeito optogalvânico em lâmpadas de catodo oco na calibração do comprimento de onda e largura de linha de lasers de corante.

Muitas pesquisas têm sido elaboradas, desde então, mostrando as diversas aplicações do EOG e aprimorando o grau de sensibilidade da técnica, como por exemplo: observação de novas transições atômicas e moleculares, inclusive em átomos de Rydberg; estudos espectroscópicos de íons atômicos; detecção do traço de elementos em chamas; determinação de concentração relativa de isótopos; medida de estrutura fina e do fator-g de Landé para diversos elementos e a incorporação de técnicas de espectroscopia sub-Doppler, como a absorção de dois fótons e a espectroscopia de saturação^[4,5].

No presente trabalho, reservamo-nos à tarefa de investigar o comportamento do efeito optogalvânico em lâmpadas de catodo oco, contendo argônio. Uma breve consulta à bibliografia pertinente ao assunto, mostra a preferência generalizada em utilizar como gás o neônio, o que bem se justifica, uma vez que os sinais optogalvânicos obtidos com suas transições são muito intensos. Entretanto, a escolha do argônio se baseia na constatação de que os gases nobres mais pesados apresentam maior eficiência na obtenção de sinais optogalvânicos dos elementos catódicos^[6,7].

As *Lâmpadas de Catodo Oco* são o objeto de nossa atenção no capítulo I, no qual apresentamos uma breve descrição da descarga de catodo oco e as especificações das amostras utilizadas nos experimentos.

Com o intuito de efetuar a caracterização das lâmpadas em questão, realizamos cuidadoso estudo através da *Espectroscopia de Emissão*, descrito no capítulo II, onde apresentamos o reconhecimento das linhas de emissão das diversas espécies presentes na descarga, a evolução da intensidade da emissão com a corrente na lâmpada e, ainda, a influência da contaminação das amostras na reprodutibilidade dos espectros.

No capítulo III, abordamos a *Espectroscopia Optogalvânica*, discutindo brevemente as diferentes formulações teóricas para o efeito. Apresentamos em seguida uma descrição da técnica e dos parâmetros usados na montagem experimental para, então, expor os resultados obtidos. Incidindo diretamente sobre a lâmpada em laser de argônio, registramos o sinal optogalvânico do argônio ionizado. Realizando uma varredura em frequência, por meio

da incidência de um laser de corante contínuo, com Rodamina 6G, obtivemos o espectro optogalvânico da amostra. Variando a corrente da descarga, analisamos a evolução do sinal para as diferentes espécies. Tendo em vista resultados apresentados por Keller, Engleman e Palmer^[6], examinamos uma possível correlação entre a intensidade do espectro de emissão e a magnitude do sinal optogalvânico e depois, como decorrência do modelo utilizado, apresentamos uma estimativa para a temperatura eletrônica do plasma, a partir de medidas do sinal optogalvânico.

Por fim, analisamos na *Conclusão* a relevância dos resultados apresentados, discutindo possíveis desdobramentos e aplicações em pesquisas futuras.

I.1 - A DESCARGA DE CATODO OCO

"So distinct are these phenomena from anything which occurs in air or gas at the ordinary tension, that we are led to assume that we are brought face with Matter in a Fourth State or condition, a condition so far removed from the state of gas as a gas is from a liquid."

Sir Willian Crookes,

palestra intitulada " Radiant Matter "

proferida na British Association for the

Advancement of Science, Agosto 1870.

Com o intuito de descrever os processos competitivos na manutenção da descarga elétrica auto-sustentável, consideremos um modelo bidimensional tomando para catodos um par de placas paralelas e como anodo uma placa transversal, como ilustra a figura I.1^[9]. A geometria cujo catodo oco é de fato cilíndrico possui, qualitativamente, a mesma descrição que se segue.

Supondo que os eletrodos estão submetidos a uma tensão contínua, tipicamente de ordem de 200-400V, imersos numa atmosfera de gás inerte, geralmente um gás nobre a pressões de 1 a 20 Torr, então é possível que se mantenha uma descarga elétrica entre as placas paralelas, fazendo com que a densidade de corrente próximo à superfície dos catodos atinja cerca de $1A/cm^2$. Nestas condições, diferindo de outras geometrias para o catodo, formam-se apenas duas regiões no plasma: uma região luminosa negativa (ou "glow" negativo) e uma camada escura, muito fina, próxima do catodo. Por exemplo, se a separação entre as placas é de 2mm, calcula-se que a espessura da película escura catódica seja menor que 0.07mm. Sabe-se também que o "glow" negativo é praticamente livre de campo elétrico, de onde se conclui que a queda de potencial nesta estreita região corresponde a quase toda a tensão aplicada aos eletrodos, ou seja, é aí que se verifica a aceleração dos elétrons

que deixam o catodo em direção à região negativa, na qual penetram como projéteis ("beam electrons"). Estes elétrons negativos excitam o gás, produzindo a luminosidade característica da descarga, podendo chegar a ionizá-lo, criando no seu rastro uma distribuição de pares elétron-íons. Devido à presença de duas placas face a face, os elétrons projéteis oscilam "aprisionados", perdendo sua energia em colisões sucessivas, para então se difundirem através do plasma, até que são coletados pelo anodo. Muitas vezes é possível observar ligeira luminosidade na superfície do anodo^[10], resultante da aceleração dos elétrons nas proximidades da placa positiva, podendo excitar ou ionizar o gás em suas vizinhanças. Outro destino para os elétrons, após perderem sua energia térmica, é a de recombinação com íons produzidos na região do "glow"^[10,11]. Os íons do gás, que não participarem da recombinação, podem migrar através da descarga por difusão ambipolar, que é aquela que se dá quando elétrons e íons positivos se encontram em iguais proporções, na presença de um campo elétrico. Eventualmente acabam penetrando na camada escura do catodo, onde são fortemente acelerados em direção à superfície da placa negativa. Atingindo-a violentamente, arrancam átomos metálicos, que passam também a fazer parte da descarga, processo este chamado de pulverização catódica ou "sputtering". Os átomos metálicos estão igualmente sujeitos a sofrer ionização, através de colisões com elétrons energéticos, ou mesmo com átomos gasosos metaestáveis, cuja energia de excitação seja maior que seu potencial de ionização, processo chamado de Ionização de Penning. Uma vez que estes íons possuem maior caminho médio, percorrendo distâncias maiores na descarga sem sofrer colisão, podem ser acelerados e atingir a placa negativa, extraíndo novos átomos catódicos, com eficiência ainda maior do que os íons do gás. Paralelamente, novos elétrons-primários estão constantemente sendo gerados no catodo, devido a colisão destes íons gasosos ou metálicos, bem como por transferência da energia de excitação de átomos metaestáveis. O efeito fotoelétrico também está presente e ocorre por incidência de radiação ultravioleta gerada no próprio plasma. Na figura I.1 encontramos esquematizados estes processos, os mais relevantes na manutenção da descarga de catodo oco.

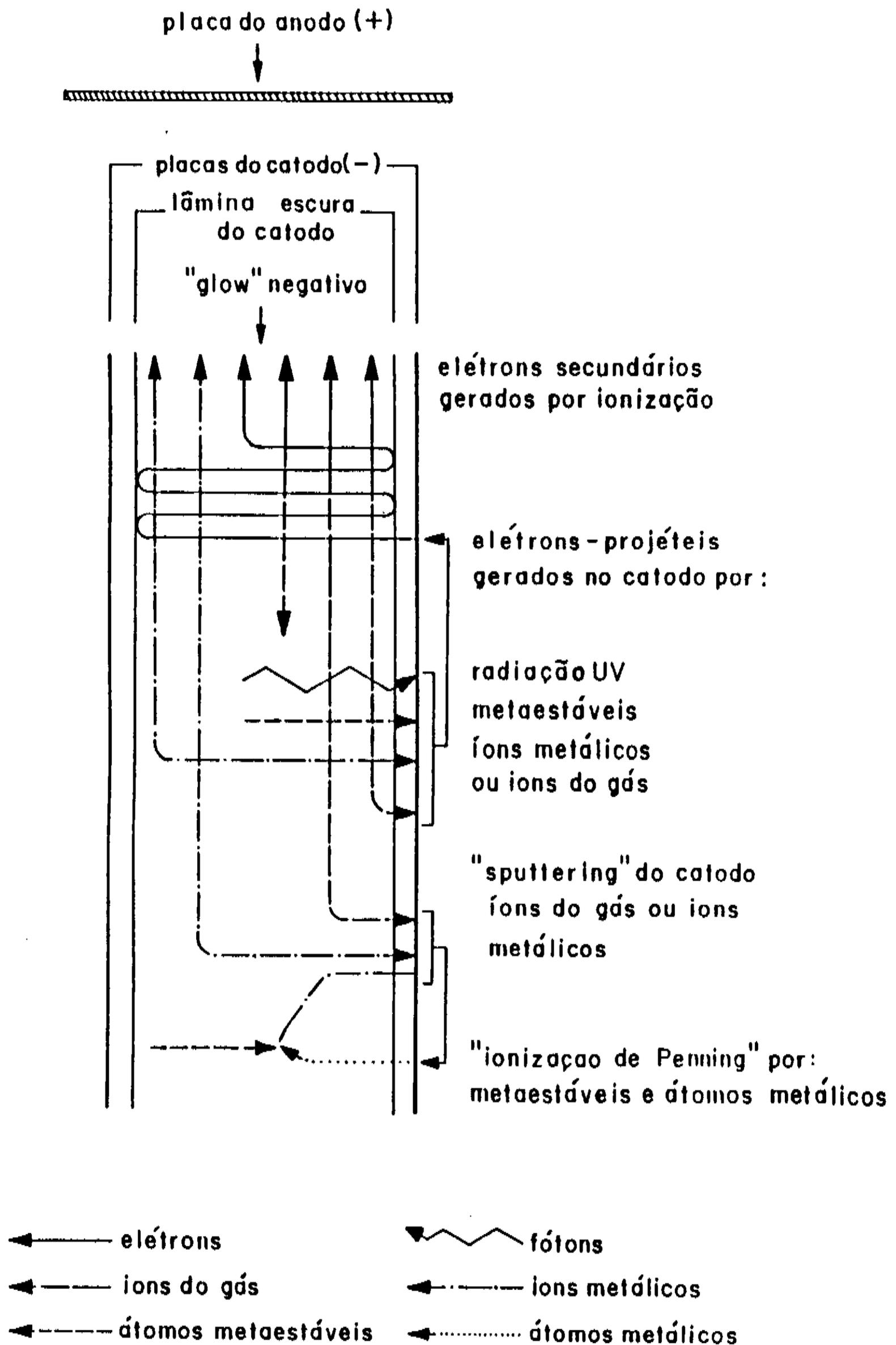


FIGURA I.1 - Esquema da Descarga de Catodo Oco de placas paralelas, visto em corte lateral. (de H.Koch et al., Ref.[9])

Nas lâmpadas de catodo oco, bem como em qualquer descarga elétrica, a compreensão exata dos mecanismos envolvidos e a avaliação da importância relativa de cada um deles ainda não está completa. Entretanto, sabe-se que nestas lâmpadas é possível produzir uma grande densidade de elementos refratários, em estado de vapor, através do "sputtering", razão pela qual têm sido largamente utilizadas como fonte de luz em espectrofotômetros de absorção. Outra vantagem é a de que é possível reunir átomos do gás em estados bastante excitados devido à elevada temperatura eletrônica do plasma com pressões relativamente baixas. Costuma-se objetar que o uso das lâmpadas de catodo oco em espectroscopia está limitado pela pouca estabilidade da descarga. Este fato é verdadeiro e justifica plenamente os esforços na pesquisa e confecção de amostras, com o intuito de ajustar os diferentes parâmetros responsáveis pela qualidade da descarga: a geometria e as dimensões do catodo, a pressão e o tipo de gás; e ainda a tensão e corrente aplicadas ao plasma.

I.2 - AMOSTRAS UTILIZADAS

"Este tubo de catodo oco deve ser operado de forma adequada e manipulado com os devidos cuidados para assegurar vida longa, alta emissividade e baixo ruído (...)."

A. Mirage

Comunicação Informal, Agosto 1988

Pesquisadores do IPEN/CNEN estudaram as condições de operação das descargas de catodo oco e estimaram as faixas ideais de pressão para cada gás na amostra, levando em conta parâmetros de colisão entre elétrons primários (projéteis) e os átomos do gás^[12]. No caso do argônio, para um catodo oco cujo diâmetro seja da ordem de 3mm, os cálculos conduzem a limites de pressão entre 0.3 Torr e 9 Torr.

Na maioria de nossas experiências utilizamos duas amostras, gentilmente fornecidas pelo IPEN/CNEN:

Amostra # 1 - Lâmpada de Catodo Oco Argônio-Cobre (Ar-Cu)

Pressão: 7,9 Torr; Fabricação: Agosto/1988

Amostra # 2 - Lâmpada de Catodo Oco Argônio-Urânio (Ar-U)

Pressão: 3,5 Torr; Fabricação: Dezembro/1988

Cada uma dessas lâmpadas é confeccionada com um tubo de pirex e janela de quartzo, como mostra a figura I.2. O tubo é colado sobre uma base de cobre, perfurada para permitir a refrigeração a água, na qual se encontra incrustado um cilindro metálico de alta pureza, de cobre ou urânio, com furo axial de 3,2mm de diâmetro, fazendo o papel do catodo oco. Um fio de tungstênio, soldado no vidro, possui uma terminação metálica em forma de anel, bem próximo à base do catodo, atuando como anodo. Após evacuadas até 10^{-7} Torr, as lâmpadas foram preenchidas com argônio ultra-puro e seladas. Para serem operadas, as lâmpadas são ligadas, em série com um resistor de $1K\Omega$, a uma fonte de tensão estabilizada Tectrol, modelo TC 400-0015 (fundo de escala 400V ou 150mA), operando com cerca de 260V, para a Amostra # 1 e 180V para a Amostra # 2, mantendo a corrente na faixa de 5 a 30mA. Correntes mais altas são evitadas para não promover o desgaste prematuro das lâmpadas.

Utilizamos ainda uma Amostra # 3: Lâmpada de Catodo Oco Argônio-Cobre, que difere das outras por possuir dois tubos de pirex, sem janela de quartzo, e catodo oco vasado, de forma a permitir que um feixe de laser possa atravessar longitudinalmente a amostra, como ilustra a figura I.3. Esta amostra foi mantida conectada a um sistema de vácuo e a um cilindro de argônio ultra-puro (99,999%), da Oxigênio do Brasil. O equipamento de vácuo é composto por uma bomba mecânica, High Vacuum ED200, da Edwards, para promover um pré-vácuo de cerca de 10^{-3} Torr, ligada a uma difusora Vapour Pump E04, da mesma marca, com armadilha por resfriamento a Nitrogênio líquido, possibilitando atingir um vácuo de 10^{-7} Torr.

Com esta montagem ao lado do espectrômetro, foi possível realizar medidas de emissão, variando a pressão da amostra, sem haver a necessidade de selar a lâmpada.

ideais de operação, por razões que serão discutidas no final do próximo capítulo, extraímos informações importantes, a partir dos espectros de emissão e também da relação sinal/ruído, monitorada através de um osciloscópio ligado ao circuito.

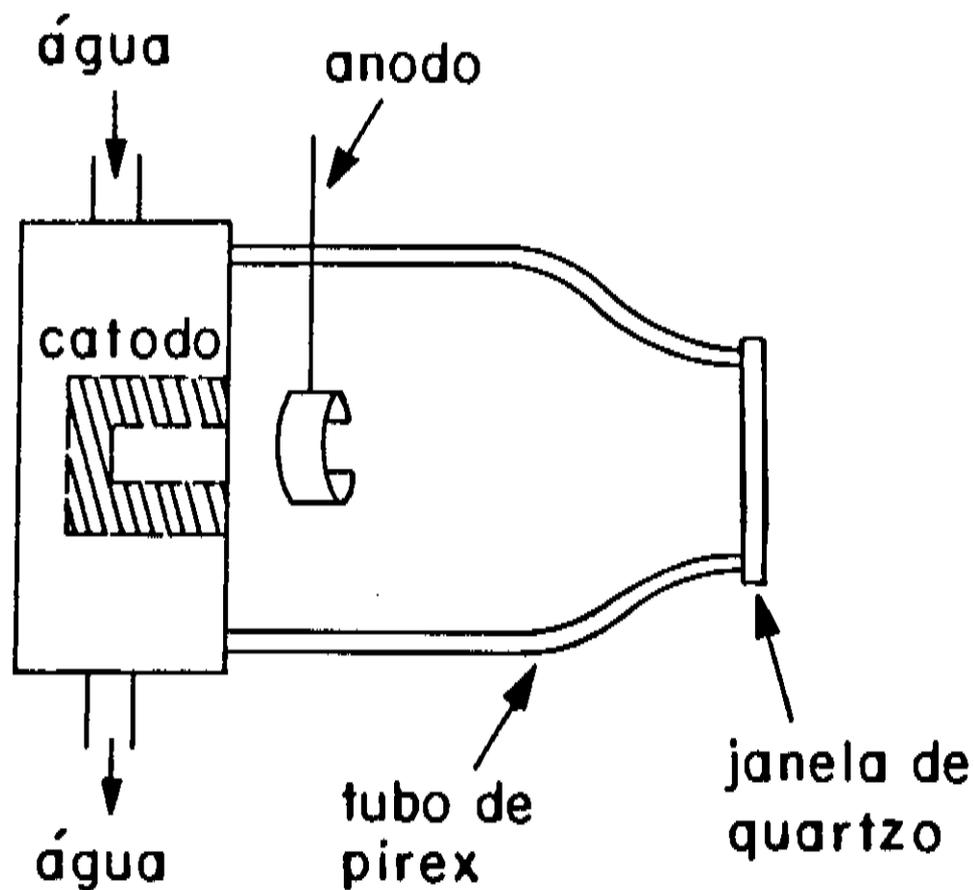


FIGURA I.2 - Lâmpada de cátodo oco, selada.
(Amostras #1 e #2)

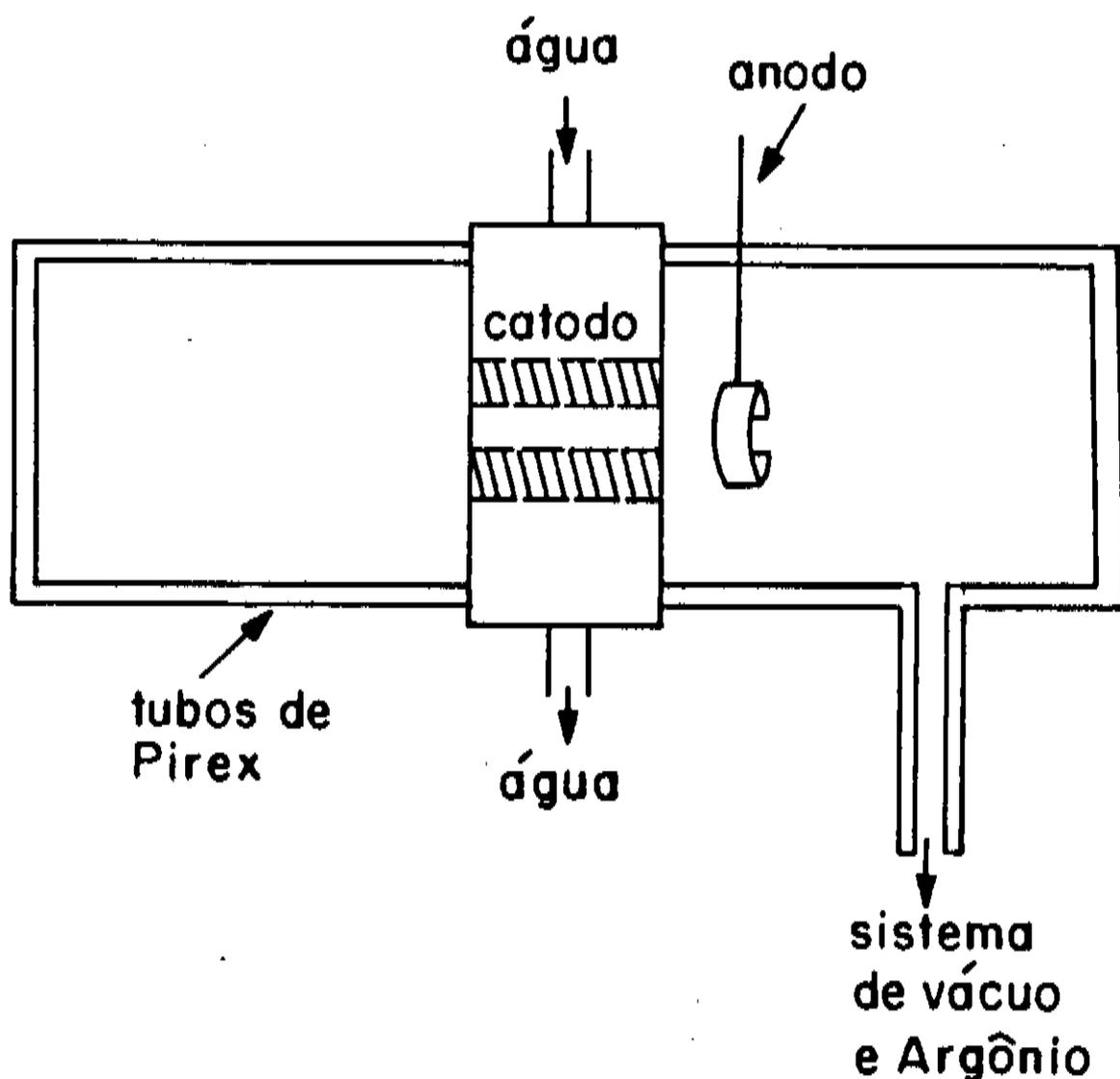


FIGURA I.3 - Lâmpada de cátodo oco, ligada ao sistema de vácuo e cilindro de argônio. (Amostra #3)

II.1 - A TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO

"Ao contrário do espectro contínuo de radiação eletromagnética emitida, por exemplo, pela superfície de sólidos a altas temperaturas, a radiação eletromagnética emitida por átomos livres está concentrada em um conjunto de comprimentos de onda discretos. Cada um destes comprimentos de onda é chamado uma linha, devido a linha que é produzida sobre a chapa fotográfica."

R. Eisberg e R. Resnick

Física Quântica (1979), p. 185

A espectroscopia de emissão consiste no uso de um elemento ótico dispersor para separar espacialmente os comprimentos de onda da radiação emitida por uma substância, que são então analisados qualitativamente ou quantitativamente. Para uma investigação das intensidades das radiações emitidas usa-se um espectrômetro, que efetua a separação dos comprimentos de onda, e uma fotomultiplicadora, que traduz o sinal luminoso num impulso elétrico amplificado, permitindo sua medição e registro. A qualidade de um espectrômetro reside exatamente no compromisso entre o poder de separação das linhas espectrais e sua capacidade de detectar sinais pouco intensos.

II.1.1 - O Espectrômetro

Utilizamos em nossos experimentos o espectrômetro SPEX1402, 0.85m Czerny-Turner Duplo Monocromador, que dispõe de duas redes de difração (com 1200sulcos/mm) como elementos dispersores, mais quatro espelhos côncavos e dois planos, que aumentam o percurso ótico da luz, conforme esquematizado na figura II.1^[18].

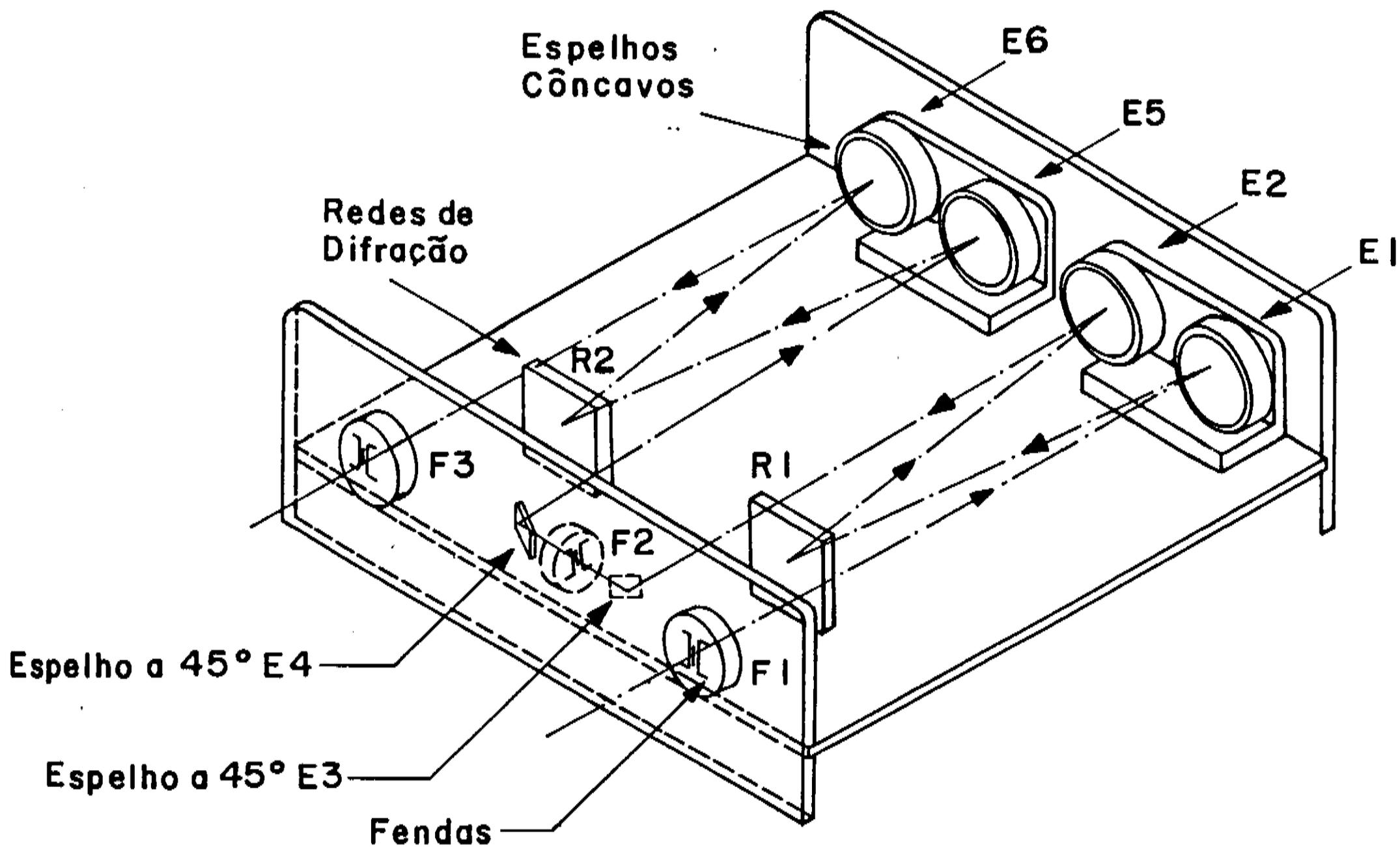


FIGURA II.1 - Esquema do Espectrômetro SPEX 1402
 Duplo Monocromador, 0.85 m
 (Reproduzido da Ref. [13])

Seu desempenho final pode ser avaliado pelo poder de resolução, que é de 0.06\AA (em 6000\AA), com uma reprodutibilidade de 0.3\AA e uma precisão absoluta de $\pm 1\text{\AA}$ (em 5000\AA). Permite a leitura direta do comprimento de onda, de 1750 a 15600\AA , cuja varredura é efetuada por um mecanismo automático de controle, com 15 opções de velocidade, de 0.0004 a $100\text{\AA}/\text{seg}$. Entretanto, as medidas espectroscópicas estão limitadas pelas respostas do fotodetector e das redes de difração. A figura II.2(a) reproduz a curva de sensibilidade do fotodetector utilizado, um RCA modelo 128 com fotocátodo de GaAs^[14], mostrando o corte radical na região do Infravermelho. Na figura II.2(b) temos uma curva típica da razão entre a intensidade I_D difratada na rede do espectrômetro, e a intensidade I_0 incidente^[13] que é provavelmente o fator limitante no ultravioleta. Como resultado da combinação destes fatores, a região efetiva do espectro passa a ser de 340 a 920nm .

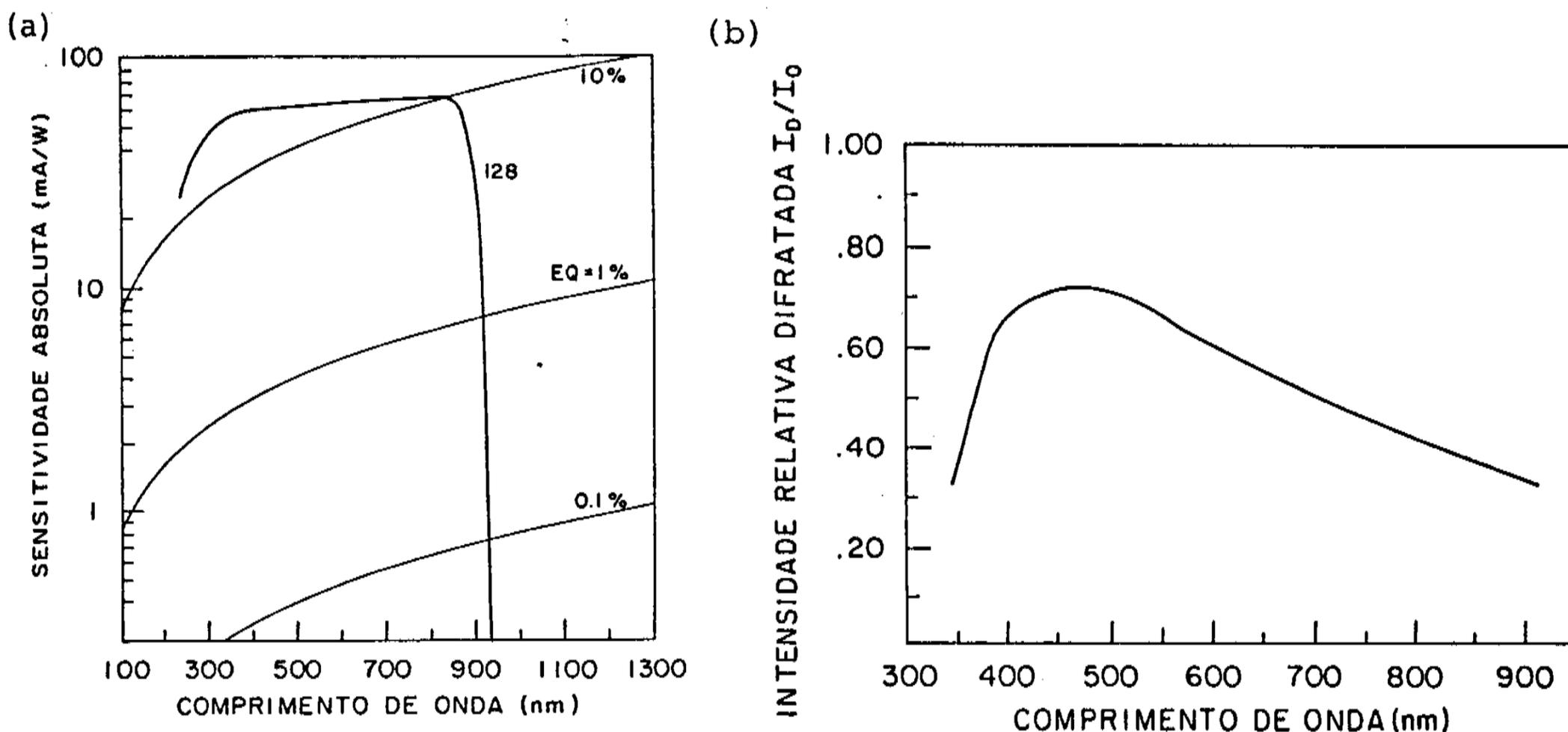


FIGURA II.2 - a) Curva de Sensibilidade - fotodetector de GaAs (RCA tipo C31034, resposta espectral 128. EQ= Eficiência Quântica)

b) Curva da Intensidade relativa I_D/I_0 difratada na rede do espectrômetro SPEX 1402 (1200 sulcos/mm)

(Reproduzidas das Refs. [14] e [13], respectivamente)

II.1.2 - Montagem Experimental

Para obter os espectros de emissão, ligamos a lâmpada de catodo oco através da fonte de tensão estabilizada, conforme descrito no capítulo precedente. A fotomultiplicadora, com câmara de refrigeração, modelo TE-104 da Products for Research operou alimentada por uma fonte de alta tensão da mesma marca, modelo 5502 (fundo de escala: 3000V DC), mantida sempre em 800V. A intensidade do espectro foi monitorada por um eletrômetro Keithley-610 CR (com escalas variáveis até 10^{-11} A), e a varredura em comprimentos de onda foi documentada graficamente por uma registradora Hewlett-Packard X-Y recorder, modelo 7046-B, operando com função X-t, com 8 velocidades selecionáveis de 0.02 a 4cm/s.

