

Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
pela autora e aprovada pela
Comissão julgadora

25-08-89

Conferência

ESPECTROSCÓPIA OPTOGALVÂNICA DE ÁTOMO ALCALINO
EM CHAMA DE HIDROCARBONETOS

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari

Campinas-1989

Dedico este trabalho à
meus pais ,Samuel e Luci.

AGRADECIMENTOS

Ao prof.Dr.Carlos Alberto Ferrari pela orientação que possibilitou a conclusão deste trabalho.

Ao prof.Dr.Nivaldo Baccan pelas críticas e sugestões.

Ao prof.Dr.Y.E.Nagai pela colaboração no início deste trabalho.

Aos técnicos do LRL, do grupo de lasers e da oficina mecânica central do IFGW.

Aos colegas João Victor e César Gustavo pela colaboração e constante troca de informações.

A todo o pessoal administrativo e de apoio do DEQ.

As amigas Córa e Vera Lúcia ,da sec.DEQ-B, pelo auxílio e simpatia.

Aos colegas da sala 126 pela convivência produtiva.

Aos amigos Carlos, Maurício, Ademir, Sandro e Júlio, pelos momentos alegres.

Aos amigos da graduação pelo importante incentivo.

A família Vilani, de Campinas, pela amizade e carinho.

Aos meus tios e primos pelo apoio constante.

Ao Mário, por tudo.

A meus pais, sem os quais nada seria possível,e à minhas irmãs.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

A CAPES, CNPq, FINEP e UNICAMP pelo apoio financeiro.

INDICE

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I. CHAMAS

I.1 Conceito de chamas	3
I.2 Classificação de chamas	4
I.2.1 Chama estacionária	4
I.2.2 Chama não-estacionária	4
I.3 Velocidade de propagação e estabilidade da chama estacionária	5
I.3.1 Velocidade da chama laminar	5
I.3.1.1 Cálculo da velocidade de propagação da chama laminar	7
I.3.2 Velocidade da chama turbulenta	8
I.4 Temperatura da chama	9
I.4.1 Temperatura da chama pela teoria do reator homogêneo	9
I.4.2 Método do espectro rotacional	11
I.5 Teoria geral da chama	11
I.5.1 Lei de Maxwell-Boltzmann	12
I.5.2 Lei da conservação de energia	12
I.5.3 Lei da conservação de massa	13
I.5.4 Equação da continuidade	14
I.5.5 Equação de estado	15
I.5.6 Equação da difusão	16
I.5.7 Equação de Saha	17
I.6 Chamas de hidrocarbonetos	
I.6.1 Chama de ar-acetileno	21
I.6.2 Atomização e ionização de metais alcalinos na chama	22
I.6.3 Formação de hidróxidos e ânions na chama.	23
I.7 Interferências e ruídos nos processos de chama	24

CAPÍTULO II. O LASER DE CORANTE

II.1 Introdução	26
II.2 Corantes orgânicos	27
II.3 Níveis de energia e transições do laser	29

II.4 O ganho do laser de corante	31
II.5 Eficiência do laser de corante	34
II.6 O laser de bombeio argônio iônico	36
II.8 Estrutura do laser de corante	38
 <i>CAPÍTULO III. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA</i>	
III.1 Introdução	41
III.2 Níveis de energia e teoria de Einstein para transições espontâneas e estimuladas	41
III.3 Emissão atômica	42
III.3.1 Introdução	42
III.3.2 Espectro atômico	43
III.3.3 Intensidade das raia de emissão	45
III.3.4 Características espectrais dos átomos alcalinos	45
III.3.5 Montagem experimental para espectroscopia de emissão	47
III.4 Resultados experimentais	50
 <i>CAPÍTULO IV. EFEITO OPTOGALVÂNICO EM CHAMAS</i>	
IV.1 Introdução	56
IV.2 Teoria do efeito optogalvânico em chamas	57
IV.2.1 Cálculo da taxa de ionização térmica na chama	59
IV.2.2 Estudo da taxa de ionização foto-assistida na chama	62
IV.2.3 Transição ressonante	64
IV.3 Aspectos da distribuição de campo na chama	71
IV.4 Obtenção do sinal optogalvânico	74
IV.4.1 Montagem experimental	74
IV.4.2 Resultados experimentais	76
Conclusão	88
Apendice 1. Constantes e unidades utilizadas	89
Referências	90

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da técnica optogalvânica em chama de ar-acetileno, nebulizada com soluções de concentrações pequenas de sódio.

Com este estudo, caracterizamos a intensidade do sinal com diversas concentrações de amostras e com potências do laser de corante, motivados pela alta sensibilidade da técnica.

A instalação da infra-estrutura e montagem experimental foi feita ajustando-se as condições oferecidas pelo nosso laboratório.

Fizemos medidas do processo de emissão buscando alguns parâmetros para comparação da eficiência do sistema experimental para estudo do efeito optogalvânico.

No cap. I, fizemos um resumo sobre a teoria de chamas, destacando a de ar-acetileno, utilizada como meio de ionização.

Descrevemos brevemente, no cap. II, os pontos mais importantes do laser de corante, usado como fonte de radiação excitadora.

Apresentamos, no cap. III, uma breve dissertação sobre emissão atômica e mostramos resultados experimentais obtidos com o átomo de sódio.

O assunto do cap. IV é o efeito optogalvânico. Mostramos resultados experimentais para o átomo de sódio e comparamos alguns deles com os obtidos na emissão.

I.1 CONCEITO DE CHAMAS

A chama é um plasma ténue , um ambiente rico em íons, produzidos por reações altamente energéticas entre seus componentes. A alta temperatura da chama é devida à reações químicas exotérmicas-como oxidações, nas quais a energia térmica é conduzida para o meio adjacente e se distribui por todo o volume da chama por processos de difusão. A temperatura, coloração, produtos de queima, etc, de uma chama são determinadas pelas características intrínsecas dos gases componentes da mistura.

A chama emite nas seguintes regiões do espectro eletromagnético: no ultravioleta e no visível (transições eletrônicas), no infravermelho (transições vibracionais) e no infravermelho longínquo (transições rotacionais).

A cor da chama está relacionada com as emissões no visível dos átomos presentes na mistura gasosa. As zonas da chama têm colorações diferentes pelos tipos de reações que ocorrem, sendo a região amarela a chamada zona de combustão , que possui temperatura mais ^{baixa} do que as regiões primária, (blue cone) e externa, com temperaturas mais ^{altas}.

A queima de hidrocarbonetos produz um número muito grande de elementos, dos quais os que surgem em maior quantidade são: CO , CO_2 , H_2O , CHO^+ , H_3O^+ e C_3H_3^+ .

Em um processo de combustão, com temperatura entre 1000 e $2500^\circ\text{C}^{(5)}$, átomos de carbono provenientes do gás combustível, podem reagir com átomos de hidrogênio de outros elementos, combinando-se para formar a fuligem.

As partículas de fuligem são formadas, aproximadamente, por 10^6 átomos de carbono, concentrados em um volume esférico entre 20 e 30 nm de diâmetro⁽⁵⁾. Estas partículas unem-se, formando cadeias de fuligem visível. A quantidade de fuligem formada é muito pequena, comparada à quantidade de carbono presente no gás combustível consumido, e a sua geração é precedida pela formação de hidrocarbonetos não-saturados⁽⁶⁾.

São conhecidos resultados⁽⁷⁾ que comprovam que a presença

de metais alcalinos e alcalinos terrosos na chama, pode reduzir ou acelerar a formação de fuligem.

I.2 CLASSIFICAÇÃO DE CHAMAS

I.2.1 CHAMA ESTACIONÁRIA

E aquela que tem sua posição no espaço fixa e independente do tempo, onde existe um equilíbrio dinâmico entre a velocidade de propagação da chama e o fluxo de gás (combustível + oxidante) na mesma direção e em sentidos opostos. A chama estacionária se divide em dois grupos:

(i) *chama de difusão* - os gases componentes da chama não se misturam antes da combustão, e sim no exato momento da queima. A mistura dos gases ocorre por convecção e difusão.

(ii) *chama de pré-mistura* - os gases componentes são misturados antes da formação da chama.

As chamas estacionárias são produzidas por meio de queimadores, como o bico de Bunsen e o Meker, os mais usuais.

Na chama de difusão, a queima ocorre em todo o volume da chama, não há uma *zona de reação* distinguível. Na chama de pré-mistura, a zona de reação é facilmente identificável, pela grande quimioluminescência, que é a radiação emitida em consequência de reações químicas onde um átomo, molécula ou radical em estado eletronicamente excitado está presente.

I.2.2 CHAMA NÃO-ESTACIONÁRIA

E aquela cuja posição no espaço varia com o tempo. Um exemplo de chama não-estacionária é a *chama de explosão*. Neste caso, um certo volume da mistura combustível é submetido a uma pressão externa ao sistema - sofre uma compressão - e sua temperatura aumenta até alcançar o ponto de ignição (queima). Esta porção do gás, enquanto queima, exerce também uma pressão sobre o volume gasoso circunvizinho, que igualmente alcança o ponto de ignição. A chama então se propaga através de compressão adiabática, ou melhor, por ondas de choque produzidas por alta pressão e alta temperatura.

I.3 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO E ESTABILIDADE DA CHAMA ESTACIONÁRIA.

Definimos velocidade da chama estacionária, como a velocidade de propagação da zona de reação (velocidade de queima), na direção do fluxo de gás, em sentido contrário à este. A estabilidade da chama está ligada ao fluxo de gás e à velocidade da queima, que devem ser iguais em módulo, além de depender, também, das condições do ambiente na qual ela está imersa, como pressão e movimento do meio gasoso envolvente.

O fluxo de gás para a chama pode ser laminar ou turbulento^(10, 11) e é caracterizado pelo número de Reynolds Re

$$Re = \frac{2vr_t}{\eta_k} \quad (1.1)$$

onde v é velocidade média do fluxo do gás, calculada sobre uma seção reta do tubo condutor de combustível, ou bico queimador.

r_t é o raio do tubo

η_k é a viscosidade cinética do gás (viscosidade / densidade).

I.3.1 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DA CHAMA LAMINAR

Quando o gás no estado de fluxo laminar ($Re < 2300$) atravessa o condutor, a velocidade de propagação da chama (v_c), em um ponto de uma seção reta perpendicular à direção de fluxo de gás é máxima no eixo central da chama e nula nas paredes do condutor.

Cada ponto da *frente de chama* deve satisfazer à lei de Gouy-Michelson:

$$u \cos \phi = | \vec{v}_c | = | \vec{v}_g | \quad (1.2)$$

onde $u \cos \phi$ é a projeção da velocidade de propagação da chama no eixo normal à *frente de chama*.

v_c é a velocidade de propagação da chama.

v_g é a velocidade do gás.

A distribuição da velocidade da chama na direção x é dada por ⁽¹⁰⁾

$$v_x(r) = cR^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (1.3)$$

onde r é um ponto, onde queremos medir a velocidade da chama.

R é o raio da chama.

Uma das características da chama é a espessura de sua *frente de chama*, ou da zona de combustão, que, de acordo com a composição da mistura gasosa varia entre 10^{-1} e 10^{-2} mm, à pressão atmosférica ⁽¹¹⁾. Podemos ver, na figura 1, a representação da *frente de chama*, que separa os gases primários (reagentes), dos gases secundários (produtos da queima), e vetores associados.

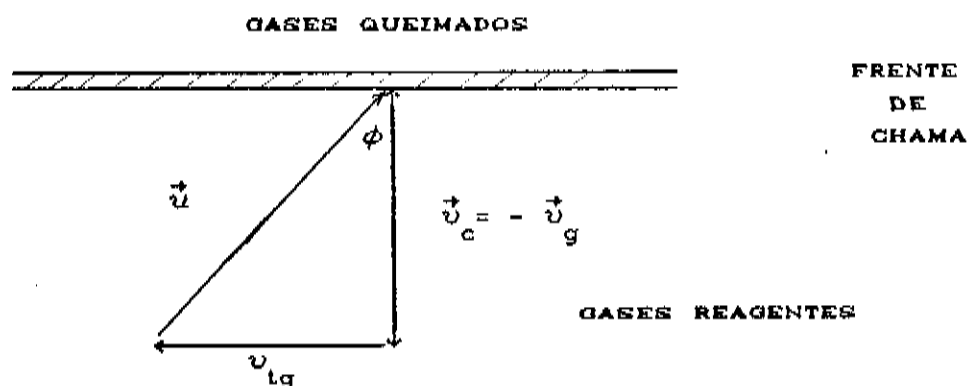


figura 1.1. Representação da *frente de chama* e vetores associados.

Estas condições para fluxo laminar são válidas apenas para chamas com velocidade de propagação e fluxo gasoso menores do que a velocidade do som (*subsônicas*).

A velocidade máxima de fluxo de gás que impede que a chama se propague para dentro do bico queimador é chamada de *velocidade crítica* ⁽¹²⁾. Em chamas laminares, a velocidade crítica do gás é diretamente proporcional ao diâmetro do queimador, nas condições normais de temperatura e pressão ($T=273$ K, $P=1$ atm).

1.3.1.1 CÁLCULO DA VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DA CHAMA LAMINAR

Existem vários métodos para se calcular a velocidade de propagação de uma chama em condições estacionárias e laminares: as técnicas do queimador de Bunsen^[19], da chama chata^[14], através de medidas do movimento de partículas sólidas na chama^[15], pelo método da bomba^[16], etc. Todas as técnicas citadas acima são experimentais. Desenvolveremos agora, um método teórico simples que fornece resultados satisfatórios para o cálculo da velocidade de propagação da chama.

A quantidade de gás que passa através da zona de reação de uma chama plana (chata), na direção normal à uma área de seção reta é

$$M_n = v_c \rho_g \quad (1.4)$$

onde v_c é a velocidade de propagação da chama.
 ρ_g é a densidade do gás antes da combustão.

O fluxo de gás que se queima através de uma superfície finita na zona de reação é

$$\phi = \oint \vec{M} \cdot d\vec{s}_c \quad (1.5)$$

Pelo teorema de Gauss, temos

$$\oint \vec{F} \cdot d\vec{s} = \oint \text{div } \vec{F} \, dv \quad (1.6)$$

$$\phi = \oint \text{div } \vec{M} \, dv \quad (1.7)$$

Da equação (1.5)

$$\phi = \int_{s_c} M_n \, ds_c \quad (1.8)$$

O fluxo de gás que sai do queimador é igual ao fluxo de gás que passa através da zona de reação, então

$$\phi = \int_{s_q} M_q \, ds_q \quad (1.9)$$

e, de acordo com a equação (1.8)

$$\int_{s_c} M_n ds_c = \int_{s_q} M_q ds_q \quad (1.10)$$

sendo $M_q = \rho_g v_g$, e substituindo-se os valores de M_q e M_n na equação (1.10), teremos:

$$\int_{s_c} v_c \rho_g ds_c = \int_{s_q} v_g \rho_g ds_q \quad (1.11)$$

que integrada, torna-se

$$v_c \rho_g s_c = v_g \rho_g s_q \quad (1.12)$$

Da equação (1.12), vemos que a velocidade de propagação da chama pode ser escrita em termos da velocidade dos gases primários, da área de saída (fenda) do queimador e da área da seção reta da chama, que em sistemas estacionários são aproximadamente iguais ($s_c \sim s_q$):

$$v_c = \frac{v_g s_q}{s_c} \quad (1.13)$$

Para chamas planas a expressão acima é satisfatória, porém no caso de chamas que possuam zona de reação esférica ou cônica, esta expressão não será correta^[17].

1.3.2 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DA CHAMA TURBULENTA

As chamas de fluxo de gás turbulento, que se caracterizam pelo fato de que sua zona de reação sofre variação na posição espacial com o tempo, possuem número de Reynolds $Re > 3200$. A velocidade crítica do gás combustível, para fluxos turbulentos, é diretamente proporcional a $(d)^{1/2}$ - onde d é o diâmetro do tubo, nas CNTP.

A definição matemática da velocidade da chama turbulenta é uma tarefa bastante difícil, pois neste caso não existem parâmetros que a caracterizem de forma satisfatória. Alguns

autores^[18,19,20], sugeriram equações que dariam valores aproximados para a velocidade, mas não há concordância entre seus resultados.

Como no trabalho que desenvolvemos a chama utilizada é do tipo laminar, não nos estenderemos no assunto chama turbulenta.

I.4 TEMPERATURA DA CHAMA

A temperatura é uma propriedade intrínseca de um sistema de partículas, caracterizada pela distribuição de energia destas partículas. Para estudarmos a temperatura, consideraremos a chama estacionária, laminar, e utilizaremos o conceito de equilíbrio térmico local, com a chama dividida em regiões com temperaturas bem definidas.

Podemos determinar a temperatura da chama através de qualquer parâmetro físico que seja função desta temperatura. Por exemplo: a intensidade das linhas espectrais vibracionais, rotacionais e eletrônicas ou pela energia translacional, usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Apresentaremos, a seguir, alguns métodos importantes para a determinação da temperatura da chama.

I.4.1 TEMPERATURA DA CHAMA PELA TEORIA DO REATOR HOMOGÊNEO

Nesta teoria, a zona de reação da chama é tratada como um reator, onde é feita uma analogia entre as paredes deste e a difusão das partículas naquela. Ou melhor, os limites (planos ou paredes) da zona de combustão são os planos de difusão das partículas para o meio exterior.

Este modelo é de autoria de Van Tiggelen^[21] e se baseia no fato das reações radicalares na zona de combustão ocorrerem em um volume espacial bastante reduzido, aproximadamente 10^8 vezes o livre caminho médio das espécies - a espessura da zona de combustão, que pode, então, ser tratada isoladamente.

Na figura 1.2, vemos a representação esquemática da frente de chama, de acordo com a teoria citada.

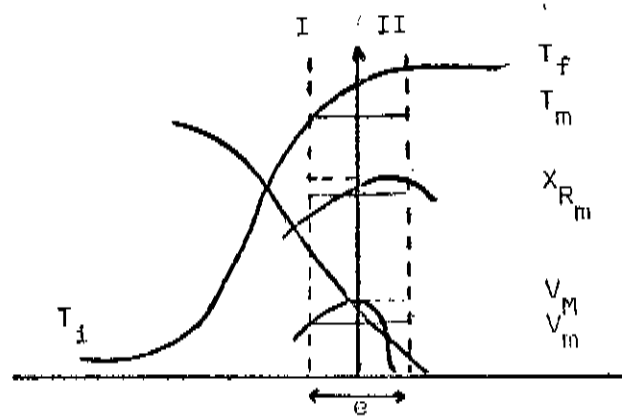


Figura 1.2 Representação esquemática da frente de chama, onde:

T_m é a temperatura na qual a velocidade de reação é máxima (V_m).

T_m é o valor médio da temperatura na zona de reação.

X_{R_m} é o valor médio de fração molar na zona de reação.

V_m é a velocidade de reação máxima.

V_m é o valor médio da velocidade de reação na zona de combustão.

e é a espessura da frente de chama.

Nos planos de difusão (I e II, na figura 1.2), ou melhor, nas paredes do reator, ocorrem ramificações ou rupturas de cadeias com formação de radicais livres. Este fenómeno é o responsável pela propagação da chama.

A equação de Van Tiggelen⁽²¹⁾, para temperatura média é:

$$T_m = T_i + 0.74 (T_f - T_i) \quad (1.14)$$

onde T_i e T_f são as temperaturas inicial e final da chama.

A equação para velocidade de propagação da chama⁽²¹⁾ é

$$v_c = \frac{1}{e} (32\lambda T_i / 15\pi) (2R / 3M_R T_m)^{1/2} \quad (1.15)$$

onde R é a constante universal dos gases.

M_R é a massa molar média dos radicais reagentes.

1.4.2 METODO DO ESPECTRO ROTACIONAL

Uma linha espectral tem sua intensidade dada por^[22]

$$I = \frac{A \nu^4}{Q_r} (J' + J + 1) \exp \left[- B' J' (J + 1) - \frac{hc}{KT} \right] \quad (1.16)$$

onde J' e J são os números quânticos dos estados superior e inferior, respectivamente.

h é a constante de Planck.

c é a velocidade da luz.

K é a constante de Boltzmann.

T , temperatura absoluta do sistema.

A é uma constante dependente da variação do momento de dipolo e do número de moléculas no nível vibracional de origem da transição.

ν é a frequência da linha.

B' é a constante rotacional do nível superior.

Q_r é a soma dos estados rotacionais.

A temperatura pode ser determinada medindo-se a intensidade das linhas espectrais rotacionais e substituindo-se na equação (1.16) o valor encontrado.

1.5. TEORIA GERAL DA CHAMA

Como sabemos, a chama é um sistema de partículas altamente energéticas, em movimento incessante. Estas partículas são átomos e moléculas instantaneamente neutras e/ou excitadas, radicais e, especialmente, íons atômicos e moleculares. A quantidade destes íons é grande, por isso podemos dizer que a chama é um plasma, embora tênue. As espécies trocam energia entre si, principalmente através de colisões.

Esta troca pode ser de energia rotacional, vibracional ou translacional. A energia mais significativa é a translacional, e a temperatura associada à ela é utilizada nas equações de estado e de propriedades de transporte, que junto às reações cinéticas e leis de conservação de massa, momentum e energia, são o fundamento da teoria de chamas.

I.5.1 LEI DA DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

No equilíbrio térmico, a energia cinética total se distribui entre as partículas seguindo a lei de Maxwell-Boltzmann⁽²⁹⁾

$$\frac{dN}{N} = \left[\frac{m}{2\pi KT} \right] \exp \left\{ - \frac{m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2KT} \right\} dv_x dv_y dv_z \quad (1.17)$$

onde $\frac{dN}{N}$ é a proporção de partículas cuja velocidade de translação está no intervalo $[v, v+dv]$.

m é a massa da partícula.

K é a constante de Boltzmann .

T é a temperatura absoluta do sistema.

N é o número total de partículas de massa m .

v_x , v_y e v_z são as componentes do vetor velocidade.

I.5.2 LEI DA CONSERVAÇÃO DE ENERGIA

Esta lei nos diz que:

Toda a energia produzida em uma reação química tem que ser dissipada por convecção, condução ou radiação.

A formulação matemática desta lei é⁽²⁴⁾

$$\lambda \frac{dT}{dz} + MC_p (T_f - T) + S = M \sum_j (e_j - e_{jf}) H_j^0 \quad (1.18)$$

onde z é a direção do fluxo gasoso.

λ é a condutividade térmica.

C_p o calor específico a pressão constante .

T_f é a temperatura final do gás na zona de reação.

T é a temperatura do ponto da chama usada como referência.

S é a quantidade de energia irradiada.

M é a quantidade de gás transportado ao longo do eixo z .

H_j^0 é a entalpia da espécie j em condições ideais.
 ϵ_j a velocidade com que a espécie gasosa j se desloca
 $\epsilon_{jf} = \epsilon_j$ quando $T = T_f$

Podemos reescrever (1.18) como:

$$\lambda \frac{dT}{dz} + MC_p (T_f - T) = M \sum_j (\epsilon_j - \epsilon_{jf}) H_j^0 \quad (1.19)$$

onde $H = -\lambda \frac{dT}{dz}$ é o fluxo de calor no sistema.