Feito o registro gráfico de um espectro, o reconhecimento das linhas foi efetuado com o auxílio do programa Calibre.Bas, por nós elaborado, em Basic, executável em microcomputadores compatíveis com IBM-PC. Confrontando leituras no espectrômetro com valores tabelados, escolhemos duas linhas intensas para calibre e obtivemos por interpolação uma listagem dos comprimentos de onda das outras transições. Voltando à tabela de linhas espectrais, completamos o reconhecimento das linhas. O uso do computador operacionalizou o trabalho de identificar tantas transições, em um número grande de medidas, dispensando os cálculos de correção dos comprimentos de onda, devido ao índice de refração do ar.

II.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

"No two elements have identical system of stripes in their characteristic spectra, just as no two persons have exactly identical fingerprints. As a catalogue of these lines was worked out by physicists, the existence of laws gradually became evident (...)."

A. Einstein e L. Infeld

The Evolution of Physics (1966), p. 266

II.2.1 - Amostra # 1: Lâmpada de Catodo Oco Ar-Cu

Realizamos medidas de espectroscopia de emissão, cobrindo a região de 340 a 920nm, com a lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra # 1). A figura II.3 mostra o espectro para $I=20$ mA, $V=250$ V.

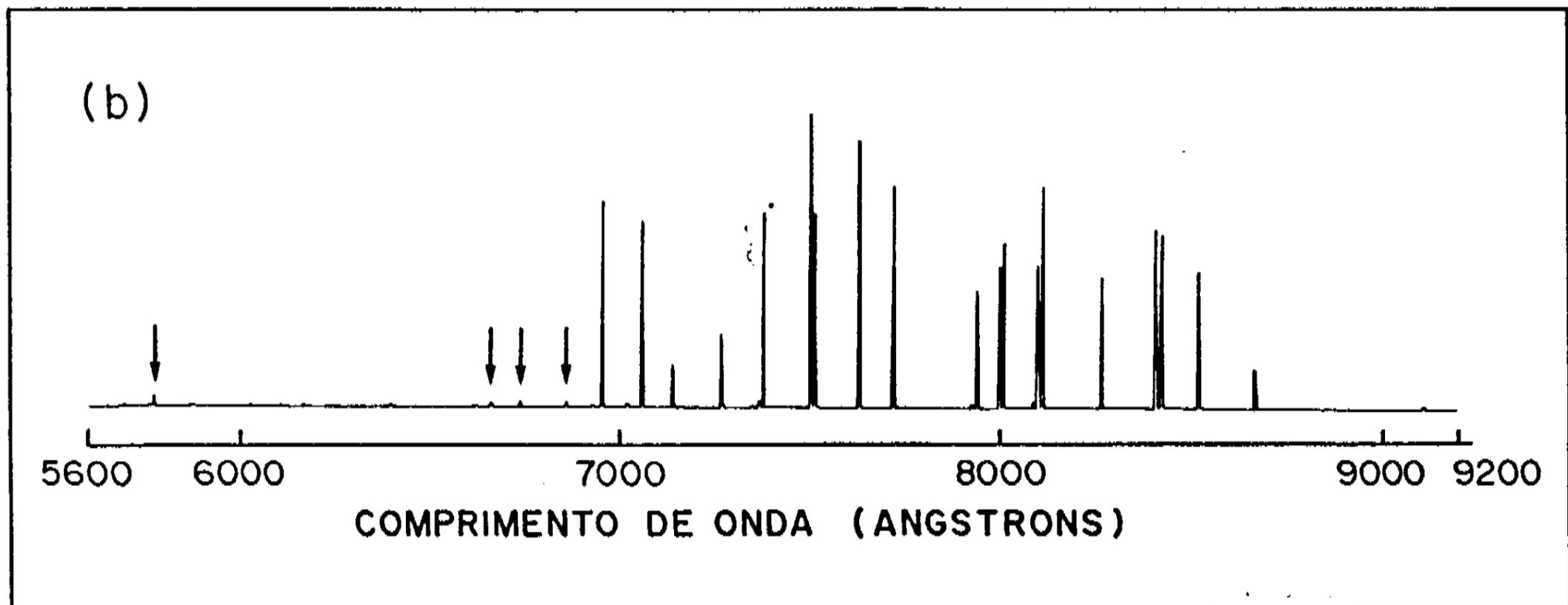
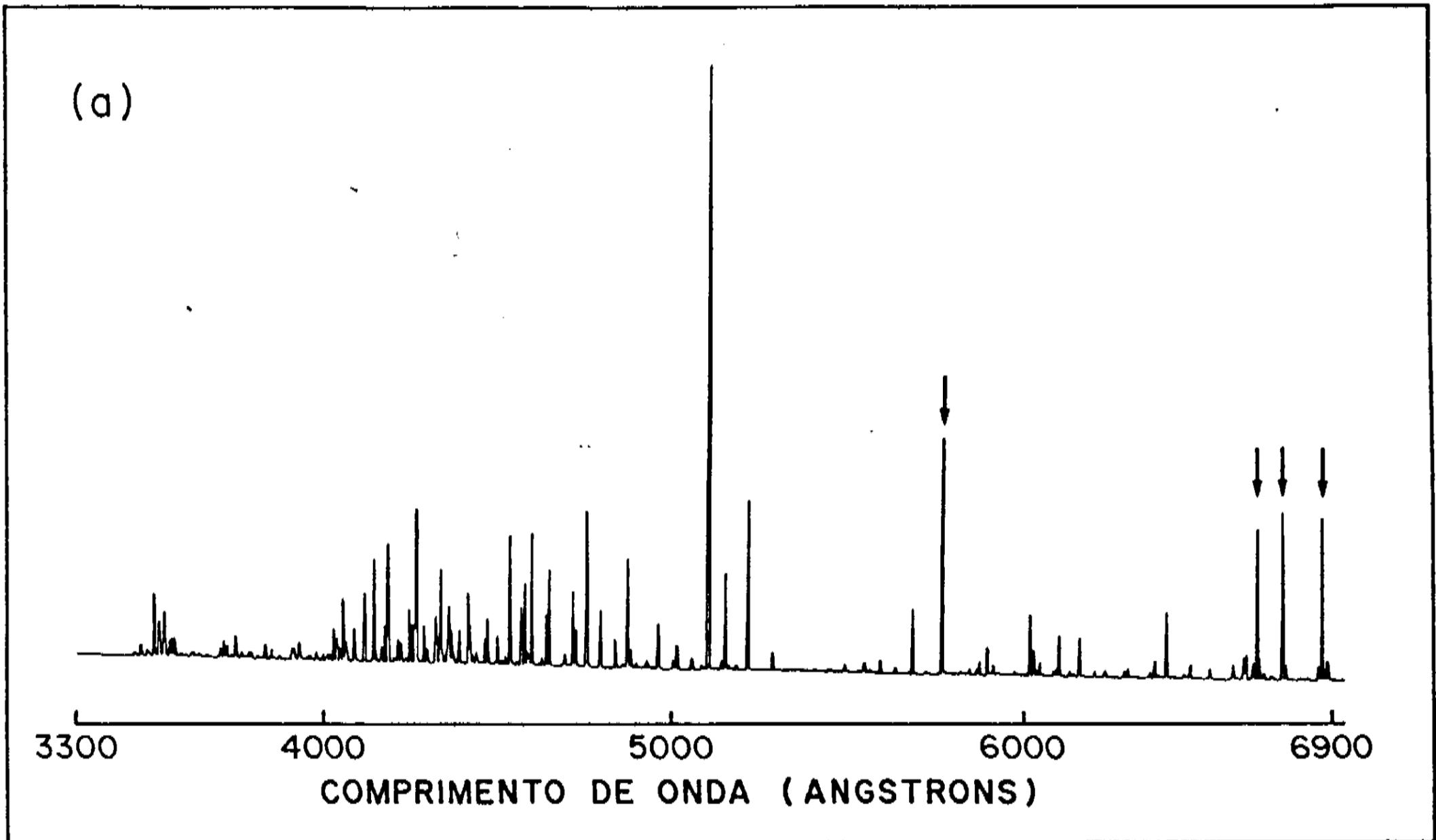


FIGURA II.3 - Espectro de emissão da lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), com $I = 20\text{mA}$, $V = 250\text{V}$.

a) 330 - 690nm

b) 560 - 920nm, com fundo de escala x30 .

As setas identificam linhas que aparecem nos dois diagramas.

Em (a) observamos e reconhecemos 74 linhas do ArI e 92 do ArII, além de 24 linhas provenientes da emissão de átomos do cobre, das quais apenas uma do íon metálico. A faixa de 400 a 500nm apresenta grande concentração de linhas expressivas, responsáveis pela coloração violeta na luminescência da lâmpada. As duas linhas mais intensas nesta figura são, entretanto, provenientes do cátodo: CuI 5105,5Å e CuI 5782.1Å, que correspondem a transições usadas no laser de vapor de cobre^[15]. Em (b) aparecem as linhas mais intensas do espectro completo, que são do ArI. A medida foi tomada multiplicando o fundo de escala do eletrômetro por um fator 30, em relação ao item anterior, como ilustram as setas, apontadas sobre as mesmas linhas nos dois gráficos. Por esta razão deixamos de observar as linhas menos intensas, na faixa acima de 700nm, registrando apenas mais 25 linhas do ArI e 2 do CuI.

Variando a corrente na lâmpada, observamos a evolução na intensidade do espectro de emissão. As figuras II.4(a) e II.5(a) ilustram o comportamento do espectro nas vizinhanças das linhas intensas do cobre (cf. fig. II.3a). Em II.4(a), destacamos também a presença de linhas usadas no laser de argônio iônico. Em II.5(a), cobrimos parte da região espectral acessível à sintonização do laser de corante, utilizando Rhodamina 6G. As figuras II.4(b) e II.5(b) nos esclarecem a respeito das taxas de variação da intensidade do espectro com a corrente. Observa-se, nitidamente, a evolução não-linear para as linhas do cobre, cuja concavidade é positiva. Já as linhas do argônio apresentam um padrão quase linear para a espécie neutra ou de concavidade negativa para a espécie ionizada. Estes comportamentos estão em acordo com os mecanismos de excitação e emissão de radiação na descarga: o ArI é excitado diretamente por colisão com elétrons, e outras espécies, ao passo que o ArII precisa primeiro ser produzido, por ionização, para depois ser excitado pela descarga; como a pressão do argônio é mantida constante, o espectro está sujeito a saturação, conforme observado. Quanto ao cobre precisa ser arrancado do cátodo para, em segunda ordem, ser excitado; como a quantidade de material pulverizado no plasma cresce com a corrente, a taxa de emissão é aumentada e a curva apresenta concavidade positiva.

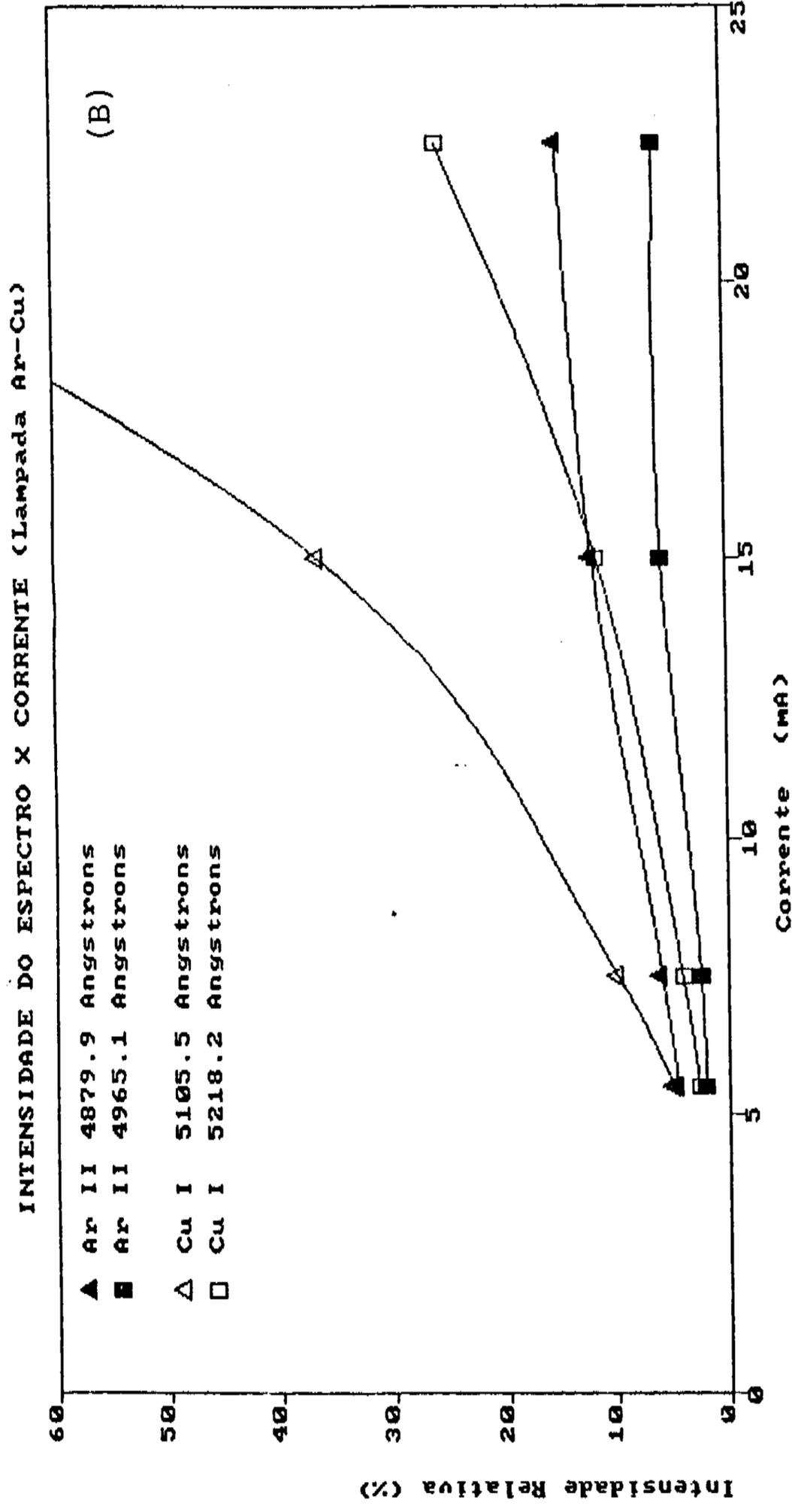
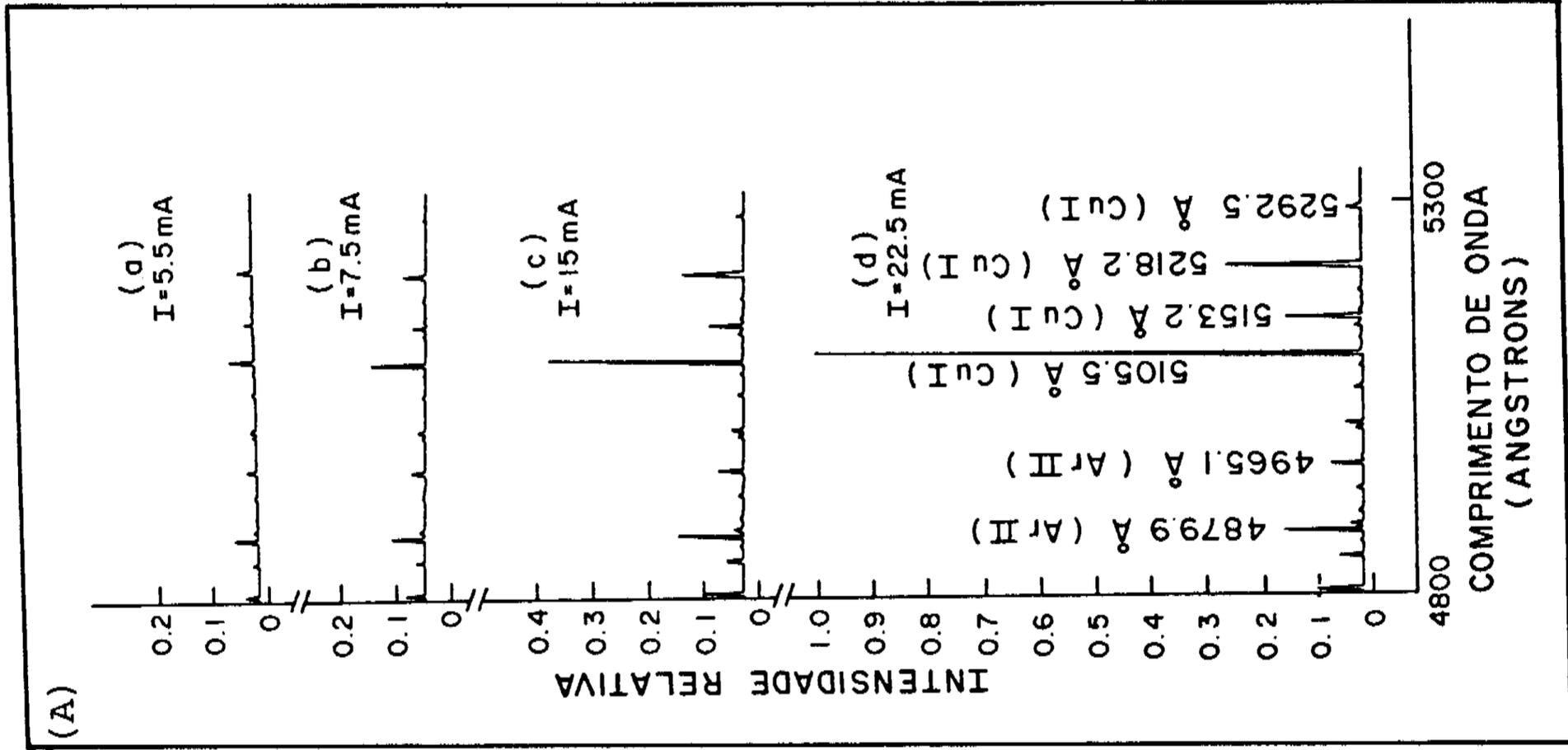


FIGURA II.4 - A) Ao lado, a evolução do espectro de emissão com a corrente na lâmpada Ar-Cu (Amostra #1), de 480 a 530nm.

B) Acima, curvas de intensidade do espectro em função da corrente, para as linhas: 4879.9 e 4965.1 Å (do argônio ionizado); 5105.5 e 5218.2 Å (do cobre).

(Intensidades normalizadas em relação a CuI 5105.5 Å, I= 22.5mA)

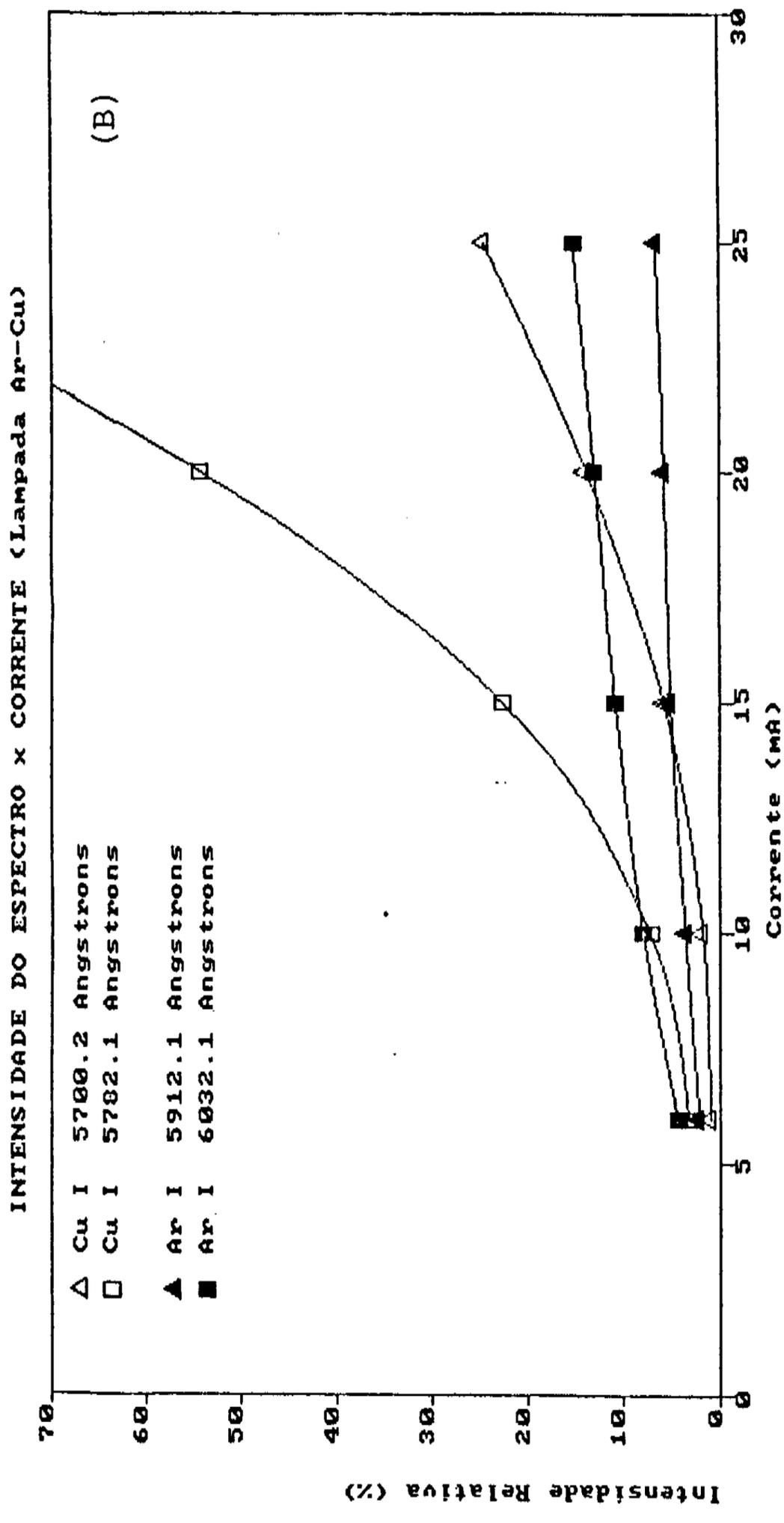
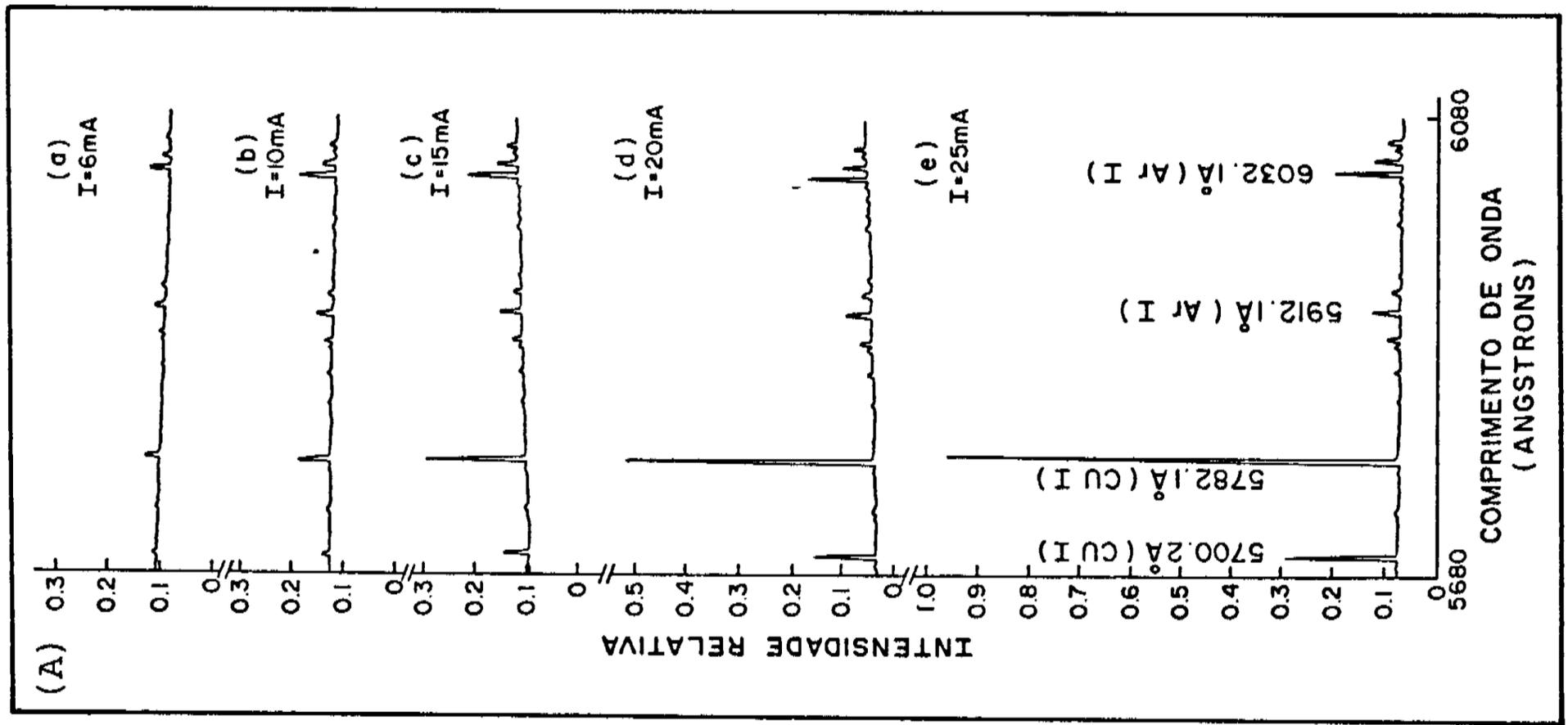


FIGURA II.5 - A) Ao lado, a evolução do espectro de emissão com a corrente na lâmpada Ar-Cu (Amostra #1), de 568 a 608nm.
 B) Acima, curvas de intensidade do espectro em função da corrente, para as linhas: 5700.2 e 5782.1 Å (do cobre); 5912.1 e 6032.1 Å (do argônio neutro).

(Intensidades normalizadas em relação a CuI 5782.1 Å, I = 25mA)

IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS DO COBRE
OBSERVADAS NA EMISSÃO

λ (Å)	CLASSIFICAÇÃO DOS NÍVEIS		ENERGIAS (eV)	
	NÍVEL INFERIOR	NÍVEL SUPERIOR	INF.	SUP.
3512.1	4p' $^4D^{\circ}$ [7/2]	4d' 4G [9/2]	5.39	8.92
3517.0	4p' $^2F^{\circ}$ [5/2]	4d' 2F [5/2]	5.42	8.94
3524.2	4p' $^2F^{\circ}$ [5/2]	4d' 4F [5/2]	5.42	8.94
3533.8	4p' $^2F^{\circ}$ [5/2]	4d' 2G [7/2]	5.42	8.93
3805.3	4p' $^2P^{\circ}$ [3/2]	4d' 2P [1/2]	5.69	8.94
4022.7	4p $^2P^{\circ}$ [1/2]	5d 2D [3/2]	3.79	6.87
4043.5*	4p $^3D^{\circ}$ [3]	4s 1G [4]	8.78	11.85
4052.4	4p' $^2D^{\circ}$ [5/2]	4d' 4D [7/2]	5.78	8.84
4062.7	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	5d 2D [5/2]	3.82	6.87
4073.3	4p' $^4P^{\circ}$ [3/2]	5s' 2D [5/2]	4.97	8.02
4075.6	4p' $^2D^{\circ}$ [5/2]	4d' 2F [7/2]	5.78	8.82
4259.4	4p' $^4P^{\circ}$ [3/2]	5s' 4D [3/2]	4.97	7.88
4275.1	4p' $^4P^{\circ}$ [5/2]	5s' 4D [7/2]	4.84	7.74
4278.2	4p' $^4P^{\circ}$ [3/2]	5s' 4D [5/2]	4.97	7.80
4509.4	4p' $^4F^{\circ}$ [3/2]	5s' 4D [1/2]	5.24	7.99
4530.8	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	6s 2S [1/2]	3.82	6.55
4651.1	4p' $^4F^{\circ}$ [9/2]	5s' 4D [7/2]	5.07	7.74
4704.6	4p' $^4F^{\circ}$ [7/2]	5s' 4D [7/2]	5.10	7.74
5105.5	4s ² 2D [5/2]	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	1.39	3.82
5153.2	4p $^2P^{\circ}$ [1/2]	4d 2D [3/2]	3.79	6.19
5218.2	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	4d 2D [5/2]	3.82	6.19
5292.5	4p' $^4D^{\circ}$ [7/2]	5s' 4D [7/2]	5.39	7.74
5700.2	4s ² 2D [3/2]	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	1.64	3.82
5782.1	4s ² 2D [3/2]	4p $^2P^{\circ}$ [1/2]	1.64	3.79
7933.1	4p $^2P^{\circ}$ [1/2]	5s 2S [1/2]	3.79	5.35
8092.6	4p $^2P^{\circ}$ [3/2]	5s 2S [1/2]	3.82	5.35

TABELA II.1 - Identificação das linhas espectrais do cobre observadas no espectro de emissão da lâmpada de cátodo oco Ar-Cu .

(*)= linha do CuII, todas as outras = CuI

(Dados obtidos da Ref. [16])

Semelhante comportamento de evolução do espectro com a corrente foi investigado e confirmado para as 24 linhas observadas do cobre. na figura II.3(a), enquanto que A. Mirage^[12], a seu turno, já havia constatado esse mecanismo comparando a emissão da linha 8264.5Å do argônio com a das linhas 7933.1 e 8092.6Å do cobre, por nós observadas na figura II.3(b).

A tabela II.1 reúne as 26 linhas do cobre observadas, com as energias e classificações dos níveis envolvidos^[16].

II.2.2 - Amostra # 2: Lâmpada de Catodo Oco Ar-U

Realizamos, igualmente para a lâmpada de Ar-U, espectroscopia de emissão sobre ampla varredura, de 340 a 920nm, conforme mostra a figura II.6(a), obtida com I=21mA, V=180V. Entretanto, não repetimos o exaustivo trabalho de reconhecer todas as transições registradas, como realizado com a amostra anterior, concentrando nossa atenção na pequena região espectral de 570 a 620nm, em destaque na figura II.6(c), que corresponde à faixa sensível a sintonização através do laser de corante, com Rhodamina 6G. A linha mais evidente, neste ítem, é uma intensa transição do elemento catódico: UI 5915,4Å.

Novamente, investigamos o comportamento do espectro de emissão variando a corrente na lâmpada, como ilustra a figura II.7(a). É interessante notar que o argônio e o urânio possuem transições muito próximas no comprimento de onda 5971Å, diferindo por 0.10Å. Embora a separação esteja no limite do poder de resolução do espectrômetro, somente uma transição aparece no espectro e ficamos limitados pela precisão absoluta da medida, de $\pm 1\text{Å}$. Foi possível lançar mão, então, da análise da curvatura do gráfico de emissão versus corrente para decidir se a transição era proveniente do gás ou do vapor catódico. A figura II.7(b) nos dá a resposta, pela observação da concavidade da curva correspondente a essa transição, que acompanha exatamente a curva da linha 5976.3Å, do urânio neutro, ficando definido que se trata portanto da linha UI 5971.5Å.

As 10 transições provenientes do urânio, observadas na região espectral de 570 a 610nm, com as energias e classificação dos níveis^[17], encontram-se relacionadas na tabela II.2.

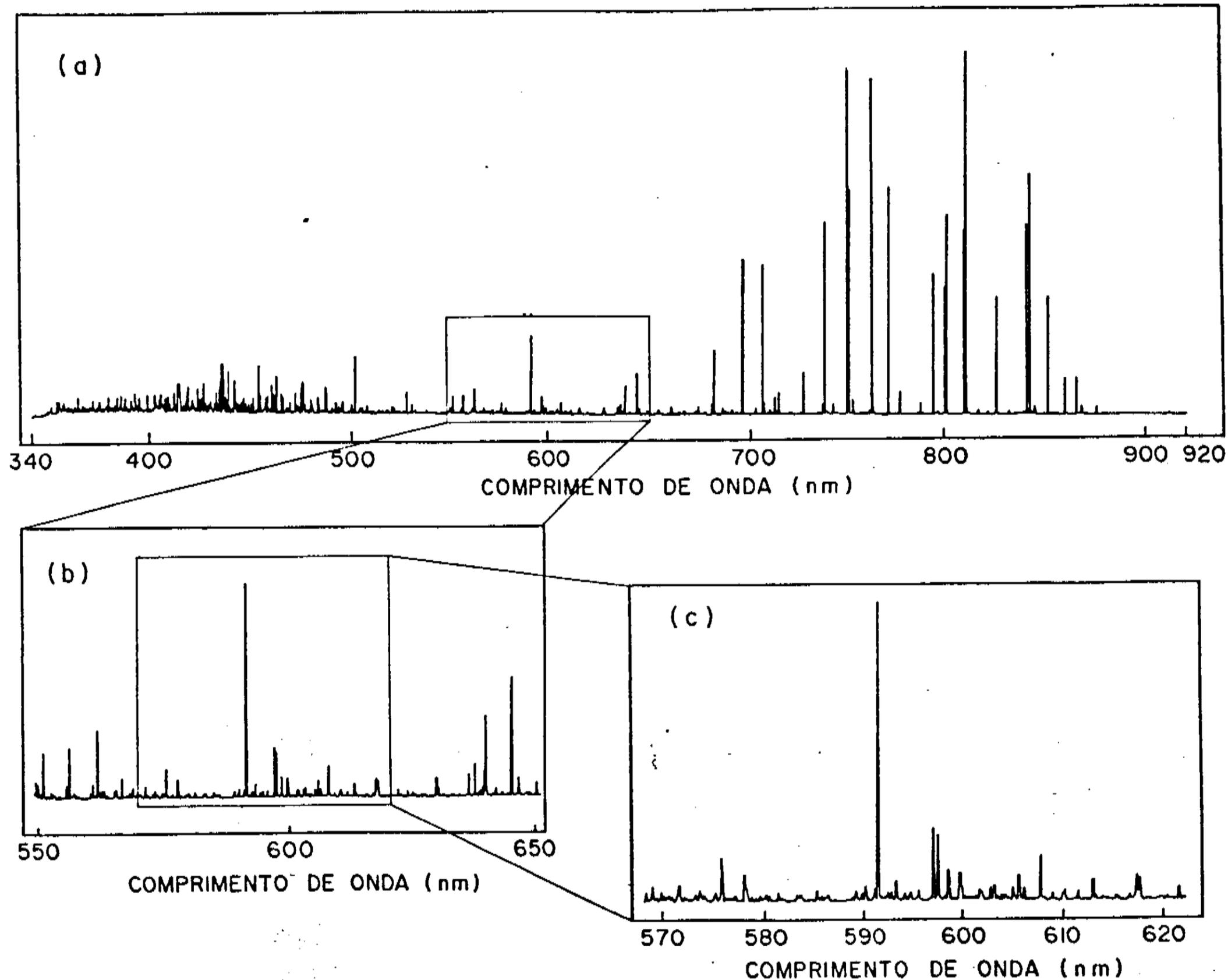


FIGURA II.6 - Espectro de emissão da lâmpada de catodo oco Ar-U (Amostra #2) com $I=21\text{mA}$, $V=180\text{V}$.

- a) 340 - 920nm (varredura: $5\text{\AA}/\text{s}$, fundo de escala x1)
- b) 550 - 650nm (varredura: $1\text{\AA}/\text{s}$, fundo x 0.1)
- c) 570 - 620nm (varredura: $0.5\text{\AA}/\text{s}$, fundo x 0.01)

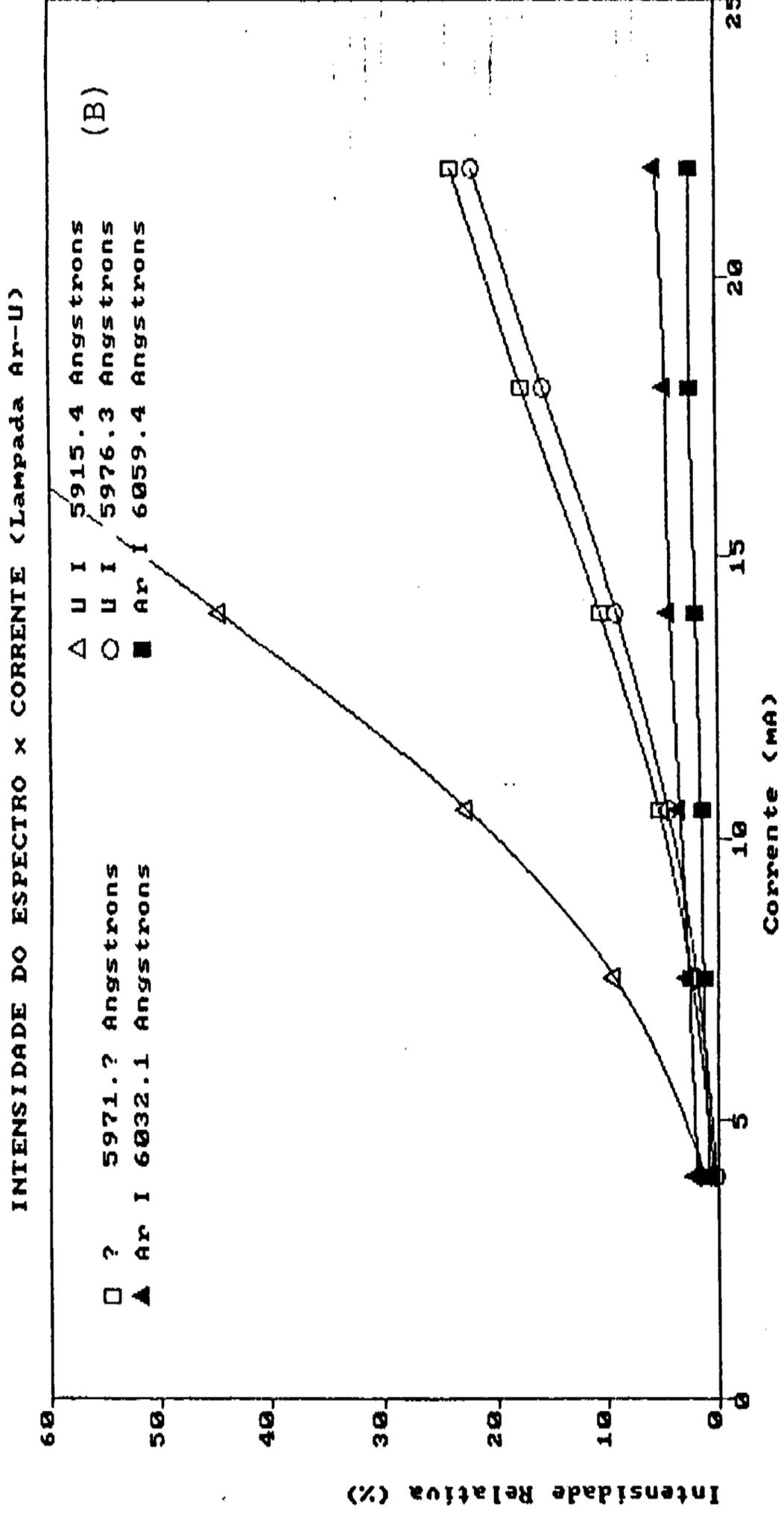
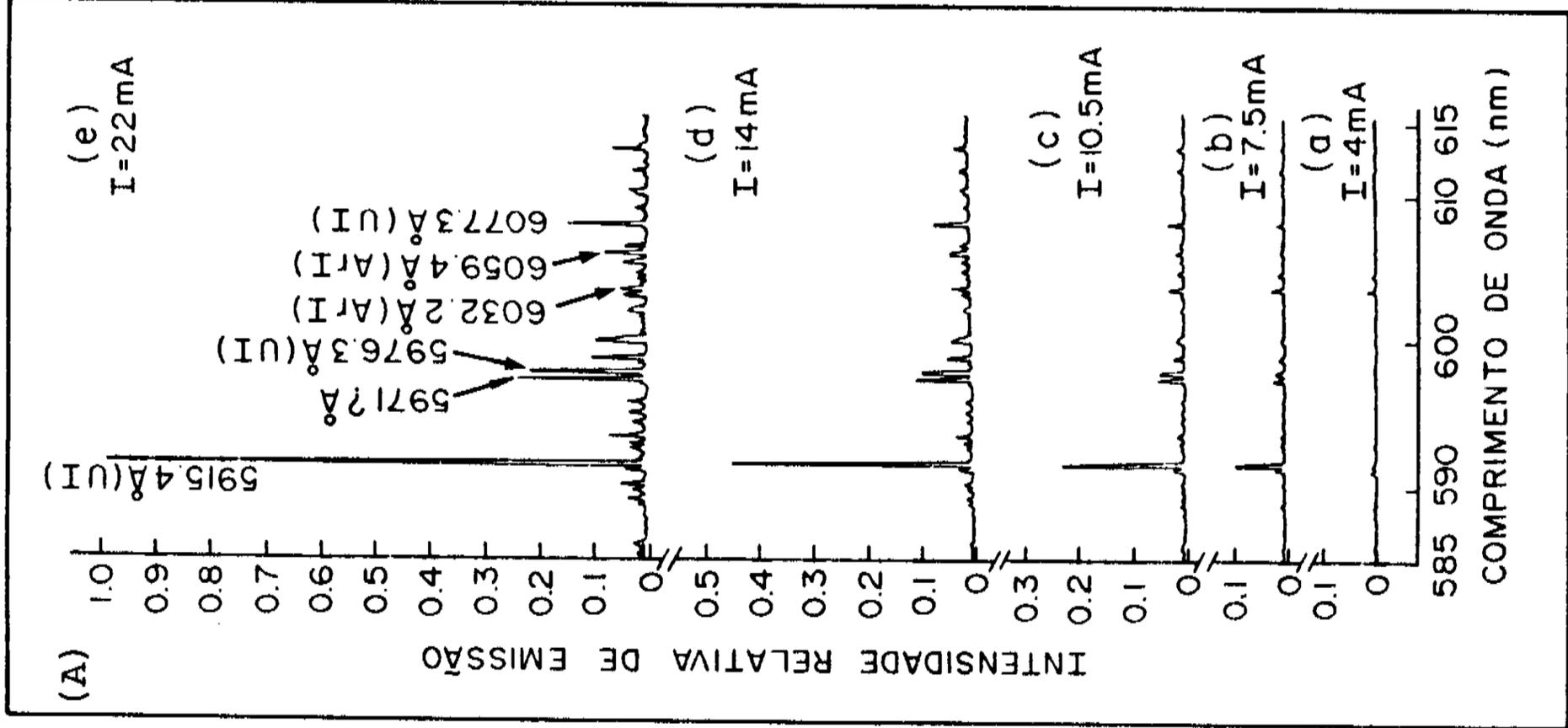


FIGURA II.7 - A) Ao lado, a evolução do espectro de emissão com corrente na lâmpada Ar-U (Amostra #2), de 585 a 615nm.

B) Acima, curvas de intensidade do espectro em função da corrente para as linhas: 5915.4 e 5976.3 Å (do urânio); 6032.1 e 6059.4 Å (do argônio neutro) e 5971.2 Å (espécie a determinar).

(Intensidades normalizadas em relação a UI 5915.4 Å, I = 22mA)

IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS DO URÂNIO
OBSERVADAS NA EMISSÃO ENTRE 570 E 610 nm

λ (Å)	CLASSIFICAÇÃO DOS NÍVEIS		ENERGIAS (cm ⁻¹)		g·f	
	INFERIOR	SUPERIOR	INF.	SUP.		
5780.6	6d ² 7s	⁷ M ₆	2 3 5 [7]	6249	23544	?
5836.1	6d ² 7s	D ₇	2 7 4 [8]	10347	27478	0.95
5845.3*	6d 7s	⁶ L _{7/2}	1 0 1 A [9/2]	289	17392	?
5898.8	6d ² 7s	⁷ M ₆	2 3 1 [7]	6249	23197	0.12
5915.4	6d 7s ²	⁵ L ₆	1 6 9 [7]	0	16900	0.18
5971.5	6d 7s ²	⁵ K ₃	1 7 3 [6]	620	17362	0.055
5976.3	6d 7s ²	A ₇	2 0 5 [8]	3801	20529	0.26
5986.1	6d 7s ²	A ₃	2 0 5 [4]	3868	20569	0.077
5997.3	6d ² 7s	⁷ M ₆	2 2 9 [7]	6249	22919	0.26
6077.3	6d 7s ²	⁵ K ₃	1 7 0 [6]	620	17070	0.086

TABELA II.2 - Identificação das linhas espectrais do urânio, observadas no espectro de emissão da lâmpada de cátodo oco Ar-U, na região espectral de 570 a 610nm, juntamente com o valor de g·f para essas transições. (Dados obtidos das Refs. [17] e [31])

(*)=linha do UII, todas as outras = UI

II.2.3 - Contaminação de Amostras

Utilizando a Amostra # 3, lâmpada de catodo oco Ar-Cu, ligada ao sistema de vácuo e ao reservatório de argônio, realizamos medidas de espectroscopia de emissão, para diversos valores de corrente (10 - 60mA) e de pressão (1.5 - 8 Torr). Contudo, ficamos surpresos por não observar as transições do cobre, nem as mais intensas, ao invés, a análise dos espectros revelou a presença de linhas do hidrogênio, conforme exemplifica a figura II.8, obtida com $I=30\text{mA}$, $V=320\text{V}$ e pressão $P=3.5$ Torr. As setas na figura indicam as transições 4861.3\AA e 6562.8\AA , que são exatamente as linhas mais intensas do hidrogênio^[18]. Ocorreu-nos então verificar a existência de transições intensas do oxigênio e, realmente, após analisar os espectros na região do infravermelho, encontramos a sua linha mais forte: 7771.9\AA . Concluimos assim que a amostra estava sendo preenchida com argônio sem eliminar totalmente a contaminação, provavelmente por vapor d'água.

Como parte da rotina de limpeza do tubo, efetuamos trocas sucessivas do gás, intercaladas pelo aquecimento da lâmpada com o sistema de vácuo ligado. Neste processo, constatamos que o prolongamento do tempo de aquecimento do tubo diminuía a intensidade das linhas do hidrogênio. Devido, porém, à intermitência no aquecimento, efetuado com uma pistola de ar quente, não foi possível alcançar uma descontaminação completa. Os pesquisadores do IPEN/CNEN, que forneceram as outras amostras, sugeriram que construíssemos um forno a fim de promover um aquecimento contínuo e prolongado, durante o processo de evacuação da lâmpada.

Embora até o presente momento não tenhamos efetuado as modificações necessárias, chegamos à conclusão de que a contaminação da amostra é realmente a responsável por mascarar, ou inibir, a emissão catódica.

Este fato ficou comprovado quando extraímos novas medidas da Amostra # 1, também de Ar-Cu mas selada, após alguns meses de utilização e desgaste. Na figura II.9, o item (a) reproduz um detalhe ampliado da figura II.3(a) ($I=20\text{mA}$, $V=250\text{V}$), destacando com asteriscos as linhas mais intensas do vapor de cobre, nesta região espectral. O item (b) apresenta o espectro da mesma lâmpada, registrado sete meses depois (com $I=20\text{mA}$, $V=330\text{V}$).

Ficou patente a ausência das linhas catódicas e o surgimento das transições intensas do hidrogênio, indicadas com setas, na figura II.9(b) .

Tentamos diversas medidas, com baixa velocidade de varredura, com fundo de escala no eletrômetro (10^{-11} A) e variando a corrente na lâmpada, nas vizinhanças da região espectral onde deveriam existir linhas intensas do cobre, e não detectamos nem vestígios.

Concluimos, portanto, que as lâmpadas de catodo oco, mesmo seladas, possuem um tempo de vida útil e vários são os indícios de sua degeneração:

(1) espessa camada de material catódico depositado nas paredes do tubo.

(2) Tensões mais altas para iniciar a descarga e para mantê-la em determinado valor de corrente.

(3) Maior ruído elétrico no circuito, como pode ser examinado através de um osciloscópio ligado em paralelo.

(4) Observação de centelhamento entre o anodo e o catodo, quando a corrente é aumentada.

(5) desaparecimento completo das linhas catódicas no espectro de emissão, acompanhado do surgimento de transições espúrias, indicativas de contaminação da amostra.

ESPECTRO DE EMISSÃO (u. a.)

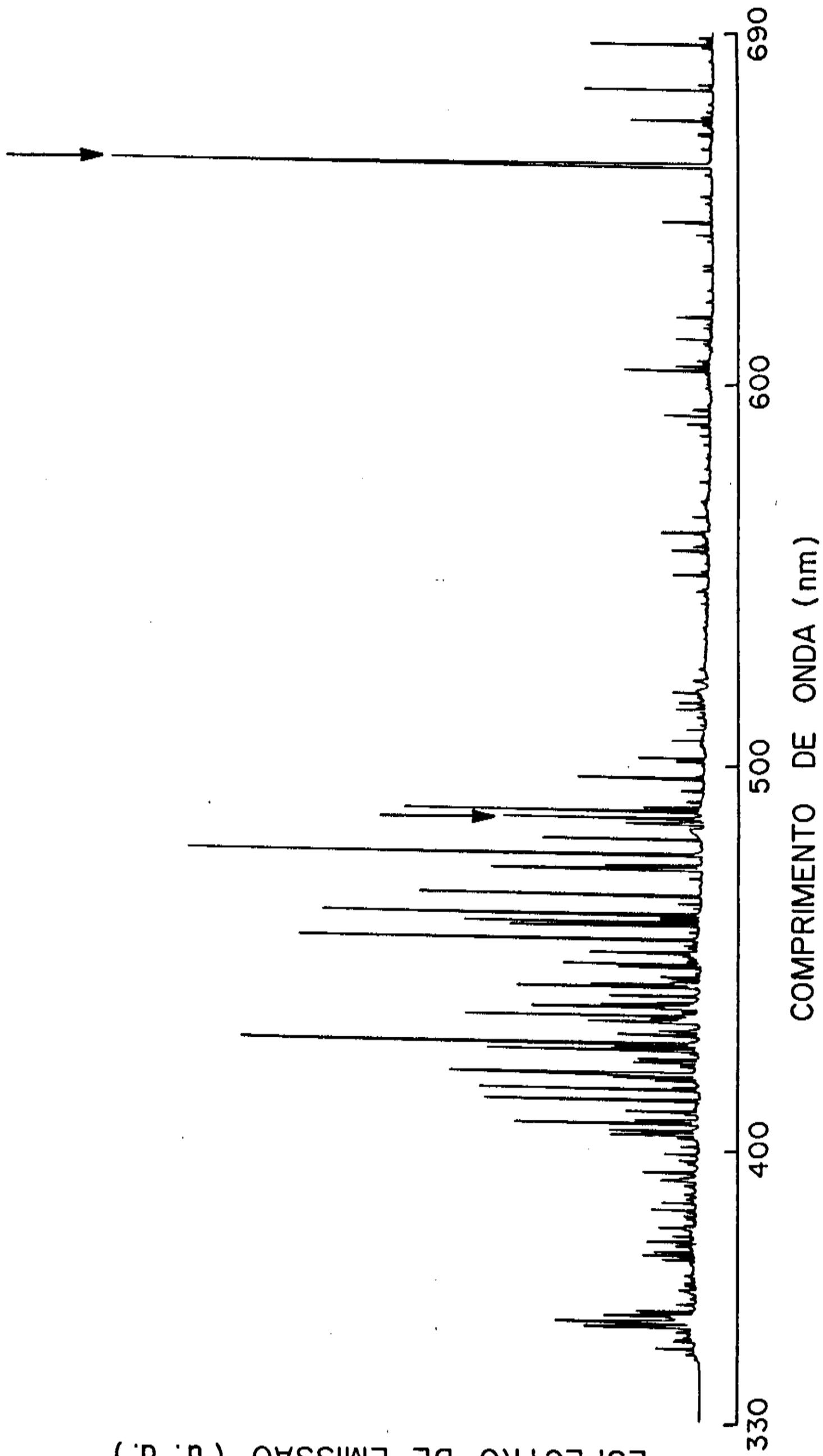


FIGURA II.8 - Espectro de emissão da lâmpada de cátodo de Ar-Cu (Amostra #3), ligada ao sistema de vácuo e cilindro de argônio (CI=30mA, V=320V, pressão de argônio P= 3.5 Torr), entre 330 e 690nm. As setas indicam as duas linhas intensas do hidrogênio.

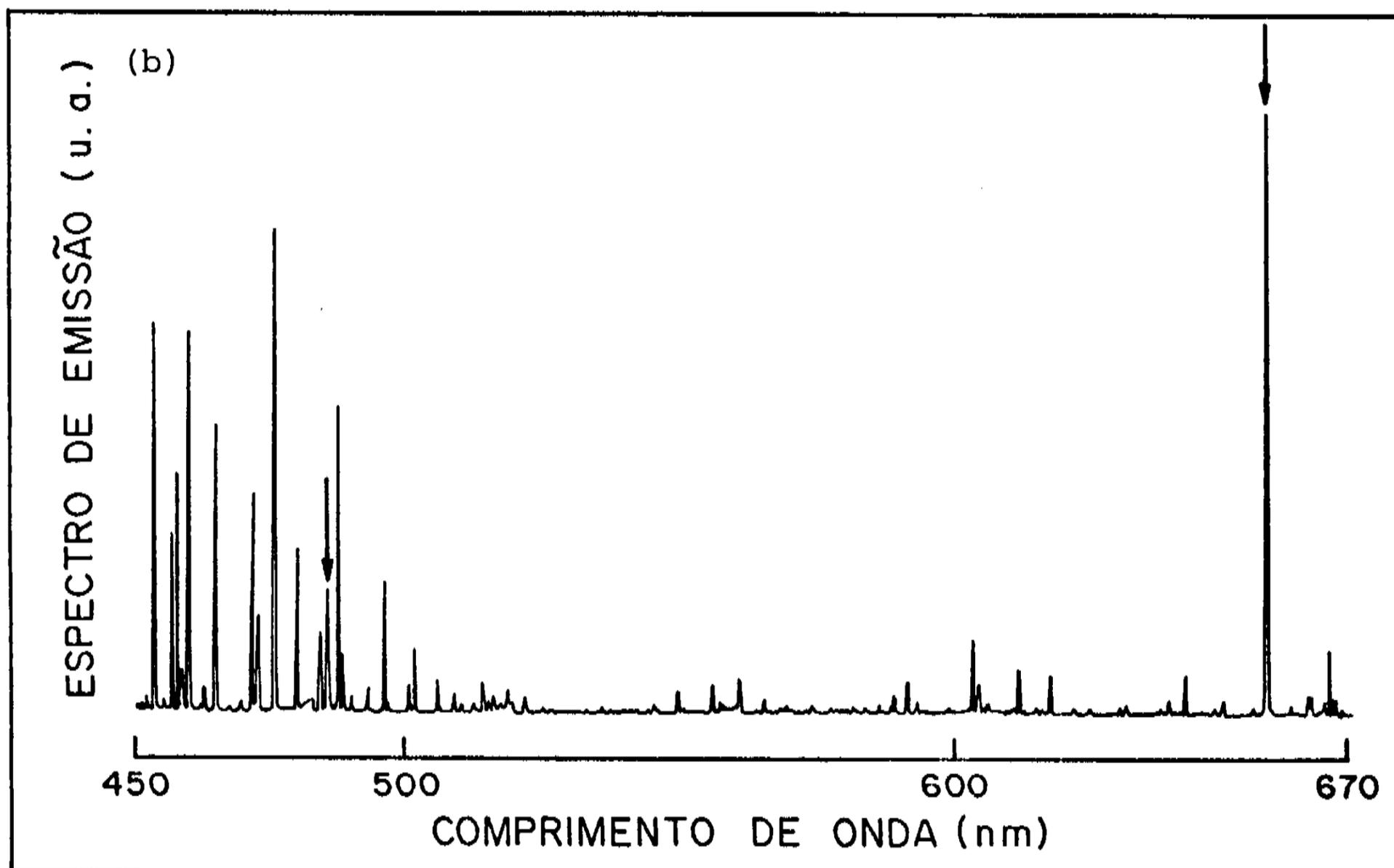
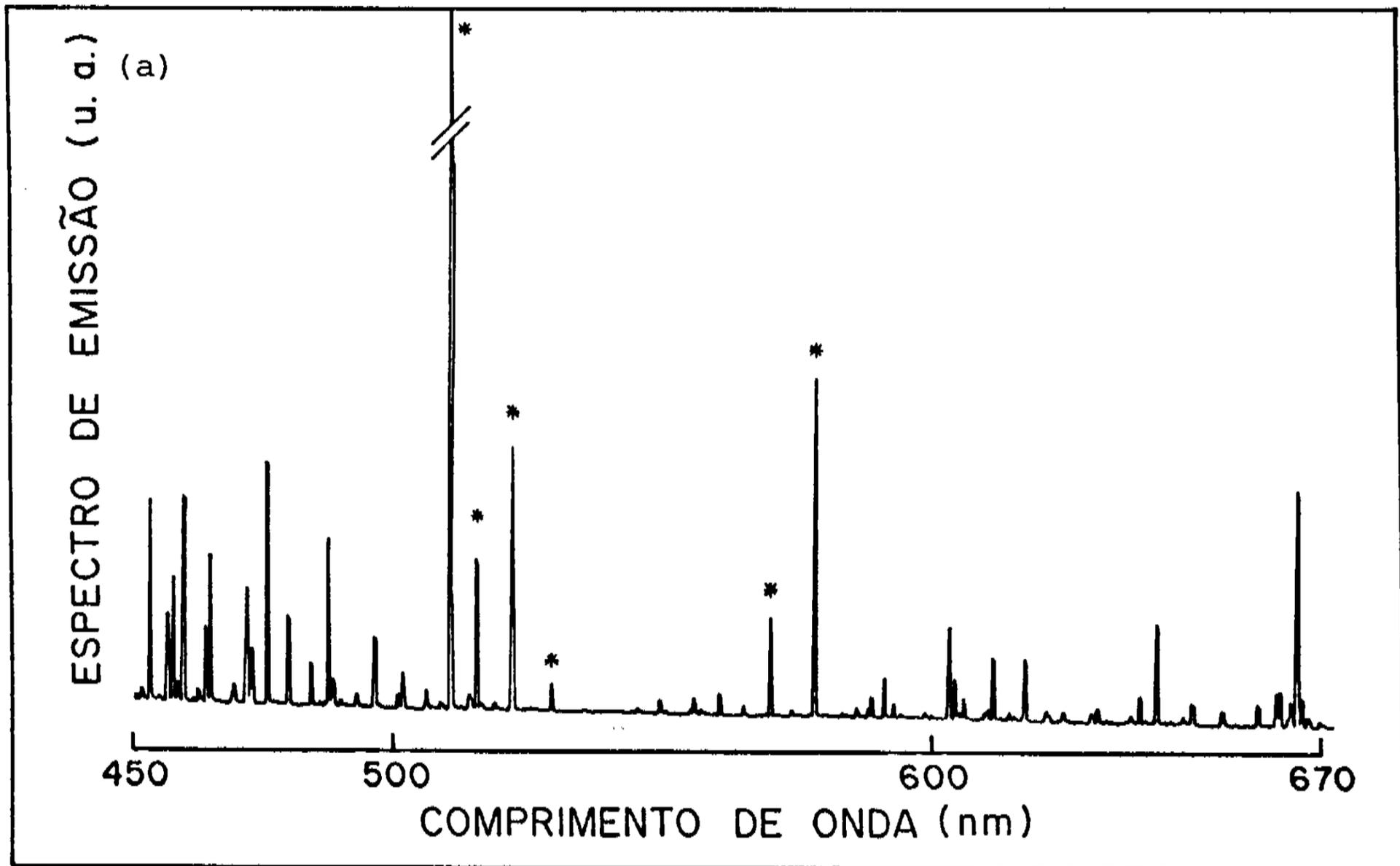


FIGURA II.9 - Espectro de emissão da lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), selada, na região espectral 450 - 671nm .

a) Detalhe da figura II.3 (a), com $I = 20\text{mA}$, $V = 250\text{V}$.

Os asteriscos indicam linhas intensas do cobre .

b) Espectro obtido meses depois, com $I = 20\text{mA}$, $V = 300\text{V}$.

As setas indicam as duas linhas intensas do hidrogênio.

III.1 - AS TEORIAS DO EFEITO OPTOGALVANICO

"Optogalvanic effects also have great potencial as a discharge diagnostic. This potencial has not been fully exploited because our understanding of these effects is at an early stage of development."

J. E. Lawler e D. K. Doughty
J. de Physique, 44 (1969), C7-45.

Muitos esforços têm sido empregados na tentativa de compreender os mecanismos envolvidos no efeito, contudo uma descrição teórica minuciosa e abrangente ainda não foi formulada. Uma teoria geral sobre o efeito optogalvânico deve reunir vastos conhecimentos de física atômica e da interação da radiação com a matéria, pressupondo a medição de grande número de parâmetros relacionados à excitação, desexcitação e ionização dos átomos, acompanhados de estudos profundos sobre a dinâmica do plasma em descargas elétricas, que por sua vez ainda se acha em estágio embrionário de conhecimento. O que encontramos na atualidade é uma variedade de abordagens teóricas, cada qual partindo de determinados pressupostos e decorrendo em resultados restritos às suas limitações. De maneira geral, os modelos são complementares, analisando os diferentes aspectos do problema, ou tendo sido testados apenas numa pequena classe de amostras .

Passamos, a seguir, a comentar de forma esquemática as principais teorias, destacando apenas os princípios que as norteiam e as conclusões decorrentes, dando ênfase aos resultados e limitações que as diferenciam entre si, desejando que a omissão dos detalhes seja suprida pela consulta dos artigos , listados nas Referências Bibliográficas .

III.1.1 - Mecanismos Básicos

K.C. Smyth e P.K. Schenck propuseram, em 1978, uma descrição dos mecanismos básicos do efeito optogalvânico ⁽¹⁹⁾, partindo de resultados obtidos com lâmpadas de catodo oco contendo neônio, irradiadas por um laser de corante CW.

Primeiramente, consideraram que os principais processos de ionização na descarga são :

(1) *Ionização Direta* de átomos do gás, por impacto de elétrons-projéteis na descarga, liberando elétrons secundários;

(2) *Ionização Colisional Elétron-Metaestável*, que corresponde ao mesmo processo anterior, destacando porém a relevância da presença de átomos em estados metaestáveis na descarga;

(3) *Ionização Colisional Metaestável-Metaestável*, provocando a ionização de um átomo em estado metaestável e a desexcitação de outro;

(4) *Ionização de Penning*, que ocorre preferencialmente a correntes mais altas, quando átomos do catodo, lançados na descarga, são ionizados ao colidirem com átomos metaestáveis do gás hospedeiro e

(5) *Ionização Associativa*, que ocorre quando um átomo do gás, altamente excitado, se associa a outro átomo gasoso, formando um ion molecular e liberando um elétron na descarga.

Em seguida, analisaram a polaridade do sinal optogalvânico em função da influência do nível inferior da absorção laser, aumentando ou diminuindo a taxa de ionização estabelecida na descarga. Quando a transição envolve um nível inferior *não-metaestável*, a absorção de radiação privilegia os processos (1) e (5), de ionização direta ou associativa, promovendo o aumento na corrente e um decréscimo na voltagem da descarga (sinal optogalvânico *negativo*). Este é o mecanismo concernente ao maior número de transições na amostra. Entretanto, quando o nível inferior é *metaestável*, a absorção de radiação pode promover a depopulação destes estados, através de canais de relaxação abertos pelos níveis superiores da transição, causando a diminuição da ocorrência dos processo (2), (3) e (4), que envolvem átomos metaestáveis. Reduzida a taxa de ionização, o resultado

final é o aumento na voltagem, com um sinal optogalvânico positivo. Quando a corrente na descarga é aumentada, cresce a energia cinética por elétron e a ionização direta (processo 1) dos estados excitados pelo laser passa a ser competitiva. Neste caso, a magnitude do sinal pode diminuir, tornar-se nula e até mesmo mudar de polaridade, ficando negativa para correntes elevadas. Foram ainda estudados alguns casos "anômalos", de níveis inferiores não-metaestáveis, porém acoplados colisionalmente a metaestáveis, apresentando os dois tipos de mecanismos descritos acima, dependendo do estado final .