A quantidade de energia trocada com o meio-ambiente no qual a chama está imersa é pouco significativa em relação à energia presente na chama, ou seja, a temperatura da chama é muito maior do que a temperatura alcançada pela vizinhança, portanto podemos desprezar S e a equação (1.18) é reescrita como (1.19).

1.5.3 LEI DA CONSERVAÇÃO DE MASSA

Sabemos que a quantidade de gás que flui através da área de uma seção reta do queimador, na direção z , normal à frente de chama é⁽²⁵⁾

$$M = \rho_g v_g \quad (1.20)$$

onde ρ_g é a densidade local do gás.

v_g é a velocidade linear das partículas.

Consideramos, em condições ideais de estabilidade, M constante para chamas estacionárias, e escrevemos a lei da conservação de massa

$$M = \rho_g v_g = \text{constante} \quad (1.21)$$

ou seja, a quantidade de matéria gasosa fluindo através de uma área (cm^2) finita, por intervalo de tempo (s), não sofre variação.

I.5.4 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE

O fluxo da mistura gasosa é constante, pela lei da conservação de massa, porém o fluxo de um certo componente j da mistura pode variar na direção z de propagação.

Sendo ϵ_j a velocidade da espécie j na direção z , para uma porção infinitesimal dz , a variação local de velocidade será

$$d\epsilon_j/dz$$

A variação local da velocidade implicará na mudança do valor de fluxo da espécie j .

A espécie j pode, ser um componente primário da mistura, ou pode surgir como consequência de reações químicas na chama. Digamos, então, que a velocidade de formação da espécie é w_j , em unidades de massa.

A quantidade de matéria, M_j , que passa através da zona de reação e é queimada, será expressa como a razão entre a velocidade de formação da espécie e a variação de velocidade com que a espécie flui através da zona de reação:

$$M_j = \frac{w_j}{d\epsilon_j/dz}$$

ou

$$M_j \frac{d\epsilon_j}{dz} = w_j \quad (1.22)$$

A expressão (1.22) é chamada de equação da continuidade, e nos diz que a velocidade com que a espécie surge na zona de reação da chama (velocidade de formação) é igual ao produto do fluxo de massa pela variação de velocidade da espécie através da zona de reação. Fazendo o somatório na equação acima, teremos

$$\sum_1^n M_j \frac{d\varepsilon_j}{dz} = \sum_1^n w_j \quad (1.23)$$

Da equação (1.23), temos que, o somatório das velocidades de formação das espécies será igual à *velocidade total* de formação de espécies na zona de reação da chama. Assim como a soma dos fluxos de cada espécie será igual ao *fluxo total* de massa através da região de combustão. Então, a expressão (1.23), será a equação da continuidade de n partículas do sistema.

I.3.5 EQUAÇÃO DE ESTADO

A equação de estado relaciona as grandezas físicas, pressão P , volume v , temperatura T e massa m de um gás. A equação de estado para gases reais, derivada por Van der Waals, em 1873, é:

$$P + \frac{a}{v^2} (v - b) = RT \quad (1.24)$$

onde a e b são constantes particulares para cada gás.

R é a constante universal dos gases.

$v = V/n$ é o volume específico molar.

n é o número de moles.

Para grandes volumes gasosos, quando $V \rightarrow \infty$, $a/v^2 \rightarrow 0$ e $v \gg b$, e a equação de estado se reduz a

$$Pv = RT \quad (1.25)$$

Podemos substituir, na equação (1.25), os valores de $\dot{v} = n / \dot{V}$ e $V = m / \rho$, e teremos então

$$P = \frac{\rho n}{m} RT \quad (1.26)$$

No caso de uma mistura gasosa de várias espécies, podemos

escrever a equação de estado em função da fração de massa y_j e do peso molecular m_j , de cada espécie :

$$P = \rho RT \sum_j \frac{y_j}{m_j} = RT \sum_j c_j = RT c_T \quad (1.27)$$

onde c_j é a concentração molar da espécie j .

c_T é a concentração molar total.

1.5.6 EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

A velocidade das partículas é a soma da velocidade da difusão v_{dj} com o fluxo (ou transporte), v_{fj} , isto é, a velocidade da partícula j , na zona de reação da chama, v_j , é:

$$v_j = v_{dj} + v_{fj} \quad (1.28)$$

e a velocidade s_j da espécie j , na direção de propagação z , será dada por:

$$s_j = \left[v_{fj} + v_{dj} \right] \frac{m_j n_j}{M} \quad (1.29)$$

onde m_j é o peso molecular da espécie j .

n_j é o número de moles da espécie j .

Substituindo-se o valor de s_j , dado na equação (1.29), na equação da continuidade (1.22), teremos, para M constante:

$$\frac{d}{dz} \left\{ m_j n_j \left[v_{fj} + v_{dj} \right] \right\} = w_j \quad (1.30)$$

O peso molecular m_j é constante , mas o número de moles pode sofrer variação na direção do fluxo, então :

$$m_j \frac{d}{dz} \left\{ n_j \left[v_{fj} + v_{dj} \right] \right\} = w_j \quad (1.31)$$

A expressão acima mostra que a velocidade de formação da espécie j na chama, w_j , é igual à variação, na direção z de fluxo,

do produto entre o número de moles (n_j) e a velocidade total da espécie j , a menos de uma constante, m_j , que é o peso molecular da espécie, ou seja, a espécie j produzida na chama se desloca através da zona de reação por processos de difusão e transporte.

I.5.7. EQUAÇÃO DE SAHA

Em um sistema constituído por diferentes partículas, algumas entre estas podem possuir a mesma energia, ou melhor, algumas espécies, j , possuem energia E_j .

A equação de Gibbs nos diz que, a probabilidade $W(E_j)$, de um gás, como um todo, possuir energia E_j é:

$$W(E_j) = \Omega(E_j) \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ - E_j / KT \right\} \quad (1.32)$$

onde $\Omega(E_j)$ é o número de diferentes processos energéticos que um átomo neutro pode realizar.

K é a constante de Boltzmann.

T é a temperatura absoluta do sistema.

$\mathcal{Z}$ é a função partição definida a seguir,

$$\mathcal{Z} = \sum_j \exp \left\{ - E_j / KT \right\} \Omega(E_j) \quad (1.33)$$

com $j = 1, 2, \dots, n$,

e sendo n = número de partículas do sistema.

A função partição é o somatório de todos os estados possíveis das partículas do sistema.

Sabemos que, na chama, as espécies podem ser ionizadas, pela grande energia térmica do meio, capaz de provocar transições por processos colisionais.

Quando uma certa espécie A se ioniza, temos



ou seja, um sistema de partículas independentes entre si, íon + elétron, é formado. Implícitas, neste sistema, existem a energia do elétron E_e , do íon E_A^+ , e a energia externa utilizada

pelo átomo no processo de ionização, E_i .

Baseados na afirmação anterior, podemos escrever a energia total do sistema, como:

$$E_T = E_A + E_e + E_i$$

e a probabilidade do sistema como um todo estar no estado de energia E_T é dada por,

$$W(E_T) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \Omega(E_A) \Omega(E_e) \exp \left\{ - [E_A + E_e + E_i] \right\} \quad (1.34)$$

A função partição do átomo neutro, do íon ou do elétron separadamente, é dada por,

$$Z = \sum_j \exp \left\{ - E_j / KT \right\} \Omega(E_j) \quad (1.35)$$

onde a soma é feita sobre todos os estados possíveis da espécie considerada. Baseados na definição (1.35), podemos reescrever a equação (1.34) como,

$$W(E_T) = \frac{1}{\mathcal{Z}} (Z_A) (Z_e) \exp \left\{ - E_i / KT \right\} \quad (1.36)$$

onde Z_A e Z_e são as funções partição do íon e do elétron, respectivamente.

$\mathcal{Z}$ é definido na equação (1.33).

Existirão, na chama, concentrações de átomos neutros (n_A), e de íons (n_{A+}). Estas concentrações serão diretamente proporcionais às probabilidades W_A (de existirem átomos neutros na chama), e W_{A+} (de existirem íons).

Podemos, então, escrever:

$$n_A \sim W_A = \frac{Z_A}{\mathcal{Z}} \quad (1.37a)$$

$$n_{\mathbf{A}^+} \sim W_{\mathbf{A}^+} = \frac{Z_{\mathbf{A}^+}}{\mathcal{Z}} \exp \left\{ - E_i / KT \right\} \quad (1.37b)$$

Utilizando as equações acima, podemos escrever a razão entre a concentração de íons e de átomos neutros:

$$\frac{n_{\mathbf{A}^+}}{n_{\mathbf{A}}} = \frac{(Z_{\mathbf{A}^+})(Z_e)}{Z_{\mathbf{A}}} \exp \left\{ - E_i / KT \right\} \quad (1.38)$$

A função partição do elétron, Z_e , para j estados possíveis, é dada por:

$$Z_e = \sum_j \exp \left\{ - E_j / KT \right\} \propto (E_j) \quad (1.39)$$

A energia do elétron é dada por

$$E_e = E_{tr} + E_{int}$$

onde E_{tr} é a energia translacional do elétron

E_{int} é a energia interna do elétron

Então, podemos escrever a função partição do elétron como sendo:

$$Z_e = Z_{tr} Z_{int} \quad (1.40)$$

Os estados possíveis de energia interna para o elétron são dois, pois existem dois sentidos de orientação para o spin eletrônico, então, $Z_{int} = 2$. A equação (1.40), torna-se,

$$Z_e = 2 Z_{tr} \quad (1.41)$$

A função partição relacionada à energia translacional do elétron é dada por:

$$Z_{tr} = \frac{V}{h^3} (2\pi m_e KT)^{3/2} \quad (1.42)$$

Utilizando-se a relação inversa, $V = 1/n_e$,

$$Z_{tr} = \frac{1}{n_e h^3} (2\pi m_e KT)^{3/2} \quad (1.43)$$

Substituindo-se as equações (1.43) e (1.41) na expressão (1.40), obteremos:

$$Z_e = \frac{2}{n_e h^3} (2\pi m_e KT)^{3/2} \quad (1.44)$$

Podemos, agora, voltar à equação (1.38), que nos dará, finalmente, a relação entre os números de átomos ionizados e neutros, após substituirmos o valor de Z_e acima:

$$\frac{n_{A^+} + n_e}{n_A} = \frac{2 Z_{A^+}}{Z_A} \frac{(2\pi m_e)}{h^3} (KT)^{3/2} \exp \left\{ - E_i / KT \right\} \quad (1.45)$$

A relação (1.45) é a equação de Saha^[26], que nos dá um valor para a ionização que ocorre durante a queima de gases.

Reescrevendo a equação (1.45), na forma logarítmica, e substituindo-se m_e , h , π e K pelos respectivos valores numéricos:

$$\log \frac{n_{A^+} + n_e}{n_A} = - \frac{5040}{T} E_i - \frac{3}{2} \log \frac{5040}{T} + 20937 + \log 2 \frac{Z_{A^+}}{Z_A} \quad (1.46)$$

onde n_{A^+} é a densidade de íons positivos.

n_A é a densidade de átomos neutros.

n_e é a densidade de elétrons.

E_i é o potencial de ionização.

T é a temperatura absoluta.

Z_{A^+} é a função partição do íon A^+ .

Z_A é a função partição do átomo neutro A.

Podemos substituir a função partição pelo peso estatístico, igual à multiplicidade das espécies. Para um átomo neutro ou ionizado, o peso estatístico é $g = 2J + 1$, onde J é o número quântico angular total do elétron.

Com a presença de várias espécies ionizáveis na chama, teremos uma equação para cada átomo diferente A,B,C,etc.

I.6 CHAMAS DE HIDROCARBONETOS

As chamas comumente usadas para medidas analíticas em experiências espectroscópicas, são as de ar-hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos, constituídos exclusivamente pelos elementos hidrogênio e carbono. Como exemplo, citamos o metano (CH_4), eteno (C_2H_4) e o acetileno, ou etino, (C_2H_2).

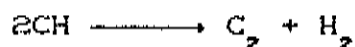
Nos processos de combustão de hidrocarbonetos, existem muitas reações intermediárias. Várias espécies moleculares e atômicas, íons e radicais, podem ser identificadas durante a queima, embora a determinação da totalidade das espécies intermediárias seja difícil, pois elas possuem tempo de vida muito curto.

Algumas espécies presentes na queima de mistura gasosa ar-hidrocarbonetos⁽²⁷⁾: O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H , O , OH , HO_2 , N_2 , C_2 , C_3 , H_2 , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H , C_2H_2 , CH_3O_2 , CHO , CH_3CH , CHO^+ , CO^+ , OH^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}^+$, C_3H_3^+ , NO^+ , estando as espécies CHO^+ , H_3O^+ e C_3H_3 presentes em maior quantidade na combustão^(28,29). As presenças de N_2 e NO^+ são consequência das reações de hidrocarbonetos com o ar.

I.6.1 CHAMA DE AR-ACETILENO

A temperatura de uma chama de ar-acetileno é de aproximadamente 2500 K ($KT = 0.2 \text{ eV}$)⁽²⁹⁾. Esta chama produz um forte espectro radicais C_2 , que são produzidos pela dissociação de polímeros⁽³⁰⁾, formados na chama.

A radiação emitida por estes radicais, está no intervalo de comprimento de onda de 430 Å a 670 μm , chamado *espectro de Swan*⁽³¹⁾. As radiações C_2 são produzidas na reação:



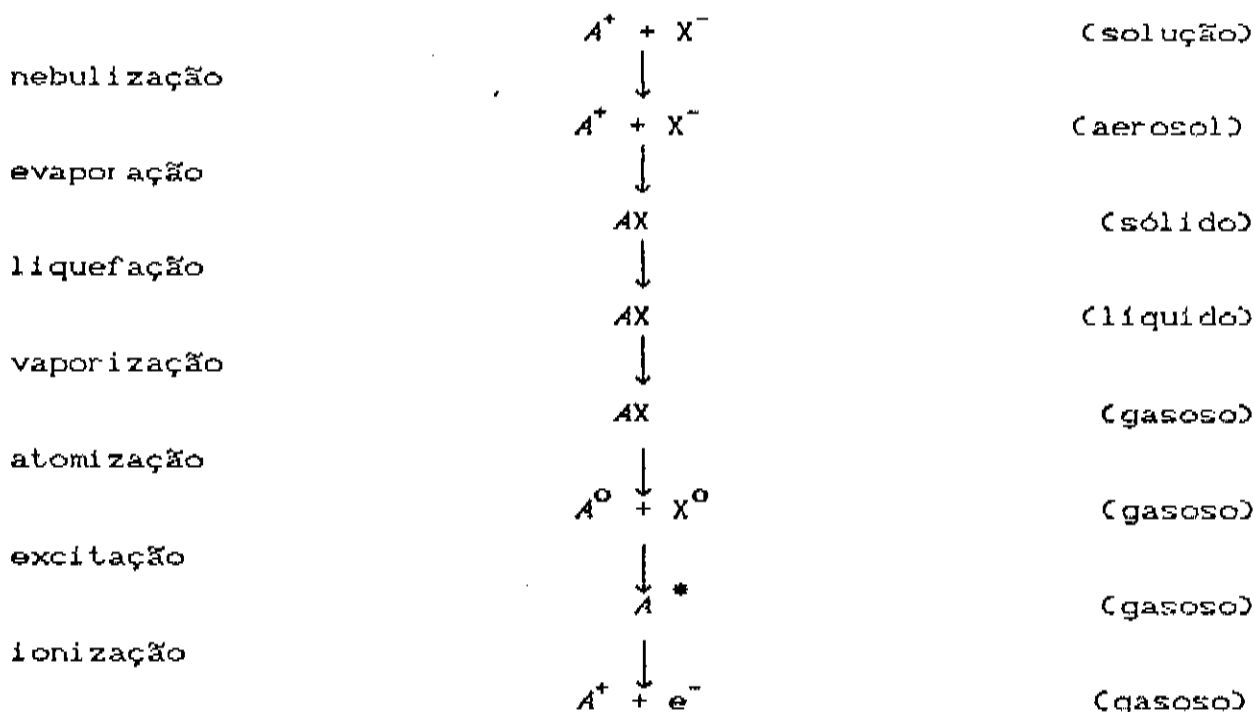
Os radicais C_2 e CH são importantes para a ionização na chama de acetileno e hidrocarbonetos em geral.

O comprimento de onda do radical CH varia entre 431.2, 388.9 , 387.1 e 310 μm ⁽⁹²⁾.

Na chama de ar-acetileno sabemos que a variação na pressão dos gases varia diretamente a velocidade da chama⁽⁹³⁾. Se a pressão parcial de ar aumenta em relação à pressão de acetileno, a velocidade de queima será maior e permanecerá constante, embora a pressão total dos gases aumente, se as pressões parciais dos gases não sofrerem variações.

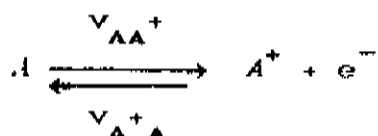
1.6.2 ATOMIZAÇÃO E IONIZAÇÃO DE METAIS ALCALINOS NA CHAMA

Em uma chama analítica , o processo de nebulização e atomização ocorre segundo passos, ou etapas, muito bem definidas, que dependem da energia térmica do meio no qual a amostra está imersa. Representamos, a seguir, todo o processo esquematicamente, até a ionização puramente térmica dos átomos alcalinos (A), na chama⁽⁵⁰⁾.



Quando na chama existem átomos de metais alcalinos, o número de íons e elétrons é igual ($n_e = n_{A^+}$), e a concentração de elétrons é diretamente proporcional à de átomos do metal.

Como já sabemos, a reação que ocorre na chama é,



onde v_{AA^+} é a velocidade constante de ionização.

v_{A^+A} é a velocidade constante de recombinação das espécies.

Pela teoria de colisões, as velocidades v_{AA^+} e v_{A^+A} são dadas por⁽³⁴⁾

$$v_{AA^+} = (8\pi KT)^{1/2} \left(\frac{1}{\mu} \right)^{1/2} N\sigma \exp \left\{ - E_i / KT \right\} \quad (1.47)$$

$$v_{AA^+} = k_A v_{A^+A} \quad (1.48)$$

$$k_A = \frac{[A^+][e]}{[A]} \quad (1.49)$$

onde K é a constante de Boltzmann.

T a temperatura absoluta.

μ é a média das massas das partículas envolvidas na reação.

N é a concentração total das partículas reagentes.

σ é a seção de choque das partículas.

E_i é a energia de ionização da espécie A .

k_A é a constante de ionização do átomo A .

$[A^+]$ é a concentração, ou pressão parcial, do íon na chama.

$[A]$ é a concentração do átomo neutro na chama.

$[e]$ é a concentração de elétrons na chama.

I.6.3 FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ANIONS NA CHAMA. EFEITO SOBRE A IONIZAÇÃO

Quando ocorrer a seguinte reação do átomo neutro com o radical hidroxila, OH,



teremos um número menor de átomos livres,consequentemente, haverá um decréscimo na taxa de ionização térmica dos átomos na chama.

Algumas espécies neutras (que chamaremos de X), podem reagir com os elétrons provenientes da ionização de átomos e moléculas da chama, como vemos a seguir:



Como podemos observar, ocorre a formação de um ion negativo, ou um ânion. Porém, ao medirmos a ionização da chama, que contenha um grande número de espécies do tipo X, veremos que seu grau (de ionização), é baixo, pois a espécie X *captura* um elétron, que se permanecesse livre, contribuiria para a corrente gerada na ionização. O ânion, apesar de estar carregado negativamente, não contribuirá de maneira efetiva para a corrente medida, pois sua grande massa e pouca mobilidade, o tornam uma espécie cuja detecção é extremamente difícil, *se comparada com a detecção do eletrón.*

I.7.INTERFERÊNCIAS E RUÍDOS NOS PROCESSOS DE CHAMA

Na espectroscopia de chama, a solução utilizada como amostra é uma fonte de interferências nas medidas. A incerteza pode ser provocada por diversos fatores, que comentaremos a seguir.

As amostras devem possuir igual tensão superficial, para que a velocidade de aspiração e,consequentemente, a quantidade de átomos disponíveis na chama não sofra variação, e assim possamos obter absorção de energia pelas amostras padronizada. Como tal requisito não pode ser satisfeito, ao compararmos os sinais obtidos, haverá um certo erro causado pela interferência *interferência* da solução.

Outro tipo de interferência é causada pelo fato de, ao nebulizarmos na chama elementos com baixo potencial de

ionização, estes ionizarem-se termicamente. No caso da espectroscopia optogalvânica, os sinais obtidos desta ionização térmica são tratados como ruídos, característicos do sistema, podendo sobrepor-se ao sinal, o que deve ser evitado através do controle rígido da quantidade de átomos alcalinos na amostra.

Outra fonte de interferências seria a combinação do átomo estudado com outro elemento qualquer presente na chama. É claro, que, diminuindo a quantidade de átomos livres para a absorção de energia, se esta não bastar para separá-lo do outro elemento, teremos um tipo de interferência química no sistema.

Existem, também, outros tipos de ruídos, como os eletrônicos, provocados pelos instrumentos de leitura. Estes ruídos podem ser minimizados, através de um sistema de filtragem e amplificação dos sinais.

II.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo é dedicado à um breve estudo das características principais do laser de corante orgânico de fluxo contínuo, que foi utilizado em nosso trabalho como fonte de radiação ressonante com transições eletrônicas de espécies atômicas. Este laser é importante para a espectroscopia atômica, principalmente pela sua versatilidade, ou seja, pela sua capacidade de operação em um grande intervalo de frequências, bastando para isto apenas a escolha do corante apropriado.

A grande motivação para que o laser de corante orgânico fosse construído foi a necessidade de ter-se à disposição uma fonte de radiação que operasse com sintonização contínua em um certo intervalo de frequência. As primeiras experiências, indicativas de que seria possível a obtenção do efeito laser em compostos orgânicos, foram concluídas por Stockman, Mallory e Tittel^[54] em 1964.

Os lasers de corante apresentam como principal característica a emissão no espectro visível e ultravioleta, sendo continuamente sintonizáveis na região entre 340 e 1200 μm , com largura de linha menor do que 1,0 nm^[55].

Outra grande qualidade do laser de corante orgânico é a possibilidade do seu ganho ser controlado, através da concentração do meio ativo e da absorção da radiação de bombeio.

O efeito laser em compostos orgânicos foi obtido, pela primeira vez, por Sorokin e Lankard^[56] em 1966, quando trabalhavam no Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights (IBM).

A emissão estimulada no corante orgânico cloro- alumínio-ftalocianina, foi conseguida após a parte orgânica do composto ser excitada por um pulso de laser de rubi^[57].

O laser de corante contínuo foi obtido em 1970, por Peterson, Tuccio e Shavely^[58], que usaram para o bombeamento óptico de corante, um laser de argônio iônico (Ar^+).

II.2. CORANTES ORGANICOS

Os compostos orgânicos são hidrocarbonetos e seus derivados, que se dividem em duas classes: *saturados*, onde a estrutura molecular apresenta apenas ligações simples e *insaturados*, que apresentam no mínimo uma ligação dupla ou tripla.

Os corantes orgânicos são moléculas planas que apresentam uma absorção bastante forte na região visível do espectro eletromagnético, razão pela qual os lasers de bombeio são os lasers iônicos que emitem nesta região, como o argônio e criptônio, por exemplo. Os corantes que apresentam em sua estrutura molecular ligações simples e duplas, possuem uma banda de absorção que varia entre o ultravioleta e o infravermelho próximo.