Embora tenham sido delineados a partir do estudo do neônio, e não se tenha elaborado nenhuma previsão quantitativa, os mecanismos propostos por Smyth & Schenck serviram de base para grande número de abordagens teóricas, deixando como principal contribuição a relevância dada ao papel de estados metaestáveis na avaliação do sinal optogalvânico .

III.1.2 - Aquecimento Global do Plasma

Em 1980, R.A. Keller e E.F. Zalewski efetuaram experimentos sintonizando o laser em transições do vapor metálico pulverizado na descarga de catodo oco, demonstrando que o número de elétrons produzidos por fóton absorvido era constante e independente do potencial de ionização do elemento ^[20]. Estes resultados sugeriam que os mecanismos propostos anteriormente não se aplicavam completamente às espécies catódicas e conduziram à hipótese de que o efeito da absorção laser seria o de perturbar a distribuição de energia destes átomos, cujo equilíbrio seria restaurado por colisões eletrônicas. A energia assim transmitida ao gás de elétrons se redistribuiria por todas as espécies do plasma, através de novas colisões. Com isso, a absorção laser teria produzido um aquecimento global do plasma, responsável pelo acréscimo na densidade de íons na descarga, detectado como uma variação de impedância .

A comprovação desta hipótese veio em 1982, por C. Drèze et al. ^[21], que calcularam a variação ΔT_e na temperatura eletrônica efetiva do plasma, devido à sintonização do laser em uma das transições catódicas, monitorando as intensidades da

emissão de diversas outras transições, não excitadas. Foi demonstrado que ΔT é proporcional à magnitude do sinal optogalvânico e ainda a impossibilidade de ionizar, seletivamente, somente um determinado isótopo do vapor metálico, através da sintonização do laser. Estes resultados favoreciam a aceitação do processo de aquecimento global do plasma como explicação para os sinais optogalvânicos observados, ao menos no que se refere ao elemento catódico .

III.1.3 - Equações de Taxa da População dos Estados

As principais tentativas levadas a efeito no sentido de quantificar a magnitude dos sinais optogalvânicos fundamentam-se no fato de que a radiação incidente pode ser encarada como uma perturbação ao equilíbrio atingido pelas populações atômicas na descarga. Por isso, as equações de taxa (*Rate Equations*), que descrevem as populações dos estados, são seu ponto de partida .

D.M. Pepper ^[22] propôs um modelo aliando as equações de taxa ao formalismo de Schottky ^[11], ligeiramente modificado. Trata-se de avaliar a distribuição de elétrons e íons na coluna positiva de uma descarga, envolvendo perdas predominantemente por difusão ambipolar. Seus resultados se ajustam apenas qualitativamente aos experimentos e seu modelo prevê apenas sinais optogalvânicos com polaridade negativa. Posteriormente, M. Maeda et al. ^[28] apresentaram uma versão melhorada desta abordagem, encontrando resultados mais abrangentes - muito embora não sejam aplicáveis a descargas de catodo oco. Veldhuizen et al. ^[24] sugeriram uma abordagem fenomenológica para o efeito, valendo-se também dos processos de difusão ambipolar, derivados porém para descargas de catodo oco. Através da análise do perfil do sinal optogalvânico, propuseram o cálculo da temperatura eletrônica, em função da posição radial na descarga. Através da evolução temporal do sinal optogalvânico, excitado por um laser pulsado, propuseram um cálculo para o coeficiente de difusão ambipolar. Apesar de terem obtido informações, concernentes ao diagnóstico de plasmas, em acordo com medidas realizadas por outros métodos, as previsões para a magnitude do sinal apenas se ajustavam qualitativamente aos resultados experimentais .

A abordagem semiempírica que melhor se ajustou às experiências foi proposta por G. Erez et al. ^[25]. Ao invés de abordar explicitamente as propriedades do plasma, como temperatura eletrônica e difusão ambipolar, definiu-se um fator multiplicativo K , que corresponde ao número de novos elétrons gerados no catodo, como resultado da avalanche promovida por um único elétron-projétil emitido inicialmente do catodo. No estado estacionário $K = 1$ e alterações em K , devido por exemplo à absorção de radiação laser, conduzem à modificação da tensão nos outros componentes do circuito, a fim de restabelecer o equilíbrio original. É possível avaliar a magnitude do sinal optogalvânico no regime quase-estacionário ($K \cong 1$) impondo que dK seja identicamente nulo. A hipótese inicial é a de que uma variação ΔV fotoinduzida na tensão da descarga deve ser proporcional a variações nas densidades populacionais ΔN_i dos diferentes estados excitados, como função do fator multiplicativo K :

$$\Delta V = - \sum_i \frac{\partial V}{\partial N_i} \cdot \Delta N_i \quad (\text{III.1})$$

ou

$$\Delta V = - \beta \sum_i \alpha_i \cdot \Delta N_i \quad (\text{III.2})$$

com

$$\beta = \left[\frac{\partial K}{\partial V} \right]_{N_i}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

e

$$\alpha = \left[\frac{\partial K}{\partial N_i} \right]_{V, N_i} \quad (\text{III.4})$$

Assumindo um modelo atômico de dois níveis excitados e escrevendo as equações de taxa das suas populações, em função das seções de choque de absorção, da intensidade da radiação ressonante e do tempo de relaxação dos níveis (que inclui efeitos de decaimento radiativo e colisionais na descarga), foi possível calcular o sinal optogalvânico no regime de excitação contínua, sob ação de um laser CW, e também a evolução temporal do sinal no regime pulsado. As previsões decorrentes do modelo foram testadas e confirmadas experimentalmente para transições do argônio.

neônio e do vapor catódico de urânio. Entretanto, a fim de abranger todas as nuances discutidas por Smyth & Schenck, no caso do neônio, pesquisadores do mesmo grupo de G. Erez ⁽²⁶⁾ estenderam o formalismo para um modelo atômico de quatro níveis, levando em conta a presença de estados metaestáveis e estados colisionalmente acoplados. Os resultados previstos ajustaram-se adequadamente às curvas experimentais. Experiências posteriores ^(27,28) mostraram a adequação do modelo também ao estudo da absorção simultânea de dois fótons, pelo gás hospedeiro, e da interferência do efeito optogalvânico na Ionização de Penning, do vapor catódico.

A simplicidade, a variedade de situações abrangidas e a ajustabilidade das previsões aos resultados experimentais fizeram deste modelo um dos mais populares entre os pesquisadores da área. Contudo, grande importância deve ser atribuída à formulação de J.E. Lawler ⁽²⁹⁾, que testou sua teoria analisando uma transição "bem conhecida" do hélio; ou seja, cujos processos de excitação, desexcitação e ionização já haviam sido extensamente estudados e possuem medidas bastante precisas dos parâmetros envolvidos. Em seu modelo, tomou o balanceamento de cargas da coluna positiva de uma descarga, no estado estacionário, através das equações de taxas mais importantes (equação de taxa iônica e equação de corrente), aplicando em seguida teoria de perturbação, para incluir o efeito da sintonização do laser sobre a transição escolhida. Acrescentando uma equação de vínculo, que descreve a resposta do circuito externo à perturbação na descarga obteve um sistema de equações lineares, que pode ser resolvido para calcular o valor de Δi , a variação na corrente devido à absorção da radiação ressonante do laser, como medida do sinal optogalvânico. A expressão deduzida foi testada para diversos valores de corrente e dentro de uma vasta gama dos valores para os parâmetros da descarga (pressão e raio da coluna positiva), apresentando muito boa concordância com os resultados obtidos experimentalmente. Posteriormente, D.K. Doughty e J.E. Lawler ⁽³⁰⁾ repetiram o mesmo formalismo, aplicado a uma das transições do neônio, cujo nível inferior é metaestável, executando as modificações necessárias para incluir os mecanismos de depopulação deste estado, com a absorção laser. Mais uma vez o modelo obteve sucesso em prever a

magnitude absoluta do sinal optogalvânico. Apesar do sucesso nos exemplos testados, o modelo envolve grande número de parâmetros que, de maneira geral não são bem conhecidos, para a maioria das transições. Outra limitação é que, tendo sido elaborada para a coluna positiva das descargas, não se aplica a lâmpadas de cátodo oco .

III.1.4 - Estado Inicial e Seção de Choque de Absorção

Uma outra abordagem foi proposta por Keller, Engleman e Zalewski ^[91], considerando que a magnitude do sinal optogalvânico seja dependente apenas das propriedades do estado inicial da absorção. Para um modelo atômico de dois níveis, postularam que :

$$\frac{\Delta Z_{12}}{I_{12}} \propto \lambda_{12} \cdot f_{12} \cdot [N_1] \quad (\text{III.5})$$

onde:

ΔZ é a variação na impedância do plasma, induzida pela absorção laser ressonante, cujo comprimento de onda é λ_{12} e a intensidade vale I_{12} ;

$[N_1]$ é a população do nível inferior (1) e

f_{12} é a "força de oscilador", ou valor- f da transição.

No Apêndice, apresentamos o conceito de "força de oscilador" e mostramos que está relacionada com o coeficiente A_{21} de emissão espontânea (cf. expressão A.6) ou, alternativamente, com o valor de pico σ_{12} da seção de choque de absorção, quando a radiação incidente está sintonizada na transição $1 \rightarrow 2$ (cf. A.12):

$$A_{21} \propto \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_{12}}{(\lambda_{12})^2} \quad (\text{III.6a})$$

$$\sigma_{12} \propto \lambda_{12} \cdot f_{12} \quad (\text{III.6b})$$

Supondo uma distribuição de Boltzmann para a população dos diversos níveis atômicos (cf. expressão A.14 do Apêndice) :

$$[N_1] \propto g_1 \cdot \exp \left[- \frac{E_1}{kT} \right] \quad (\text{III.7})$$

a expressão para o sinal optogalvânico se escreve :

$$\frac{\Delta Z_{12}}{I_{12}} \propto \lambda_{12} \cdot g_1 \cdot f_{12} \exp \left[-\frac{E_1}{kT} \right] \quad (\text{III.8})$$

Expressões análogas podem ser deduzidas para relacionar o sinal optogalvânico com a probabilidade de transição A_{21} e com a seção de choque de absorção σ_{12} , através das correspondências em (III.6) :

$$\frac{\Delta Z_{12}}{I_{12}} \propto (\lambda_{12})^3 \cdot g_2 \cdot A_{21} \exp \left[-\frac{E_1}{kT} \right] \quad (\text{III.8a})$$

e

$$\frac{\Delta Z_{12}}{I_{12}} \propto g_1 \cdot \sigma_{12} \exp \left[-\frac{E_1}{kT} \right] \quad (\text{III.8b})$$

É possível testar a dependência expressa em (III.8) construindo um gráfico, em escala semilogarítmica, do sinal optogalvânico, normalizado pelos parâmetros I , λ , g e f , em função da energia E_1 do nível inferior. Isto foi feito para transições do urânio e, a partir da inclinação da reta obtida no gráfico, calculou-se a temperatura eletrônica do plasma, cujo resultado mostrou-se em acordo com valores medidos por outros métodos.

Contudo, posto desta forma o modelo não abrange os vários comportamentos do efeito optogalvânico, especificamente os casos descritos por Smyth & Schenck para as diversas transições do neônio, que resultam em polaridade positiva a baixa corrente. Zalewski, Keller e Engleman^[92] propuseram então um modelo de três níveis para o neônio, incluindo no formalismo as probabilidades relativas dos diversos canais de depopulação dos estados metaestáveis, e as previsões da teoria ficaram em bom acordo com os resultados experimentais.

Keller, Engleman & Palmer^[93] apresentaram uma das implicações deste modelo, buscando uma correspondência entre a intensidade do espectro de emissão e a magnitude do sinal optogalvânico. Sabe-se que a intensidade \mathfrak{I}_{21} da emissão, para a

transição $2 \rightarrow 1$ pode ser escrita em função do valor $-f$ (cf. a expressão A.17 do Apêndice) :

$$\mathfrak{I}_{21} \propto \frac{g_1 \cdot f_{12}}{(\lambda_{12})^3} \cdot \exp \left[- \frac{E_2}{kT} \right] \quad (\text{III.9})$$

Para regiões estreitas em comprimentos de onda ($\Delta\lambda/\lambda < 0.01$), o valor de λ^{-1} pode ser considerado aproximadamente constante; então, lembrando que $E_2 = E_1 + h\nu$ é válido reescrever (III.9) na forma:

$$\mathfrak{I}_{21} \propto \lambda_{12} \cdot g_1 \cdot f_{12} \exp \left[- \frac{E_1}{kT} \right] \quad (\text{III.10})$$

onde incorporamos a exponencial em hc/λ e outras potências de $1/\lambda$ à constante de proporcionalidade. O confronto de (III.10) com (III.8) indica que deve haver realmente uma correspondência entre o sinal optogalvânico e a intensidade do espectro de emissão. Experiências realizadas com o urânio, em lâmpadas de cátodo oco contendo neônio, numa estreita região espectral de 25 \AA (em torno de 6000 \AA), revelaram que, salvo uma única exceção, as linhas do vapor catódico confirmam o comportamento previsto, dentro de uma tolerância de $\pm 5\%$, como ilustra a figura III.1. Abrangendo uma faixa espectral mais extensa, ainda há concordância, com desvios inferiores a 30% . Entretanto, Keller, Engleman & Palmer não constatararam correlação direta para as transições do neônio (cf. Ref.[8],p.837), confirmando observações prévias de Smyth & Schenck (Ref.[19],p.468). Paradoxalmente, Zalewski, Keller & Engleman (Ref.[32],p.1019) afirmaram ter constatado que *há correlação* entre o sinal optogalvânico e a emissão, *para todas as transições do neônio*.

Podemos supor que a contradição entre os autores seja devida ao fato de que, para o neônio, a dependência do sinal optogalvânico nem sempre é tão simples como aquela apresentada na expressão (III.8) e portanto não parece óbvio detectar alguma correspondência *direta* entre a emissão e o efeito optogalvânico. O caso do urânio não traz ambigüidade, pois as transições estudadas nesta região espectral não envolvem estados metaestáveis.

Contudo, em 1982, H.-A. Bachor et al. [39] reacenderam a polêmica, efetuando medidas com o vapor de cálcio, em lâmpadas de catodo oco contendo neônio, operadas a 20mA. Observaram que a dependência do sinal optogalvânico do cálcio, devidamente normalizado, em função da energia do nível inferior não conduz a uma reta no gráfico semilog, concluindo que não é justificável atribuir uma distribuição de Boltzmann para as populações dos estados excitados e nem uma proporcionalidade entre a magnitude do sinal e o produto (gf), como aparece em (III.8).

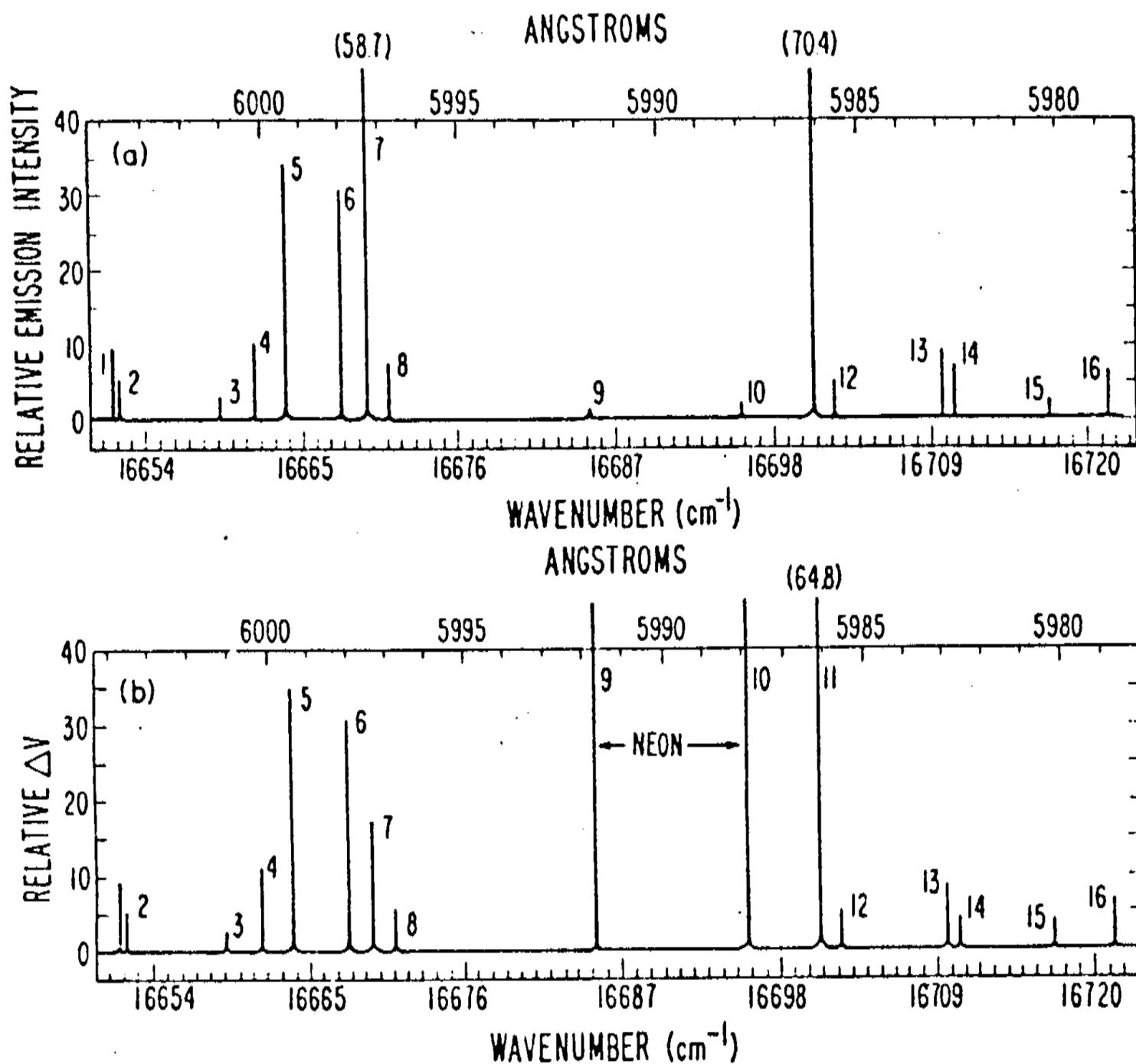


FIGURA III.1 - Comparação do espectro de emissão (acima) com o espectro optogalvânico (abaixo), para a lâmpada de catodo oco Ne-U, com correntes de 75 e 25mA, respectivamente. Para o urânio, apenas a linha (7) apresenta discrepância maior do que 5%.

(Reproduzido da Ref. [8])

III.2 - A TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

"Several capabilities combine with good signal-to-noise ratio to make optogalvanic spectroscopy a powerful yet elegantly simple technique (...)"

D. S. King • P. K. Schenck
Laser Focus, 14 (March, 1978), 50 .

III.2.1 - Montagem Experimental

Desde R.B. Green et al. ^[1] que o efeito optogalvânico se popularizou como ferramenta espectroscópica, utilizando como fonte de radiação um laser de corante CW (sintonizável) e como amostras lâmpadas de catodo oco. Um dos atrativos que a técnica oferece é a simplicidade de sua montagem experimental, conforme esquematizado no diagrama da figura III.2 .

A excitação é promovida por um laser de argônio iônico, da Coherent Radiation, modelo CR-8, bombeando óticamente com cerca de 2.5 a 4W (todas as linhas) o laser de corante, do mesmo fabricante, modelo 490 Dye Laser. A varredura em comprimento de onda é efetuada automaticamente por um motor de passos comercial, Syncro modelo de 0.36/0.72 graus/passos, com velocidade regulável a partir de um sinal externo (*clock*) fornecido por um gerador de funções Entelba ETB511 (operando de 20 a 100Hz), produzindo varreduras de 0.4 a 2.0 Å/s . O feixe do laser pode ser dirigido ao espectrômetro para a calibração do comprimento de onda ou é conduzido para a lâmpada de catodo oco, alinhado ao longo de seu eixo principal, a fim de iluminar por completo e uniformemente o plasma no interior do catodo oco. O feixe atinge a amostra modulado em amplitude por um *chopper* mecânico, da PAR, modelo 192, que envia um sinal de referência ao amplificador sensível a fase, o *Lock-in Amplifier* PAR 5101. A magnitude do sinal optogalvânico não é afetada pela modulação do *chopper* ^[84], dentro de uma faixa de até 2KHz, tendo sido mantida em 420Hz. As variações de tensão na lâmpada , após o bloqueio da componente contínua do sinal através de um capacitor ($C = 0.1\mu F$), são monitoradas pelo *Lock-in*, operando com sensibilidade de 250 μV a 100mV e constante de tempo (*pre-filter*) de 0.3 a 3.0s .

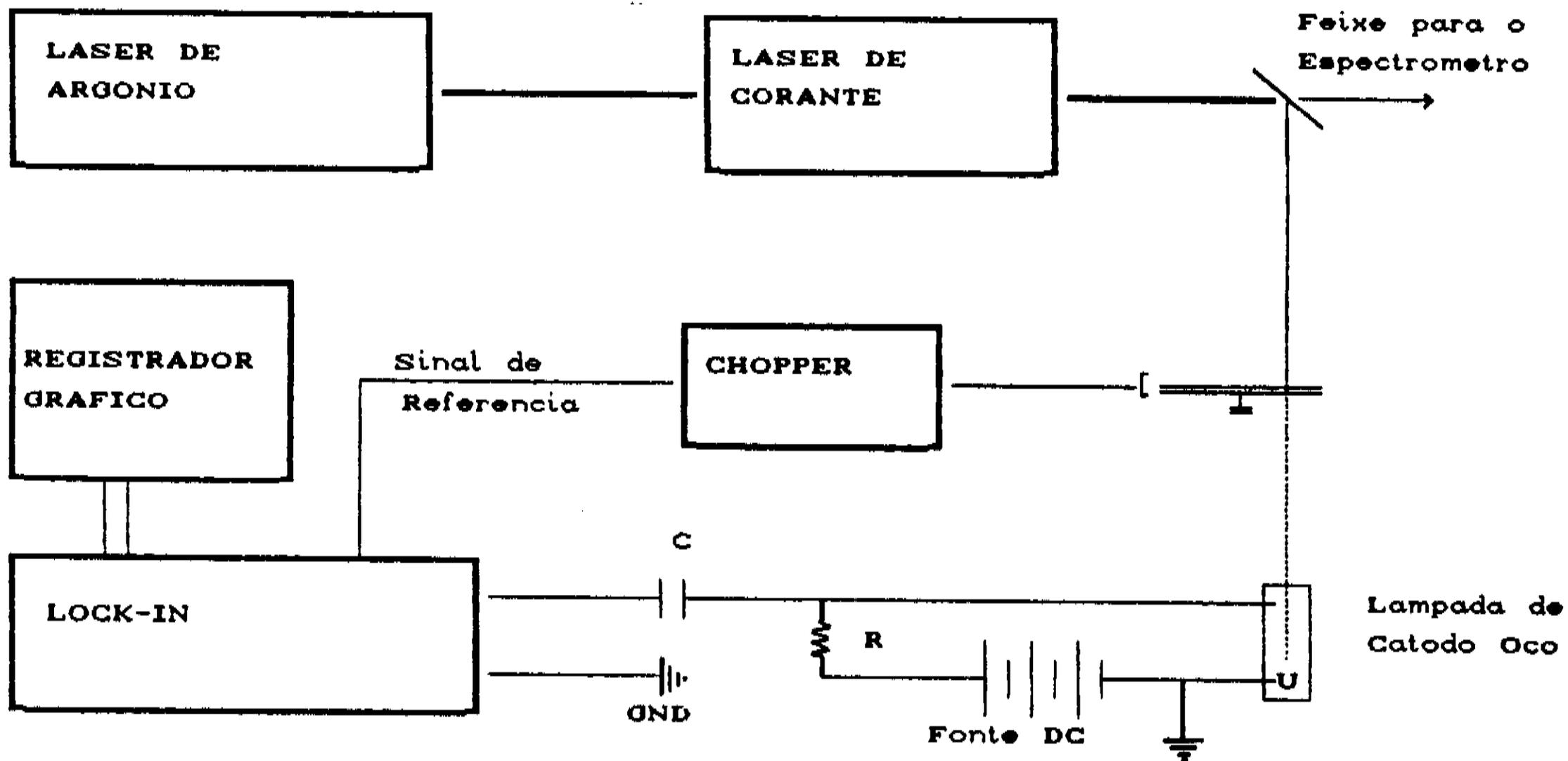


FIGURA III.2 - Montagem experimental da espectroscopia optogalvânica em lâmpadas de catodo oco. (Como alternativa, o laser de argônio pode incidir diretamente sobre a amostra)

A lâmpada é alimentada pela fonte de tensão estabilizada, descrita em I.2, em série com uma resistência de $1K\Omega$, e a corrente é lida num amperímetro de bancada, HIOKI modelo 3007. A magnitude absoluta do sinal optogalvânico é medida diretamente no mostrador do *Lock-in* e o espectro optogalvânico, no caso da varredura em λ , é registrado graficamente através do mesmo equipamento usado na espectroscopia de emissão, ligado ao amplificador. O reconhecimento das linhas é efetuado com o auxílio do programa Calibre.Bas, em conjunto com as tabelas de linhas espectrais e tomando por base os espectros de emissão, já identificados .

III.2.2 - Desempenho do Laser de Corante

O laser de corante utilizado possui cavidade linear, tendo um filtro bi-refringente como elemento dispersor e que tem a função adicional de corrigir o astigmatismo introduzido pelos espelhos. O corante utilizado nas experiências foi a Rhodamina 6G, a uma concentração de aproximadamente 25mg/cc , sendo excitado pelo laser de argônio na forma de um jato laminar, em ângulo de Brewster. A radiação coerente é gerada no modo TEM_{00} , polarizada verticalmente, com largura de linha de 0.5\AA (em 6000\AA , ou seja, $\Delta\nu \cong 40\text{GHz}$)^[95]. A sintonizabilidade abrange de 570 a 620nm e o desempenho final do laser depende da potência do laser de bombeio, da qualidade do corante, sua velocidade de fluxo e do alinhamento dos componentes óticos. As curvas características da potência de saída, por varredura em λ , nas condições em que foram realizadas as medidas com as amostras #1 e #2, estão reproduzidas na figura III.3 .

Naturalmente, os espectros optogalvânicos registrados estão modulados por estas curvas, o que deve ser levado em consideração quando da análise e comparação das magnitudes dos sinais .

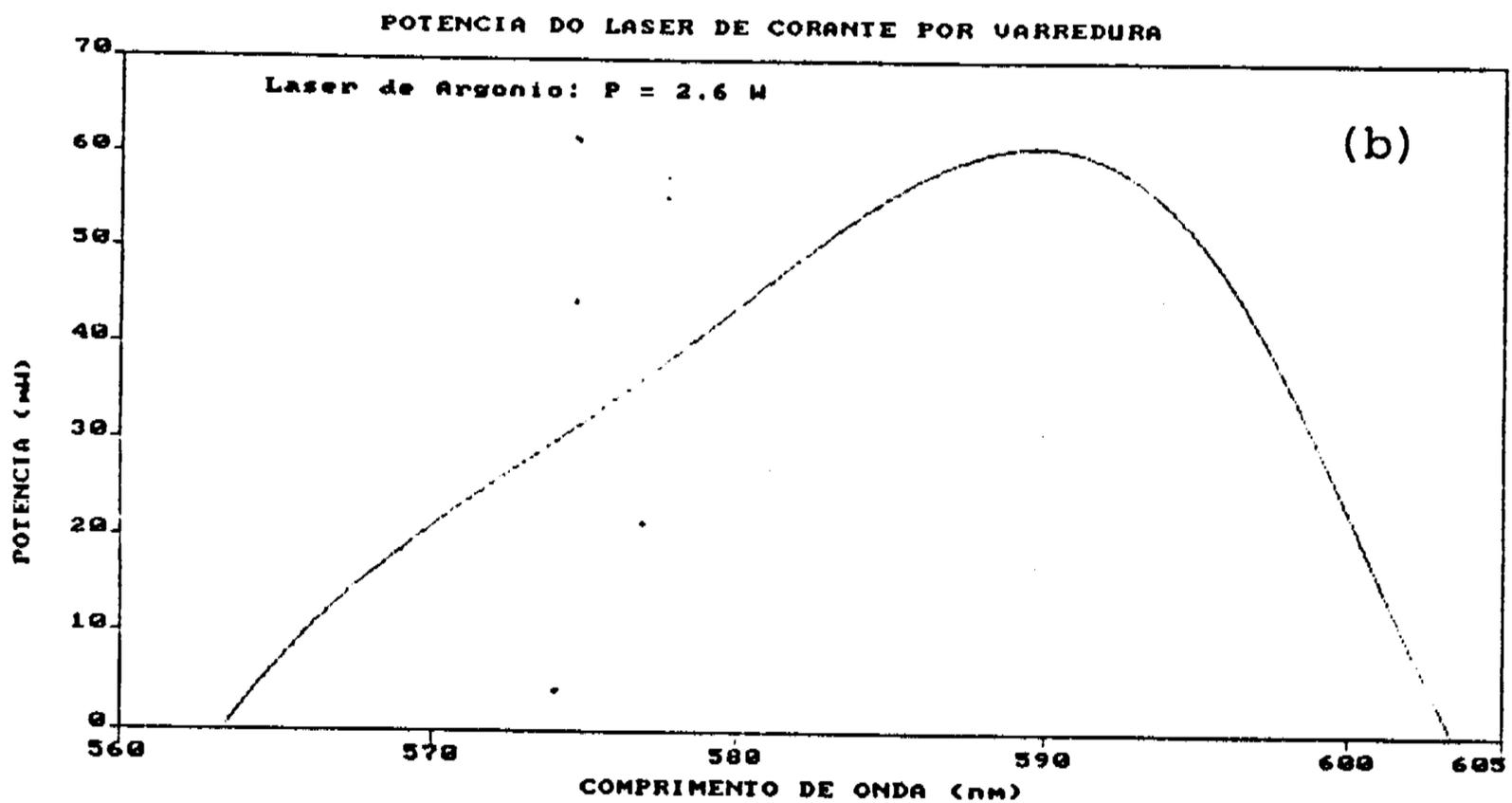
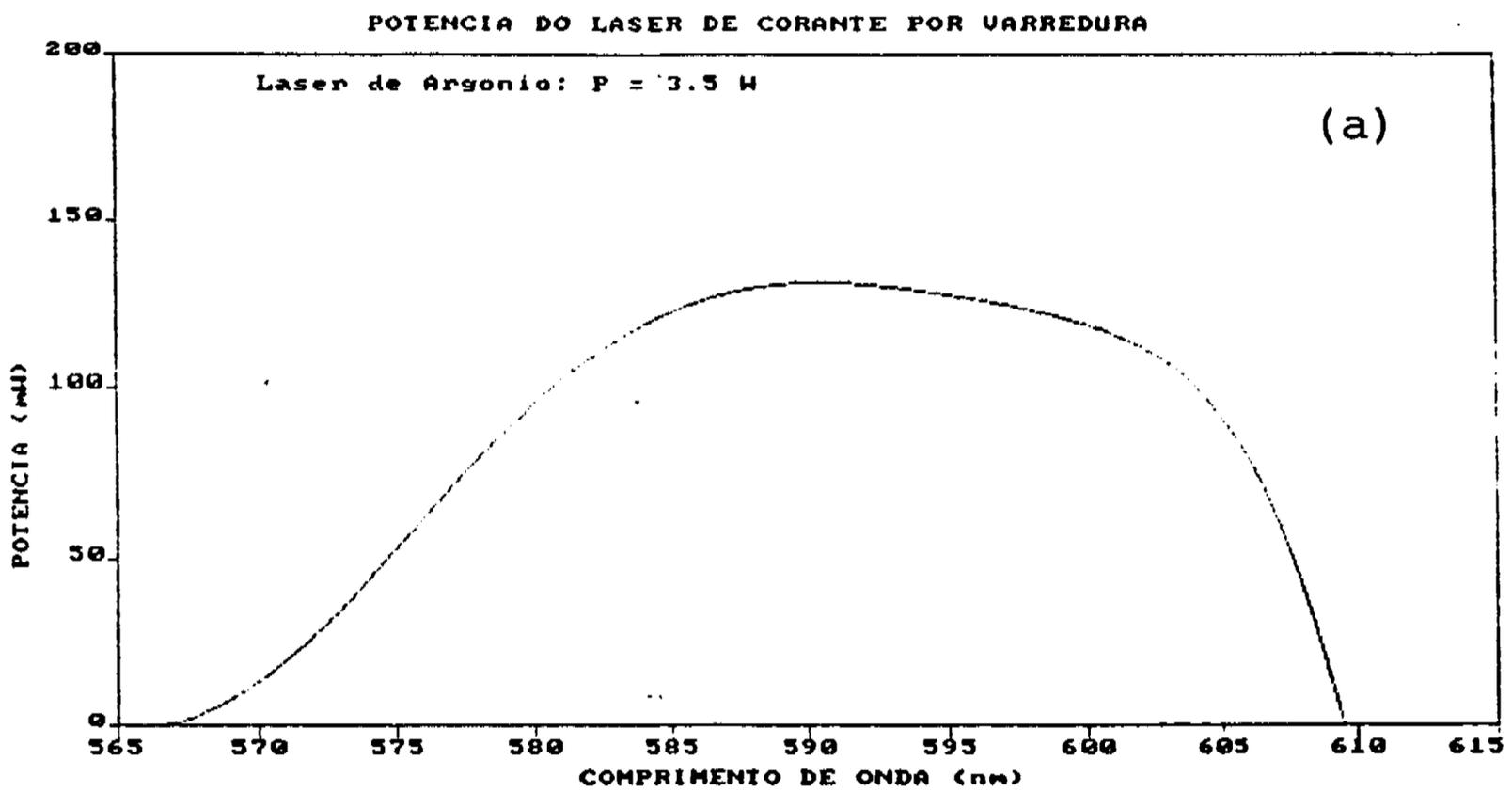


FIGURA III.3 - Curvas características da potência de saída do laser de corante em função da varredura em comprimentos de onda.
 a) Potência de bombeio = 3.5W, usado na amostra #1 .
 b) Potência de bombeio = 2.6W, usado na amostra #2 .