Uma propriedade importante dos corantes orgânicos é a estabilidade térmica e fotoquímica^[59]. A estabilidade térmica está relacionada com a grande banda de absorção dos corantes, de modo que a energia recebida e absorvida não é causadora de mudanças súbitas na temperatura, que provocariam fenômenos que poderiam comprometer a estabilidade do corante. Quanto a estabilidade fotoquímica, ela é devida à baixa taxa de decomposição do corante, quando a molécula absorve energia na região do ultravioleta, que é igual à energia das ligações duplas em sua estrutura molecular. A banda de absorção do corante é produzida por transições eletrônicas, entre o estado fundamental e os estados excitados sigletos e tripletos.

Os corantes utilizados como meio líquido ativo de laser, são dissolvidos em água, álcool, etileno glicol ou outros solventes. A radiação que fornece energia para excitação da molécula de corante é proveniente de uma lâmpada (*flashlamp*) ou de lasers, como os de nitrogênio, rubi ou os citados anteriormente, argônio e criptônio e outros.

A figura 2.1 exhibe algumas formas planas de moléculas de corante, seus respectivos intervalos de emissão e solventes apropriados.

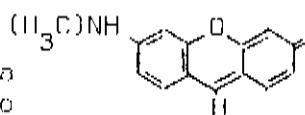
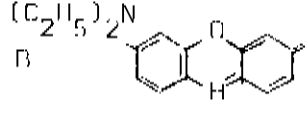
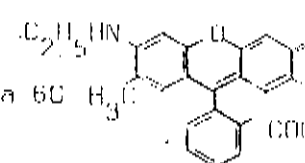
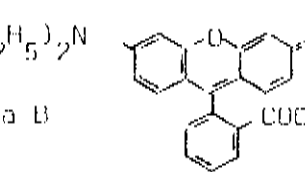
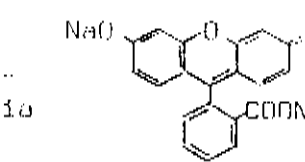
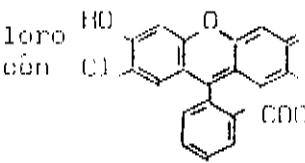
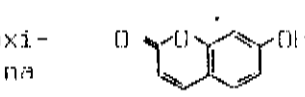
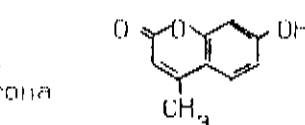
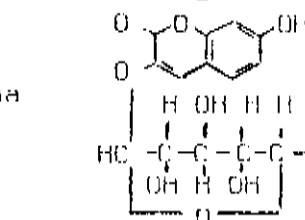
Corante	Estrutura	Solvente	Com.onda
acridina vermelho		EtOH	vermelho 600-630nm
Puronia B		MeOH H2O	amarelo
Rodamina 6G		EtOH MeOH H2O DMSO	amarelo 570-610nm
Rodamina B		Polimetil metacrilato IDFM	605-635nm
Na-fluo- rescência		EtOH H2O	verde 530-560nm
2,7 Dicloro fluorescência		EtOH	530-560nm
7.Hidroxi- coumarina		H2O pH~9	azul 450-470nm
4.Metil Beliferona		H2O pH~9	450 470nm
Esculina		H2O pH~9	450-470nm

Figura 2.1.Estrutura molecular,solvente e intervalo de emissão de alguns corantes orgânicos.

II.3. NÍVEIS DE ENERGIA E TRANSIÇÕES ENERGÉTICAS DO LASER DE CORANTE

Os compostos orgânicos possuem um sistema de níveis de energia constituído por estados eletrônicos e subníveis vibracionais e rotacionais. Uma molécula de corante, em solução, tem seus níveis rotacionais degenerados, apresentando um contínuo que é provocado pelo grande número de choques sucessivos com as moléculas do solvente.

A energia de bombeio é absorvida pelas moléculas de corante, que passam a um estado energético superior. As moléculas situadas nos subníveis inferiores do primeiro estado singlete excitado, chamado S_1 , como podemos ver na figura 2.2, emitem energia e decaem por processos radiativos aos subníveis superiores do estado fundamental, S_0 . A esta transição, fluorescência, cujo tempo de vida é de 10^{-9} s, está relacionado o ganho óptico, ou melhor, a emissão laser do corante.

Resumindo, o processo laser em uma molécula de corante orgânico é a seguinte: a radiação de bombeio é absorvida pela molécula, ocorre a inversão de população, quando o nível energético superior, S_1 , é densamente ocupado. Estas moléculas, excitadas, decaem ao nível fundamental. A probabilidade de transição entre o nível singlete superior, S_1 , e o primeiro nível tripleto, T_1 , é pequena em corantes que possuam um desempenho ótimo, pois o tempo de vida da transição $S_1 \rightarrow T_1$ é de aproximadamente 10 nanosegundos, enquanto que o tempo da transição $S_1 \rightarrow S_0$ é de 1 nseg. A diminuição do tempo de vida do estado tripleto é conseguida através de inibidores do tripleto, que citaremos adiante.

A transição $S_1 \rightarrow S_0$, que dará origem ao feixe laser, ocorre entre os subníveis dos estados singlete superior, S_1 , e o estado fundamental, S_0 , que são alargados pela degenerescência dos níveis rotacionais, da banda de fluorescência.

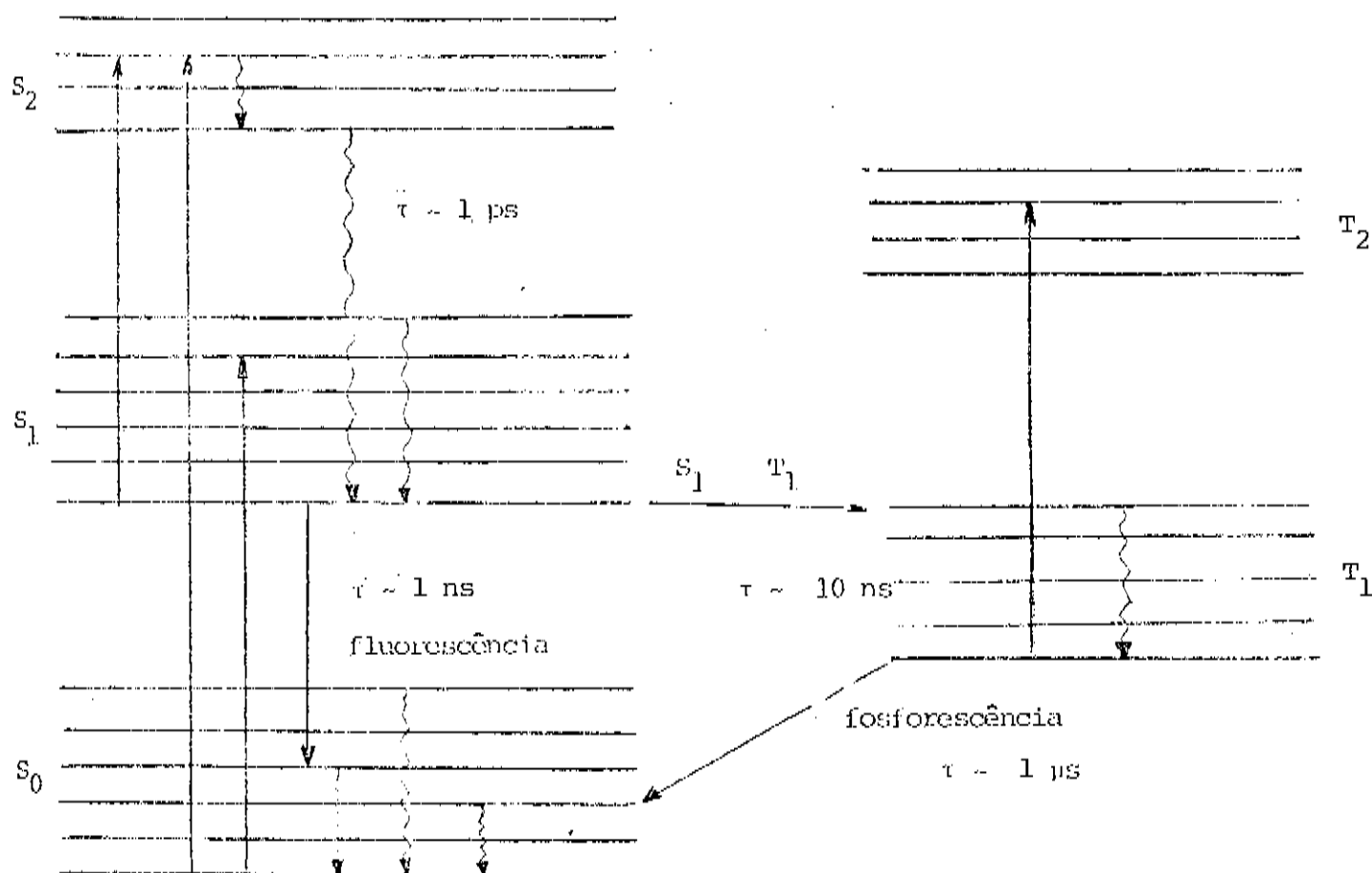


Figura 2.2. Diagrama de níveis de energia de uma molécula de corante orgânico. As setas retas ($\rightarrow$) indicam processos de absorção óptica e emissão radiativa. As setas onduladas ($\rightsquigarrow$), indicam relaxação vibracional.

Podemos ver, ainda na figura 2.2, que a transição de maior comprimento de onda da molécula de corante, ocorre entre o estado eletrônico fundamental, S_0 , e o primeiro estado singlete excitado, S_1 , na região do visível.

As transições eletrônicas entre estados singletos

superiores, $S_1 + S_n$, que apresentam comprimentos de onda menores, estão na faixa do ultravioleta. A fluorescência é a emissão radiativa do primeiro estado singlete excitado e a fosforescência é a emissão do primeiro estado tripleto excitado.

O tempo de vida do estado tripleto é longo (10 nseg), se comparado com os tempos característicos dos processos laser de corante, e muitas perdas são geradas neste estado tripleto metaestável.

Os processos isoenergéticos e não radiativos de conversão interna que as moléculas sofrem, entre estados de multiplicidade iguais, são acompanhados por transições entre estados de multiplicidade diferentes, fenômenos estes provocados pela citada degenerescência dos níveis rotacionais. Como sabemos, estes processos são prejudiciais, pois as transições entre níveis tripletos $T_1 + T_2$, coincidem com as emissões $S_1 + S_0$, originando perda óptica na região de fluorescência, que é a transição de ganho.

A relevância do processo de conversão interna $S_1 + T_1$, varia para lasers de corante contínuo (cw) e pulsado. Para o laser pulsado, as perdas ópticas no estado tripleto, T_1 , são pequenas, enquanto que, para lasers contínuos, o tempo de permanência e o número de ocupação no estado T_1 podem tornar o sistema ineficiente.

Podemos ver, na figura 2.3, a performance dos diversos corantes que podem ser utilizados no modelo de laser que dispomos em nosso laboratório. Observamos que, o corante que fornece maior potência é a rodamina 6G, que cobre o intervalo de comprimento de onda de 566.0 à 657.0 nm, aproximadamente. Através da figura, confirmamos a importância do laser de corante líquido, no que diz respeito à sua versatilidade, pois realmente ele cobre uma região bastante significativa do espectro.

II.4. O GANHO DO LASER DE CORANTE

Um fator limitante para o ganho do laser de corante é o aquecimento da solução utilizada como meio ativo. Este aquecimento, provoca a fuga das moléculas no estado singlete

superior, S_1 , para o estado tripleto, T_1 , durante o bombeio óptico, diminuindo a população disponível para participação no processo laser. Podemos evitar que isto ocorra, fazendo com que o meio ativo seja um fluxo de corrente, em circuito fechado, em que as moléculas são instantaneamente bombeadas, emitem e passam por um processo de resfriamento, antes de serem submetidas novamente ao bombeio.

O ganho do laser é considerado na região em que o meio ativo é atingido transversalmente pela radiação de bombeio. A concentração de moléculas no nível singleto superior, é considerada constante, pois supomos que a solução seja homogênea e o fluxo contínuo não sofra variação. O número de moléculas em S_1 é N_1 , em todo o volume ativo e a intensidade do laser, $I(\lambda, z)$, cresce ao longo do eixo da cavidade, na direção z , e é dada por ⁽⁶⁰⁾ :

$$\left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{TOTAL}} = \left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{E.E}} - \left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{SING}} - \left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{TRIP}} \quad (2.1)$$

Na equação anterior, definimos a taxa de aumento da intensidade do modo devido à emissão estimulada como:

$$\left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{E.E}} = IN_1 \sigma_E(\lambda) \quad (2.2)$$

assim como definimos as taxas de decréscimo devido às transições no singleto e no tripleto, respectivamente, como:

$$\left(\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right)_{\text{SING}} = -IN_0 \sigma_S(\lambda) \quad (2.3)$$

$$\left[\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right]_{\text{TRIP}} = - I N_T \sigma_T(\lambda) \quad (2.4)$$

Nas equações (2.2), (2.3) e (2.4), σ_E , σ_S e σ_T são, respectivamente, as seções de choque das moléculas de corante na emissão estimulada (E.E), na absorção no singlete (SING) e absorção no tripleto (TRIP).

A densidade total de moléculas envolvidas no processo laser, N_{TOTAL} , é dada por :

$$N_{\text{TOTAL}} = N_0 + N_1 + N_T \quad (2.5)$$

onde N_0 é a densidade de população no estado fundamental, N_1 é a densidade do primeiro estado excitado singlete, S_1 e N_T é a densidade de moléculas no primeiro estado tripleto, T_1 .

Podemos, então, reescrever a equação (2.1), utilizando as expressões (2.2), (2.3) e (2.4):

$$\left[\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right]_{\text{TOTAL}} = I \left\{ N_1 \sigma_E(\lambda) - N_0 \sigma_S(\lambda) - N_T \sigma_T(\lambda) \right\} \quad (2.6)$$

O ganho do meio ativo é definido como:

$$g(\lambda) = \frac{1}{I} \left[\frac{dI(\lambda, z)}{dz} \right]_{\text{TOTAL}} \quad (2.7)$$

ou, utilizando a equação (2.6),

$$g(\lambda) = N_1 \sigma_E(\lambda) - N_0 \sigma_S(\lambda) - N_T \sigma_T(\lambda) \quad (2.8)$$

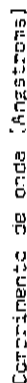
Na equação anterior, podemos ver que o ganho está

associado ao número de ocupação dos níveis, pois havendo inversão de população, $N_1 > N_0$ - no caso de $\sigma_E \geq \sigma_S$, consequentemente há ganho. A população do estado tripleto tem que ser o menor possível, o que pode ser conseguido variando-se continuamente o meio ativo, como já foi dito, e utilizando-se inibidores do tripleto, ou seja, misturando-se ao corante (O_2 e o ciclooctatetraenol). Se as perdas devido às transições no tripleto forem iguais ao ganho na emissão do singlete, o efeito laser desaparecerá.

II.5. EFICIÊNCIA DO LASER DE CORANTE

A eficiência do laser de corante é definida como a relação entre a energia fornecida e a energia luminosa resultante. A eficiência de trabalho do laser de corante bombeado pelo laser de argônio iônico, utilizado em nosso laboratório, é da ordem de 30%, o que pode ser considerado como um bom valor. Como a eficiência do laser de argônio é de aproximadamente 0.03%, encontramos o valor total de 0.01% para a eficiência na conversão de energia do sistema argônio → corante.

Os parâmetros que devem ser controlados para que o laser não tenha sua eficiência comprometida são principalmente a temperatura e a concentração do corante, que não podem aumentar significativamente, para que não ocorra a inibição da fluorescência por reabsorção pela molécula de corante. A concentração de corante que produz máxima eficiência é 10^{-4} mol por litro de solvente (metanol + etileno glicol).



35

II.6.O LASER DE BOMBEIO ARGÔNIO IÔNICO (Ar^+)

O argônio, embora sendo um gás nobre, que possui suas camadas eletrônicas preenchidas, não sendo quimicamente reativo, é uma substância que pode ser fortemente estimulada para a emissão. O gás, através de processos elétricos é ionizado e seus estados excitados podem ser associados com os níveis de transição laser. A ionização do argônio é consequência de colisões entre seus átomos e os elétrons da corrente elétrica, que deve ser de 15 a 50 amps, que atravessa o tubo de descarga que contém o gás. Os gases nobres Kr, He, Ne, também são usados como meios ativos de laser.

As duas linhas laser mais fortes do argônio são as de comprimento de onda 488.0 nm e 514.5 nm, respectivamente nas regiões do azul e do verde. As linhas no ultravioleta são próprias para o bombeio do laser de corante.

Na figura 2.4, mostramos os níveis de energia do argônio e as transições possíveis, cujos comprimentos de onda variam entre 0.7 e 3 μm .

As regras de seleção para transições atômicas do argônio são:

$$\Delta J = \pm 1, 0$$

$$\Delta L = \pm 1, 0$$

onde $J = L + S$.

O nível laser superior do átomo de argônio pode ser alcançado através do primeiro estado ionizado ou do nível fundamental. Uma consequência do processo em dois passos é a descarga bastante intensa, oferecendo potências significativas, entre 10 e 25 Watts, dependendo do modelo.

A figura 2.4 apresenta os níveis de energia do átomo de argônio e os comprimentos de onda de cada transição.

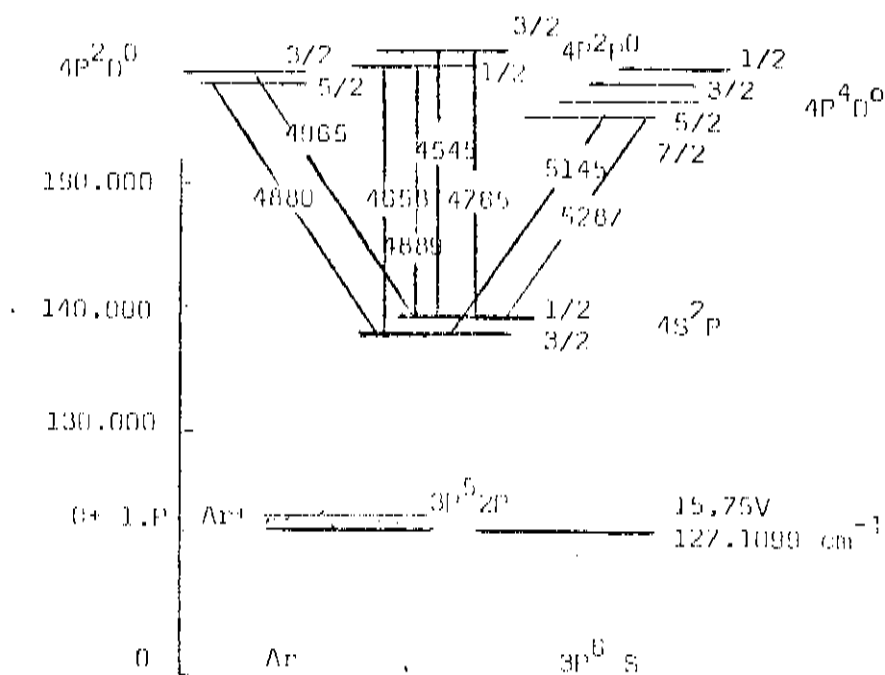


Figura 2.4 .Níveis energéticos e transições do átomo de argônio.

Como podemos observar na figura 2.4, o átomo de argônio primeiro é ionizado, pois seus níveis laser são superiores ao potencial de ionização. A corrente elétrica que usamos para excitar o gás é a responsável pela ionização em 15.75 V e na sequência, outros choques com demais elétrons excitam o ion, com energia de 19.68 V até o estado 4p²D_{5/2}^o. Verificamos, ainda na figura, que a maioria das linhas de emissão estão na região do azul, entre 4500 e 4700 Å.

O tubo de argônio é colocado no interior de um solenóide, através do qual os átomos do gás são submetidos a um campo magnético, simultaneamente à energia elétrica fornecida ao sistema. O campo magnético orienta os elétrons na direção das linhas de força paralelas ao eixo do tubo, o que possibilita o aumento da densidade de corrente nesta região, diminuindo o número de choques com as paredes do tubo, que geram perdas.

Mostramos, a seguir, na figura 2.5, o desenho do tubo de um laser de argônio. O seu interior é construído de tal forma que os íons e elétrons não tenham um caminho livre em direção ao

catodo e anodo, respectivamente. Isto possibilita uma disposição maior dos átomos ionizados para o processo laser, pois como a mobilidade dos íons é muito menor do que a dos elétrons, existe uma tendência daqueles se agruparem no catodo, onde são neutralizados e difundem-se no sistema, de tal forma que a descarga pode ser extinta. Os orifícios que existem no diâmetro interno do tubo, permitem a difusão de íons negativos para o anodo, equilibrando as reações para manutenção da descarga.

O diâmetro interno do tubo é pequeno (2 mm) e submetido à uma grande densidade de corrente pode aquecer e quebrar, por este motivo deve ser construído com material refratário, como quartzo, grafite ou óxido de berílio, assim como é necessário que seja resfriado com água.

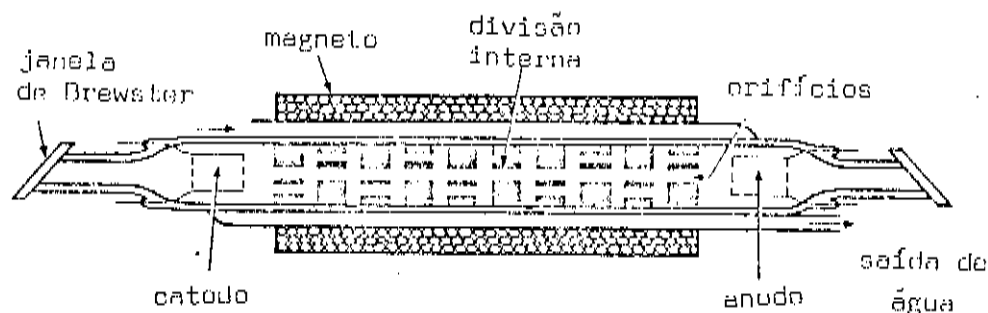


Figura 2.5. Estrutura interna do tubo de laser Ar^+ .