III.3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

"The integrated signal (equivalent to the result of a CW experiment) behaves capriciously (in agreement with other works...)." .

R. Shuker et al.

J. de Physique, 44 (1989), C7-39 .

Os resultados experimentais estão apresentados por assunto, e não por amostra. Primeiramente, o comportamento do sinal obtido para o argônio ionizado; em seguida, as características dos espectros optogalvânicos; para então analisar a evolução do sinal com a corrente na lâmpada. Finalmente, investigamos a correlação entre a espectroscopia optogalvânica e a de emissão e, em decorrência, elaboramos uma estimativa da temperatura eletrônica efetiva do plasma nas descargas.

III.3.1 - Sinal Optogalvânico do Argônio Ionizado

Certas pesquisas realizadas em lâmpadas de catodo oco noticiaram haver detectado sinais optogalvânicos dos íons catódicos Eu^+ , Ba^+ ^[96] e U^+ ^[21,31], mas não observaram o sinal de íons do neônio ^[19,36], argumentando que nos gases nobres o segundo potencial de ionização é elevado (41.2eV para o neônio) e portanto a absorção de fótons dificilmente provocaria alterações nas taxas de ionização da descarga. Entretanto, J. Pfaff et al. ^[37] registraram pela primeira vez os sinais optogalvânicos do He^+ (em 656.0nm) e do Ar^+ (8 transições 3d \rightarrow 4p, entre 610 e 670nm), utilizando uma geometria de catodo oco especial (*planar hollow cathode, PHC*), na qual a recombinação elétron-íon é o principal mecanismo de perdas de elétrons e íons, sugerindo que a sintonização do laser em uma de suas transições induz a mudanças nas taxas de recombinação .

Com o feixe do laser de argônio iônico, separado em suas linhas espectrais através de um prisma, incidindo diretamente sobre a descarga da lâmpada Ar-Cu (amostra #1), realizamos medidas do sinal optogalvânico em função da potência de excitação, como ilustra a figura III.4, obtida com a corrente da lâmpada em torno de 15mA ($V \cong 255V$).

SINAL OPTOGALVANICO, X POTENCIA DO LASER Ar+

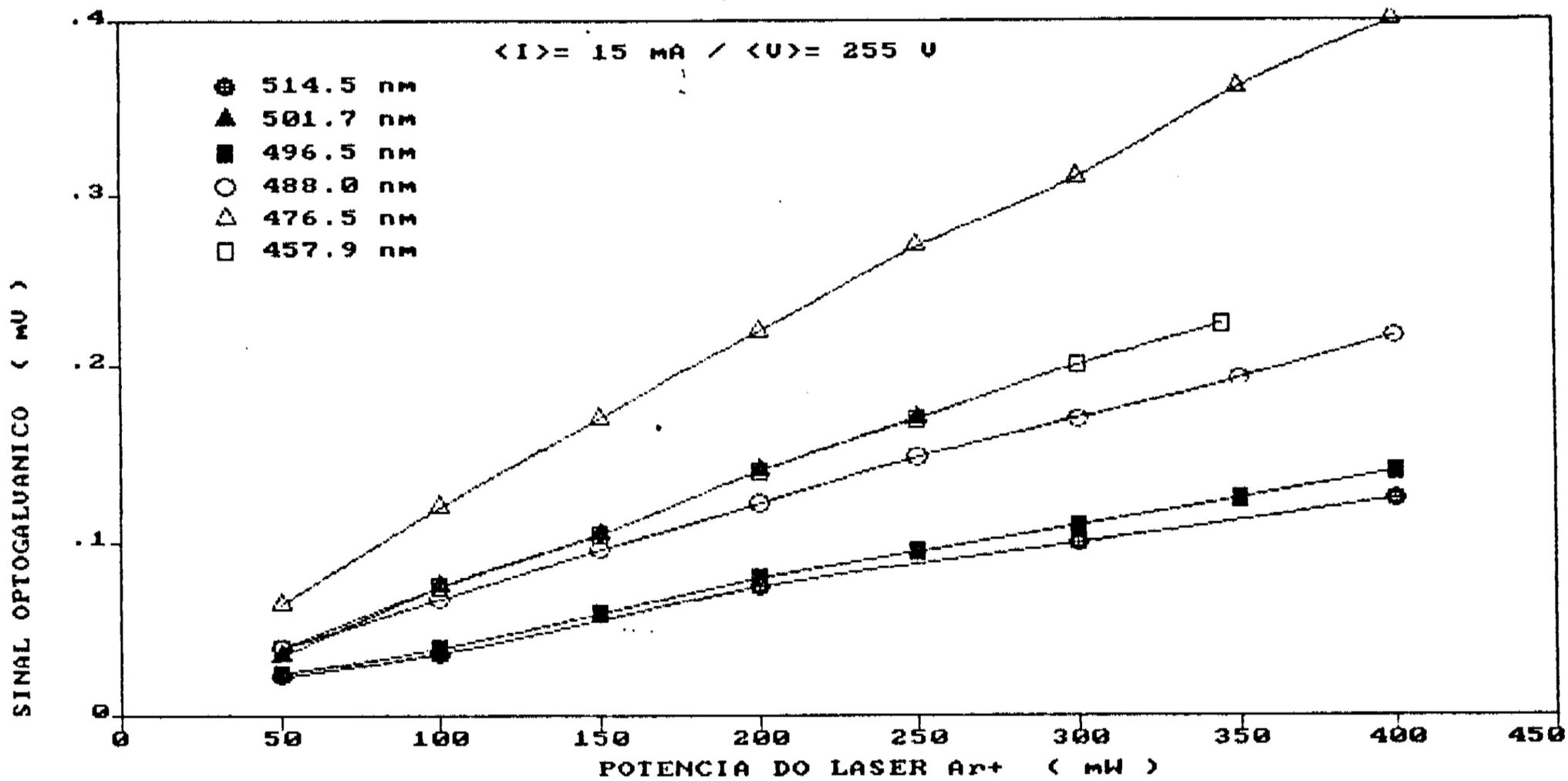


FIGURA III.4 - Dependência do sinal optogalvânico do argônio ionizado, em módulo, com a potência do laser Ar⁺, para diversas linhas espectrais. (Amostra #1, $\langle I \rangle = 15 \text{ mA}$, $\langle V \rangle = 255 \text{ V}$)

Sinal Optogalvanico x Potencia do Laser Ar+

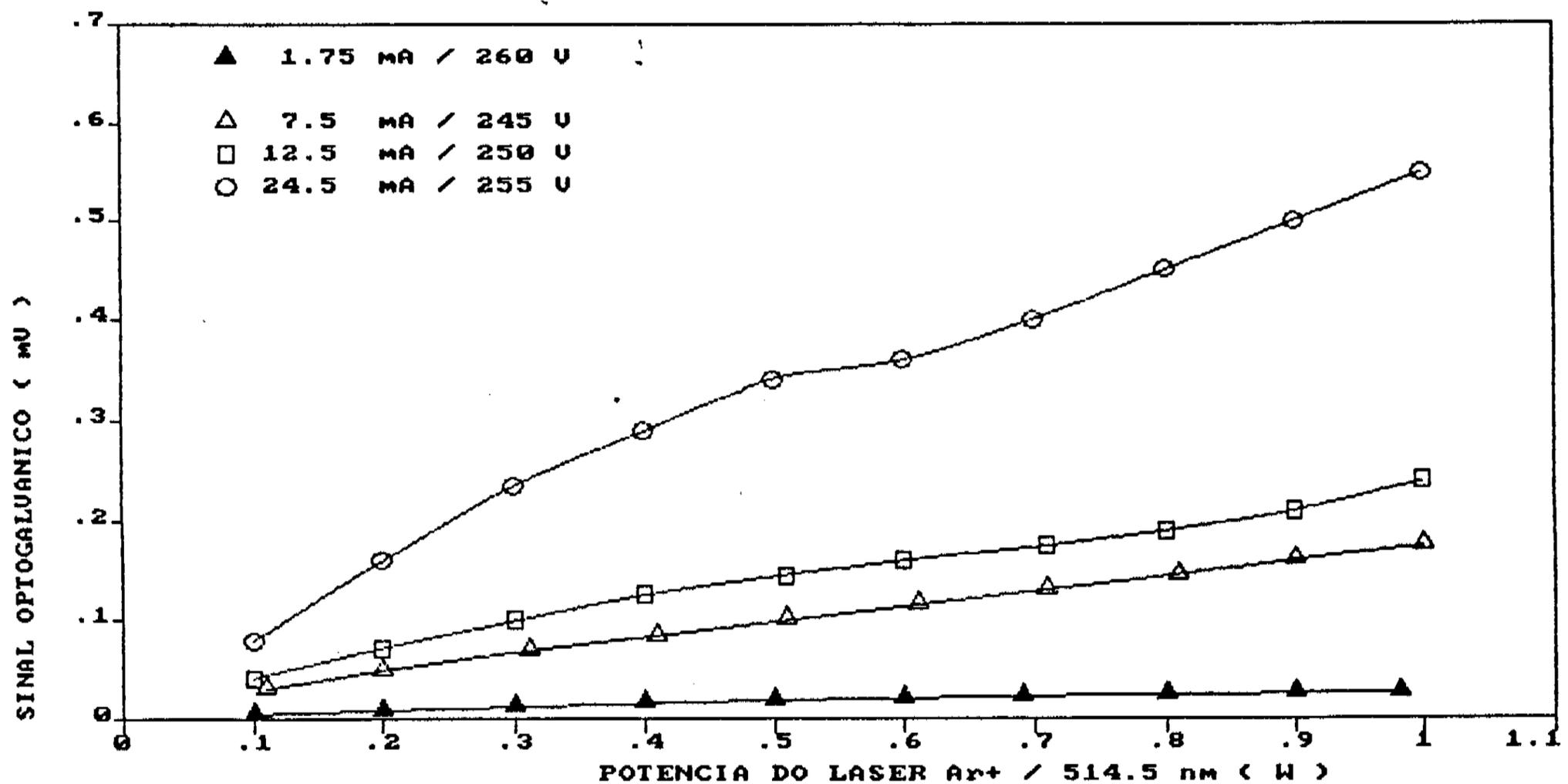


FIGURA III.5 - Dependência do sinal optogalvânico da transição ArII 514.5nm, em módulo, com a potência do laser, para diversos valores de corrente na lâmpada (Amostra #1).

O sinal optogalvânico apresenta uma dependência linear com a potência do laser, dentro da faixa de zero a 400mW. Todos os sinais são negativos e aparecem no gráfico em módulo.

Selecionamos as linhas mais intensas do laser (514.5nm e 488.0nm) para investigar o comportamento do sinal em uma faixa maior de excitação (de 0.1 a 1W), para diversos valores de corrente na lâmpada. A figura III.5 exemplifica o resultado para a linha 514.5nm. A curva inferior corresponde ao estado logo após o ponto de ruptura da descarga (spark inicial com 260V) e de corrente mais baixa ($I = 1.75\text{mA}$) com razoável estabilidade. Para obter estados estáveis com correntes superiores a 5mA é necessário subir a tensão para 300V, limitar a corrente ao valor desejado e esperar algumas horas, até que a tensão tenha descido para o valor característico de seu novo ponto de estabilidade. Observa-se, então, sinais optogalvânicos mais intensos, que mantém a dependência linear com a potência do laser até correntes de aproximadamente 10mA. Para correntes mais elevadas, ocorre quebra na linearidade, como está evidente na curva com $I = 24.5\text{mA}$. Comportamento análogo foi constatado com a transição 488.0nm do laser, diferindo apenas no valor de corrente em que a linearidade é perturbada ($\cong 15\text{mA}$).

As curvas do sinal optogalvânico do argônio ionizado em função da corrente na lâmpada serão apresentadas na seção III.3.3, para efeito de comparação com outros resultados.

III.3.2 - Espectroscopia Optogalvânica

Incidindo o laser de corante na descarga de catodo oco e efetuando a varredura em comprimento de onda, conforme descrito em III.2.1, registramos o espectro optogalvânico das amostras seladas.

A figura III.6 reproduz o espectro obtido através da lâmpada Ar-U (amostra #2), com $I = 15\text{mA}$, $V = 170\text{V}$ e uma velocidade de varredura de aproximadamente $0.5\text{\AA}/\text{s}$. Todos os sinais registrados possuem polaridade negativa. O sinal mais intenso, acusando -6mV no amplificador Lock-in, corresponde à linha 6032.1\AA do argônio, que apresenta também na emissão a transição mais intensa do gás hospedeiro, nesta região espectral. Destacamos ainda, com asteriscos na figura, a presença de todas as 9 linhas

do urânio neutro, relacionadas por Katz & Rabinowitch ^[17] entre 570 e 610nm, mais uma do urânio ionizado, que foram observadas também na emissão (cf. Tabela II.2). Dentre elas, a mais intensa corresponde à transição UI 5915.4Å, com um sinal optogalvânico de -1.5mV .

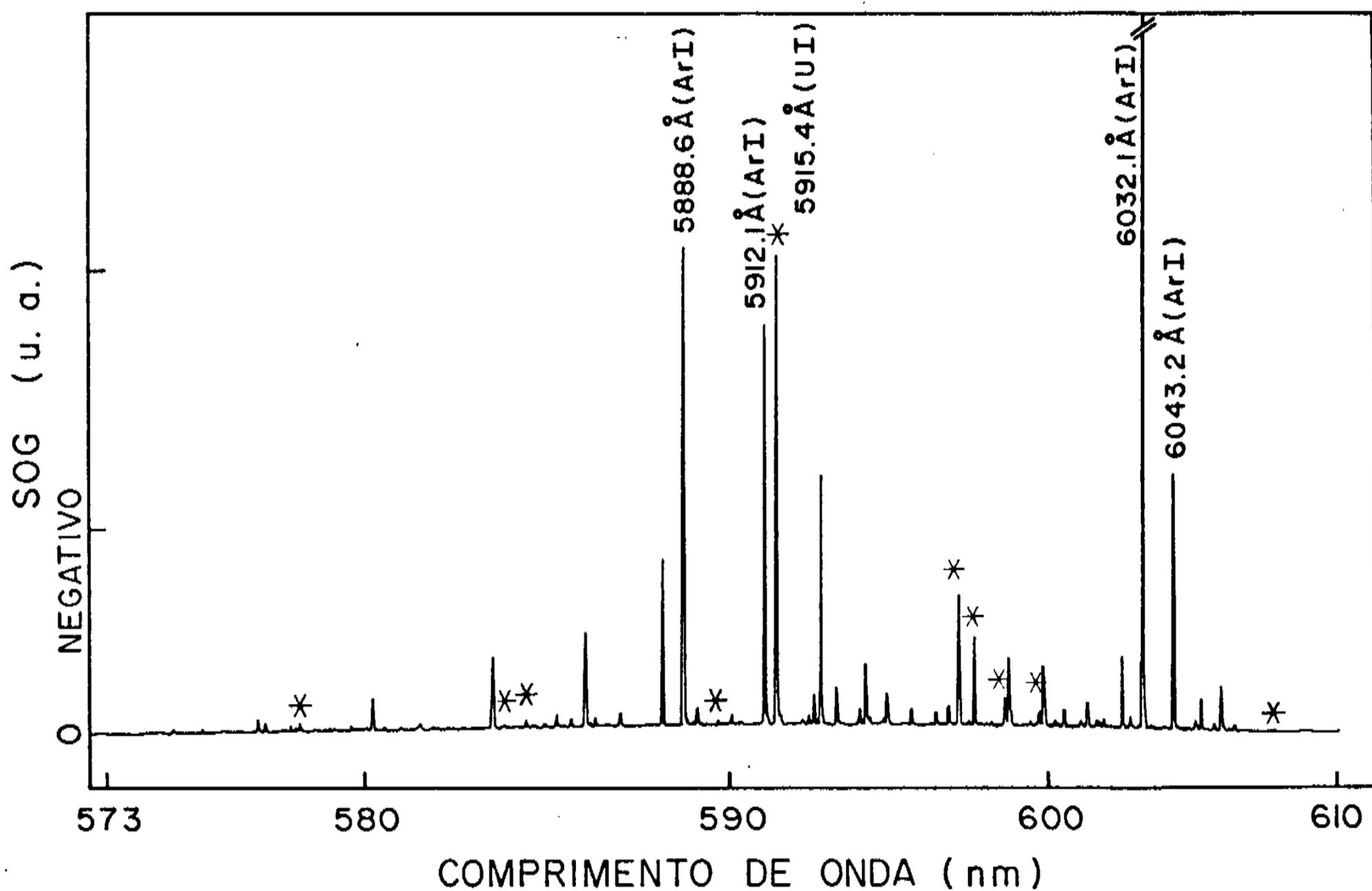


FIGURA III.6 - Espectro optogalvânico na lâmpada de catodo oco Ar-U (Amostra #2, com $I = 15.5\text{mA}$, $V = 170\text{V}$), registrado com uma velocidade de varredura de 0.5Å/s . Os asteriscos indicam as linhas espectrais do urânio, identificadas na Tabela II.2 .

A figura III.7.(a) reproduz o espectro optogalvânico da lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1), com $I = 15\text{mA}$, $V = 270\text{V}$ e varredura de aproximadamente $0.6\text{\AA}/\text{s}$. Todas as transições do argônio apresentaram sinais negativos, tendo sido medido -90mV para a linha ArI 6032.1\AA . Contudo, duas linhas manifestaram sinal com polaridade positiva: são exatamente as duas transições provenientes do elemento catódico, CuI 5700.2\AA e 5782.1\AA , que aparecem no espectro de emissão correspondente, como ilustra a figura III.7.(b), obtida com 15mA , 250V e $1\text{\AA}/\text{s}$ de varredura. Por serem sinais pouco intensos, apresentamos as linhas do cobre em destaque ampliado (escala 10 vezes mais sensível no *Lock-in*) na figura III.8, registrada com $I = 7.5\text{mA}$ e $V = 255\text{V}$. A linha 5782.1\AA acusou um sinal de aproximadamente $+2\text{mV}$, enquanto que a linha mais fraca teve um sinal de $+60\mu\text{V}$.

A partir da comparação dos espectros na figura III.7, podemos traçar ainda importantes considerações, sobre a sensibilidade das duas técnicas. Realizando o reconhecimento das linhas do espectro optogalvânico, como foi feito para a emissão, identificamos um total de 53 linhas (47 do ArI, 4 do ArII e 2 do CuI) contra apenas 22 transições observadas na emissão (19 do ArI, 1 do ArII e 2 do CuI) no mesmo intervalo espectral, o que corresponde a detectar 2.4 vezes mais linhas através do efeito optogalvânico do que com o espectrômetro, utilizando lâmpadas de catodo oco operadas a baixa corrente. Dentro da região de $570\text{-}610\text{nm}$, deixamos de observar apenas 6/52 linhas do ArI, relacionadas na recente e completa "Tabela de Linhas Espectrais de Átomos e Ions", de A.R.Striganov e G.A.Odintsova⁽⁹⁸⁾, sendo essas linhas não detectadas referentes a transições cujas intensidades de emissão são menores ou iguais a 2, numa escala de 10000.

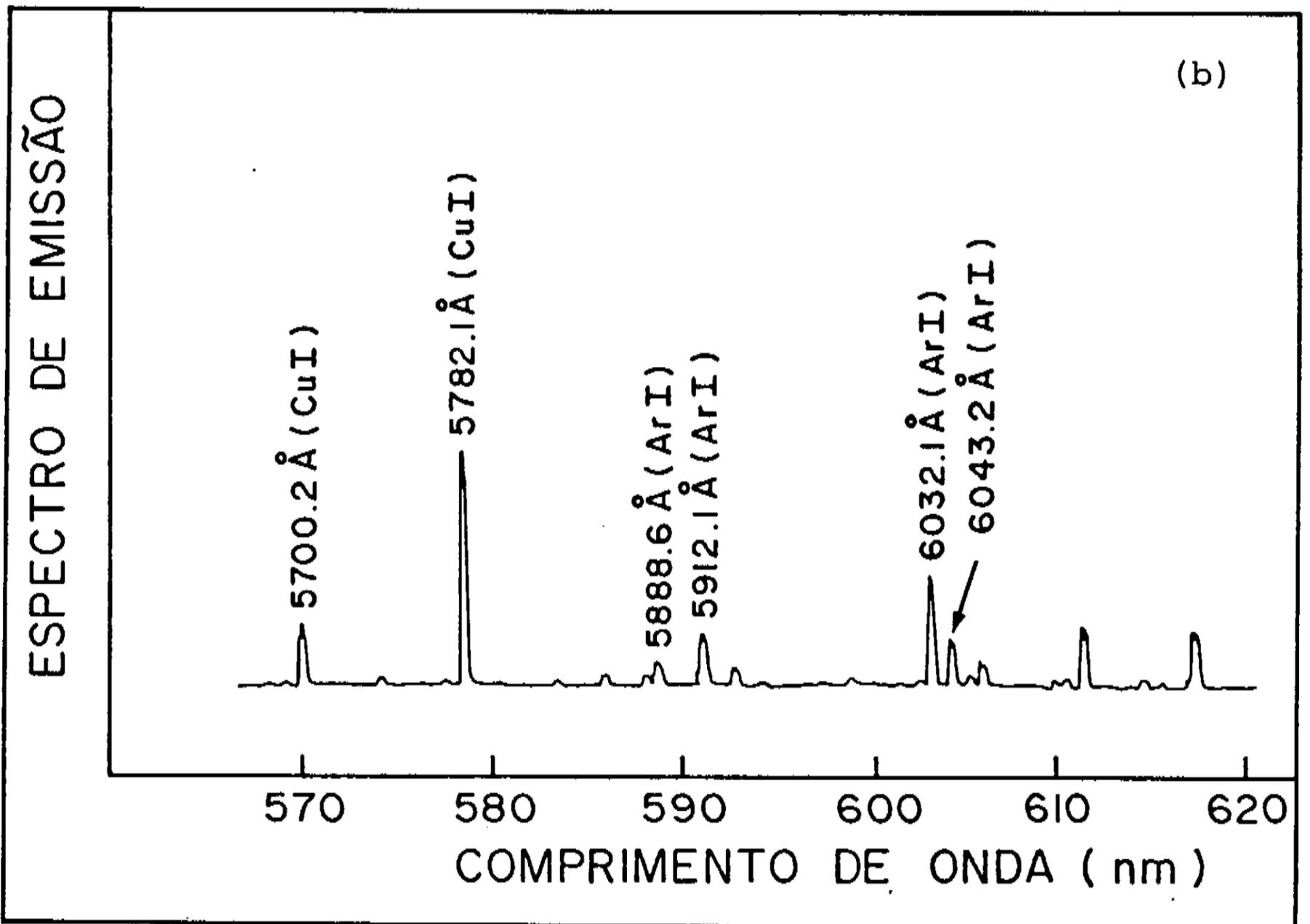
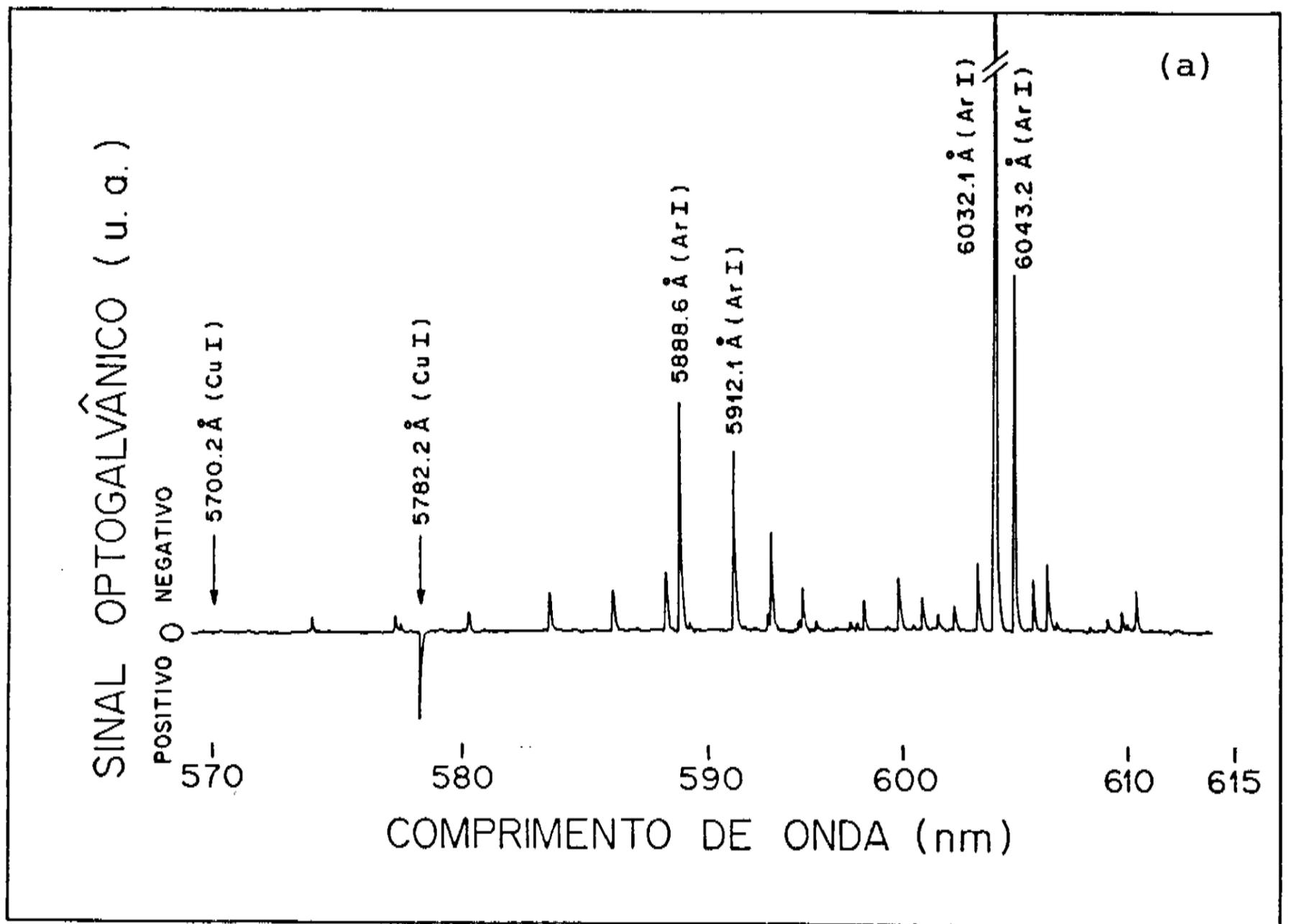


FIGURA III.7 - Espectros na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), na região espectral de 570 a 620nm .
 a) Espectro Optogalvânico ($I=15\text{mA}$, $V=270\text{V}$, varredura 0.6Å/s)
 Os únicos sinais positivos são das linhas do cobre.
 b) Espectro de emissão ($I=15\text{mA}$, $V=250\text{V}$, varredura 1.0Å/s)

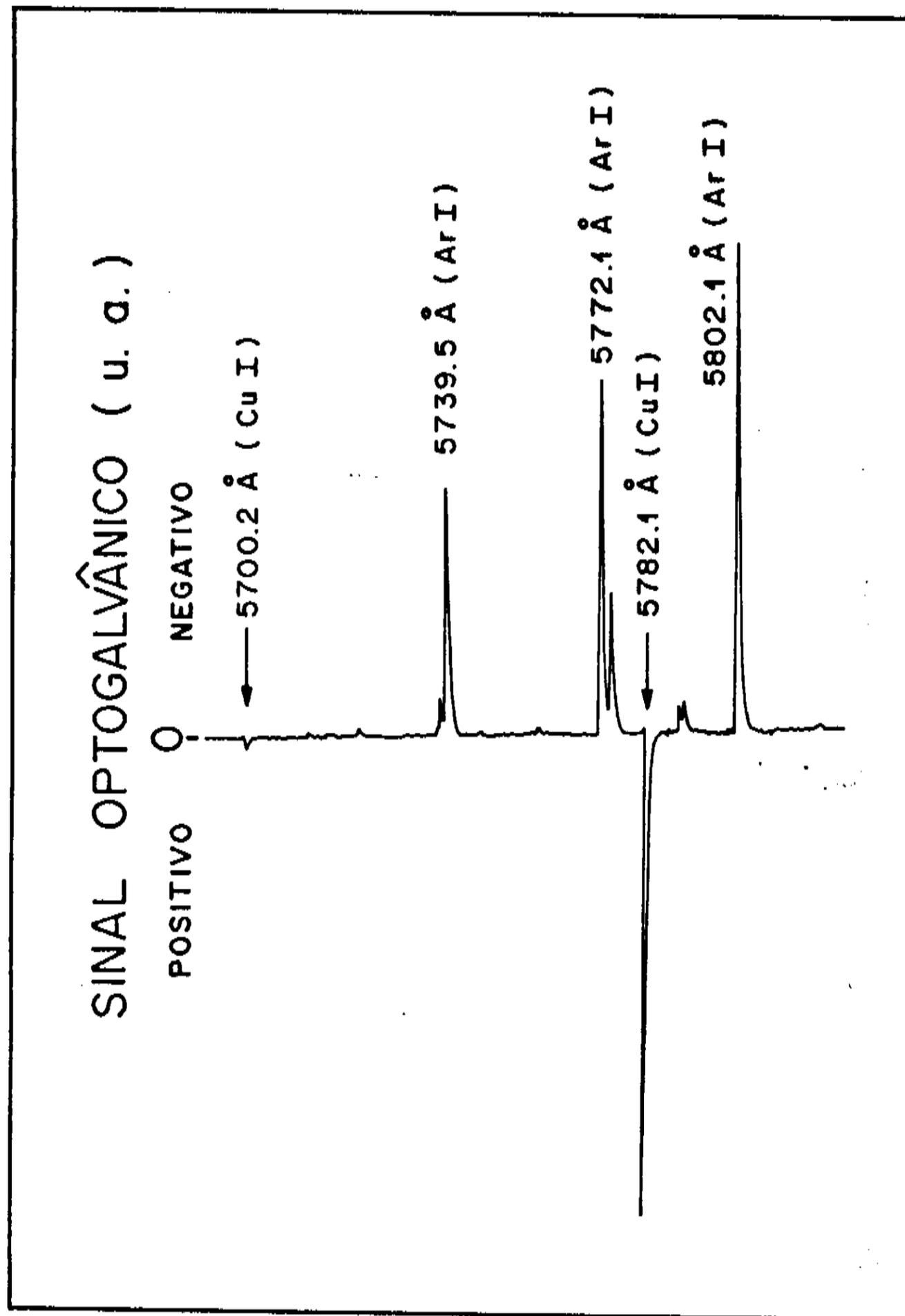


FIGURA III.8 - Detalhe do espectro optogalvânico na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1, com $I=7.5\text{mA}$, $V=255\text{V}$ e varredura de 0.6Å/s), evidenciando as linhas do cobre, com sinais positivos. (Escala do *Lock-in* 10 vezes mais sensível do que na fig.III.7a)

Ambos os espectros optogalvânicos reproduzidos nas figuras III.6 e III.7(a) apresentam a linha 6032.1Å do ArI como a mais intensa, entretanto uma sequência posterior de medidas, obtidas aparentemente nas mesmas condições experimentais, conduziu a resultados anômalos, como exemplificado na figura III.9, registrado através da lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1), com $I=15\text{mA}$, $V=260\text{V}$ e varredura de aproximadamente 0.4Å/s . Neste espectro, o sinal mais intenso é da linha 6043.2Å do ArI, ao passo que as linhas 6032.1 e 5912.1Å parecem ter diminuído substancialmente de intensidade. Quando as pesquisas com esta lâmpada foram retomadas, poucos meses depois, as medidas de espectroscopia de emissão acusaram a contaminação da amostra, conforme descrito na seção II.2.3, não sendo possível dar continuidade às investigações dessas anomalias.