II.8. ESTRUTURA DO LASER DE CORANTE

O laser de corante de fluxo contínuo utilizado neste trabalho (modelo 490, *Coherent Radiation*), tem como meio ativo a rodamina 6G, como citamos anteriormente. O laser de argônio iônico utilizado como fonte de radiação de bombeamento é o modelo CR-8. O corante é injetado transversalmente à cavidade óptica, em ângulo de Brewster. A potência máxima do laser é

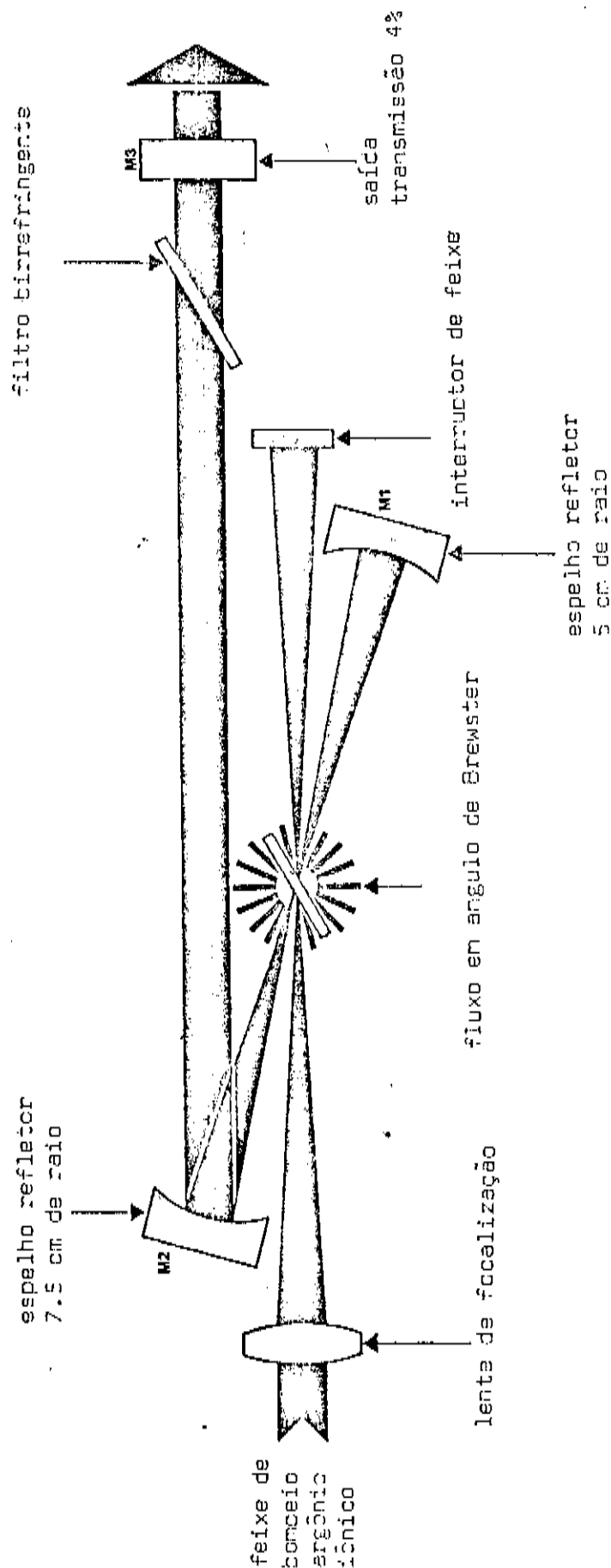


Figura 2.6. Representação esquemática da cavidade óptica de um laser de fluxo contínuo.

conseguida na linha cujo comprimento de onda é 590.0 nm, pico de emissão. O corante é dissolvido em metanol e etileno glicol, na proporção aproximada de 3 g de rodamina para 100 ml de metanol e 1.5 l de etileno glicol.

Podemos observar, esquematicamente, o funcionamento do laser na figura 2.6, reproduzida do manual do fabricante.

O laser de bombeio, argônio iônico, com a potência que em condições ótimas alcança 10 watts, é direcionado por uma lente de focalização, colocada na entrada da cavidade óptica, para o fluxo de corante. A incidência, preferencialmente, deve ser no centro do fluxo. A quantidade de radiação que não é absorvida pelo corante é capturada em um interceptador de feixe.

Da radiação absorvida pelo corante, origina-se a fluorescência e todos os processos simultâneos que descrevemos anteriormente neste capítulo. Esta segunda radiação, proveniente do meio ativo do corante, é refletida em dois espelhos altamente refletores, com aproximadamente 100% de reflectância, que possuem 5 e 7.5 cm de raio. O espelho superior é disposto na cavidade de tal forma que reflete parte desta radiação em direção a um terceiro espelho, parcialmente refletor, com coeficiente de transmitância de 4%, em condições ideais.

Entre o espelho superior e o espelho de saída (terceiro espelho), é colocado um filtro birrefringente, que selecionará os comprimentos de onda individualmente.

Como podemos observar, a cavidade óptica do laser de corante de fluxo contínuo é relativamente simples, sendo de fácil manipulação e apresentando boa eficiência.

O fluxo do corante é mantido através de bombeamento sob pressão em circuito fechado. O resfriamento é feito com água gelada circulando externamente ao depósito de corante ligado ao motor de bombeio, de forma que a temperatura do meio ativo não permaneça alta o suficiente para ocasionar perdas no tripleto.

O laser utilizado neste trabalho não apresentava uma performance ótima, embora fosse suficiente para bombeio de espécies atômicas estudadas. Fornecemos ao sistema a radiação do laser de argônio com potência de 2.5 watts em todas as linhas, e obtivemos, no máximo, 50 mw de potência no pico de emissão do corante rodamina 6G.

III.1. INTRODUÇÃO

Os possíveis estados energéticos de uma partícula são representados por níveis, dada a natureza discreta, ou quântica, de sua distribuição de energia. Existe a modificação do estado energético da partícula, causado por interações com o ambiente externo ou reações internas. Estas possíveis mudanças na característica das partículas podem ser consequência de absorção ou emissão de energia, que estudaremos brevemente neste capítulo.

III.2. NÍVEIS DE ENERGIA E TEORIA DE EINSTEIN PARA TRANSIÇÕES ESPONTÂNEAS E ESTIMULADAS.

Considerando um gás de átomos idênticos, com temperatura única, T , isolados dentro de uma cavidade e interagindo com uma radiação eletromagnética, Einstein, em 1917, estabeleceu a relação entre as probabilidades de ocorrerem transições espontâneas e estimuladas entre os níveis energéticos dos átomos.

As probabilidades de transição entre dois níveis de energia de um átomo, havendo ou não contribuição de energia externa incidente, são definidos através dos coeficientes de Einstein. Existem três processos de transição cuja ocorrência é possível em um sistema de dois níveis: a emissão espontânea, a absorção e a emissão estimulada, representados na figura 3.1.

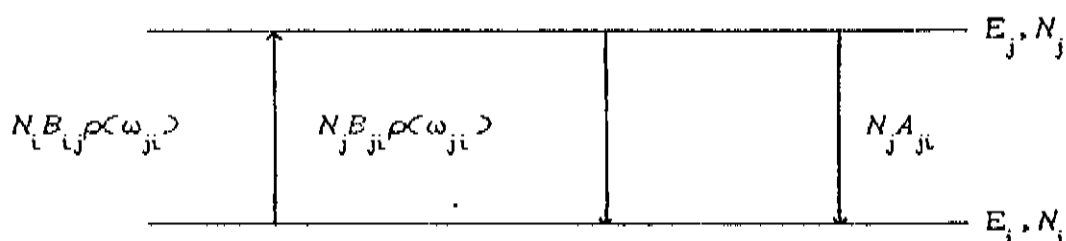


Figura 3.1. Transições possíveis entre dois níveis de energia.

Na figura 3.1 representamos esquematicamente as transições entre os níveis i e j de átomos. A densidade de energia eletromagnética de interação, por largura de linha é $\rho(\omega)$.

Na situação de equilíbrio, temos

$$A_{ji}N_i + B_{ji}\rho(\omega_{ji})N_j = B_{ij}\rho(\omega_{ji})N_i \quad (3.1)$$

A densidade da radiação envolvida no processo é dada por:

$$\rho(\omega_{ji}) = \frac{A_{ji}}{B_{ij}(N_i/N_j) - B_{ji}} \quad (3.2)$$

Para uma radiação eletromagnética incidente, não polarizada, a probabilidade, por intervalo de tempo, de ocorrência de transição do átomo é dada por,

$$\frac{|c_j(t)|^2}{t} = \frac{\pi\rho(\omega_{ij})}{3h^2\epsilon_0} S_{ij} \quad (3.3)$$

onde $\rho(\omega_{ij})$ é a densidade de radiação por frequência angular
 S_{ij} é a energia da linha de dipolo elétrico que é definida por:

$$S_{ij} = |\langle j | e\vec{r} | i \rangle|^2 \quad (3.4)$$

III.3. EMISSÃO ATÔMICA

III.3.1. INTRODUÇÃO

Em um processo de emissão, o átomo neutro, a molécula ou íon monoatômico, após ser excitado por energia externa, que pode ser térmica (no caso da chama) ou elétrica (lâmpada de cátodo oco, tubo de descarga, etc), emite radiação nas regiões do ultravioleta e do visível. Esta radiação é chamada espectro de emissão e pode ser contínua ou descontínua, formada por bandas ou raios, definidos por: a) *espectro contínuo*, a energia emitida é

distribuída continuamente entre todas as frequências; b) *espectro descontínuo*, a energia é emitida apenas em um certo número de frequências específicas. Este tipo de espectro é emitido por átomos e íons monoatômicos (*raias*), enquanto que o contínuo é emitido por moléculas (*bandas*).

III.3.2 ESPECTRO ATÔMICO

Na emissão atômica, a energia do fóton emitido, de acordo com o modelo de Bohr-Sommerfeld é

$$\Delta E = h\nu$$

onde ΔE é a diferença entre as energias dos níveis envolvidos na transição,

ν é a frequência da radiação emitida,

h é a constante de Planck.

O Princípio da Combinação de Ritz diz que:

"Qualquer átomo ou molécula, possui uma série de termos espectrais T , de forma que o número de onda, σ , de qualquer radiação absorvida ou emitida de uma espécie é a diferença entre dois destes termos"

O número de onda pode então ser definido como:

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{E_j}{hc} - \frac{E_i}{hc} \quad (3.5)$$

Pelo modelo de Bohr, podemos reescrever o número de onda :

$$\sigma = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c} \left[\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right] \quad (3.6)$$

$$R_y = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c} \quad (3.7)$$

é a constante de Rydberg para o átomo de hidrogênio e n são os números quânticos principais dos estados inicial e final da emissão atômica. No modelo de Bohr, o número quântico principal

corresponde ao raio de separação entre o elétron de valência (com órbita circular) e o núcleo.

Pela distribuição eletrônica dos átomos alcalinos, podemos fazer uma analogia entre eles e o átomo de hidrogênio, porque o campo efetivo no qual o elétron da última camada se move é um campo central, simétrico, que possui a forma:

$$U(r)_{r \rightarrow 0} = - \frac{Ze^2}{r} \quad (3.8)$$

$$U(r)_{r \rightarrow \infty} = \frac{e^2}{r} \quad (3.9)$$

Para que os níveis quânticos n, l dos átomos alcalinos sejam compatíveis com os níveis do átomo de hidrogênio, é necessário que sejam números grandes, pois a distância relativa entre os níveis energéticos ($E_{n,l}$) do metal alcalino e do átomo de hidrogênio diminui com o aumento de n, l .

Usualmente, descrevemos os estados quânticos dos átomos alcalinos através da relação seguinte, em analogia com o átomo de hidrogênio:

$$E_{n,l} = - \frac{Ry}{n^2} \quad (3.10)$$

onde n é o número quântico principal efetivo.

Os níveis energéticos de ressonância e de ionização dos átomos de metais alcalinos são significativamente menores do que os potenciais de ressonância e de ionização do átomo de hidrogênio.

Para explicar o surgimento das raiaas adicionais no espectro de emissão dos átomos alcalinos, Bohr e Sommerfeld postularam que, a órbita descrita pelo elétron de valência daqueles elementos seria elíptica e relacionado à esta, existiria o número quântico orbital, l , com valores entre 0 e $n-1$.

Os níveis energéticos de um átomo são representados por :

$$n^M L_j$$

onde n é o número quântico principal,
 M é a multiplicidade dos estados, ($M=2s+1, 2l+1$),
 L é o número quântico orbital total,
 J é o número quântico interno,

Quanto aos números quânticos principais, conforme vai crescendo o valor de n , os níveis energéticos se aproximam.

III.3.3. INTENSIDADE DAS RAIAS DE EMISSÃO

A intensidade, I , de uma linha de emissão é dada por

$$I_{om} = A_{ij} h\nu N (g_i/g_o) \exp(-E_i/KT) \quad (3.11)$$

onde A_{ij} é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea,
 ν é a frequência da radiação emitida,
 N é o número de átomos livres da espécie,
 g_o é o peso estatístico do estado fundamental.

O valor da intensidade da raia atômica depende da probabilidade de transição, assim como da quantidade de átomos presentes no meio ambiente de excitação. Esta intensidade pode ser diminuída pela possibilidade de átomos no estado fundamental ou em estados de baixa energia, absorverem radiação emitida pelos átomos fortemente excitados. Este fenômeno é chamado de auto-absorção, e pode ser tão intenso a ponto de provocar a auto-reversão, que é a modificação da forma da raia de emissão de tal forma que onde deveria existir um pico, apareça uma depressão^[62].

III.3.4. CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DOS ÁTOMOS ALCALINOS.

Todos os átomos de metais alcalinos, como o sódio, potássio, lítio, rubídio e cério, apresentam a mesma distribuição eletrônica, com camadas completas e um elétron, no estado nS , na última camada. As transições sofridas por este único elétron definirão o espectro do átomo alcalino.

No espectro do átomo alcalino, existe uma dificuldade de se distinguir as diferentes séries, uma vez que elas se sobrepõem.

na região visível. As séries básicas são :

- i) série principal - transições entre o termo fundamental S e o termo P.
- ii) série sharp - transições entre o termo P mais baixo e o termo S.
- iii) série difusa - transições entre o termo P mais baixo e os termos D.
- iv) série fundamental - transições entre os termos D mais baixos e os termos F.

A multiplicidade dos termos é dada pela expressão $2S+1$, então todos os termos dos átomos alcalinos são dubletos, com exceção de 2S , que é singlete. As transições seguem as regras de seleção :

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

paridade par $\leftrightarrow$ ímpar

Os potenciais de ionização e de ressonância dos elementos alcalinos são consideravelmente baixos e os átomos são facilmente excitáveis em fontes de baixa temperatura. No entanto, a estrutura eletrônica dos íons de metais alcalinos é igual à dos gases nobres, possuindo a última camada completa, sendo, assim, bastante difícil excitá-los. As linhas de ressonância dos íons estão localizadas na região do ultravioleta longínquo.

ELEMENTO	Li	Na	K	Rb	Cs
E_L (eV)	5.39	5.14	4.84	4.18	3.89
E_r (eV)	1.84	2.10	1.61/60	1.58/55	1.45/98

Tabela 3.1. Potenciais de ionização e de ressonância de átomos alcalinos.

As raíais atômicas possuem uma largura natural da ordem de 10^{-4} Å, sendo bastante estreitas. Ao movimento térmico dos átomos excitados, estão relacionados o efeito Doppler e o efeito de pressão, consequência da concentração de átomos na vizinhança do átomo excitado. Estes dois fenômenos podem aumentar a largura da linha atômica entre 0.01 e 0.05 Å. O alargamento Doppler é dado por:

$$D = (1.7 \lambda/c)(2RT/M)^{1/2} \quad (3.12)$$

onde λ é o comprimento de onda,
 c a velocidade da luz,
 R a constante universal dos gases,
 T a temperatura absoluta do sistema,
 M o peso atômico da espécie.

III.3.5. MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO.

Mostramos, na figura 3.2, um diagrama de blocos representando a montagem feita em nosso laboratório para espectroscopia de emissão em chama de ar-acetileno (queimador - nebulizador de fenda simples, Perkin - Elmer, mod. 303), com proporção de uma parte de acetileno para 10 de ar.

A amostra, com fluxo 0015 l/m, sofrerá transições provocadas pela energia térmica cedida pelo meio. Uma parte dos átomos, como foi dito no capítulo I, sofrerá ionização, enquanto que outros se excitarão e decairão, emitindo radiação com frequência característica de cada átomo.

Esta radiação emitida é dirigida à um monocromador (SPEX INDX INC.) que separa as linhas da região visível.

Como está representado na figura, próxima à chama foi colocada uma lente convergente, que direcionava a luz para a extremidade de um cabo de fibra óptica, colocada no ponto focal da lente. Uma outra lente de focalização foi disposta em um ponto aproximadamente equidistante da outra extremidade do cabo óptico e da fenda de entrada do monocromador.

Uma fotomultiplicadora (PFR, INC.) conectada ao monocromador e alimentada por uma fonte de alta tensão, é ligada à um amperímetro (Keithley Instruments, mod. 610), que é seguido por um registrador gráfico (7046 A x-y Recorder, Hewlett - Packard). Quando uma certa radiação emitida pela amostra tem seu comprimento de onda coincidente com o que é marcado no monocromador, a corrente que passa através da fotomultiplicadora sofre uma variação positiva e neste ponto teremos um pico registrado em nosso aparelho gráfico. Com este aparato técnico, podemos registrar qualitativamente todas as linhas emitidas pelo sistema amostra estudada + fonte de energia térmica.

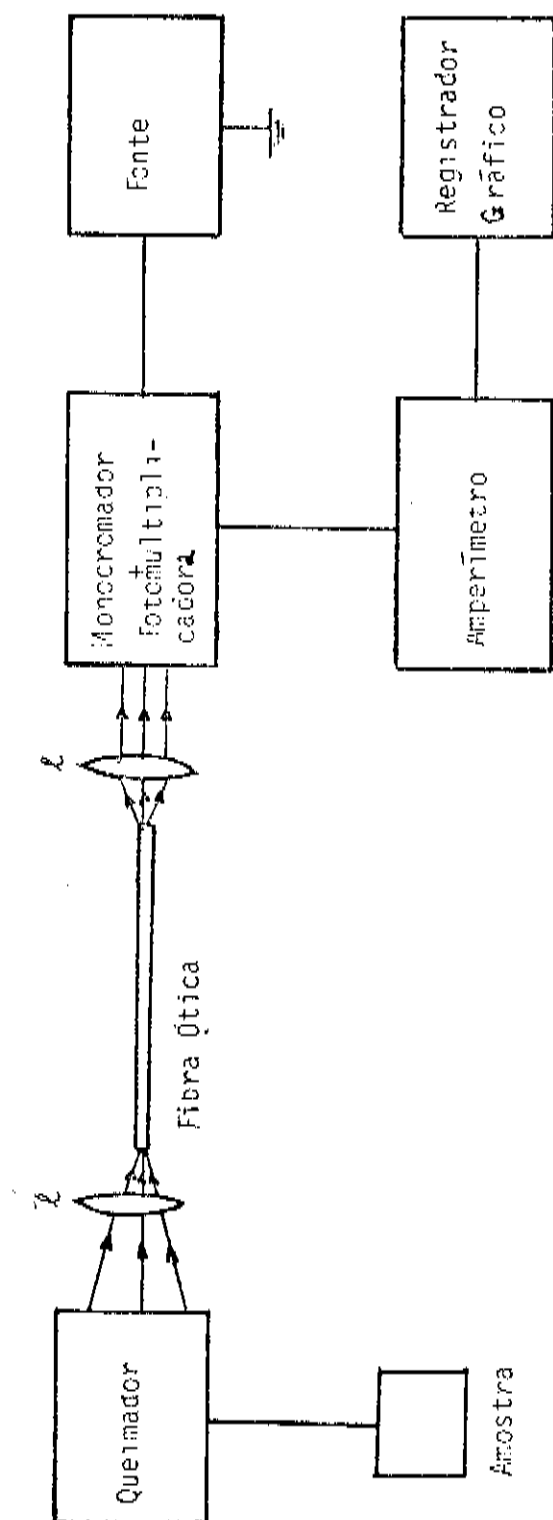


Figura 3.2 Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada para espectroscopia de emissão.

O sódio é um metal alcalino com baixa energia de ionização (5 eV), com massa específica de 0.97 g/cm³, raio atômico 1.9 x 10⁻¹⁰ cm, raio iônico 0.97 x 10⁻⁸ cm, raio covalente 1.57 x 10⁻⁸ cm, massa atômica 22.9897 g, ponto de fusão 370 K, ponto de ebulição 1165 K, calor específico 332 JK/g, calor de fusão 2.63 J/atg, calor de vaporização 96 x 10³ J/atg, número de oxidação +1, condutividade térmica 386 Jcm²/K/s e resistividade elétrica 4.2 μΩcm. Possuindo apenas um elétron de valência, a multiplicidade é igual a dois. Por isso o espectro apresenta, na série principal, um *dublete* (raias D), cujos comprimentos de onda são 589.0 e 589.59 nm. Podemos ver, na figura seguinte, os níveis energéticos do sódio.

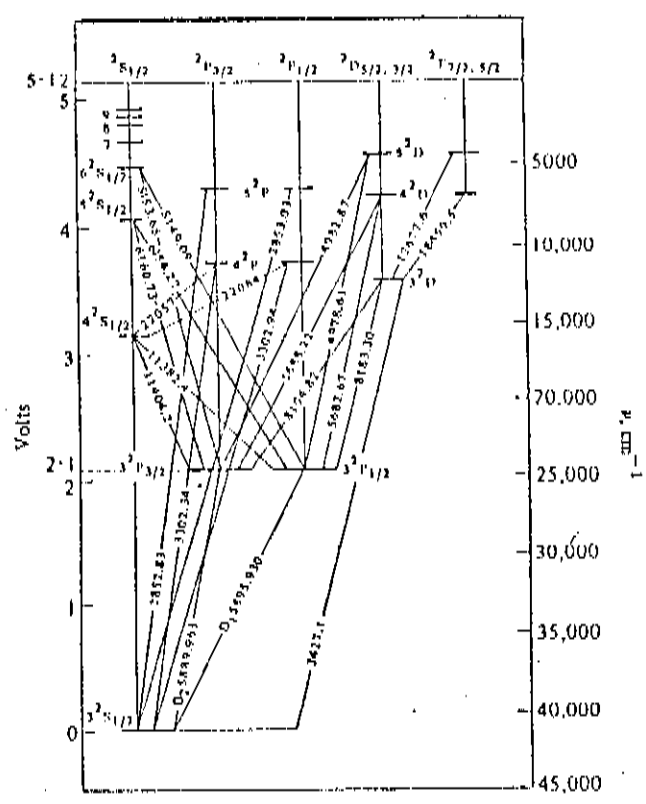
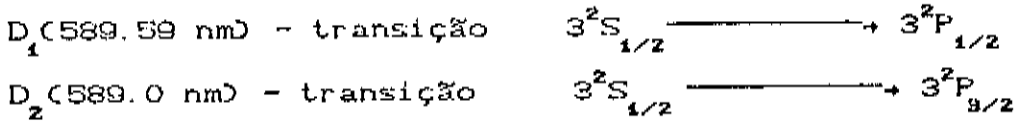


Figura 3.3. Distribuição dos níveis energéticos do sódio.

O nível energético inferior é o 3²S_{1/2}, de onde originam-se as transições do *dublete*:



III.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Utilizamos, no estudo da emissão, soluções de sódio concentradas em 10^{-9} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-4} e 10^{-3} g/l. Podemos observar o comportamento do sinal com a concentração no gráfico 3.a. Percebemos que existe uma tendência de aproximação entre os picos de intensidade das linhas 5890 A e 5895 A, para concentrações baixas, assim como para grandes concentrações. Este fato nos permite afirmar que, como para concentrações muito pequenas os sinais são reduzidos, a técnica de espectroscopia de emissão não apresenta, neste caso, boa resolução entre as linhas do dubleto.

No gráfico 3.b, observamos a variação intensidade relativa entre os picos de emissão com as diversas concentrações, comportamento que nos leva a crer que existem pontos de concentração em que não há diferença significativa entre as intensidades das linhas do dubleto.

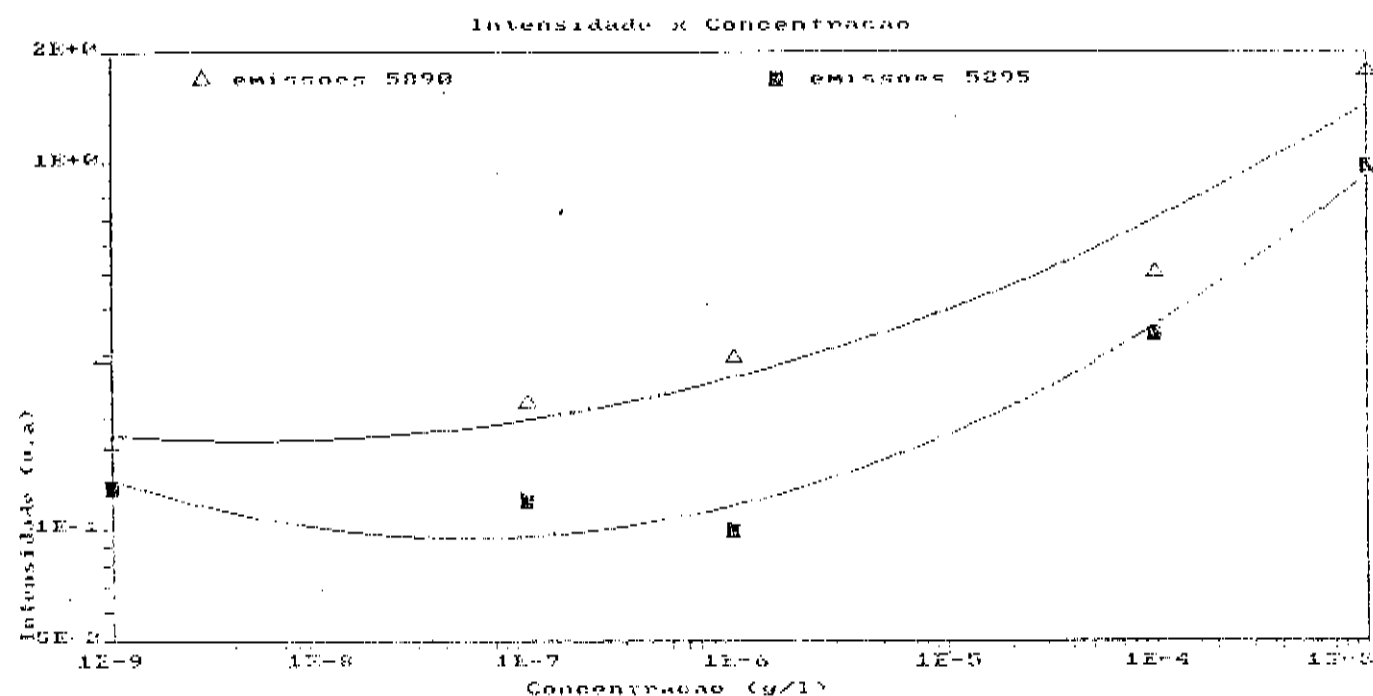


Gráfico 3.a. Variação da intensidade do sinal de emissão com a concentração, para as linhas 5890 e 5895 A do sódio.

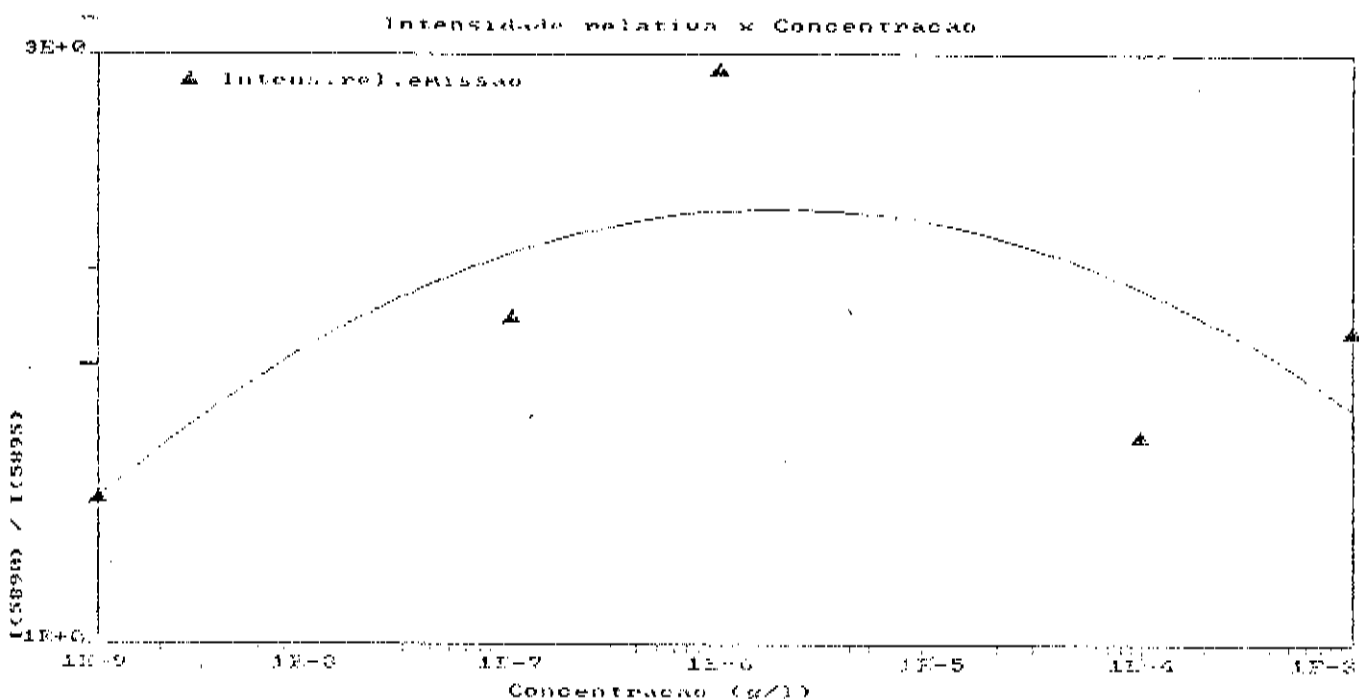
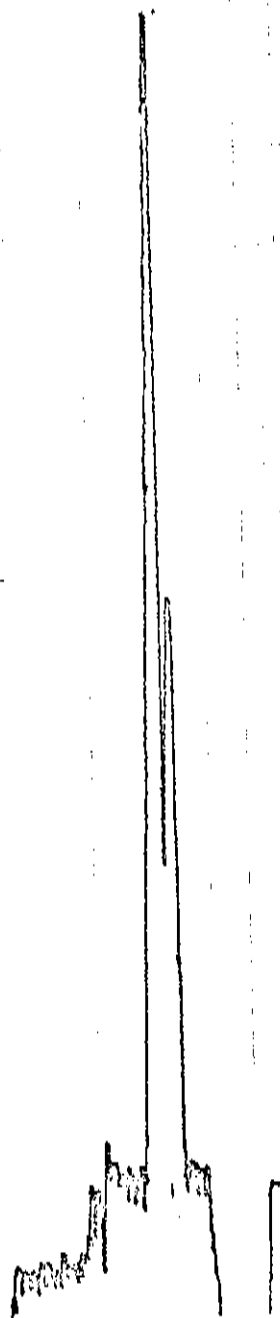


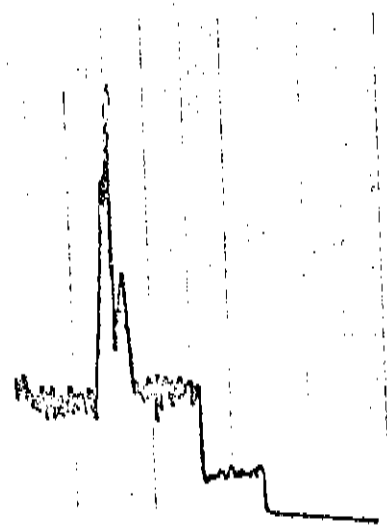
Gráfico 3.b. Intensidade relativa da emissão entre as linhas 5890 e 5895 A com a concentração de sódio na amostra.

Vemos, neste gráfico, que a curva claramente indica que existe uma aproximação entre as intensidades das linhas do duplete, tanto nos limites inferiores quanto nos superiores das concentrações de nossas amostras. Como sabemos quanticamente que a probabilidade de transição D_2 é maior, sendo, portanto a linha 5890 A mais forte, só podemos creditar esta aproximação entre os picos à uma pouca resolução de nosso método espectroscópico.

Observamos, a seguir, os picos de emissão do sódio na chama, onde podemos constatar a afirmação feita anteriormente. Os espectros de emissão foram obtidos para as linhas do duplete, com os valores de velocidade de varredura espectral 1 Å/s no monocromador, velocidade de registro (x) 25 s/cm e intensidade do sinal (y) 0.1 V/cm.



(a)



(b)

Figura 3.4a e 3.4b. Espectros de emissão das linhas 5890 e 5895 Å do sódio, respectivamente 10^{-8} e 10^{-4} g/l.

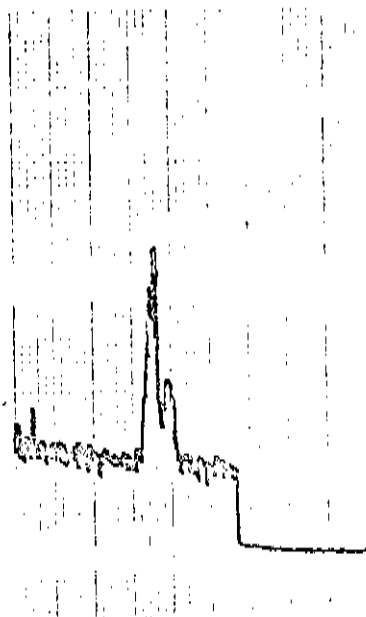


Figura 3.4c. Espectro de emissão das linhas 5890 e 5895 Å do sódio, para concentração de 10^{-6} g/l na amostra.



Figura 3.4d. Espectro de emissão das linhas 5890 e 5895 Å do sódio, para concentração de 10^{-6} g/l na amostra.

Em espectroscopia, é importante o estudo da relação sinal/ruído, pois ela diz muito sobre a eficiência do sistema de medição. O histograma a seguir, exibe o comportamento (s/r) normalizado para cada amostra estudada. As concentrações são de 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-6} , 10^{-7} e 10^{-9} g/l. Observamos um decaimento bastante acentuado entre as concentrações 10^{-3} e 10^{-4} g/l. Para as concentrações entre 10^{-4} e 10^{-9} g/l, o comportamento é bastante suave, demonstrando que, para baixas concentrações, a relação sinal/ruído diminui um pouco entre cada ordem de grandeza. À medida que expandimos os limites de concentração das amostras (tanto o inferior quanto o superior), notamos que a curva tende à uma exponencial.

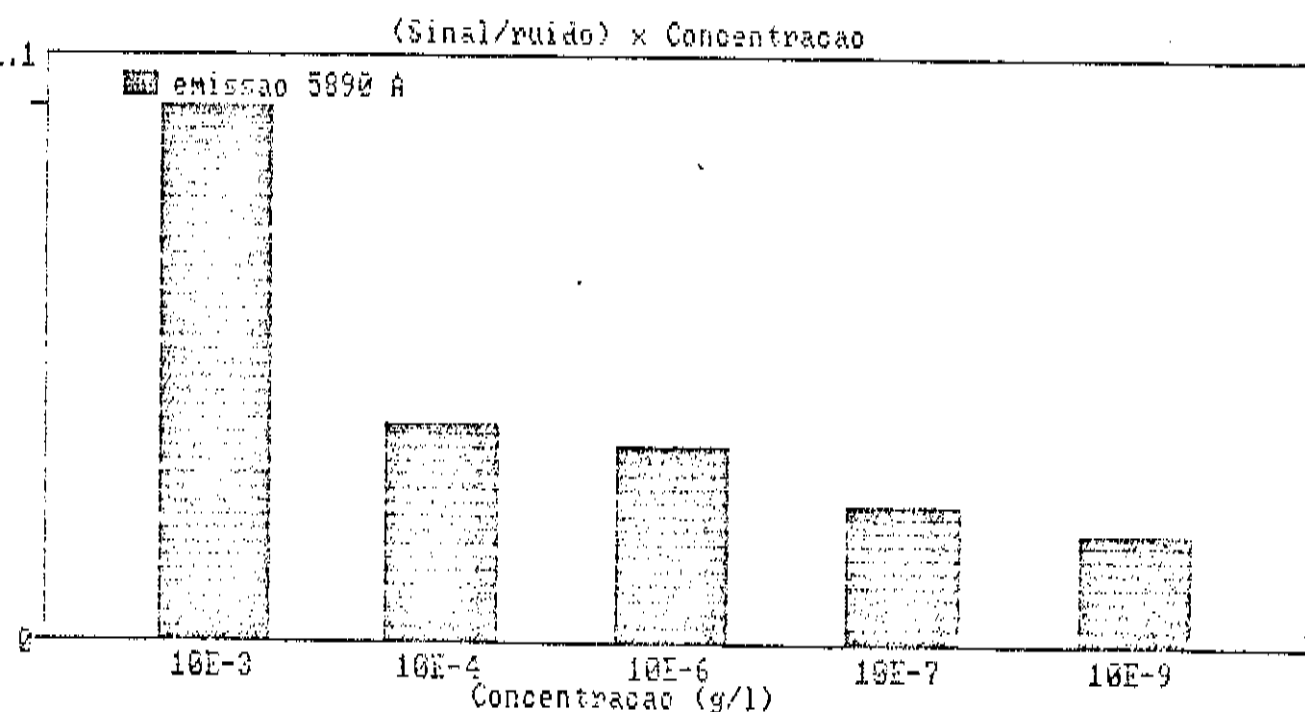


Figura 3.5. Histograma relacionando a razão sinal / ruído na emissão com a concentração de sódio na amostra. Linha 5890 Å.

Como podemos perceber, a eficiência do sistema é bastante grande para detecção de concentrações altas, sendo a plenamente satisfatório neste caso. À medida que as concentrações diminuem, a relação sinal/ruído decresce, pois além dos sinais terem sua intensidade diminuída, o ruído aumenta com sensibilidade do equipamento para obtermos um sinal razoavelmente intenso.

Dos resultados experimentais exibidos, podemos afirmar que, para concentrações pequenas, poisos picos de intensidade do dubleto D do sódio se aproximam, prejudicando a resolução espectral.

IV.1. INTRODUÇÃO

Cada espécie atômica, ou molecular, em seu estado natural de mínima energia, possui uma quantidade particular de elétrons, que estão intimamente ligados à sua estrutura nuclear. Quando uma partícula apresenta a mínima energia possível, "estado fundamental", a sua configuração eletrônica é estável, e assim permanecerá enquanto não sofrer a ação de um campo de força externo, ou de uma radiação eletromagnética.

Na chama, após a focalização do laser sobre a zona de reação, ocorrem simultaneamente três fenômenos:

- i) fluorescência dos átomos excitados-emissão de luz provocada pela conversão, no átomo, da energia laser em radiação visível.
- ii) ondas de pressão, produzidas pela energia liberada no decaimento do átomo do estado excitado, se propagando através da chama e espaço circundante (efeito optoacústico).
- iii) pulsos elétricos após absorção, pelos átomos, da energia eletromagnética (efeito optogalvânico).

O efeito optogalvânico em chamas é uma intensificação da ionização na chama, provocada pelo laser. A eficiência quântica do sistema, definida como íon produzido por fóton absorvido é aproximadamente 100%⁽⁶³⁾.

Esta intensificação é obtida com um feixe laser, cuja energia é absorvida pelas espécies presentes na chama, segundo o mecanismo que apresentaremos neste capítulo.

O efeito optogalvânico foi observado pela primeira vez em vapor de césio, por Foote e Mohler⁽²⁾, em 1925, e por Penning⁽³⁾, em 1928, que identificou o efeito em um plasma.

A primeira observação do efeito optogalvânico em chamas foi feita por Green, Keller, Schenk, Travis e Luther⁽⁴⁾, nos laboratórios do NBS, Washington, em 1976. Neste capítulo faremos um breve estudo do EOG em chamas e apresentaremos resultados experimentais obtidos em nosso laboratório.

IV.2 TEORIA DO EFEITO OPTOGALVANICO EM CHAMAS

O átomo A , presente na chama e inicialmente neutro, absorve energia laser, $h\nu$, ressonante com uma transição eletrônica sua. Após absorver este quantum, o átomo, que estava em seu nível fundamental, passa a ocupar um nível energeticamente superior, sendo, agora, um átomo excitado A^* , como vemos a seguir:



Consequentemente à este primeiro passo, ocorrem outros fenômenos, como a ionização colisional (térmica), associativa e a fotolionização, que são descritos resumidamente como:

(i) Ionização colisional

Ocorre quando um átomo excitado termicamente ou por laser, ou um elétron, colidem com o átomo A .

A experiência nos mostra que, a dependência do sinal com a potência do laser ⁽⁹⁵⁾ e com a concentração de átomos alcalinos ⁽⁴⁾ na chama é linear. Se a ionização provocada por colisões entre átomos excitados por laser fosse o fenômeno predominante, o sinal optogalvânico cresceria quadraticamente com a potência do laser, e com a concentração de átomos na chama, o que contrariaria os resultados experimentais citados acima. Podemos então afirmar, com certeza, que o processo dominante não é a ionização por colisões entre átomos excitados por laser.

A corrente elétrica gerada no efeito optogalvânico, é a soma do fluxo de carga em direção aos eletrodos e da corrente induzida, nos eletrodos, pelo movimento das cargas no espaço entre eles ⁽⁹⁶⁾. Porém, as colisões entre o átomo A e um elétron, não contribuem significativamente para a taxa de ionização colisional. Fazemos esta afirmação baseados no fato de que se aumentarmos a concentração de elétrons na chama, adicionando à amostra elementos com baixo potencial de ionização (que não sejam o átomo A investigado), não ocorrerá aumento na intensidade do sinal optogalvânico. Ao contrário, pode acontecer uma atenuação, ou mesmo uma supressão completa do sinal, se elementos com baixo potencial de ionização e diferentes da

espécie estudada são inseridos na amostra, pois eles serão responsáveis por um ruído tão grande que esconderá o sinal optogalvânico⁽⁹⁷⁾.

Baseados nas afirmações acima, concluímos que as colisões que contribuem significativamente para a taxa de ionização ocorrem entre os átomos excitados por radiação laser e átomos ou moléculas excitados termicamente na chama. Como vemos na expressão abaixo, o processo basicamente é:



Resumindo, o átomo A^* , excitado por laser, colide com um átomo ou molécula excitado termicamente, X_t^* , captura esta energia térmica, ionizando-se (A^+), e o átomo ou molécula por desta reação decai à seu estado fundamental, ou de energia mínima (X).

(ii) Ionização associativa

Neste processo, o átomo A^* , excitado por laser, reage com um átomo ou molécula no estado fundamental, X , formando uma nova molécula ionizada e liberando um elétron,



A ionização associativa, em que o par da reação é um átomo, ou molécula, diferente da espécie estudada, é um bom contribuinte para o sinal do efeito optogalvânico, pois este processo não contraria as condições de linearidade citados anteriormente.

(iii) Fotoionização

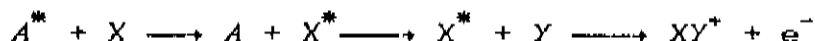
Ocorre quando o átomo A , investigado, absorve um segundo quantum de energia, ionizando-se somente com a energia laser, não utilizando energia térmica do meio. Ou seja, a ionização ocorre puramente por processos ópticos, não concorrendo para isto nenhum processo térmico (colisional).



Este processo não pode ser predominante, pois já vimos

anteriormente que o sinal optogalvânico cresce linearmente com a potência, o que não ocorreria se a fotoionização fosse significativa, pois então o sinal dependeria quadraticamente da potência.

Os processos apresentados até aqui, envolvem diretamente o átomo A. Mas também podemos ter uma sucessão de estados, nos quais o átomo estudado contribua indiretamente para a ionização, como podemos abaixo:



O átomo de interesse, A, excitado por laser, transfere sua energia para um átomo ou molécula presente na chama, X, que passa do estado fundamental para um estado energeticamente superior. Este átomo, agora excitado, X^* , reage com outra espécie, Y, formando então uma molécula ionizada, XY^+ . O elétron liberado no processo de ionização, contribuirá para a intensificação da taxa de ionização da chama. Esta é a chamada *ionização seletiva*.

Como vimos até agora, os processos predominantes no efeito optogalvânico em chamas, são: as colisões entre o átomo excitado opticamente e um átomo ou molécula excitada termicamente, a ionização associativa nas mesmas condições anteriores e a ionização seletiva, como consequência da energia transferida, também nas condições iniciais descritas acima.

Porém, consideraremos apenas o primeiro processo, que é fortemente responsável pelo EOG em chamas, além de possibilitar a construção de um teoria simplificada para estudá-lo.

IV.2.1 CALCULO DA TAXA DE IONIZACAO TERMICA NA CHAMA

Como foi dito anteriormente, a chama é um plasma ténue, e a distribuição das espécies atômicas nos níveis de energia é dada pela lei de Boltzmann

$$n_i = g_i \exp \left\{ -E_i / KT \right\} \quad (4.1)$$

onde n_i é a população do nível energético E_i .

g_i é a degenerescência do nível energético E_i .

K é a constante de Boltzmann.

T é a temperatura absoluta do sistema.

A probabilidade por unidade de tempo, de que o átomo no nível E_i , passe a ocupar o nível superior E_j é k_{ij} . Se os níveis i e j estão em equilíbrio, podemos afirmar que:

$$n_i k_{ij} = n_j k_{ji}$$

ou

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{k_{ji}}{k_{ij}} \quad (4.2)$$

Usando a equação (4.1) na equação (4.2), teremos

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{k_{ji}}{k_{ij}} = \frac{g_i}{g_j} \exp \left\{ (E_j - E_i) / KT \right\} \quad (4.3)$$

A equação (4.3) acima, dá a relação entre as taxas de excitação (k_{ij}) e de decaimento (k_{ji}), dos átomos, entre os níveis de energia inferior (E_i) e superior (E_j).

A probabilidade de que um átomo situado, no nível inferior E_i , possa ser ionizado colisionalmente (termicamente), é dada por:

$$p_i = \sigma \exp \left\{ (E_i - E_{ion}) / KT \right\} \quad (4.4)$$

onde σ é a seção de choque normalizada da partícula.

o termo exponencial da equação é o fator de Arrhenius.

A probabilidade de ionização dos átomos por unidade de tempo, ou taxa de ionização, é dada por:

$$P = \frac{1}{\sum_i n_i} \sum_i n_i p_i \quad (4.5)$$

ou seja, o somatório das probabilidades de ionização de todas as partículas em todos os níveis permitidos.