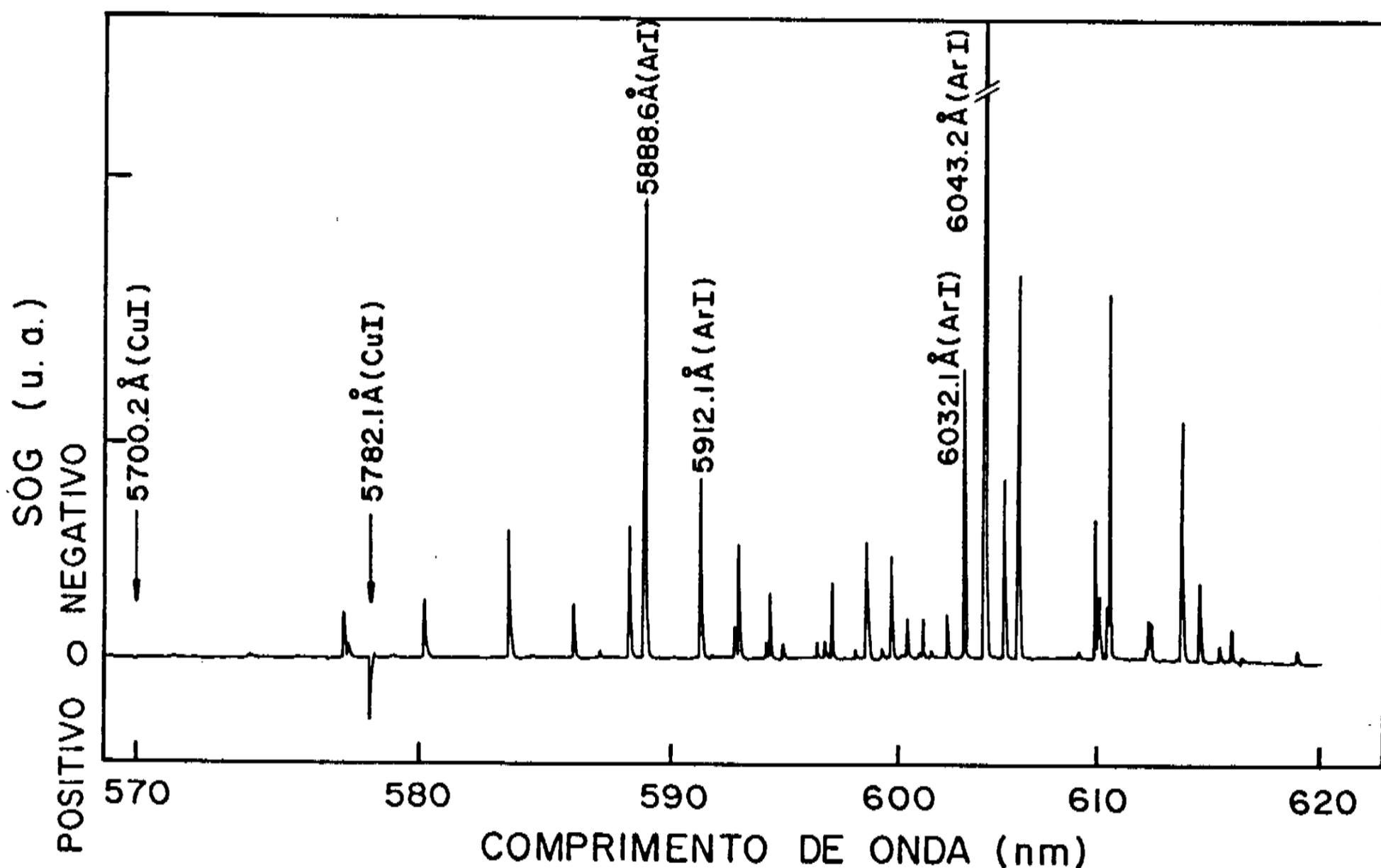


FIGURA III.9 - Espectro optogalvânico na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1, com $I=15\text{mA}$, $V=260\text{V}$ e varredura 0.4Å/s), evidenciando comportamento anômalo na intensidade de várias linhas.

III.3.3 - Evolução do Sinal Optogalvânico com a Corrente na Lâmpada : Mecanismos

R. Shuker et al.^[27] já chegaram a afirmar que o comportamento do sinal optogalvânico, em regime CW, é "caprichoso" e "complicado". J. Pfaff et al.^[97] comentaram que a dependência do sinal com a corrente é "um tanto quanto irregular". A principal causa deste comportamento irregular do sinal optogalvânico reside, certamente, na impossibilidade de variar continuamente a corrente da descarga de catodo oco, sem afetar drasticamente o estado de equilíbrio atingido pelo plasma. É possível executar pequenas variações de corrente, sem alterar apreciavelmente a tensão na lâmpada, entretanto, para se obter variações de mais de 5mA é necessário buscar tensões maiores. Uma vez alterado o modo de operação do plasma, convém aguardar algum tempo para se conseguir uma nova situação, verdadeiramente estável. Mesmo assim, é forçoso reconhecer que a reprodutibilidade exata de um estado pode não ser facilmente alcançada numa tentativa posterior.

Todavia, sem dar excessiva importância aos valores absolutos dos parâmetros envolvidos, é possível estabelecer uma tendência geral, que se manifesta de forma persistente, em medidas executadas repetidas vezes .

Com o intuito de minimizar o efeito de desestabilização do plasma, efetuamos sucessivas varreduras sintonizando o laser de corante de 570 a 610nm, dando um intervalo de pelo menos 15 minutos entre cada medida, toda vez em que era alterada a corrente na lâmpada. Assim, para cada linha do espectro, foi possível obter a magnitude do sinal optogalvânico sob diversos valores de corrente e traçar, então, curvas para a evolução do sinal. A figura III.10 mostra o resultado medido com a lâmpada de Ar-Cu (amostra #1), para a transição 5782.1\AA , do cobre, e para algumas transições do argônio com intensidades da mesma ordem. Transições do gás hospedeiro com sinais mais intensos estão apresentados na figura III.11 . Para efeito de comparação, todos os sinais estão representados em módulo .

SINAL OPTOGALVANICO X CORRENTE (Lampada Ar-Cu)

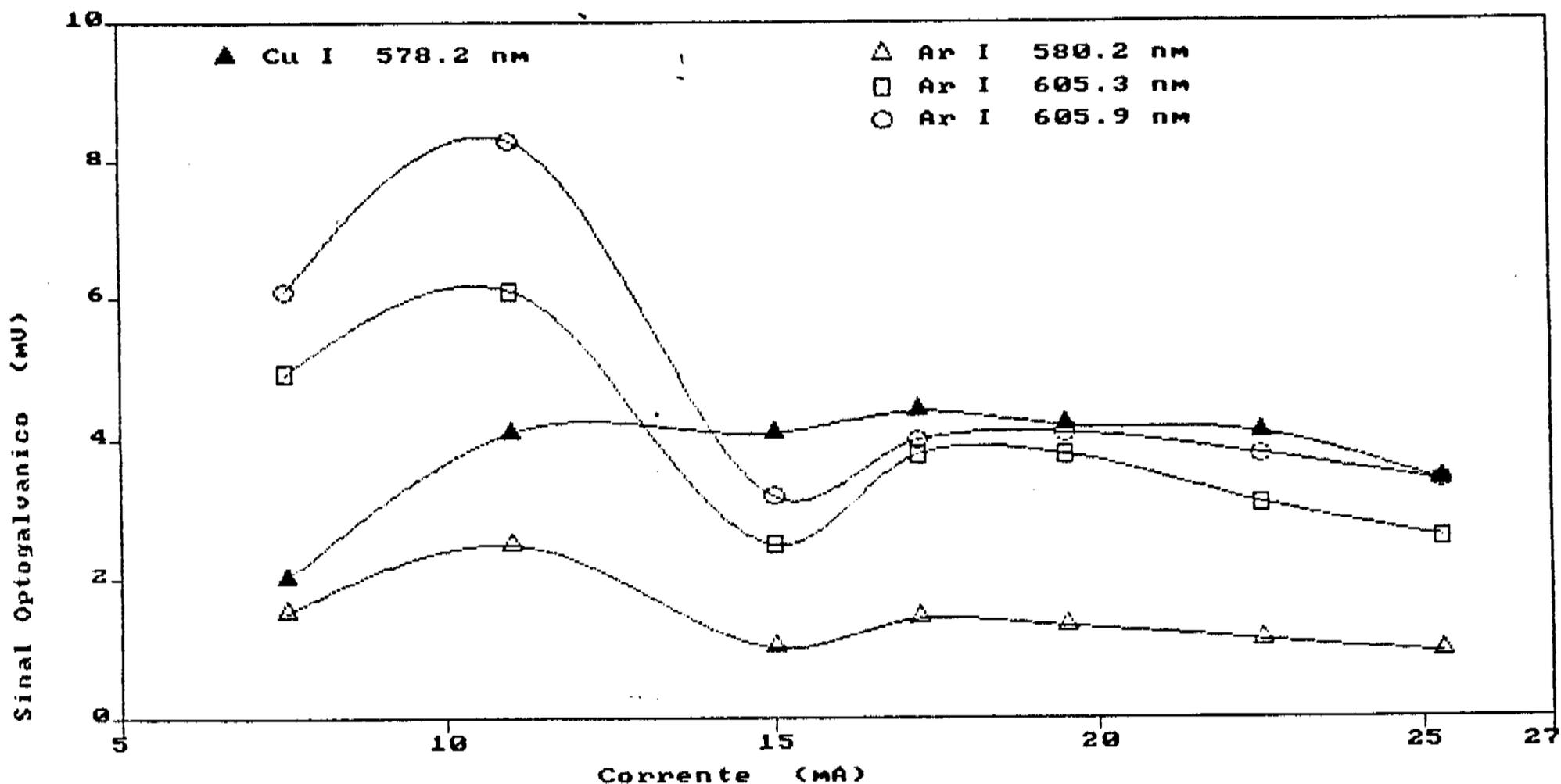


FIGURA III.10 - Sinal optogalvânico (em módulo) em função da corrente na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), para transições do argônio e do cobre. (Potência do laser \cong 120mW)

SINAL OPTOGALVANICO X CORRENTE (Lampada Ar-Cu)

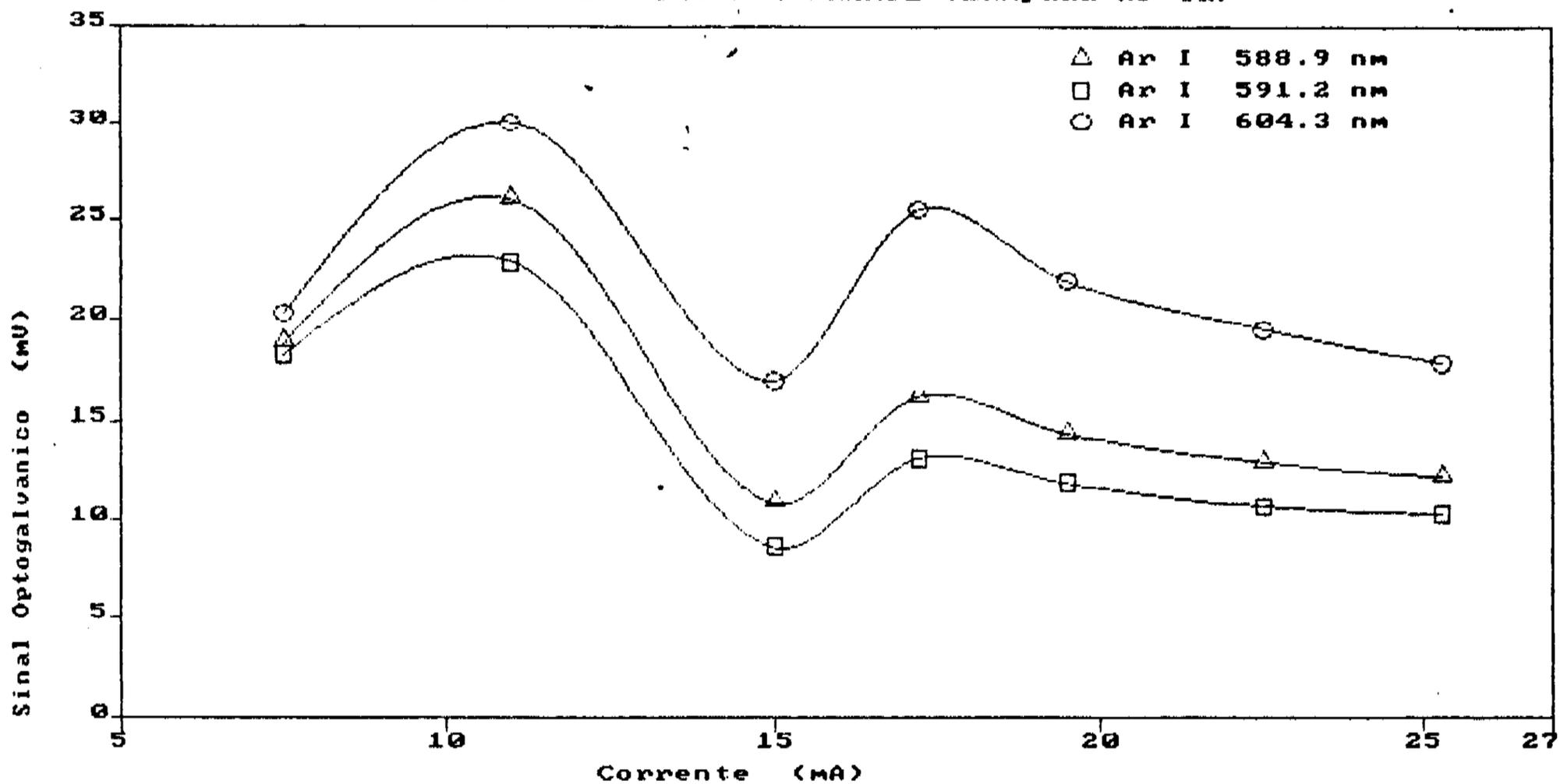


FIGURA III.11 - Sinal optogalvânico (em módulo) em função da corrente na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), para transições intensas do argônio. (Potência do laser \cong 150mW)

Fica patente a diferença de comportamento para as duas espécies. A magnitude do sinal do cobre atinge prontamente um determinado valor, mantendo-se estável até atingir correntes mais altas, quando então começa decair. Já o sinal do argônio possui uma tendência geral de crescer, inicialmente, para decair num ponto de mínimo a correntes intermediárias, voltando a crescer novamente, para correntes maiores.

A fim de justificar as polaridades dos sinais e compreender os mecanismos de sua evolução com a corrente, é preciso analisar os níveis de energia envolvidos na absorção da radiação laser.

Na figura III.12 temos representadas as transições observadas do cobre. Ambas partem do mesmo estado inferior metaestável ($3d^9 4s^2 \ ^2D_{3/2}$ com $13245\text{cm}^{-1} = 1.64\text{eV}$), de forma que a polaridade, medida nestes sinais, está em acordo com os mecanismos propostos por Smyth & Schenck: a absorção da radiação promove elétrons a estados superiores, que apresentam grande probabilidade de decaimento para o estado fundamental, depopulando o estado metaestável. As taxas de emissão dos níveis superiores ($3d^{10} 4p$) $\ ^2P_{1/2}^o$ e $\ ^2P_{3/2}^o$ para o estado fundamental são respectivamente 100 e 1000 vezes maiores do que de volta para o estado metaestável ^[39]. Como a depopulação de metaestáveis diminui a frequência de diversos processos de ionização, a impedância do plasma aumenta e o sinal resultante é positivo. Para correntes mais elevadas, o aumento da capacidade ionizante dos elétrons na descarga faz com que a ionização direta, a partir do nível superior foto-excitado, comece a compensar o efeito de depopulação do nível metaestável, diminuindo a magnitude do sinal. Na faixa de correntes utilizadas em nossos experimentos, não chegamos a constatar qualquer inversão na polaridade dos sinais. Quanto ao sinal ter se mostrado insensível a variações intermediárias de corrente ($\cong 10$ a 20mA), podemos supor que esteja relacionado com o fato de que a mobilidade do cobre na descarga é maior do que a do gás hospedeiro ^[9], colidindo menos frequentemente com as espécies do plasma.

O mecanismo de aquecimento global do plasma, proposto por C. Drèze et al. ^[24], para descrever o sinal optogalvânico de átomos catódicos, não incluiu a possibilidade do nível inferior da

absorção ser metaestável, de maneira que apenas prevê sinais com polaridade negativa e parece não se aplicar ao caso do cobre. Contudo, a verificação, ou não, de um processo tipo "resfriamento global do plasma", por foto-excitação de metaestáveis, exigiria investigações mais profundas, através de medidas simultâneas de emissão e sinais optogalvânicos (cf. seção III.1.2), que seriam mais adequadamente executadas utilizando lâmpadas de catodo oco vasado ^[21], como na amostra #3. Por outro lado, a análise temporal do sinal optogalvânico (em regime pulsado) das transições 5105.5 e 5782.1Å do cobre, ambas com nível inferior metaestável, levada a efeito por R. Shuker ^[28], parece confirmar a validade em aplicar, mesmo neste caso, os mecanismos de Smyth & Schenck .

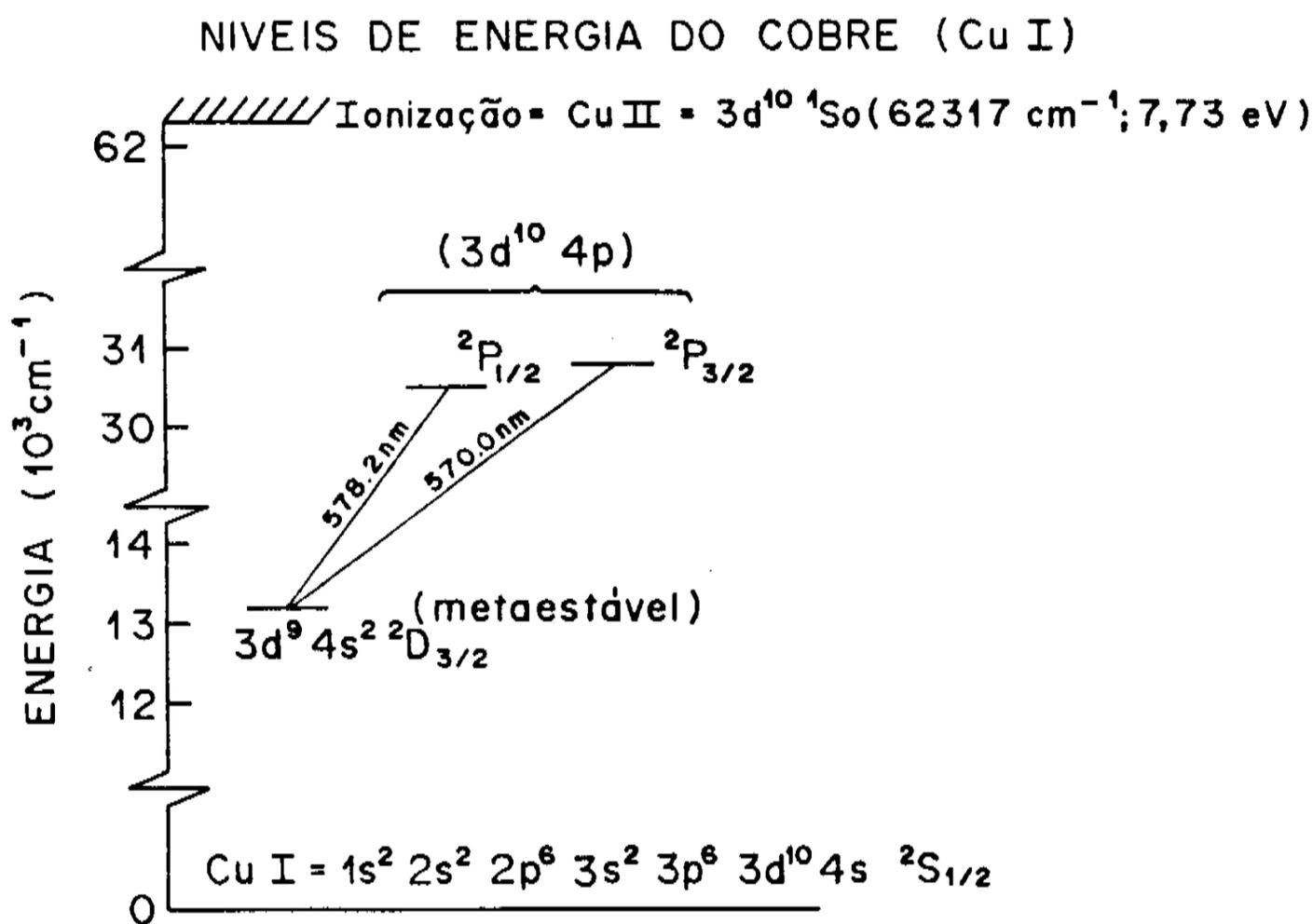


FIGURA III.12 - Diagrama de Grotrian para as transições do cobre, observadas através do efeito optogalvânico na lâmpada de catodo oco Ar-Cu; ambas com o estado inferior metaestável.

(Dados obtidos das Refs. [15] e [16])

As transições do argônio observadas na emissão, entre 570 e 610nm, estão representadas no diagrama da figura III.13 e identificadas na Tabela III.1, juntamente com as energias dos níveis ^[38,40] e o valor do produto $(g_2 \cdot A_{21})$ ^[41]. Todas foram detectadas através do efeito optogalvânico, e correspondem a absorções que partem dos níveis 4p ou 4p', nenhum dos quais é metaestável. É possível, então, analisar os mecanismos envolvidos na evolução dos sinais do argônio (figuras III.10 e III.11). O nível inferior está em princípio fracamente populado, sendo preenchido progressivamente com o aumento da corrente na lâmpada, até que se atinge um sinal máximo, em torno de 10mA. A seguir, para valores intermediários de corrente, os diversos processos colisionais no plasma passam a interferir na ocupação destes níveis, provocando um decréscimo na magnitude dos sinais, em concordância com a análise feita por A. Rosenfeld et al. ^[42] para transições do neônio. Entretanto, prossegue a evolução dos sinais, com o aumento continuado da corrente. Em analogia com o que ocorre para as transições partindo de níveis metaestáveis, devemos supor que com o aumento da corrente, mais elétrons na descarga tornam-se capazes de ceder ao argônio a energia (cerca de 0.5eV) que separa os níveis superiores da absorção laser do potencial de ionização. Assim sendo, com o decorrente aumento na taxa de ionização, observamos um segundo máximo nas curvas de evolução do sinal optogalvânico com a corrente .

NIVEIS DE ENERGIA DO ARGÔNIO (Ar I)

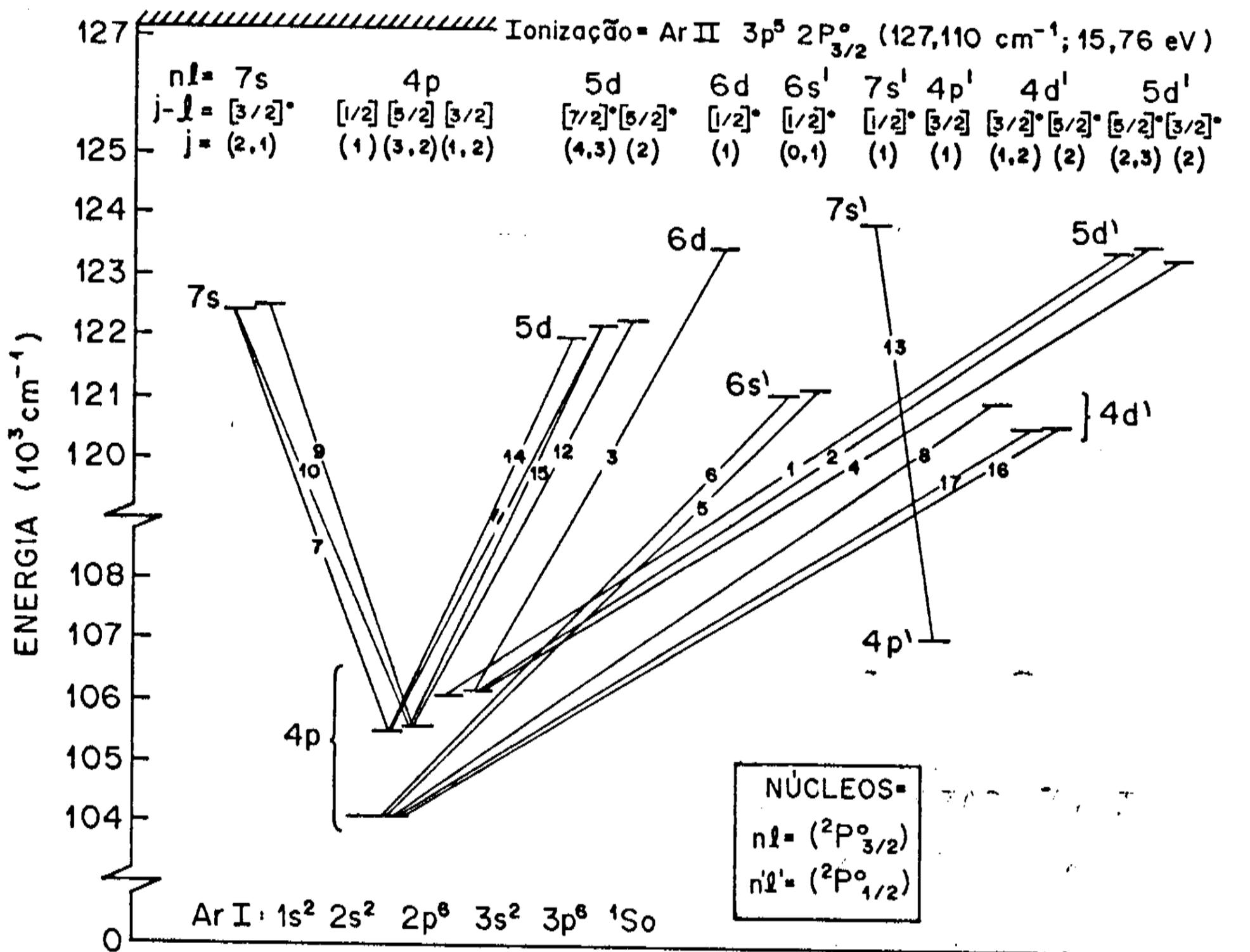


FIGURA III.13 - Diagrama de Grotrian para as transições do argônio, observadas através do efeito optogalvânico na lâmpada de cátodo oco Ar-Cu, na região espectral de 570 a 610nm. A identificação das linhas se encontra na Tabela III.1 .
(Dados obtidos das Refs. [37] e [39])

IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS DO ARGÔNIO NEUTRO
OBSERVADAS NA EMISSÃO (E NO ESPECTRO OPTOGALVÂNICO)
NA REGIÃO ESPECTRAL DE 570 A 610nm

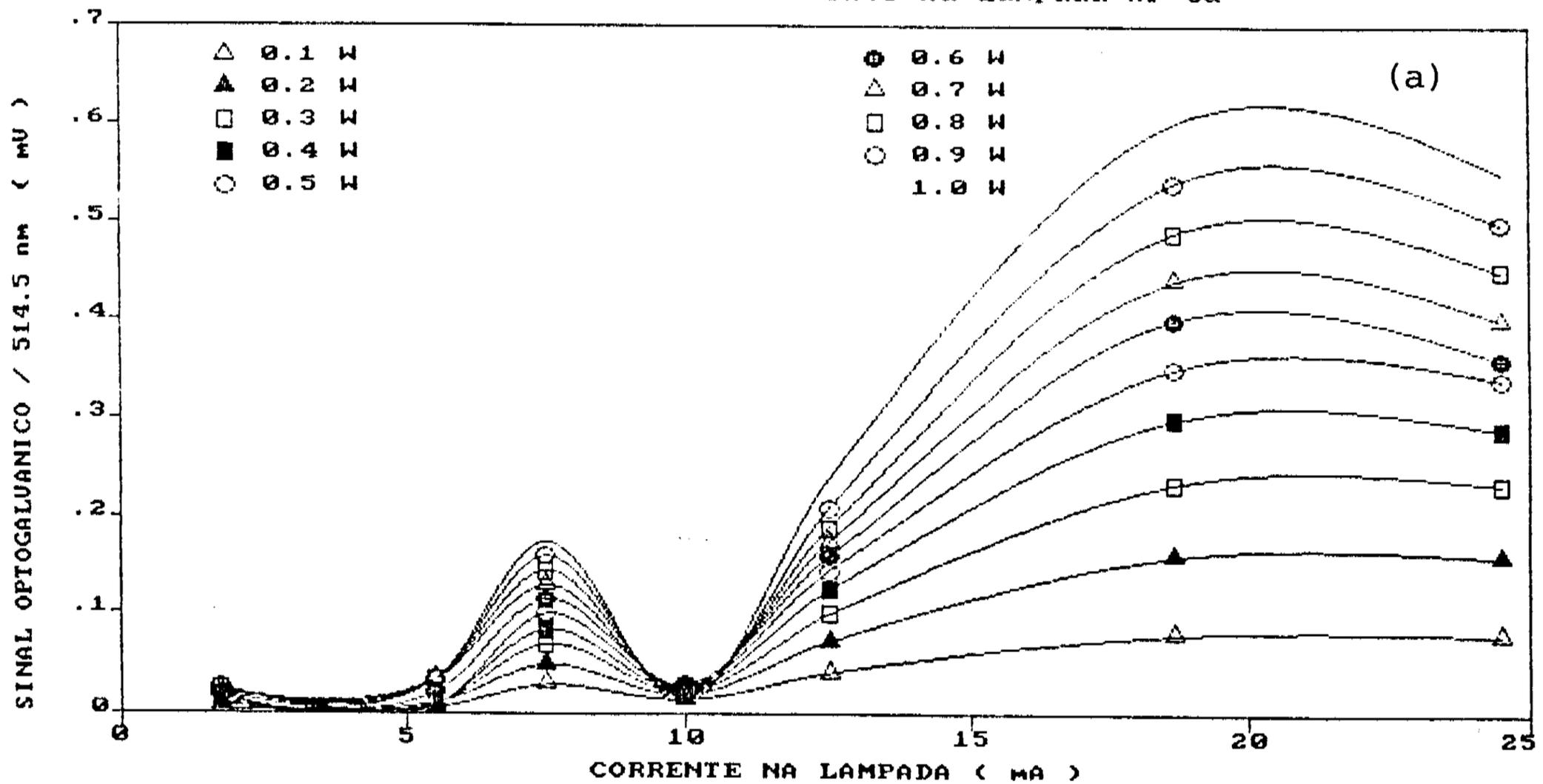
n	λ (Å)	CLASSIFICAÇÃO DOS NÍVEIS		ENERGIAS (10^3 cm^{-1})		$g_2 \cdot A_{21}$ (10^8 s^{-1})
		INFERIOR	SUPERIOR	INF.	SUP.	
1	5739.5	4p [3/2] (1)	5d' [5/2] ^o (2)	106.09	123.51	.0455
2	5772.1	4p [3/2] (2)	5d' [5/2] ^o (3)	106.24	123.56	.0147
3	5802.1	4p [3/2] (2)	6d [1/2] ^o (1)	106.24	123.47	.0132
4	5834.3	4p [3/2] (2)	5d' [3/2] ^o (2)	106.24	123.37	.0260
5	5860.3	4p [1/2] (1)	6s' [1/2] ^o (1)	104.10	121.16	.0086
6	5882.6	4p [1/2] (1)	6s' [1/2] ^o (0)	104.10	121.10	.0128
7	5888.6	4p [5/2] (3)	7s [3/2] ^o (2)	105.46	122.44	.0670
8	5912.1	4p [1/2] (1)	4d' [3/2] ^o (1)	104.10	121.01	.0315
9	5928.8	4p [5/2] (2)	7s [3/2] ^o (1)	105.62	122.48	.0330
10	5942.7	4p [5/2] (2)	7s [3/2] ^o (2)	105.62	122.44	.0095
11	5987.3	4p [5/2] (3)	5d [7/2] ^o (3)	105.46	122.16	.0091
12	5999.0	4p [5/2] (2)	5d [5/2] ^o (2)	105.62	122.28	.0075
13	6025.2	4p' [3/2] (1)	7s' [1/2] ^o (1)	107.13	123.88	.0282
14	6032.1	4p [5/2] (3)	5d [7/2] ^o (4)	105.46	122.04	.2214
15	6043.2	4p [5/2] (2)	5d [7/2] ^o (3)	105.62	122.16	.1071
16	6052.7	4p [1/2] (1)	4d' [5/2] ^o (2)	104.10	120.62	.0100
17	6059.4	4p [1/2] (1)	4d' [3/2] ^o (2)	104.10	120.60	.0212

TABELA III.1 - Identificação das transições do argônio neutro observadas através do espectro de emissão (e do optogalvânico), na região espectral de 570 a 610nm, juntamente com o valor de $g_2 \cdot A_{21}$ para essas transições. (Dados obtidos das Refs. [39] e [40])

As medidas do sinal optogalvânico do argônio ionizado (ArII) em função da corrente, obtidas incidindo as linhas mais intensas do laser de argônio iônico (514.5 e 488.0nm) diretamente sobre a lâmpada de Ar-Cu (amostra #1), estão representadas nas curvas das figuras III.14 (a) e (b) . Os dois gráficos apresentam os sinais em módulo, e mostram o comportamento de sua evolução para diversos valores da potência do laser de argônio. As medidas foram efetuadas tomando-se os mesmos cuidados quanto a minimizar a desestabilização da descarga.