Usando os valores de n_i , equação (4.1), na equação (4.5), obtemos:

$$P = \frac{1}{\sum_i g_i \exp(-E_i/KT)} \sum_i \rho_i g_i \exp\left\{-E_i/KT\right\} \quad (4.6)$$

Como já vimos anteriormente, a soma de todos os estados possíveis de energia de uma partícula é a função partição $\mathcal{Z}$,

$$\mathcal{Z} = \sum_i g_i \exp\left\{-E_i/KT\right\} \quad (4.7)$$

Utilizando-se a equação (4.7), podemos reescrever a equação (4.6), como,

$$P = \frac{\sigma}{\mathcal{Z}} \exp\left\{-E_{\text{ion}}/KT\right\} \sum_i g_i \quad (4.8)$$

O somatório da equação (4.8), deve ser feito sobre todos os estados possíveis de energia. Porém, na região (banda) de ionização, existe um número infinito de níveis de energia, portanto a soma divergirá.

Para evitarmos a divergência, consideraremos, para efeito de cálculo, apenas os níveis abaixo do limite de ionização, pois por serem menos energéticos, estarão mais populados, contribuindo significativamente para a taxa de ionização da chama.

Baseados nesta afirmação, definimos um ponto I de interrupção na série da equação (4.8):

$$P = \frac{\sigma}{\mathcal{Z}_I} \exp\left\{-E_{\text{ion}}/KT\right\} \sum_I g_i \quad (4.9)$$

onde a função partição é redefinida como:

$$\mathcal{Z}_I = \sum_I g_i \exp\left\{-E_i/KT\right\} \quad (4.10)$$

e a energia limite ϕ

$$E_I = E_{ion} - KT \quad (4.11)$$

IV.2.2 ESTUDO DA TAXA DE IONIZAÇÃO TÉRMICA FOTO-ASSISTIDA NA CHAMA.

Os processos que existem para a ionização térmica foto-assistida de átomos são: ressonante, não-ressonante, ressonante em ^{seqüência} (degrau) e não-ressonante em ^{seqüência} (degrau).

Estes processos podem ser definidos da seguinte forma:

(a) Modo ressonante

O átomo está em seu nível eletrônico fundamental, com energia E_0 . Absorve um quantum de energia, $h\nu$, cuja frequência é ressonante com a frequência de uma transição eletrônica para um estado energeticamente superior, E_1 . Este átomo, agora excitado, colidirá com outras espécies atômicas da chama, e sofrerá, então, uma ionização térmica, absorvendo energia cedida pelos outros átomos durante as colisões.

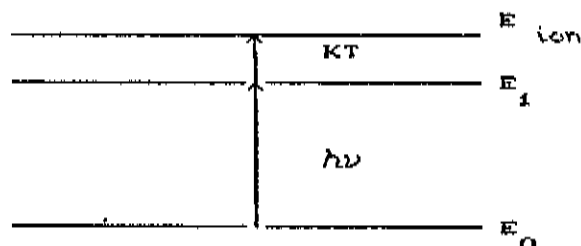


figura 4.1.a-representação da transição ressonante

Como exemplo de átomos que podem sofrer transições ressonantes, citamos:

- (i) os metais alcalinos - sódio (Na), potássio (K), lítio (Li).
- (ii) os metais alcalinos terrosos - estrôncio (Sr) e bário (Ba).
- (iii) os metais - manganês (Mn), ferro (Fe), prata (Ag), alumínio (Al), gálio (Ga), índio (In) e bismuto (Bi).

(b) Modo não-ressonante

O átomo é excitado termicamente do seu nível fundamental (E_0), a um nível energético superior (E_1). Este nível será a origem de uma transição laser até um nível superior (E_2), próximo ao limite de ionização, (E_{ion}), que finalmente será alcançado por absorção de energia térmica (processos colisionais).

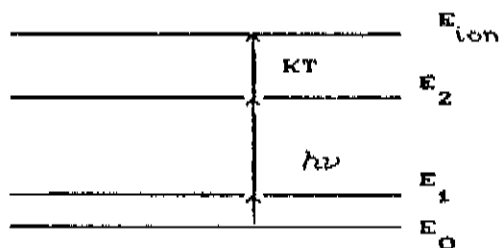


figura 4.1.b-representação de transições não-ressonantes.

Alguns elementos que sofrem transições não-ressonantes até o limite de ionização são:

- (i) o metal alcalino - rubídio (Rb)
- (ii) o metal alcalino terroso - cálcio (Ca)
- (iii) os metais - cromo (Cr) e tálio (Tl)
- (c) *Modo ressonante em sequência*

Neste processo, o átomo sofre duas transições ópticas e uma transição final térmica, ionizando-se.

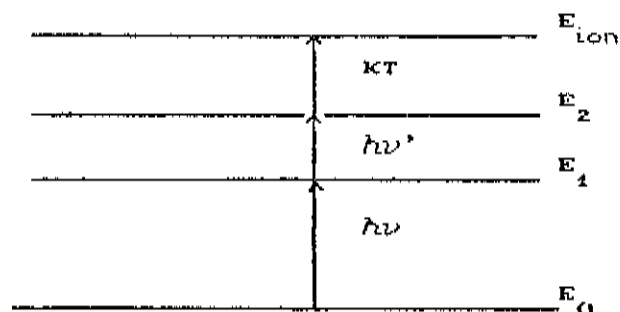


figura 4.1.c-esquema da transição ressonante em sequência.

O modo ressonante em sequência é seguido pelos elementos:

- (i) os metais - cobalto (Co), cobre (Cu), ouro (Au), cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

- (d) *Modo não-ressonante em sequência*

O átomo, inicialmente, sofre uma transição térmica, em seguida o processo anterior se repete.

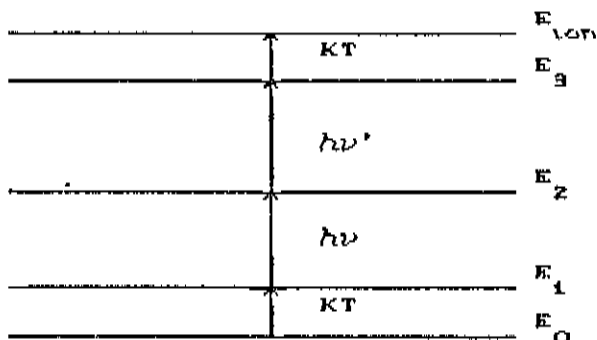


figura 4.1.d - representação de uma transição não-ressonante em sequência.

Podemos , como exemplo de espécies atômicas que sigam este processo citar:

(i) os metais - níquel (Ni) e estanho (Sn).

Na próxima seção, destacaremos o modo ressonante, que é o de maior interesse para o nosso trabalho sobre efeito optogalvânico de metais alcalinos em chamas.

IV.2.3 TRANSIÇÃO RESSONANTE

Seja um sistema simples de três níveis, veremos de que forma uma única transição laser interfere na taxa de ionização dos átomos na chama.

Na figura 4.2, podemos distinguir três níveis de energia: o fundamental E_0 , o primeiro nível excitado, E_1 , e o limite da banda de ionização.

Os coeficientes de Einstein, A_{ij} , de emissão espontânea, e B_{ij} e B_{ji} , respectivamente, de absorção e emissão estimulada, se relacionam da forma:

$$B_{ji} = B_{ij} \frac{g_i}{g_j} = A_{ij} (\lambda^3/2hc)$$

onde g_i e g_j são as degenerescências dos níveis i e j, respectivamente.

λ é o comprimento de onda da radiação que será absorvida ou emitida na transição.

c é a velocidade da luz.

h é a constante de Planck .

A probabilidade de transição entre os níveis E_i e E_j , de um átomo ou molécula⁽³⁸⁾ é:

$$k_{ij} \sim \exp\left\{- (E_j - E_i)\right\} \quad (4.12)$$

O nível E_1 é o mais próximo do limite de ionização, E_i , então, baseados na expressão (4.12), podemos dizer que a probabilidade de transição entre os níveis E_1 e E_i , é muito maior do que a probabilidade de transição entre os níveis E_0 e E_i .

$$k_{1i} \gg k_{oi}$$

e podemos afirmar que a taxa de excitação colisional do nível fundamental para o limite de ionização é desprezível, se comparada à taxa de ionização colisional dos átomos provenientes do primeiro nível excitado.

A taxa de ionização colisional k_{1i} , se aproxima do valor máximo quando $E_1 \cong E_i$.

A probabilidade de ionização colisional de um átomo em um estado pouco energético, pode aumentar em até duas ordens de grandeza, para cada elétron-volt de energia absorvida por processos ópticos⁽³⁰⁾. Baseados nesta afirmação, e nas considerações que fizemos anteriormente, concluímos que, a taxa de ionização puramente térmica (k_{oi}) é pequena, se comparada com a taxa de ionização foto-assistida, (k_{1i}).

Sabemos, ainda, que a taxa de emissão espontânea, A_{ij} , é menor do que a taxa de decaimento colisional, k_{ij} ⁽³⁰⁾.

Após estas considerações, os processos representativos em um sistema de três níveis, serão os associados à transição laser (processos ópticos), como veremos na figura seguinte:

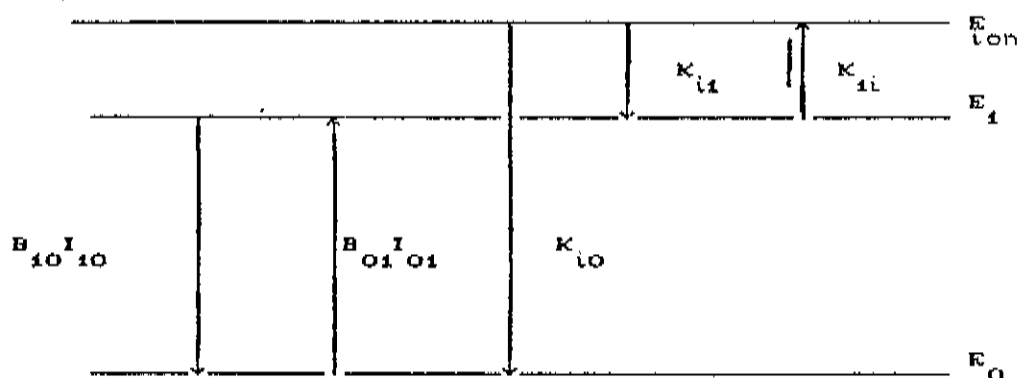


figura 4.2. processos representativos para a taxa de ionização colisional foto-assistida.

Os níveis E_0 , E_1 e E_i , são populados de acordo com as taxas:

$$\frac{dn_o}{dt} = n_1 B_{10} I_{10} - n_o B_{01} I_{01} + n_i k_{i0} + n_1 k_{10} \quad (4.13a)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 B_{01} I_{01} - n_1 B_{10} I_{10} - n_1 k_{1i} + n_i k_{i1} - n_i k_{i0} \quad (4.13b)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = n_1 k_{1i} - n_i k_{i1} - n_i k_{i0} \quad (4.13c)$$

A população total do sistema de três níveis é dada por n_T ,

$$n_T = n_0 + n_1 + n_i \quad (4.13d)$$

Se considerarmos apenas as transições entre os níveis E_0 e E_1 , e assumirmos que estão em equilíbrio, isto é, que as populações n_0 e n_1 não variam, e que a população de nível $n_i \sim 0$, teremos, da equação (4.13b):

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 B_{01} I_{01} - n_1 B_{10} I_{10} - n_1 k_{10} = 0$$

Da expressão acima, podemos tirar o valor de n_1 .

$$n_1 = n_0 \frac{B_{01} I_{01}}{k_{10} + B_{10} I_{10}} \quad (4.14)$$

A razão entre a ocupação do nível laser mais energético e o número total (n_T) de átomos do sistema é dada por:

$$\frac{n_1}{n_T} = \frac{n_1}{n_1 + n_0} \quad (4.15)$$

Usando a equação (4.14), obtemos:

$$\frac{n_1}{n_T} = \frac{B_{01} I_{01}}{k_{01} + B_{10} I_{01} + B_{01} I_{01}} \quad (4.16)$$

A equação acima, fornece o valor da ocupação (ou população), n_1 , do primeiro nível energético, E_1 , em relação ao número total de espécies do sistema, n_T .

$$\left(\frac{n_1}{n_T} \right)_L = \frac{B_{01} I_{01}}{k_{10} + B_{10} I_{01} + B_{01} I_{01}} \quad (4.17)$$

Utilizando a lei de Boltzmann , teremos,

$$n_1 = g_1 \exp \left\{ - E_1 / KT \right\} \quad (4.18)$$

e considerando que, neste caso, quase todas as espécies estão em seu nível energético fundamental, com $n_1 \ll n_0$,

$$n_T \sim n_0 \quad (4.19)$$

Baseados nas expressões (4.18) e (4.19), podemos, então, afirmar que, no equilíbrio térmico (ET):

$$\left(\frac{n_1}{n_T} \right)_{ET} = \frac{g_1}{g_0} \exp \left\{ (E_0 - E_1) / KT \right\} \quad (4.20)$$

A equação anterior (4.20), fornece a razão entre o número de ocupação do nível mais energético e o número total de espécies do sistema. A quantidade n_T não varia, possuindo o mesmo valor, tanto nas condições de equilíbrio térmico, quanto durante as transições.

Podemos, então, utilizando as equações (4.17) e (4.20), calcular a razão entre as taxas de ocupação do nível laser mais energético , E_1 , antes e após as transições laser, $(n_1)_{ET}$ e $(n_1)_L$, respectivamente,

$$\frac{(n_1)_L}{(n_1)_{ET}} = \frac{B_{01} I_{01}}{k_{10} + B_{01} I_{01} \left(1 + g_0/g_1\right)} \left(\frac{g_0}{g_1}\right) \exp\left\{(E_1 - E_0)/KT\right\} \quad (4.21)$$

A equação (4.21), mostra o quanto a população do nível E_1 varia, quando a radiação laser, cuja energia é ressonante com uma transição eletrônica dos átomos presentes na chama, é absorvida.

Podemos utilizar o mesmo procedimento para estabelecer a relação entre o número de ocupação do limite de ionização antes e após a transição laser, $(n_i)_{ET}$ e $(n_i)_L$, respectivamente, como faremos a seguir.

Utilizando-se a equação (4.13c), e considerando o nível em situação de equilíbrio,

$$\frac{dn_i}{dt} = n_1 k_{1i} - n_i k_{i1} - n_i k_{i0} = 0$$

Da expressão acima, tiramos que, a razão entre as populações dos níveis E_1 e E_i , é dada por

$$\left(\frac{n_i}{n_1}\right)_L = \frac{k_{1i}}{k_{i1} + k_{i0}} \quad (4.22)$$

Usando a equação (4.3), fazemos:

$$k_{1i} = k_{i1} (g_i/g_1) \exp\left\{(E_1 - E_i)/KT\right\} \quad (4.23)$$

Substituindo-se a equação (4.23) em (4.22), teremos,

$$\left(\frac{n_i}{n_1}\right)_L = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}} (g_i/g_1) \exp\left\{(E_1 - E_i)/KT\right\} \quad (4.24)$$

Usando-se mais uma vez a lei de Boltzmann,

$$n_i = g_i \exp(-E_i/KT)$$

$$n_1 = g_1 \exp(-E_1/KT)$$

Substituindo-se os valores acima na equação (4.24), teremos:

$$\left(\frac{n_i}{n_1}\right)_L = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}} \left(\frac{n_i}{n_1}\right)_{ET} \quad (4.25)$$

Podemos rearrumar algebricamente a expressão acima:

$$\frac{\left(\frac{n_i}{n_1}\right)_L}{\left(\frac{n_i}{n_1}\right)_{ET}} = \frac{(n_i)_L}{(n_i)_{ET}} \frac{(n_1)_{ET}}{(n_1)_L} = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}}$$

ou

$$\frac{(n_i)_L}{(n_i)_{ET}} = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}} \frac{(n_1)_L}{(n_1)_{ET}} \quad (4.26)$$

Substituindo-se a equação (4.21) na (4.26), obtemos:

$$\frac{(n_i)_L}{(n_i)_{ET}} = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}} \frac{B_{01} I_{01}}{k_{i0} + B_{01} I_{01} \left(1 + g_0/g_1\right)} \left(\frac{g_0}{g_1}\right) \exp\left\{(E_1 - E_0)/KT\right\} \quad (4.27)$$

A equação acima, (4.27), relaciona o número de ocupação (a população) do limite de ionização (menor energia requerida para a ionização), após o átomo absorver a radiação laser, ressonante com uma transição eletrônica sua, com a população do limite de ionização no equilíbrio térmico. Melhor dizendo, a expressão acima, mostra o quanto a transição óptica interfere na população do limite de ionização. Esta equação é válida apenas

para sistemas de três níveis, com energia de separação entre eles, $\Delta E > KT$.

Como na equação anterior não existe dependência temporal explícita, podemos reescrevê-la^[40] como:

$$\frac{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_L}{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{ET}} = \frac{k_{i1}}{k_{i1} + k_{i0}} \frac{B_{01} I_{01}}{k_{i0} + B_{01} I_{01} \left[1 + g_0/g_1\right]} \left(\frac{g_0}{g_1}\right) \exp\left\{(E_1 - E_0)/KT\right\} \quad (4.28)$$

onde $(dn_i/dt)_L$ e $(dn_i/dt)_{ET}$ são, respectivamente, a variação temporal da população do limite de ionização E_i , com e sem transições ópticas (laser).

k_{ij} é a probabilidade de transição colisional (térmica) entre os níveis i e j do átomo.

B_{01} é o coeficiente de Einstein para a absorção estimulada.

I_{01} é a irradiância espectral da luz.

g_0 e g_1 são as degenerescências dos níveis fundamental (E_0), e primeiro nível excitado, E_1 .

K é a constante de Boltzmann.

T é a temperatura absoluta do sistema.

A equação (4.28) é válida para sistemas que sofrem somente uma transição eletrônica seguida por processos colisionais com absorção de energia térmica.

Se considerássemos a existência de níveis intermediários entre os níveis laser, modificaríamos sensivelmente a eq.(4.28), expressão da taxa de ocupação do limite de ionização, pois as transições entre o novo nível e os demais teriam que ser incluídas na equação citada.

IV.3. ASPECTOS DA DISTRIBUIÇÃO DE CAMPO NA CHAMA

Para calcularmos o campo elétrico na chama, no espaço entre os eletrodos, sendo mantido fixo o potencial externo aplicado, devemos primeiramente conhecer o movimento das cargas formadas a partir da absorção da energia laser, pelos átomos presentes no meio. Usamos, para isto, o modelo unidimensional de formação e movimento das cargas, para uma descrição qualitativa do sistema. As cargas são produzidas termicamente e por indução (laser), e as equações que formalizam o fenômeno podem ser escritas como^[51]:

$$e \frac{dn_+}{dt} + \frac{dj_+}{dx} = e (r - \alpha n_+ n_-) \quad (4.29a)$$

$$e \frac{dn_-}{dt} + \frac{dj_-}{dx} = e (r - \alpha n_+ n_-) \quad (4.29b)$$

$$j_+ = e \mu_+ E n_+ \quad (4.30a)$$

$$j_- = e \mu_- E n_- \quad (4.30b)$$

onde

- n_+ é a densidade de íons positivos.
- n_- é a densidade de partículas negativas.
- j_+ é a densidade de corrente positiva.
- j_- é a densidade de corrente elétrica.
- r é a taxa de ionização de partículas por unidade de volume.
- α é a constante de recombinação.
- μ_+ e μ_- são as mobilidades das cargas positivas e negativas.

Pela lei de Gauss,

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_+ - n_-) \quad (4.31)$$

Das equações (4.29), (4.30) e (4.31), obtemos,

$$\frac{d}{dx} \left(E \frac{dE}{dx} \right) = \frac{e}{\epsilon_0} (1/\mu_+ + 1/\mu_-) (r - \alpha n_+ n_-) \quad (4.32)$$

A equação anterior para o caso tridimensional é

$$\vec{\nabla} \cdot \left(E \vec{\nabla} E \right) = \frac{e}{\epsilon_0} (1/\mu_+ + 1/\mu_-) (r - \alpha n_+ n_-) \quad (4.33)$$

onde $r = r(x, y, z)$

A recombinação elétron-íon na chama, pode ser expressa através da equação cinética^[52]

$$\ln \frac{n_+}{n_{o+}} = -k n_- \quad (4.34)$$

onde n_+ é a concentração de íons.

n_{o+} é a concentração inicial das espécies que serão ionizadas.

n_- é a concentração de elétrons.

k é a taxa constante de recombinação.

$$e \quad t = \frac{d}{E\mu_+} \quad (4.35)$$

onde d é a distância entre o feixe laser e os eletrodos.

E é a intensidade do campo elétrico.

A equação (4.34), fica então,

$$\ln \frac{n_{o+}}{n_+} = k \frac{d}{E\mu_+} n_- \quad (4.36)$$

Da equação (4.36), vemos que, para obtermos a taxa de recombinação elétron-íon, devemos conhecer a variação relativa das quantidades n_+ e n_{o+} . A concentração de elétrons na chama,

pode ser medida pelo método desenvolvido por Pokhil e col.⁽¹⁵⁹⁾.

Como a chama é um sistema instável, existe uma diferença, que pode ser significativa, entre a média dos valores experimentais e os teóricos. Esta diferença pode ser creditada à incerteza da medida de capacidade de emissão da chama, comprometendo o cálculo do número de elétrons e também à variação da temperatura nos limites da chama, o que pode modificar a mobilidade dos íons. No espaço entre os eletrodos, existe uma distribuição de linhas de força, na qual os íons se movimentam em direção ao catodo e os elétrons em direção ao anodo. Como a mobilidade dos íons é muito menor do que a dos elétrons, por serem mais massivos, no espaço próximo ao catodo forma-se uma região de cargas positivas.

A interferência, devida ao campo elétrico, pode esconder o sinal optogalvânico, porém, se usarmos um campo de intensidade moderada, como foi feito em nossos experimentos, tal fenômeno não ocorre, assim como também não há diminuição na intensidade do sinal por efeitos de recombinação^(142,143).

A intensificação, diminuição ou supressão do sinal depende da concentração do metal alcalino na chama, pois a ionização colisional dos átomos, provoca interferências (uma corrente de fundo) no sinal optogalvânico⁽¹⁴⁴⁾.

Quanto à distribuição de campo na chama, existe um gradiente entre os eletrodos, causado pela ionização colisional dos átomos, que é diretamente dependente do potencial aplicado⁽¹⁴⁵⁾. Se o potencial aplicado é menor do que o potencial de saturação⁽¹⁴⁶⁾, no espaço entre as placas, o campo será igual à zero, na região próxima ao anodo, como podemos ver na figura 8.1. Se, ao contrário, o potencial aplicado é maior do que o potencial de saturação, o campo elétrico é positivo em todo o espaço entre os eletrodos.

Existem trabalhos^(147,148), que comparam a eficiência de diversos tipos de eletrodos, variando a sua geometria e localização espacial em relação à chama.

IV.4 OBTENÇÃO DO SINAL OPTOGALVANICO

IV.4.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os equipamentos usados em nossa montagem experimental são:

- queimador - nebulizador de fenda simples, para ar-acetileno, (Perkin-Elmer, modelo 303), que produz uma chama estacionária e plana,
- par de eletrodos de tungstênio toriado, de 150 mm de comprimento e 1mm de diâmetro,
- par de eletrodos de aço-inoxidável, com 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 1mm de espessura,
- laser de argônio iônico, (Coherent Radiation-8),
- laser de corante, (Coherent Radiation, modelo 490), contínuo, com o corante Rodamina 6G usado como meio ativo, cujo intervalo de comprimento de onda é de 565 Å 660 nm,
- modulador mecânico, (*chopper*),
- fonte de tensão estabilizada (Keithley Instruments, modelo 246)
- picoamperímetro (Keithley Instruments, modelo 610),
- lock-in (Princeton Applied Research, modelo 5101),
- registrador gráfico.