Na figura III.15 representamos as diversas transições do argônio ionizado, através do efeito optogalvânico, conforme descrito na seção III.3.1 . Tendo em vista que essas são linhas do laser , que pode ser operado em regime contínuo, naturalmente os níveis inferiores das transições ($4s^2P$ e $3d^2D$) não podem ser metaestáveis e, portanto, a polaridade dos sinais é sempre negativa, qualquer que seja a corrente na lâmpada. Como para a espécie neutra, observamos na evolução do sinal com a corrente um aumento inicial em sua magnitude, resultante do preenchimento dos níveis inferiores, seguido de seu decréscimo, devido a depopulação colisional. Finalmente, temos um novo crescimento na intensidade do sinal, mas recordamos porém (cf. Ref. [37]), que não é possível que o fator predominante seja a ionização direta, uma vez que o segundo potencial de ionização encontra-se a mais de 60000 cm^{-1} dos níveis superiores da absorção laser, como mostra o diagrama de níveis na figura III.15 . A ionização direta exigiria o impacto de elétrons com energia maior que 7.5eV, ou seja, correspondendo a uma temperatura eletrônica de quase 90 000K, o que certamente não é o caso. Portanto, é preciso admitir que a foto-excitação dos íons de argônio está alterando, não a taxa de ionização mas, sim, a taxa de recombinação elétron-íon. De fato, levando em conta que a recombinação eletrônica requer alta densidade de plasma e relativamente baixa temperatura eletrônica, podemos supor que o aumento da corrente torne a recombinação mais sensível a perturbações nas populações dos estados excitados, como ocorre por exemplo quando há absorção laser. Com isso, observam-se sinais mais intensos para correntes maiores, como aparece nas figuras III.14 (a) e (b), ao contrário do que ocorre para o argônio neutro (figuras III.10 e III.11) .

Sinal Optogalvanico x Corrente na Lampada Ar-Cu



Sinal Optogalvanico x Corrente na Lampada Ar-Cu

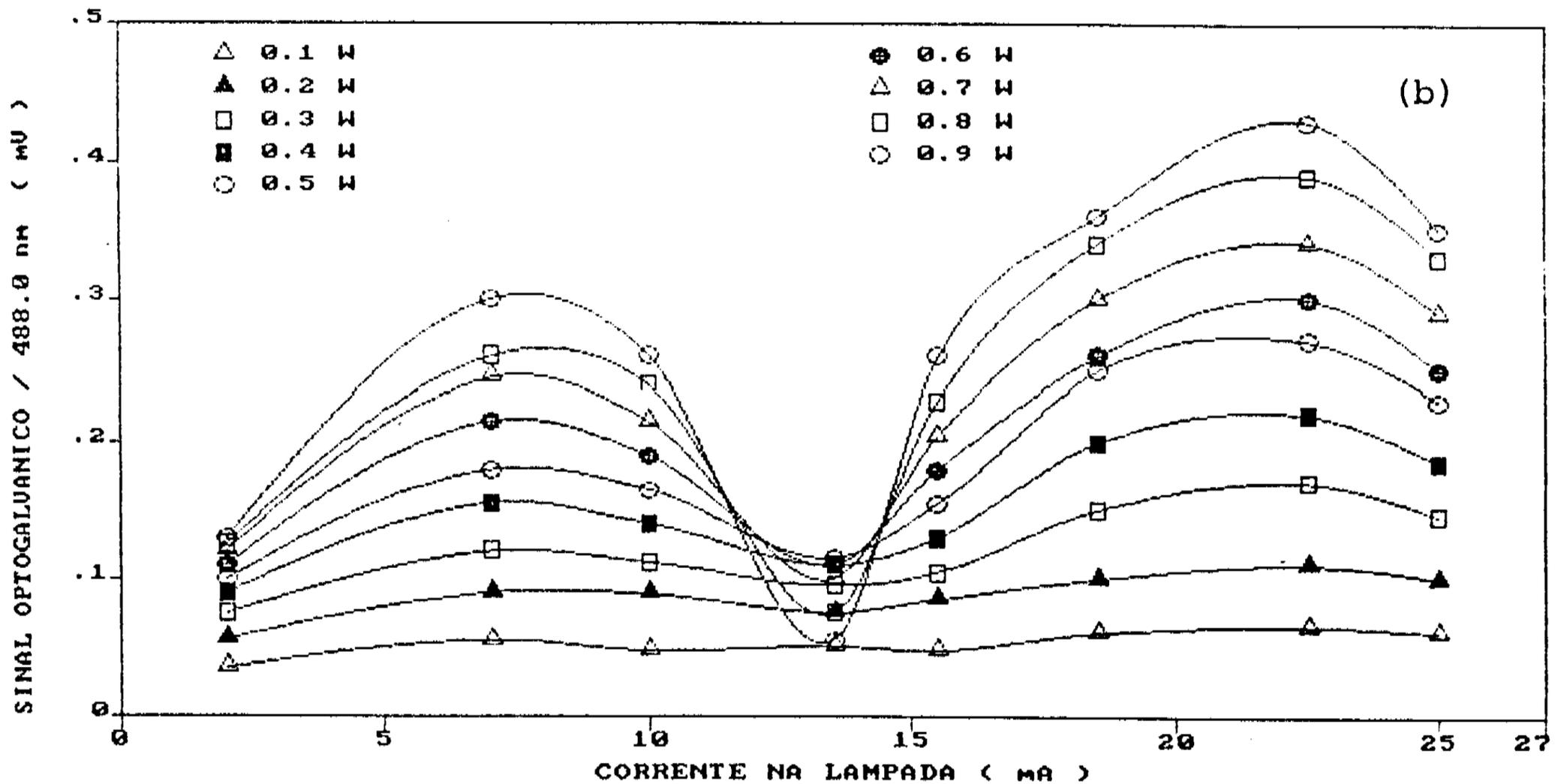


FIGURA III.14 - Sinal optogalvânico de transições do argônio ionizado, em módulo, como função da corrente na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1), para diversos valores da potência do laser de excitação. Transições: a) 514.5nm ; b) 488.0nm .

NIVEIS DE ENERGIA DO ARGONIO IONIZADO (Ar II)

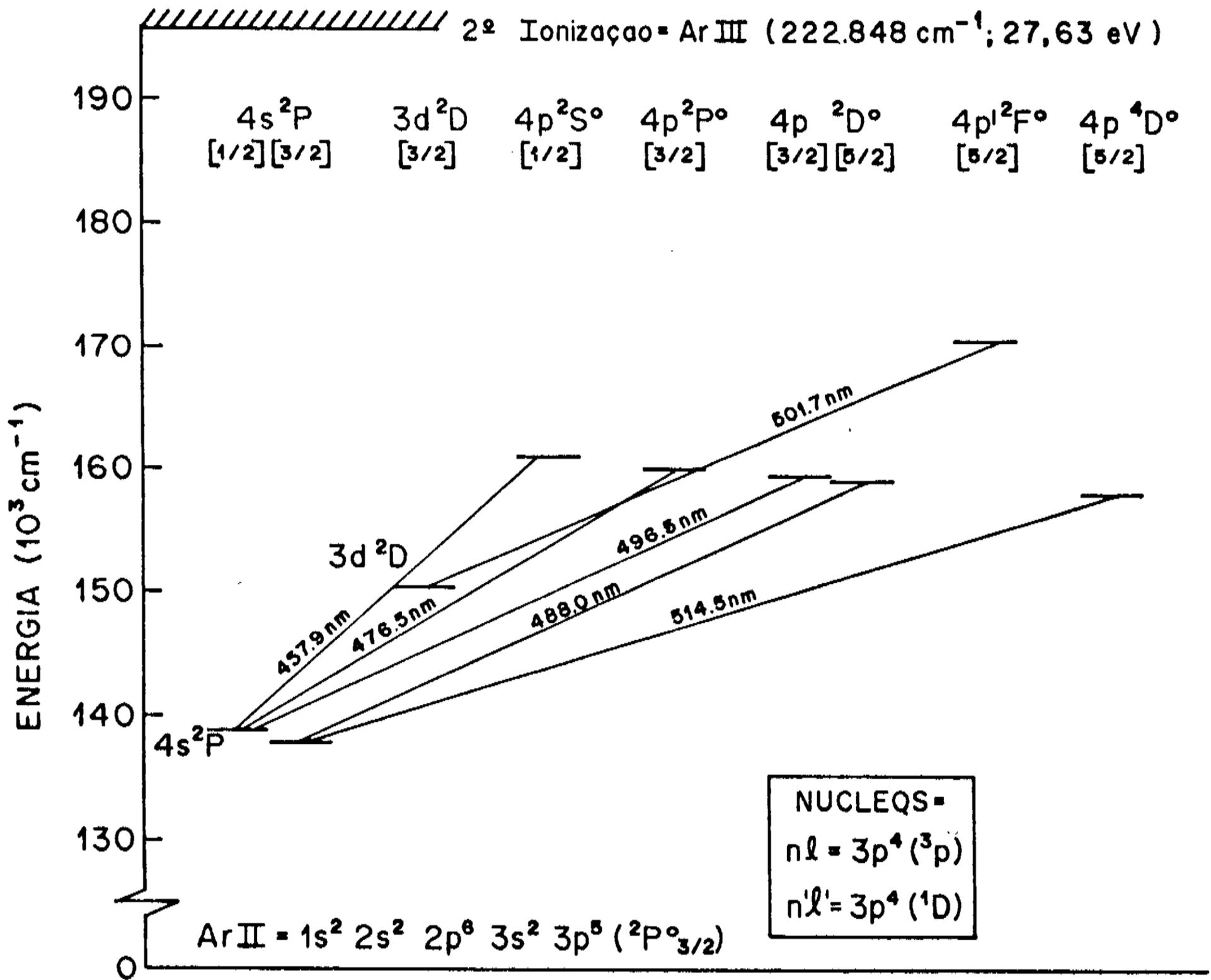


FIGURA III.15 - Diagrama de Grotrian para as transições do argônio ionizado Ar II, observadas através do efeito optogalvânico, excitadas pelo laser de argônio iônico.

(Dados obtidos das Refs. [37] e [39])

Não chegamos a analisar o comportamento do sinal optogalvânico do urânio em função da corrente, mas destacamos que todas as transições observadas, listadas com suas identificações e níveis de energia na Tabela II.2, apresentaram sinais com polaridade negativa. A queda na impedância do plasma está em acordo com as observações de aquecimento global do plasma, descritos por C. Drèze et al. ^[21] e é também compatível com os mecanismos propostos por Smyth & Schenck ^[19], uma vez que nenhuma transição envolve um nível inferior metaestável. Apontamos o urânio como tendo sido objeto de aprofundados estudos através do efeito optogalvânico (Referências [7],[8],[12],[20],[21],[25],[31] e outras, não mencionadas neste trabalho), envolvendo principalmente a linha 5915.4Å, intensa na emissão e também na espectroscopia optogalvânica.

III.3.4 - Comparação do Espectro de Emissão com o Optogalvânico

Quando efetuamos o reconhecimento das linhas registradas pelo efeito optogalvânico, como na figura III.7(a), obtido para a lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1), utilizamos o espectro de emissão, como o da figura III.7(b), servindo de base para a escolha dos "calibres". Isto foi possível por que notamos, a olhos vistos, uma certa correspondência entre as intensidades relativas dos espectros de emissão e optogalvânico do argônio. Entretanto, ao tomar conhecimento da polêmica, descrita na seção III.1.4, em torno da modelagem teórica proposta por Keller, Engleman & Zalewski ^[31,32], decidimos examinar mais profundamente a questão, tentando extrair informações quantitativas que dessem respaldo às suposições iniciais, como realizaram Keller, Engleman & Palmer ^[8] para o caso do urânio, ou então que as negasse, como fizeram Bachor et al. ^[29], para o caso do cálcio.

Iniciamos a investigação com as transições provenientes do argônio ionizado, tomando por base os mesmos dados que deram origem ao gráfico da figura III.4, que apresenta o sinal optogalvânico em função da potência de excitação, para as diversas linhas do laser de argônio iônico, com correntes em torno de 15mA na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1). Escolhemos dois espectros de emissão, obtidos com correntes de 15 e 20mA na lâmpada, para extrair dados da intensidade de emissão. Realizamos

então, via microcomputador, a comparação de todas as combinações possíveis envolvendo os parâmetros: potência do laser de excitação no sinal optogalvânico, corrente no espectro de emissão e comprimento de onda da transição tomada como padrão (100%) na normalização das intensidades. As combinações que conduziram às melhores correlações das intensidades relativas dos espectros foram :

a) todas com intensidade do laser inferior a 150mW, o que corresponde a evitar os efeitos de saturação do sinal ^(91,92);

b) todas tomando como padrão de normalização a linha 476.5nm, que é a que possui maior intensidade, tanto na emissão quanto no efeito optogalvânico, dentre as linhas comparadas;

c) todas, praticamente insensíveis a tomar um ou outro espectro de emissão (com 15 ou 20mA) .

Em conclusão, a escolha dos parâmetros que melhor adequam as intensidades relativas entre os dois tipos de espectros é exatamente a que se poderia supor, *a priori*, reafirmando a tendência realista para a correlação em pauta. A figura III.16 reúne a combinação da emissão e dos sinais optogalvânicos do íon de argônio, com 15mA na lâmpada, 100mW de potência no laser e normalizando as linhas pela mais intensa. A única transição que apresenta uma discrepância maior do que 25% é a 501.7nm (com $\delta \approx 50\%$). Uma consulta à figura III.15 nos esclarece que essa é a única transição que liga os níveis 3d \rightarrow 4p' e não 4s \rightarrow 4p , o que talvez seja uma "pista" para explicar a discrepância. Destacamos, ainda, que a comparação foi levada a efeito para transições situadas num intervalo com mais de 550Å, da primeira à última linha.

Repetindo de forma semelhante a busca de combinações "razoáveis" para as transições do argônio neutro, na mesma amostra, constatamos que os espectros de emissão com correntes na lâmpada entre 10 e 20mA se correlacionam bem com espectros optogalvânicos, entre 7.5 e 15mA, obtidos com potências no laser menores que 150mW e tomando sempre por parâmetro de normalização a linha 591.2nm do argônio, que é intensa e se encontra bem na metade da região espectral selecionada, neste caso abrangendo um total de 320Å . A figura III.17 reúne a combinação de emissão com 10mA e espectro optogalvânico com 11mA na lâmpada .

EMISSAO E SINAL OPTOGALVANICO DO Ar+ COMPARADOS

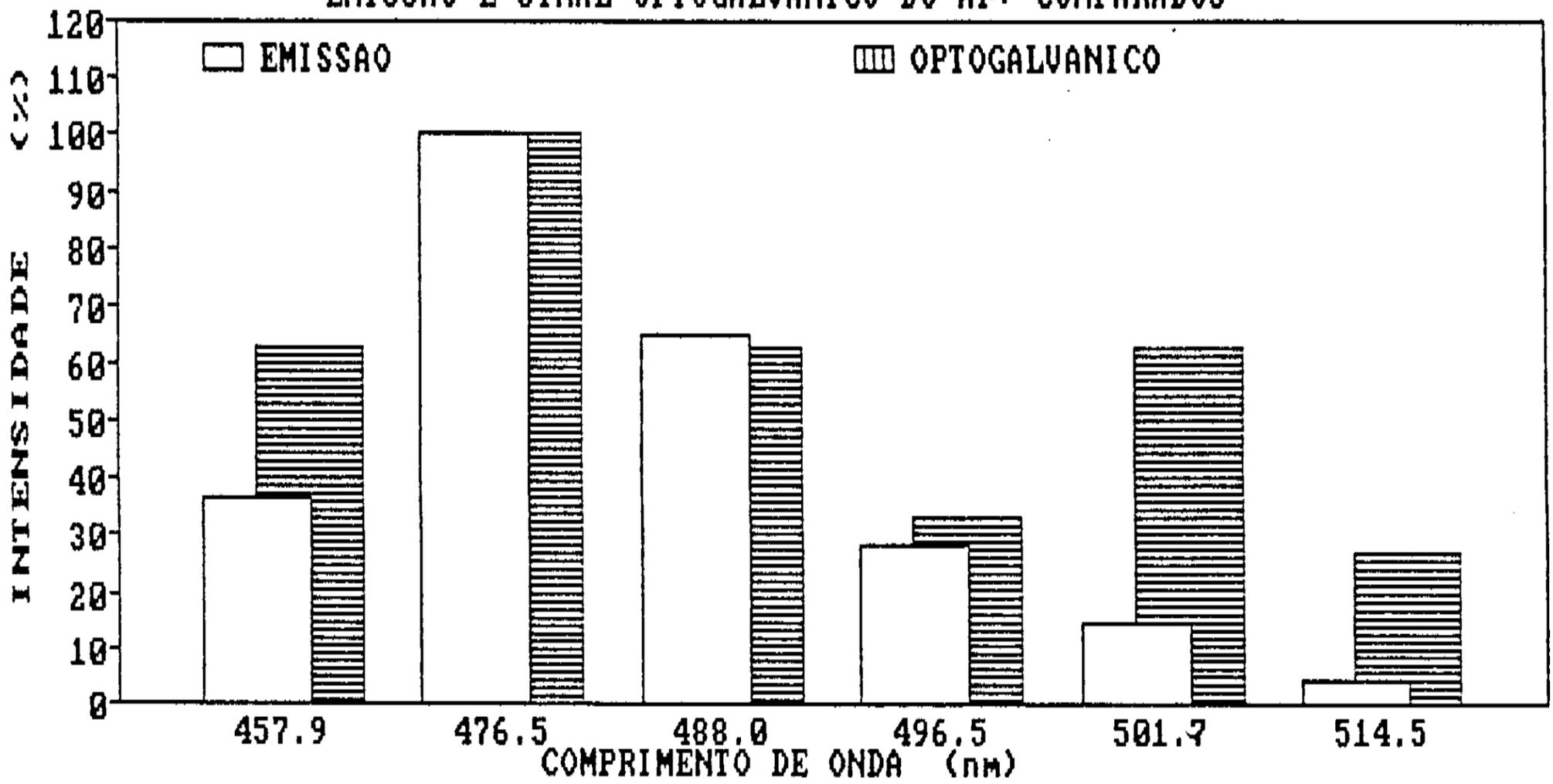


FIGURA III.16 - Comparação das intensidades relativas dos espectros de emissão (I=15mA) e optogalvânico (I=15mA), para transições do argônio iônico na amostra #1, normalizadas pela intensidade da linha 476.5nm. (Potência do laser = 100mW por linha)

ESPECTROS DE EMISSAO E OPTOGALVANICO COMPARADOS

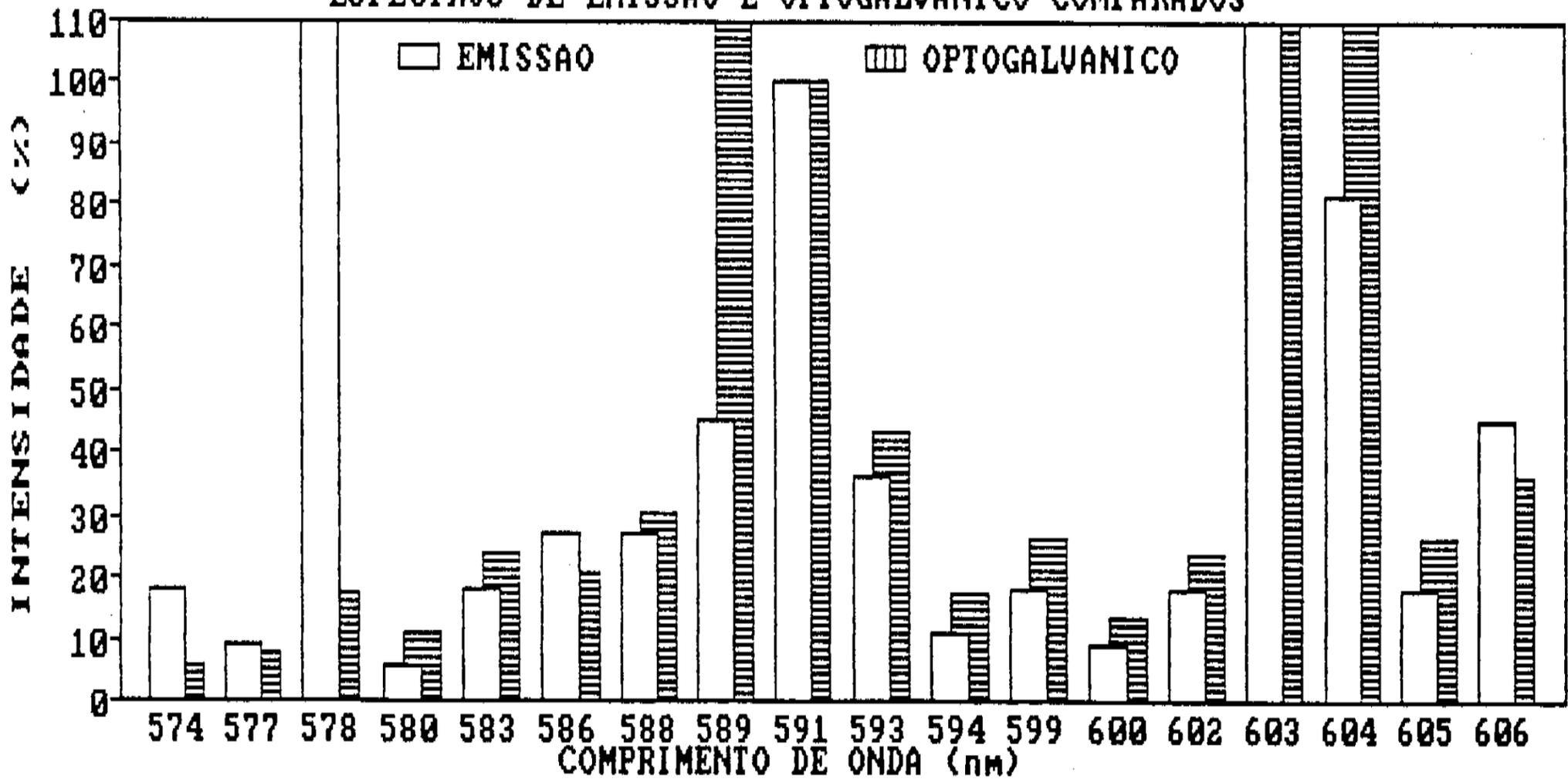


FIGURA III.17 - Comparação das intensidades relativas dos espectros de emissão (I=10mA) e optogalvânico (I=11mA), para transições do argônio e cobre na amostra #1, normalizadas pela intensidade da linha 591.2nm. (Potência do laser ≤ 150mW)

ESPECTRO DE EMISSÃO E SOG DO URANIO COMPARADOS

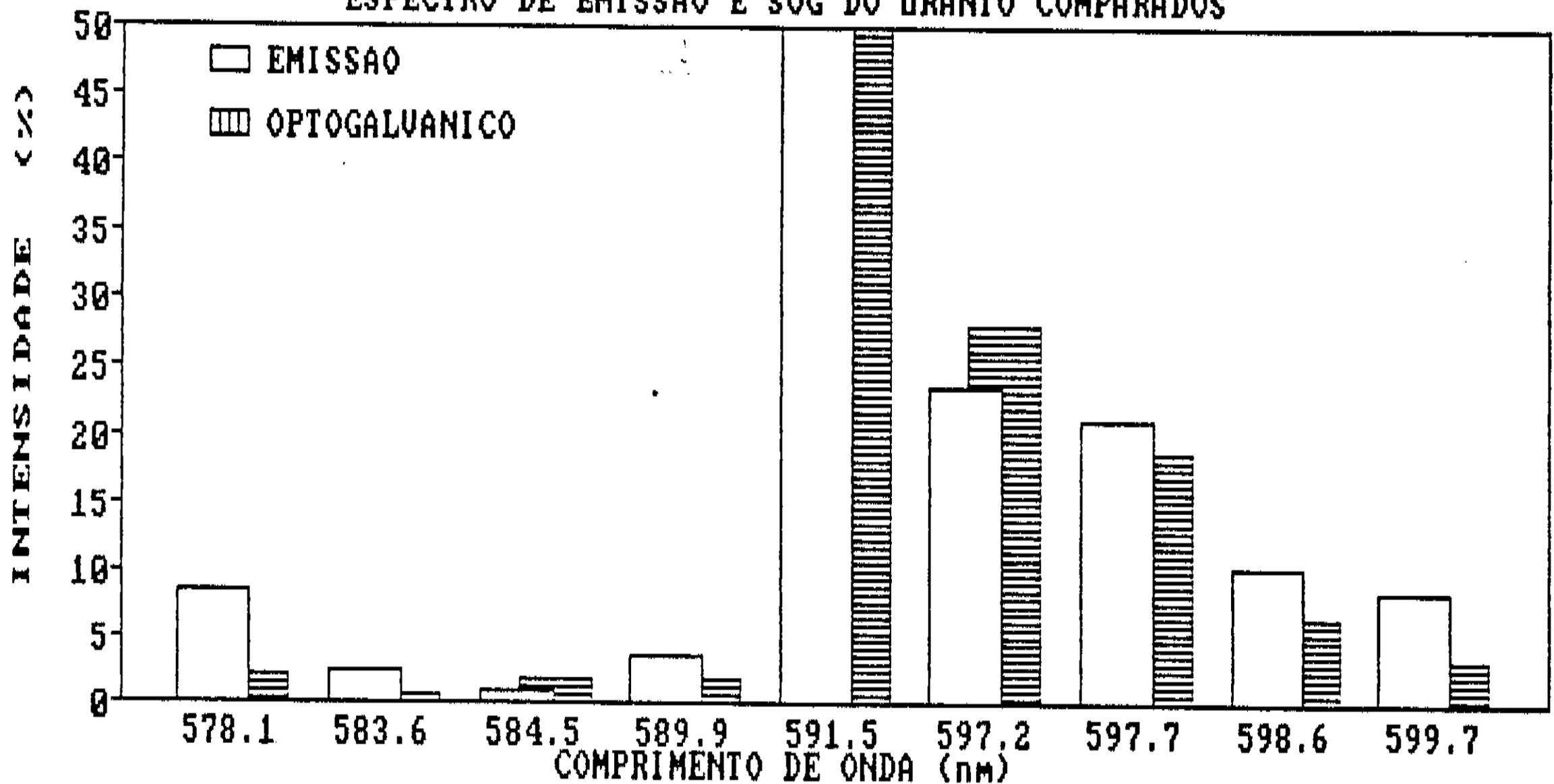


FIGURA III.18 - Comparação das intensidades relativas dos espectros de emissão ($I=20\text{mA}$) e optogalvânico ($I=15.5\text{mA}$), para transições do urânio na amostra #2, normalizadas pela intensidade da linha 591.5nm. (Potência do laser $\leq 60\text{mW}$)

As discrepâncias são menores do que 7%, dentro de um intervalo espectral de 250\AA .

Como resultado, obtemos uma concordância dentro de um desvio de até 12% para 14/17 transições do argônio neutro. As exceções que aparecem no histograma da figura III.17 são:

- a linha 578.2nm, que provém do vapor de cobre ($\delta \approx 150\%$);
- a linha 603.2nm, do argônio, que apresentou maior intensidade na emissão ($\approx 200\%$, nesta normalização) e ultrapassou o fundo de escala na medida do sinal optogalvânico; e
- as linhas do argônio 588.9nm ($\delta \approx 70\%$) e 604.3nm ($\delta \approx 50\%$).

Retornando à figura III.13 e à tabela III.1, procurando uma "pista" para explicar essas discrepâncias, observamos que as linhas 14 (603.2nm), 7 (588.9nm) e 15 (604.3nm) são exatamente aquelas que apresentam os maiores valores do produto $g_2 \cdot A_{21}$.

Por fim, como não podia deixar de ser, efetuamos ainda a comparação das transições obtidas a partir do vapor de urânio, na lâmpada de Ar-U (amostra #2). Visto que não efetuamos medidas de espectroscopia optogalvânica variando a corrente nessa amostra, tivemos poucas opções de escolha. A figura III.18 reúne a combinação de emissão com 20mA e do espectro optogalvânico com 15.5mA, normalizados pela linha 5915.4Å, a mais intensa nos dois espectros. Observa-se, neste caso, uma discrepância menor do que 7% entre as intensidades relativas de *todas as linhas*, dentro de uma região espectral de 250Å - ou seja, 10 vezes maior do que o intervalo apresentado por Keller, Engleman & Palmer⁽⁸⁾, conforme apresentamos na figura III.1.

III.3.5 - Temperatura Eletrônica do Plasma

Motivados pelos resultados da seção precedente, decidimos aplicar o modelo de Keller, Engleman & Zalewski - que considera o efeito optogalvânico dependente do estado inicial e proporcional à seção de choque de absorção - para efetuar um cálculo estimado da temperatura eletrônica do plasma, supondo uma distribuição de Boltzmann para a população dos estados atômicos. Com este propósito, pesquisamos na bibliografia disponível medidas confiáveis do valor- f , ou dos coeficientes de emissão espontânea A_{21} , para as transições observadas.