A chama, produzida pela mistura gasosa cuja proporção é, aproximadamente, uma parte de acetileno para dez partes de ar, é nebulizada com a solução de amostra. A taxa de fluxo da amostra é mantida fixa (0.015 l/m) e selecionada através do nebulizador. Os eletrodos são posicionados equidistantes e paralelos à zona de combustão da chama, na direção longitudinal desta. A radiação para excitação da amostra, modulada mecanicamente pelo *chopper*, deve incidir exatamente sobre a região de combustão, no ponto intermediário entre os eletrodos, a uma altura de 10 mm.

Através dos eletrodos, submetemos a chama à uma d.d.p., com a tensão fornecida pela fonte estabilizada, e monitoramos o sinal no lock-in e no picoamperímetro, de onde é transferido ao registrador gráfico, conforme podemos ver na figura 4.5.

As amostras são preparadas com água destilada e deionizada.

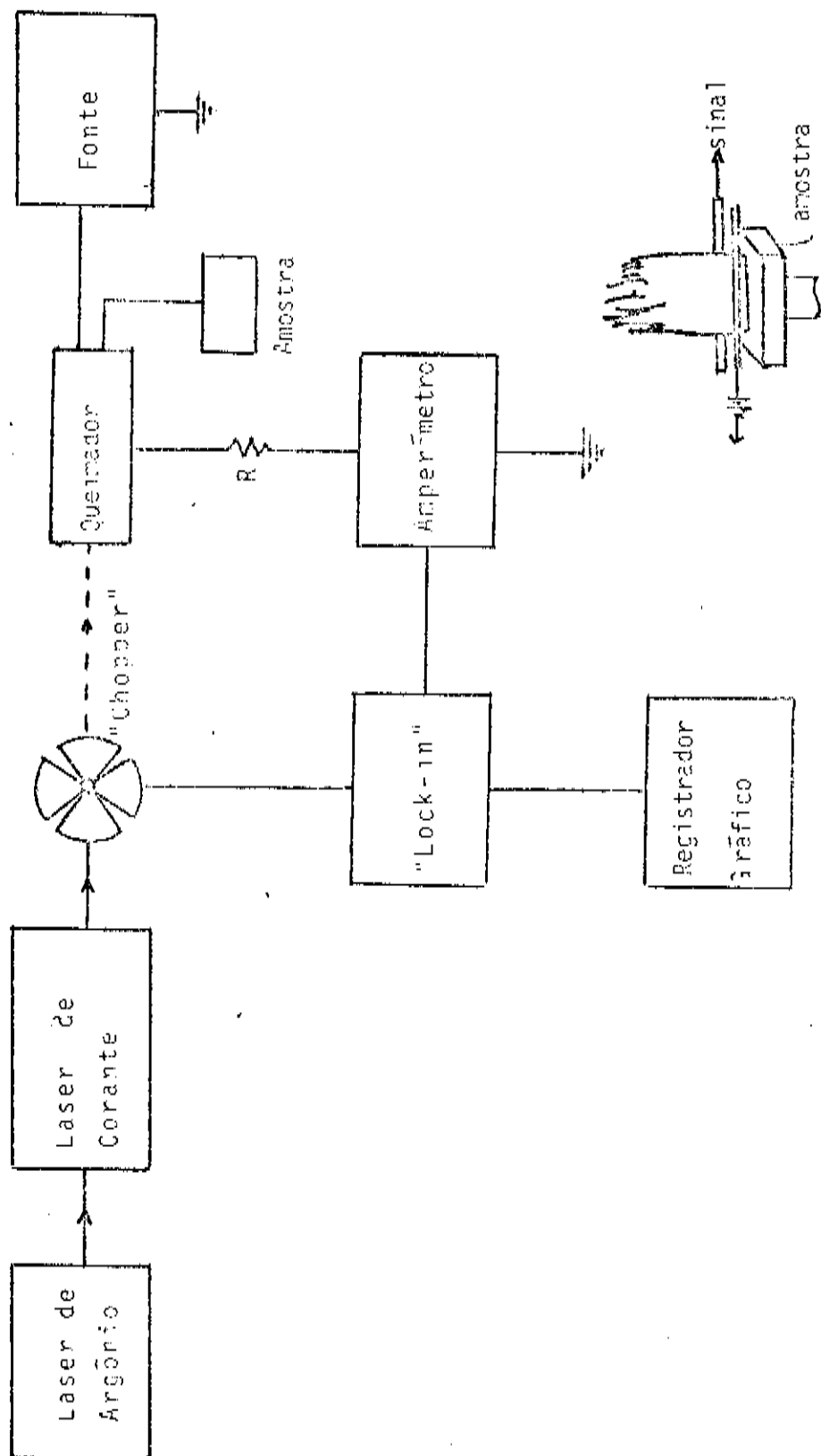


Figura 4.4. Representação da montagem experimental para espectroscopia optogalvânica.

IV.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Usamos, para a excitação térmica da amostra, uma chama, de ar-acetileno, que possui uma temperatura de aproximadamente 2500 K, sendo $KT = 0.2 \text{ eV} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ [49].

Inicialmente, fizemos medidas da variação da corrente de fundo, gerada pela ionização colisional dos átomos na chama, com a tensão aplicada aos eletrodos para a orientação das espécies. Nesta primeira parte, não utilizamos o laser de corante, pois o objetivo foi a caracterização elétrica de nosso sistema.

Fizemos medidas variando a tensão aplicada entre 0 (zero) e 600 Volts. As concentrações de sódio foram 0, 0.5, 1, 2 e $4 \times 10^{-3} \text{ g/l}$. As distâncias de separação entre os eletrodos foram 9 e 12 mm, para os eletrodos de tungstênio torçado, dispostos equidistantes da chama e a uma altura (h) da cabeça do queimador igual a 10 mm. As medidas com as placas de aço inox foram feitas com a distância de separação entre elas de 12 mm, e com as concentrações de 0, 1, 2, 5 e $10 \times 10^{-3} \text{ g/l}$ de sódio.

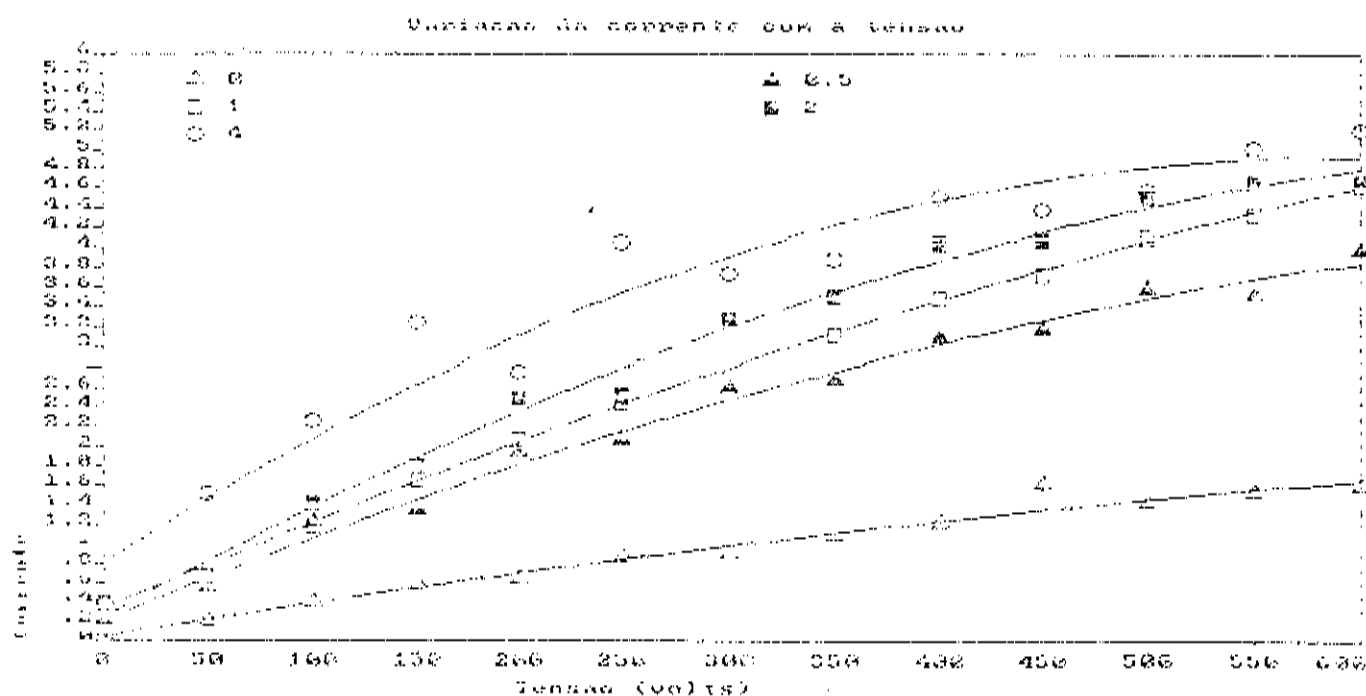


Gráfico 4.a. Variação da corrente com a tensão na chama, eletrodos de tungstênio torçado, separados em 9 mm.

Como podemos observar nos gráficos, a corrente de fundo cresce com o aumento da tensão e com a concentração de átomos na chama (concentração de metais na solução). Porém, diminui com o afastamento dos eletrodos, o que verificamos comparando os gráficos (a) e (b). Ao compararmos os gráficos (b) e (c), notamos que a corrente de fundo cresce com o aumento da área útil dos eletrodos.

Um fator muito importante nas medidas do optogalvânico, é o perfeito paralelismo entre os eletrodos. Observamos que, se existe um ponto em que a distância entre eles é menor, isto implicará em um comportamento bastante diferente do obtido em nossas medidas de corrente contra tensão, ocorrendo uma instabilidade muito grande, o que impedirá a obtenção de sinais optogalvânicos.

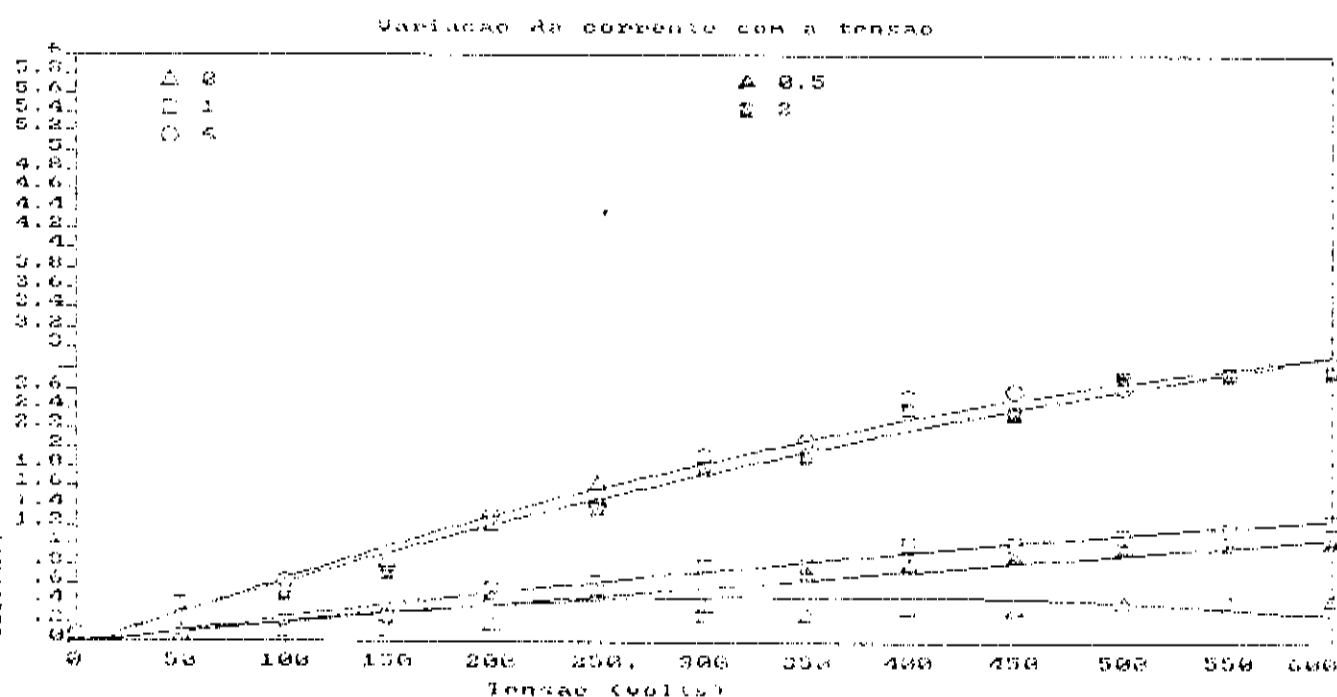


Gráfico 4.b. Variação da corrente com a tensão na chama, eletrodos de tungstênio torçado, separados em 12 mm.

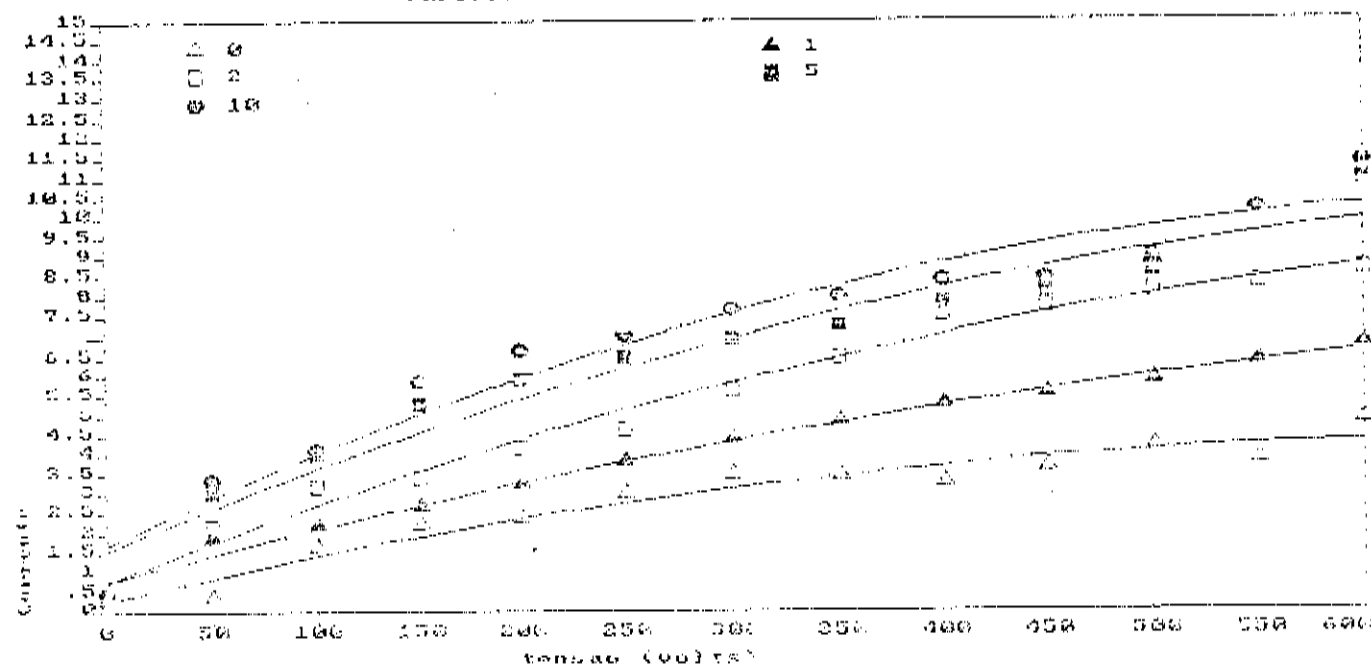


Gráfico 4.c. Variação da corrente com a tensão na chama, eletrodos de placas de inox, separadas em 12mm.

Para o estudo do sinal optogalvânico, preparamos amostras cujas concentrações variavam entre 10^{-6} e 10 g/l e entre 5 e 50×10^{-9} g/l de sódio em água deionizada. Fizemos as medidas utilizando o laser de corante com seu filtro birrefringente conectado a um motor de passo, que modificava a posição do filtro, variando, assim o comprimento de onda emitido pelo laser dentro do espectro visível. Quando a radiação do laser incidindo na chama, coincide com a frequência de uma transição eletrônica da espécie presente, ocorre uma variação na impedância do meio, detectada na forma de um pulso elétrico, registrado graficamente.

A potência do laser foi de 15 mW e 50 Mw na linha 5890 Å.

No gráfico 4.d, verificamos o comportamento do sinal com a concentração para uma potência de 15 mW da linha 5890 Å do sódio. Notamos que, no limite inferior do gráfico existe uma tendência à linearidade do sinal com baixas concentrações.

Observamos, ainda no gráfico 4.d, que o sinal apresenta uma tendência à saturação, para grandes concentrações, fato este que é confirmado através do gráfico 4.e, construído apenas com grandes concentrações, e que não apresenta nenhuma região linear, estando no intervalo de saturação.

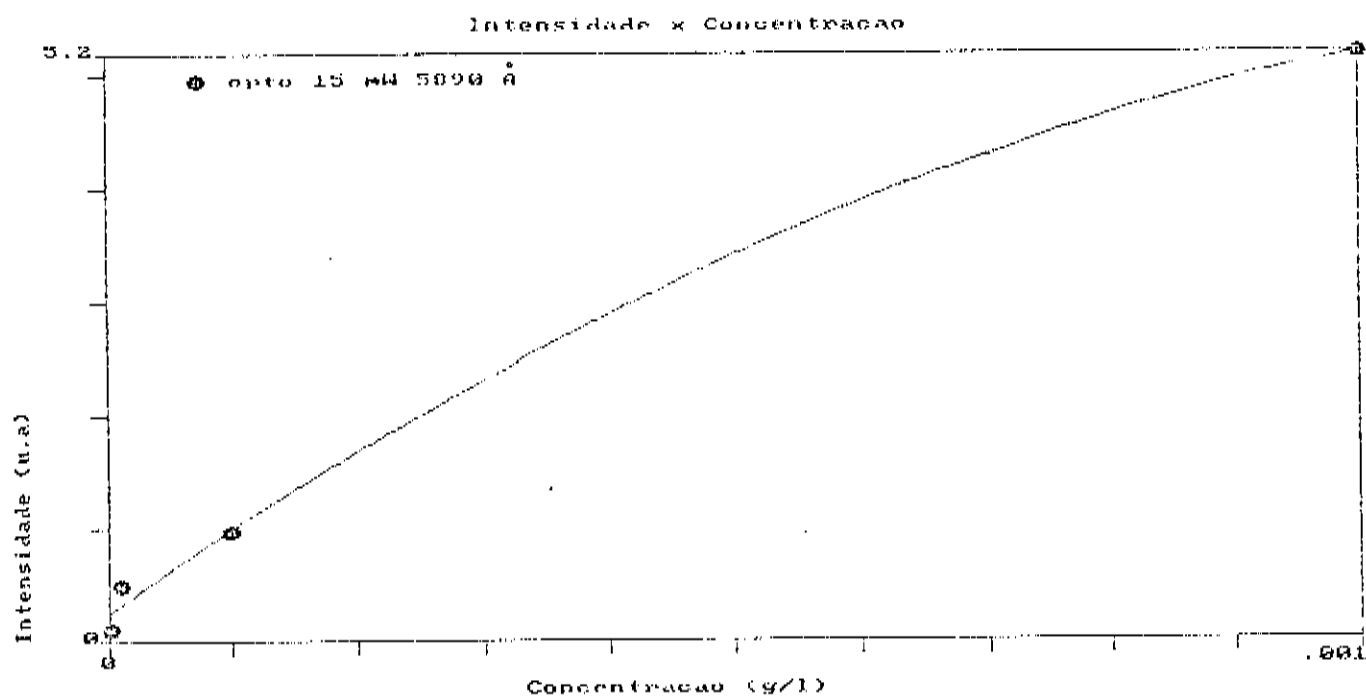


Gráfico 4.d. Variação da intensidade do sinal optogalvânico com a concentração, linha 5890 Å, potência de 15 mW.

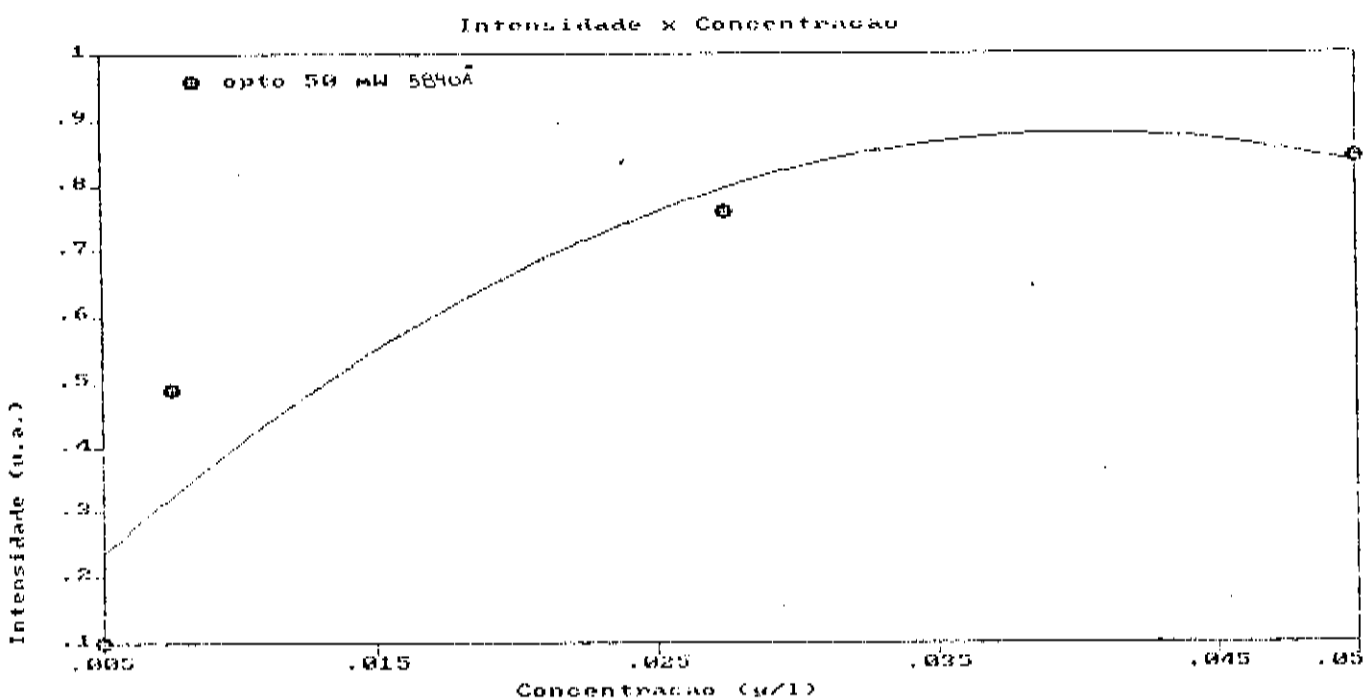


Gráfico 4.e. Variação da intensidade do sinal com a concentração, para a linha 5890 Å com potência de 50 mW.