Para o argônio, selecionamos os fatores g_2 e A_{21} publicados em 1982 pela CRC Press (Ref.[41]), que encontram-se listados na tabela III.1, juntamente com os valores da energia E_1

dos níveis inferiores. Neste caso, devemos tomar a expressão (III.8a) para o sinal optogalvânico em função de A_{21} :

$$\frac{\Delta Z}{I_{12}} \propto (\lambda_{12})^3 \cdot g_2 \cdot A_{21} \cdot \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right]$$

Supondo $\Delta Z = i \cdot \Delta V$ e designando a constante de proporcionalidade por C, podemos escrever:

$$\frac{\Delta V}{I \cdot \lambda^3 \cdot (g_2 \cdot A_{21})} = C \cdot \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right] \quad (\text{III.11})$$

De maneira que, tomando o logaritmo em ambos os membros, podemos escrever a relação (III.11) na forma $y = b + ax$, ou seja, se a proporcionalidade em (III.8a) for verdadeira, deve ser possível construir uma reta em um gráfico semilogarítmico, tal que a inclinação da reta nos conduza ao cálculo da temperatura T.

Utilizando medidas obtidas na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (amostra #1, selada com pressão $P = 7.9$ Torr) para dois valores diferentes de corrente, $I_1 = 7.5\text{mA}$ e $I_2 = 11\text{mA}$, em conjunto com a tabela III.1 e a curva de potência do laser de corante, figura III.3(a), aplicamos a dependência em (III.11) para construir o gráfico III.19. A medida da inclinação das retas, obtidas por interpolação, fornecem os resultados :

Amostra #1 (LCO Ar-Cu, $P = 7.9$ Torr) :

$$\begin{aligned} I_1 = 7.5\text{mA} &\rightarrow T_1 = 3100 \text{ K} \\ I_2 = 11\text{mA} &\rightarrow T_2 = 3400 \text{ K} \end{aligned}$$

Para o urânio, selecionamos os valores do produto $g_1 \cdot f_{12}$ utilizados por Keller, Engleman & Zalewski^[31], obtidos a partir de correções sobre dados do NBS, listados na tabela II.2, juntamente com as energias dos níveis inferiores. Partindo da expressão (III.8), podemos escrever, analogamente à (III.11) :

$$\frac{\Delta V}{I \cdot \lambda \cdot (g_1 \cdot f_{12})} = C' \cdot \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right] \quad (\text{III.12})$$

CALCULO DE TEMPERATURA DO PLASMA (LCO Ar-Cu)

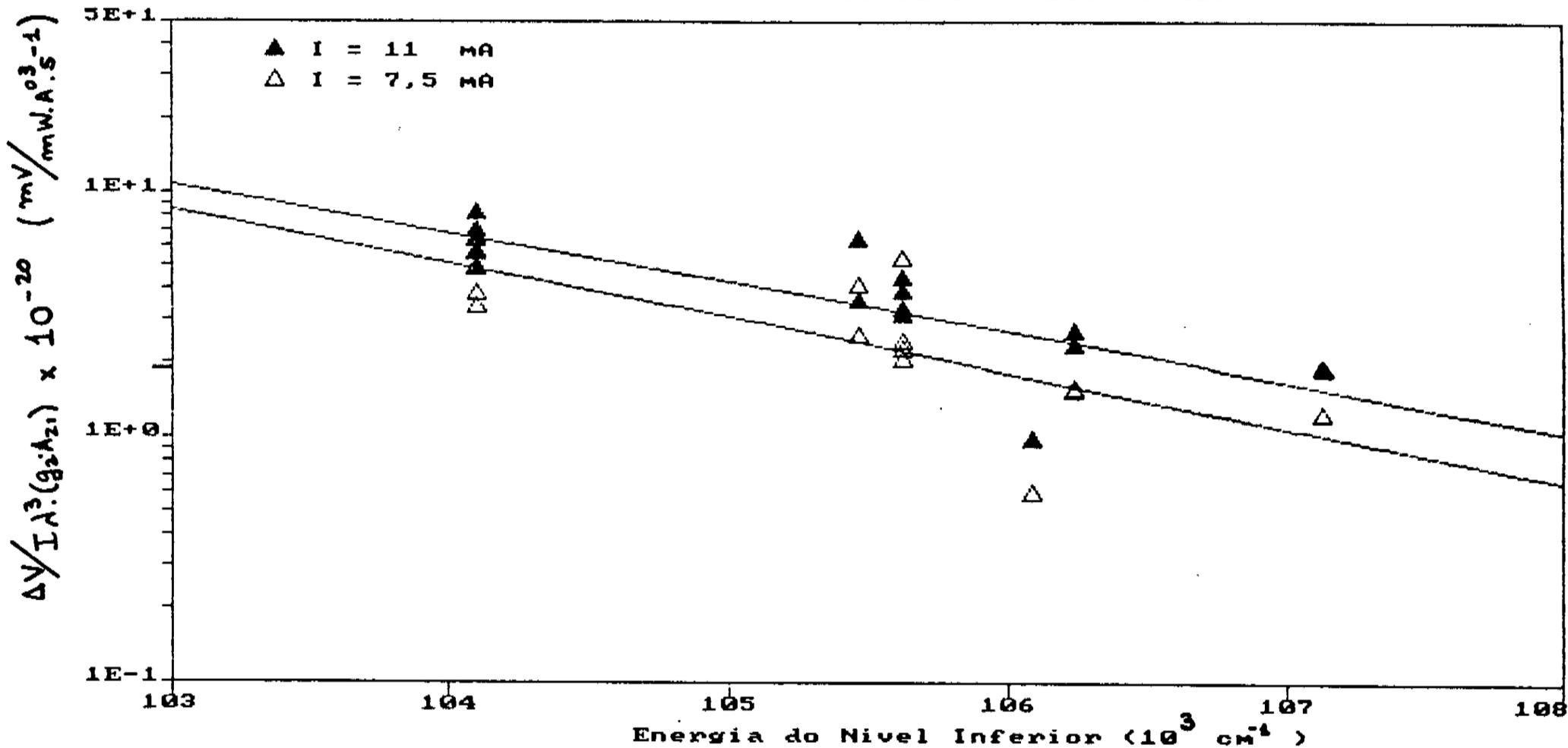


FIGURA III.19 - Interpolação semilogarítmica para o sinal optogalvânico do argônio normalizado por $I\lambda^3(g_2 A_{21})$, em função da energia do nível inferior da absorção, para dois valores de corrente (7.5 e 11mA) na lâmpada de catodo oco Ar-Cu (Amostra #1).

CALCULO DE TEMPERATURA DO PLASMA (LCO Ar-U)

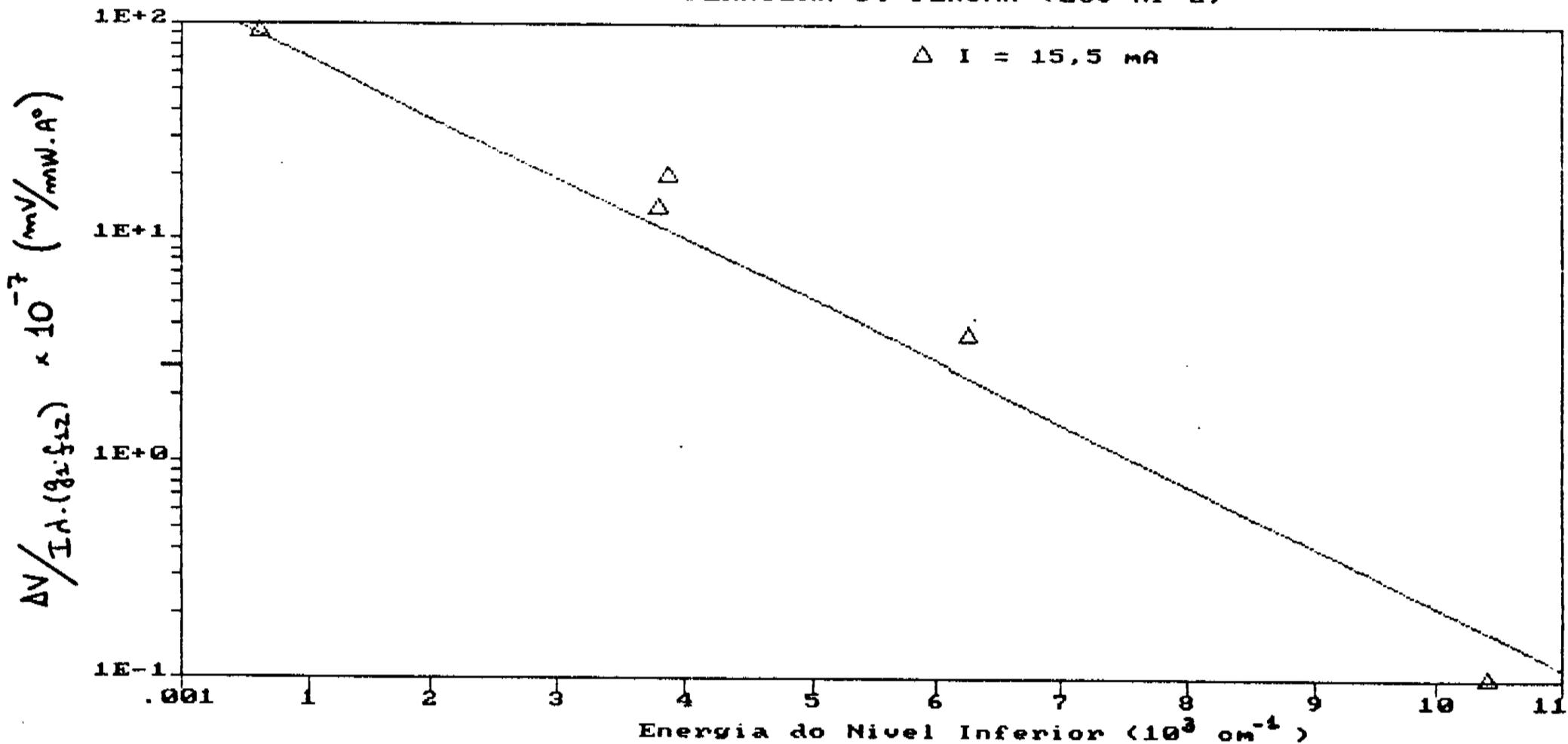


FIGURA III.20 - Interpolação semilogarítmica para o sinal optogalvânico do urânio normalizado por $I\lambda(g_1 f_{12})$, em função da energia do nível inferior da absorção, para a lâmpada de catodo oco Ar-U (Amostra #2), com $I = 15.5 \text{ mA}$.

Utilizando os dados do espectro na figura III.6, com $I = 15.5\text{mA}$ na lâmpada de catodo oco Ar-U (amostra #2, selada com pressão $P = 3.5\text{ Torr}$), e a curva de desempenho do laser, na figura III.3(b), construímos o gráfico na figura III.20, tendo em vista a dependência expressa em (III.12). Novamente obtivemos a reta por interpolação e calculamos :

Amostra #2 (LCO Ar-U, $P = 3.5\text{ Torr}$) :

$$I = 15.5\text{mA} \rightarrow T = 1300\text{ K} .$$

Segundo Keller, Engleman & Zalewski, a dispersão nos pontos dos gráficos é decorrente de imprecisões nas medidas dos valores- f (ou de A_{21}).

A comparação preliminar dos resultados entre si, demonstra que estão coerentes: aumentando a corrente na amostra #1 obtemos uma estimativa de temperatura maior; tomando um valor de pressão de argônio menor na lâmpada (da amostra #1 para a #2), calculamos uma temperatura menor.

Podemos examinar também os valores de temperatura eletrônica, em descargas de catodo oco, relatados pela literatura: 900K para Pfaff et al.^[37], de 700 a 1300K para Veldhuizen^[24], de 1050 a 1500K para A.Mirage^[12], de 1000 a 3000K para Ben-Amar et al.^[26], 3000K para Keller et al.^[20,31], de 1100 a 3500K para Zalewski et al.^[32] e 3500K para Drèze et al.^[21] - ou seja, de forma geral, as temperaturas encontradas, por diversos processos, situam-se na faixa de 1000 a 3500K, conforme estimado para nossas amostras .

CONCLUSÃO

O efeito optogalvânico mostra-se uma eficiente, simples e sensível técnica espectroscópica. Utilizando-se lâmpadas de catodo oco, contendo de 1 a 10 Torr de argônio, é possível detectar diversas transições provenientes do vapor metálico, de cobre ou urânio, pulverizado na descarga. Quando comparada com a técnica de emissão, a espectroscopia optogalvânica demonstra uma sensibilidade bem maior, detectando todas as linhas do argônio com intensidades relativas de emissão maiores que 2 em 10000, segundo atualizada tabela de linhas espectrais, dentro da região de 570 a 610nm, sintonizada através de um laser de corante CW, com Rhodamina 6G. A perspectiva de usar futuramente um laser de corante com resolução mais alta abre novas possibilidades quanto à utilização do efeito: espectroscopia de alta resolução, medidas de largura de linha de transições atômicas, determinação de parâmetros do plasma a partir do perfil das linhas optogalvânicas, calibração e estabilização de lasers de corante, etc.

Incidindo sobre as amostras o laser de argônio iônico, sintonizado em diferentes linhas (457.9, 476.5, 488.0, 496.5, 501.7 e 514.5nm) é possível observar, com facilidade, sinais optogalvânicos dos íons atômicos do gás hospedeiro, mesmo operando as lâmpadas com correntes baixas (5 a 20mA). Pode-se estudar o comportamento dos sinais com a potência do laser de excitação e a corrente na lâmpada. Talvez seja também possível medir sinais sintonizando outras linhas do laser de argônio iônico, como por exemplo uma transição do ArIII no Ultravioleta.

O estudo da evolução do sinal optogalvânico com a corrente fornece indicações qualitativas, sobre os processos competitivos na descarga, e informações quantitativas, sobre os intervalos de corrente em que predomina cada um desses processos. Na amostra de Ar-Cu, selada, podemos separar faixas de operação na lâmpada em que predominam: 1) no argônio neutro, o preenchimento

dos estados inferiores da transição sintonizada ($4p$ ou $4p'$), a depopulação colisional desses níveis e a ionização direta dos átomos foto-excitados; 2) no argônio ionizado, o preenchimento e depopulação colisional dos estados inferiores da transição ($4s$ ou $3d$) e a perturbação foto-induzida nas taxas de recombinação elétron-íon; e 3) nos átomos do vapor de cobre, a depopulação do estado inferior da transição ($3d^9 4s^2$), metaestável, a transparência destes átomos com respeito a colisões com outras espécies e, finalmente, a ionização direta dos átomos foto-excitados. A carência de dados sobre esses mecanismos e de teorias mais completas sobre as descargas de catodo oco, justificam a continuidade das investigações destes plasmas através do efeito optogalvânico.

O reconhecimento das linhas do espectro optogalvânico é mais facilmente executado quando lançamos mão de minuciosa caracterização das amostras, através da espectroscopia de emissão. Analisando a evolução do espectro de emissão com a corrente é possível identificar previamente as transições catódicas dentre aquelas do gás hospedeiro. É possível também diagnosticar o desgaste excessivo das lâmpadas de catodo oco, observando a presença de contaminação na amostra e o conseqüente desaparecimento das linhas catódicas. Os espectros ainda nos informam que, utilizando o argônio, existem outras regiões espectrais, bastante promissoras para serem estudadas através do efeito optogalvânico. A região de 400 a 500nm apresenta grande densidade de linhas do argônio, bem mais intensas do que as investigadas utilizando a Rhodamina 6G, indicando ser interessante experimentar varreduras usando algumas Coumarinas, no laser de Corante. A região de 700 a 900nm está populada com as linhas mais intensas do espectro do argônio, e seria possível obter excelentes resultados excitando as amostras com o recente laser de Ti:Safira (CW, continuamente sintonizável de 650 a 950nm, com potência de saída de até 4W, se bombeado com 20W por um laser Ar^+).

A correspondência entre o espectro de emissão e o optogalvânico não é apenas qualitativa, sendo confirmada no caso do urânio e constatada, com satisfatória adequação, para as transições do argônio neutro. Poucas transições do argônio ionizado foram testadas, mas exibem também uma tendência a

respeitar essa correlação. Existem algumas linhas que são exceções, e a causa não é aparente. Entretanto, o comportamento geral, no caso do argônio e do urânio, é a favor de Keller, Engleman & Palmer, apesar de não ter se confirmado para outros elementos (Ne e Ca).

As estimativas para a temperatura eletrônica no plasma, baseadas na proporcionalidade do sinal optogalvânico com o valor $-f$ e a população do nível inferior da absorção, assumida uma distribuição de Boltzmann, conduziu a valores entre 1300 e 3400K, coerentes com valores relatados na literatura. Resta ainda colecionar um número maior de dados e testar outros materiais, a fim de verificar rigorosamente a validade e as limitações deste modelo teórico sugerido.

O processo de manufatura das lâmpadas de catodo oco não está ainda completo, mas esperamos atingir condições satisfatórias de descontaminação e operação. Com boa estabilidade do plasma, sinal limpo de ruídos e longa durabilidade, outras amostras poderão ser utilizadas para a investigação optogalvânica, como Au, Al, Fe, Li e ainda Ca e Mg, que apresentam interesse especial em experiências de metrologia de frequência. O efeito optogalvânico pode ser utilizado como instrumento de calibração e estabilização de lasers de corante, fixando sua operação a alguma das transições dos elementos catódicos, permitindo a análise e a preparação de estados em feixes atômicos, constituídos desses elementos.

Caminhando em outro sentido, no que diz respeito a estabilidade das lâmpadas, utilizando pressões mais baixas (0.5 a 2 Torr) de argônio na amostra de gás reciclável, observamos através do osciloscópio certas oscilações no plasma, que podem estar relacionadas a manifestações de dinâmicas de caos, em descargas de catodo oco. Contudo, investigações criteriosas se fazem necessárias, a fim de confirmar e documentar essas manifestações. Ultimamente, estudos a respeito de caos vem ganhando a atenção de um número crescente de pesquisadores, e grande tem sido o interesse em explorar e compreender melhor esses fenômenos - inclusive através do efeito optogalvânico.

APÊNDICE : VALOR-f, PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO,
SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO E INTENSIDADE DE EMISSÃO

A.1 - O VALOR-f DE UMA TRANSIÇÃO

Considerando a absorção de radiação por um átomo clássico representado por um elétron oscilando harmonicamente e interagindo com o campo elétrico da onda eletromagnética incidente, podemos definir uma seção de choque de absorção $\alpha(\omega)$, através de :

$$I_{\omega}(x) = I_{\omega}(0) \cdot \exp(-N \alpha(\omega) x) \quad (A.1)$$

onde I_{ω} é a intensidade da radiação atravessando um meio com N átomos por unidade de volume, avaliada ao longo da direção de propagação x . Neste caso, a energia total absorvida, por unidade de comprimento, é proporcional à seção de choque de absorção, integrada em toda a gama de frequências (Ref. [43], p.274) :

$$\int_0^{\infty} \alpha(\omega) d\omega = 2\pi^2 r_o c \quad (A.2)$$

o clássico

onde

$$r_o \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o mc^2} \quad (A.3)$$

é o raio "clássico" do elétron, de massa m e carga e ;
 c é a velocidade da luz.

No tratamento semiclássico da radiação, a integral da seção de choque total de absorção, associada apenas à transição $1 \rightarrow 2$ pode ser escrita como (Ref. [43], p.285) :

$$\int_0^{\infty} \alpha(\omega) d\omega = (2\pi^2 r_o c) \cdot f_{12} \quad (A.4)$$

semi-
clássico
(1 - 2)

onde f_{12} é a "força de oscilador", ou valor-f da transição, que é uma quantidade adimensional e pode ser interpretada como a fração da seção de choque total de absorção clássica (A.2), associada à transição entre os níveis quânticos 1 → 2. Descreve, portanto, a fração de energia total do oscilador clássico, correspondente a essa determinada transição.

Podemos relacionar o valor-f de absorção (1 → 2) com o de emissão (2 → 1), envolvendo níveis de energia degenerados (Ref. [43], p.106) :

$$g_1 \cdot f_{12} = - g_2 \cdot f_{21} \equiv gf \quad (\text{A.5})$$

onde g_1 e g_2 são as degenerescências dos níveis inferior e superior, respectivamente.

A.2 - PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO E SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO

O coeficiente A_{21} de Einstein exprime a probabilidade, por unidade de tempo, do átomo emitir espontaneamente um fóton com energia $h\nu_{12}$; ou seja, de que ocorra uma transição radiativa do nível 2 para o nível 1. O coeficiente de emissão espontânea está relacionado ao valor-f através da expressão (Ref. [43], p.107):

$$A_{21} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 mc} \cdot \frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{f_{12}}{(\lambda_{12})^2} \quad (\text{A.6})$$

É possível mostrar que o valor-f está relacionado ao valor de pico da seção de choque de absorção. Em função da frequência, σ está relacionada com o coeficiente A_{21} pela expressão (Ref. [44], p.154) :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu) = \frac{g(\nu)}{8\pi} \cdot (\lambda_{12})^2 \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{21} \quad (\text{A.7})$$

onde $g(\nu)$ é a forma de linha da transição, caracterizada pelas condições do meio absorvedor.

No caso de gases, submetidos a pressões acima de 10-100 Torr, os efeitos de alargamento colisional da linha predominam, mas nas lâmpadas de cátodo oco utilizadas, e na maior

parte das fontes de radiação operadas a baixa pressão, objetivando realizar medidas de espectroscopia na região visível e no ultravioleta, o principal mecanismo é o alargamento Doppler. A forma de linha Doppler é dada por (Ref. [44], p.150) :

$$g_D(\nu) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\Delta\nu_D} \cdot \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_{12}}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right] \quad (\text{A. 8})$$

onde $\Delta\nu_D$ é a largura de linha a meia altura do máximo de $g(\nu)$:

$$\Delta\nu_D = \left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{1/2} \cdot \nu_{12} \quad (\text{A. 9})$$

sendo:

T e M : temperatura e massa do gás;

ν_{12} : frequência ressonante,

para a qual $g(\nu)$ assume o valor máximo.

O valor de pico de σ_{abs} é, naturalmente, aquele em que ν é exatamente igual a ν_{12} , ou seja,

$$g_D(\nu = \nu_{12}) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\Delta\nu_D}$$

ou

$$g_D(\nu = \nu_{12}) = \left(\frac{Mc^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\nu_{12}} \quad (\text{A. 10})$$

Levando (A.10) em (A.7) e fazendo a conversão para λ :

$$\sigma_{\text{abs}}(\nu = \nu_{12}) = \frac{1}{8\pi} \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot (\lambda_{12})^3 \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{21} \quad (\text{A. 11})$$

De maneira que, usando a relação (A.6) entre f_{12} e A_{21} , e definindo o valor de pico da seção de choque $\sigma_{\text{abs}}(\nu_{12}) \equiv \sigma_{12}$:

$$\sigma_{12} = \frac{e^2}{4\epsilon_0 mc} \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \lambda_{12} \cdot f_{12} \quad (\text{A. 12})$$

A.3 - INTENSIDADE DE EMISSÃO

A intensidade \mathfrak{I}_{21} de emissão da radiação na transição entre os níveis $2 \rightarrow 1$, está relacionada ao coeficiente A_{21} de emissão simplesmente por (Ref. [39], p. VI) :

$$\mathfrak{I}_{21} = \frac{hc}{\lambda_{12}} \cdot A_{21} \cdot [N_2] \quad (\text{A.13})$$

onde $[N_2]$ é a densidade de átomos excitados ao nível 2.

O caso mais simples é o de "equilíbrio termodinâmico local", que ocorre quando as taxas de excitação e desexcitação colisionais, para alguns ou todos os estados excitados, são bem maiores do que as taxas de decaimento radiativo. Nesta situação, a densidade de estados excitados assume uma distribuição de Boltzmann :

$$[N_j] = \frac{N}{u} \cdot g_j \cdot \exp\left[-\frac{E_j}{kT}\right] \quad (\text{A.14})$$

onde:

$$u \equiv \sum_i g_i \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right] \quad (\text{A.15})$$

é a função de partição; N é a densidade total de átomos; g_j e E_j são a degenerescência e energia do nível j e T é a temperatura que descreve efetivamente a função de distribuição das espécies que promovem a excitação do meio. Numa descarga, geralmente pode-se associar T à temperatura eletrônica do plasma.

Assumindo uma distribuição de Boltzmann (A.14) para a população dos estados excitados, a intensidade de emissão da radiação pode ser escrita, alternativamente, em função do produto (gf) através de (Ref. [39], p. VI) :

$$\mathfrak{I}_{21} = \frac{N}{u} \cdot \frac{8\pi^2 e^2 h}{m} \cdot \frac{gf}{(\lambda_{12})^3} \cdot \exp\left[-\frac{E_2}{kT}\right] \quad (\text{A.16})$$

que pode ser escrita explicitamente em função de f_{12} , com (A.5) :

$$\mathfrak{I}_{21} = \frac{N}{u} \cdot \frac{8\pi^2 e^2 h}{m} \cdot \frac{g_1 f_{12}}{(\lambda_{12})^3} \cdot \exp\left[-\frac{E_2}{kT}\right] \quad (\text{A.17})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- R. B. Green, R. A. Keller, G. C. Luther, P. K. Schenck and J. C. Travis, "Galvanic detection of optical absorptions in a gas discharge", *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976), 727
- [2]- R. B. Green, R. A. Keller, G. C. Luther, P. K. Schenck and J. C. Travis, "Use of opto-galvanic effect to frequency-lock a CW dye laser", *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-13 (1977), 63
- [3]- D. S. King, P. K. Schenck, K. C. Smyth and J. C. Travis, "Direct calibration of laser wavelength and bandwidth using OGE in hollow cathode lamp", *Appl. Opt.*, 16 (1977), 2617
- [4]- J. E. M. Goldsmith and J. E. Lawler, "Optogalvanic spectroscopy", *Contemp. Phys.*, 22 (1981), 235
- [5]- P. Camus, "Atomic Spectroscopy with optogalvanic detection", *J. de Phys.*, 44 (1983), C7-87
- [6]- J. M. Gagné, B. Mongeau, B. Leblanc, J. P. Saint-Dizier, P. Pianarosa et L. Bertrand, "Production de vapeur d'uranium par pulvérisation cathodique dans une cathode creuse: efficacités relatives de gaz Ne, Ar, Kr et concentration à l'état $^5L_6^o$ ", *Appl. Opt.*, 17 (1978), 2507
- [7]- E. Miron, I. Smilanski, J. Liran, S. Lavi and G. Erez, "Dynamic optogalvanic effect in rare gases and uranium", *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-15 (1979), 194
- [8]- R. A. Keller, R. Engleman Jr. and B. A. Palmer, "Atlas for optogalvanic wavelength calibration", *Appl. Opt.*, 19 (1980), 836
- [9]- H. Koch and H. J. Eichler, "Particle densities in high current hollow cathode discharges", *J. Appl. Phys.*, 54 (1983), 4939
- [10]- A. von Engel, "Glow discharge", in *Ionized Gases*, Clarendon Press, Oxford (1965), Cap. 8 .
- [11]- J. H. Ingold, "Anatomy of the discharge", in *Gaseous Electronics, Vol. I*, Academic Press (1978), Cap. 2 .
- [12]- A. Mirage, "Estudos espectroscópicos das propriedades de uma descarga elétrica em atmosfera de gás inerte", *Tese de Doutorado*, IFUSP, S. Paulo (1988).

- [13]- "SPEX 1402 - 0.85 meter Czerny-Turner Double Monochromator / Operating, maintenance and instruction manual", SPEX Industries, Inc., Metuchen (1974)
- [14]- "Photomultiplier Tubes - Photodiodes Electron Multipliers", RCA Electronic Components, Harrison (1971)
- [15]- R. Hugon, "Fonctionnement du laser a vapeur de cuivre - etude bibliographique", (Rapport CEA-R5296) Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France (1985)
- [16]- A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, "Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms", IFI/Plenum, New York (1968)
- [17]- J. J. Katz and E. Rabinowitch, "The chemistry of Uranium - Part I", National Nuclear Energy Series, VIII-5, McGraw Hill (1951)
- [18]- J. W. Robinson (Ed.), "Handbook of Spectroscopy - Vol I", CRC Press, Florida, 2nd. ed. (1979)
- [19]- K. C. Smyth and P. K. Schenck, "Opto-galvanic spectroscopy of a neon discharge - Mechanism studies", *Chem. Phys. Lett.*, 55 (1978), 466
- [20]- R. A. Keller and E. F. Zalewski, "Noise considerations, signal magnitudes and detection limits in a hollow cathode discharge by optogalvanic spectroscopy", *Appl. Opt.*, 19 (1980), 3301
- [21]- C. Drèze, Y. Demers and J. M. Gagné, "Mechanistic study of the optogalvanic effect in a hollow cathode discharge", *J. Opt. Soc. Am.*, 72 (1982), 912
- [22]- D. M. Pepper, "Analysis of the optogalvanic effect in discharge plasma using rate equations in a modified Schottky formalism", *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-14 (1978), 971
- [23]- M. Maeda, Y. Nomiyama and Y. Miyazoe, "Modeling of laser-excited optogalvanic effect in discharges plasmas" *Opt. Comm.*, 39 (1981), 64
- [24]- E. M. van Veldhuizen, F. J. de Hoog and D. C. Schram, "Optogalvanic effects in a hollow cathode glow discharge plasma", *J. Appl. Phys.*, 56 (1984), 2047
- [25]- G. Erez, S. Lavi and E. Miron, "A simplified theory of the optogalvanic effect", *IEEE J. Quant. Elect.*, QE-15 (1979), 1328
- [26]- A. Ben-Amar, G. Erez and R. Shuker, "Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharges", *J. Appl. Phys.*, 54 (1983), 3688

- [27]- R. Shuker, A. Ben-Amar and G. Erez, "Theoretical and experimental study of the resonant optogalvanic effect in neon discharges", *J. de Phys.*, 44 (1983), C7-35
- [28]- R. Shuker, "Optogalvanic spectroscopy of copper in a Ne/Cu hollow cathode", *J. de Phys.*, 44 (1983), C7-455
- [29]- J. E. Lawler, "Experimental and theoretical investigation of the optogalvanic effect in the helium positive column", *Phys. Rev. A*, 22 (1980), 1025
- [30]- D. K. Doughty and J. E. Lawler, "Model of optogalvanic effects in the neon positive column", *Phys. Rev. A*, 28 (1983), 773
- [31]- R. A. Keller, R. Engleman Jr. and E. F. Zalewski, "Optogalvanic spectroscopy in a uranium hollow cathode discharge", *J. Opt. Soc. Am.*, 69 (1979), 738
- [32]- E. F. Zalewski, R. A. Keller and R. Engleman Jr., "Laser induced impedance changes in a neon hollow cathode discharge. A mechanistic study", *J. Chem. Phys.*, 70 (1979), 1015
- [33]- H.-A. Bachor, P. J. Manson and R. J. Sandeman, "Optogalvanic detection as a quantitative method in spectroscopy", *Opt. Comm.*, 43 (1982), 337
- [34]- D. S. King and P. K. Schenck, "Optogalvanic Spectroscopy", *Laser Focus*, 14 (March, 1978), 50
- [35]- "Coherent Radiation - Model 490 Dye Laser Manual", Coherent Radiation, Palo Alto, California.
- [36]- P. K. Schenck and K. C. Smyth, "Opto-galvanic spectroscopy of atomic neutrals and ions in discharges", *J. Opt. Soc. Am.*, 68 (1978), 626
- [37]- J. Pfaff, M. H. Begeman and R. J. Saykally, "An investigation of the laser optogalvanic effect for atoms and molecules in recombination-limited plasmas", *Mol. Phys.*, 52 (1984), 541
- [38]- A. R. Striganov e G. A. Odintsova, "Tabela de linhas espectrais de átomos e ions", (em russo) Editorial Energia, Moscou (1982)
- [39]- C. H. Corliss and W. R. Bozman, "Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements", *NBS Monograph*, 53 (1962)
- [40]- S. Bashkin and J. O. Stoner Jr., "Atomic energy level and Grotrian diagrams, Vol. 2", North-Holland (1978)
- [41]- R. C. Weast (Ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Florida, 62nd. ed. (1981-1982)

- [42]- A. Rosenfeld, S. Mory and R. König, "Observation of the optogalvanic effect in neon and argon using nanosecond dye laser", *Opt. Comm.*, 30 (1979), 394
- [43]- A. Corney, "Atomic and laser spectroscopy", Clarendon Press, Oxford (1979), Caps. 4, 8 e 9 .
- [44]- J. T. Verdeyen, "Laser electronics", Prentice-Hall, New Jersey (1981), Cap. 7.