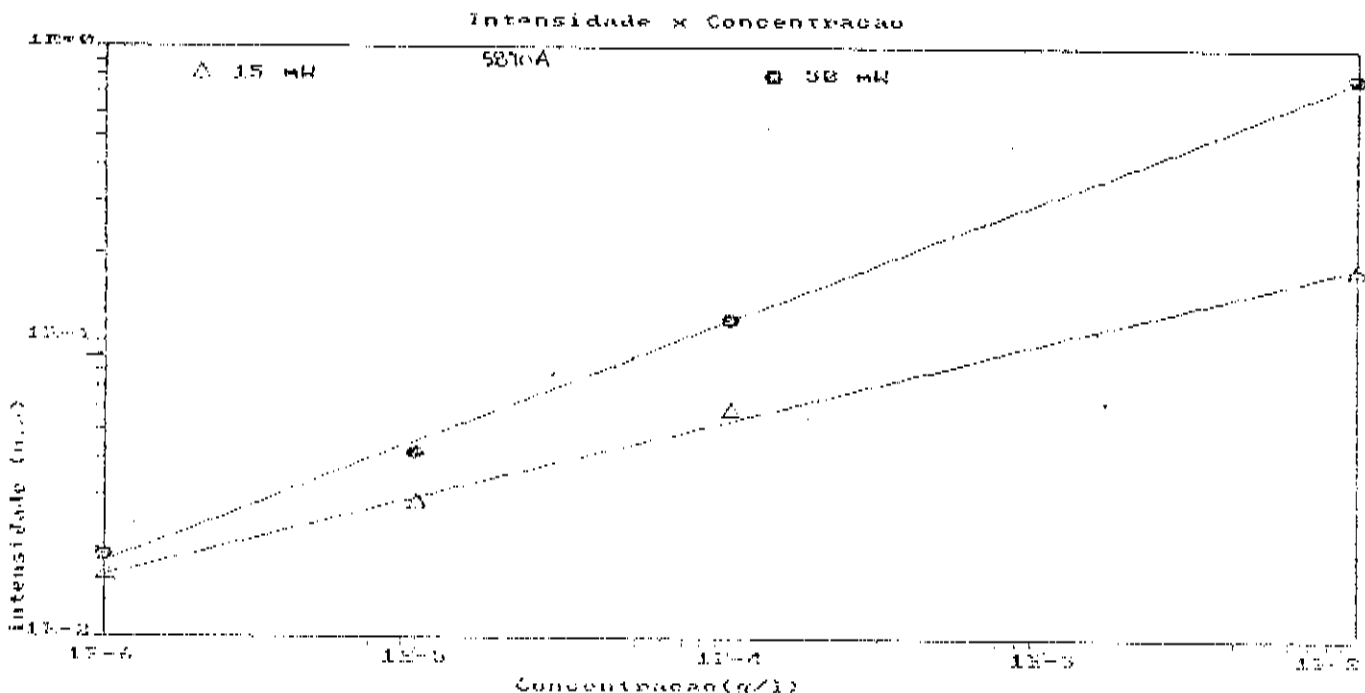


Gráfico 4.f. Comportamento da intensidade do sinal optogalvânico com a concentração (log x log) e com a potência do laser .

No gráfico 4.f, comparamos a intensidade dos sinais para as potências de 15 e 50 mW, e percebemos que estas são diretamente proporcionais. Este resultado é esperado, mas, logicamente, esta dependência direta só existe se não for alcançado o ponto de saturação óptica, ou seja, se a quantidade de energia laser jogada sobre o sistema não for maior do que a capacidade de absorção dos átomos na chama.

Um ponto bastante interessante neste gráfico, é o fato de que no limite inferior de concentração, as intensidades tendem à uma aproximação, o que nos permite afirmar que, para muito baixas concentrações, o sinal não variará drasticamente com a potência, pois embora exista uma dependência direta entre eles, a eficiência do sistema não está comprometida, mesmo com o uso de um laser relativamente fraco (15 mW).

No gráfico seguinte, exibimos sinais optogalvânicos para as duas linhas do dubleto, 5890 e 5895 Å. Como podemos constatar, existe uma diferença significativa entre estas, que parece diminuir um pouco à medida que a concentração de sódio na solução aumenta.

Em seguida exibimos alguns sinais optogalvânicos obtidos graficamente em nosso experimento (figuras 4.5). As concentrações são 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} g/l. Estes sinais foram obtidos com a potência do laser de 15 mW na linha 5890 Å, tensão nos eletrodos de 600 V e distância entre os eletrodos de 9 mm à 10 mm de altura em relação à cabeça do queimador.

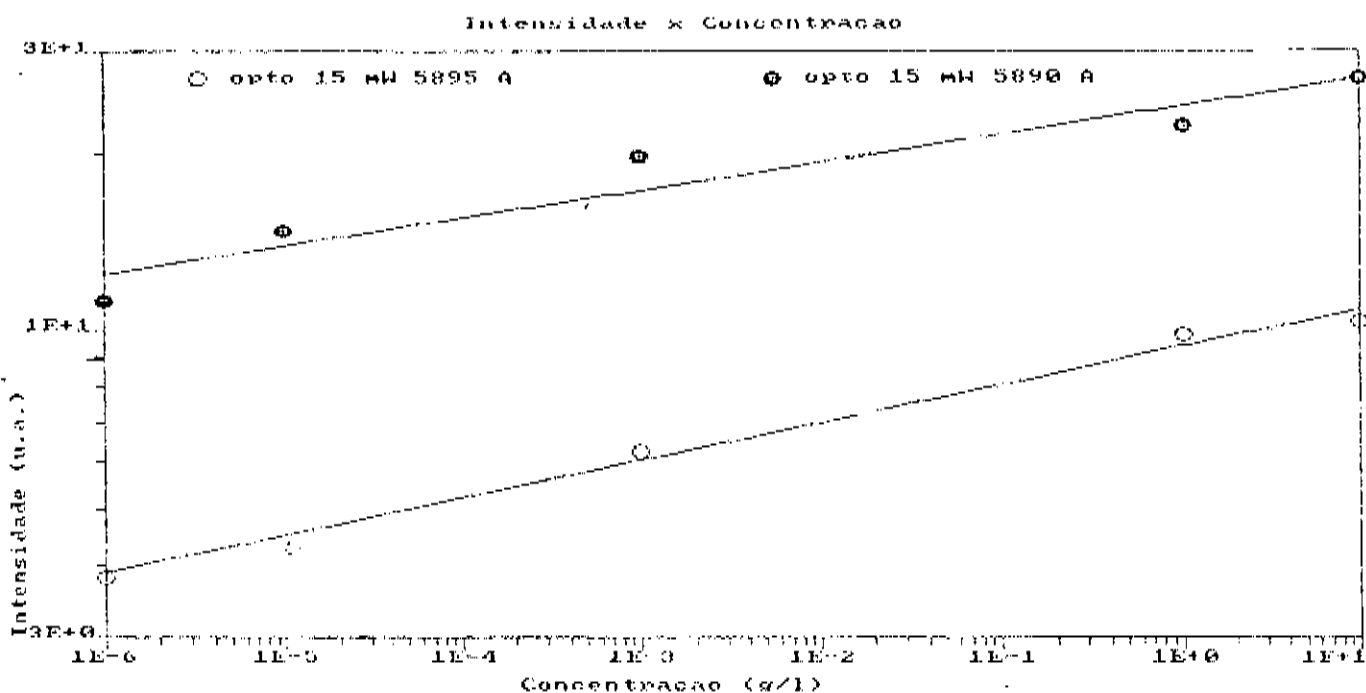


Gráfico 4.g (logxlog). Intensidade do sinal optogalvânico das linhas 5890 e 5895 Å. Potência do laser 15 mW.

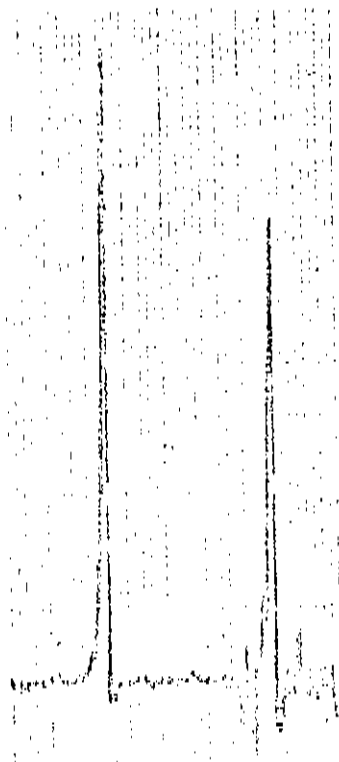


Figura 4.5a. Sinal optogalvânico do sódio, linhas 5890 e 5895 Å. Concentração de 10^{-4} g/l, potência do laser 15 mW.

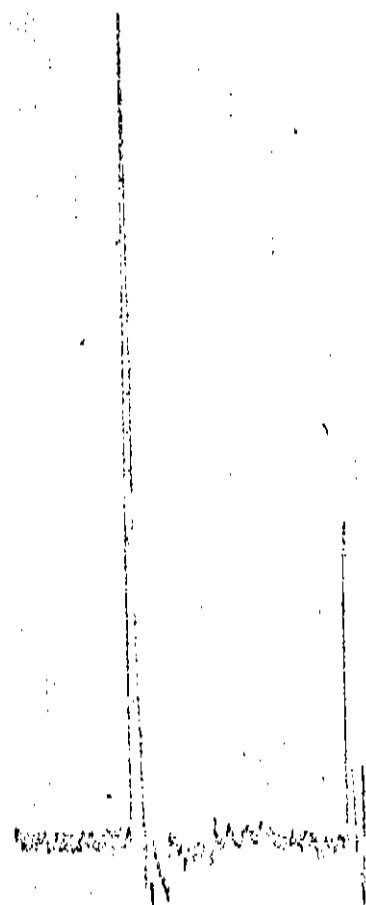


Figura 4.5b. Intensidade do sinal optogalvânico das linhas 5890 e 5895 Å do sódio. Potência do laser 15 mW, concentração 10^{-3} g/l.

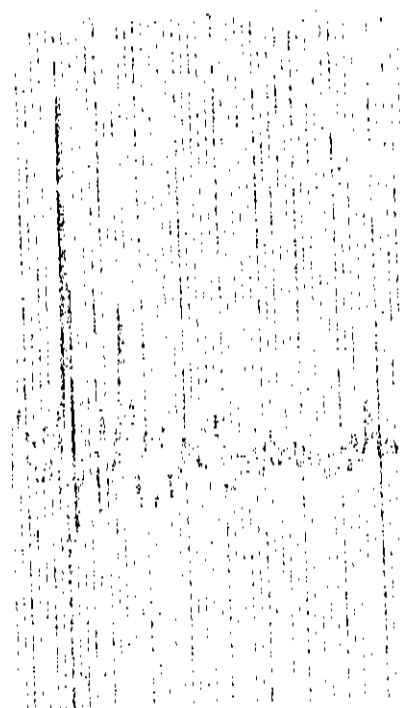


Figura 4.5c. Intensidade do sinal optogalvânico, potência do laser 15 mW, concentração 10^{-5} g/l.

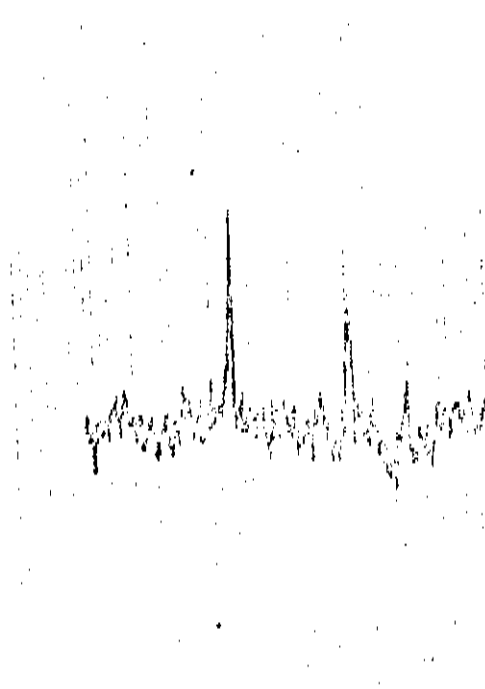


Figura 4.5d. Intensidade do sinal optogalvânico das linhas 5890 e 5895 Å do sódio. Potência do laser 15 mW, concentração 10^{-6} g/l.

Podemos observar em seguida, na figura 4.6, a relação (sinal/ruído) normalizada para o efeito optogalvânico na linha 5890 Å. Embora a relação diminua bastante com o decréscimo da concentração, ainda assim o sistema apresenta eficiência, pois a relação é suficientemente grande, como vimos, também, nas figuras 4.5.

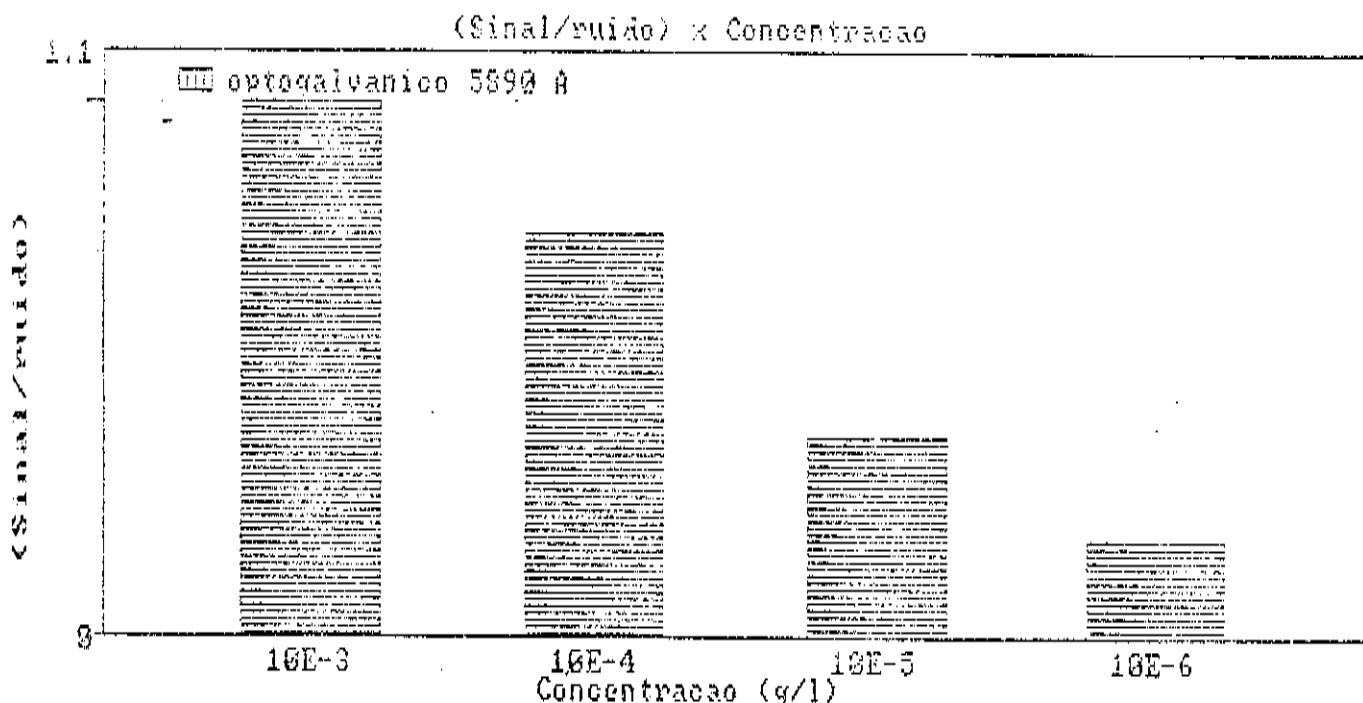


Figura 4.6. Representação da relação (sinal/ruído) normalizada para o efeito optogalvânico da linha 5890 Å do sódio.

Em seguida mostraremos alguns gráficos comparativos entre as técnicas de espectroscopia de emissão e optogalvânica para o átomo de sódio. O gráfico 4.h nos mostra o comportamento das intensidades dos sinais obtidos pelas duas técnicas em um intervalo comum. Podemos observar que a intensidade optogalvânica é bastante superior à emissão, tanto para concentrações pequenas como para grandes. Podemos afirmar, baseados nesta constatação, que a técnica optogalvânica é melhor para detecção de espécies na chama.

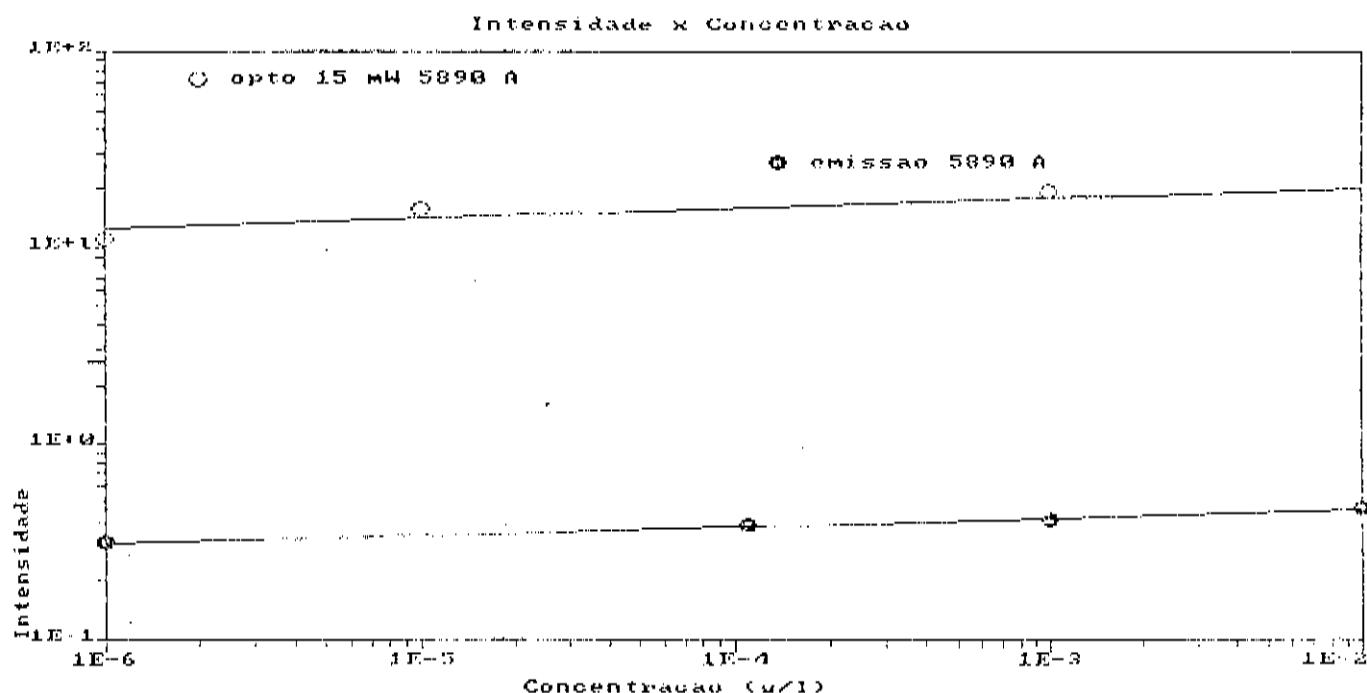


Gráfico 4.h. Comparação entre as intensidades dos sinais optogalvânico e de emissão para intervalo de concentração comum. Linha 5890 A do sódio, potência do laser de 15 mW.

No gráfico 4.i, mostramos a intensidade relativa entre as linhas do duplete do sódio. Percebemos uma leve inclinação, mostrando que, para este intervalo de concentração, as intensidades das linhas 5890 e 5895 tendem a uma aproximação.

No gráfico 4.j, exibimos o comportamento relativo entre os sinais das mesmas linhas, sendo que, o valor no limite inferior é muito maior do que no limite superior de concentração, mostrando que o sinal, neste ponto, da linha mais forte de transição eletrônica é muito superior ao sinal da linha 5895 A.

Quando comparamos os dois gráficos, notamos que o comportamento da intensidade relativa do sinal pelos dois processos apresenta (um) comportamento parecido, embora no limite inferior a técnica optogalvânica forneça resultados mais eficientes.

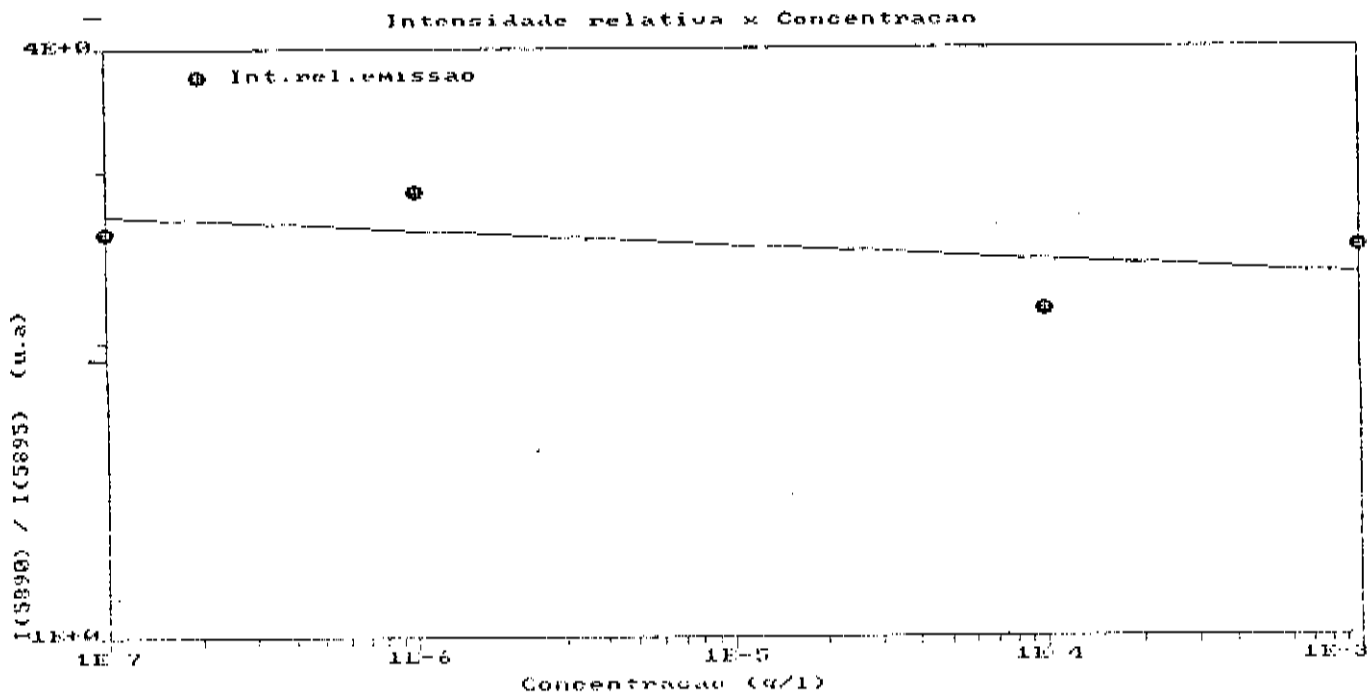


Gráfico 4.i. Intensidade relativa da emissão entre as linhas 5890 e 5895 A do sódio.

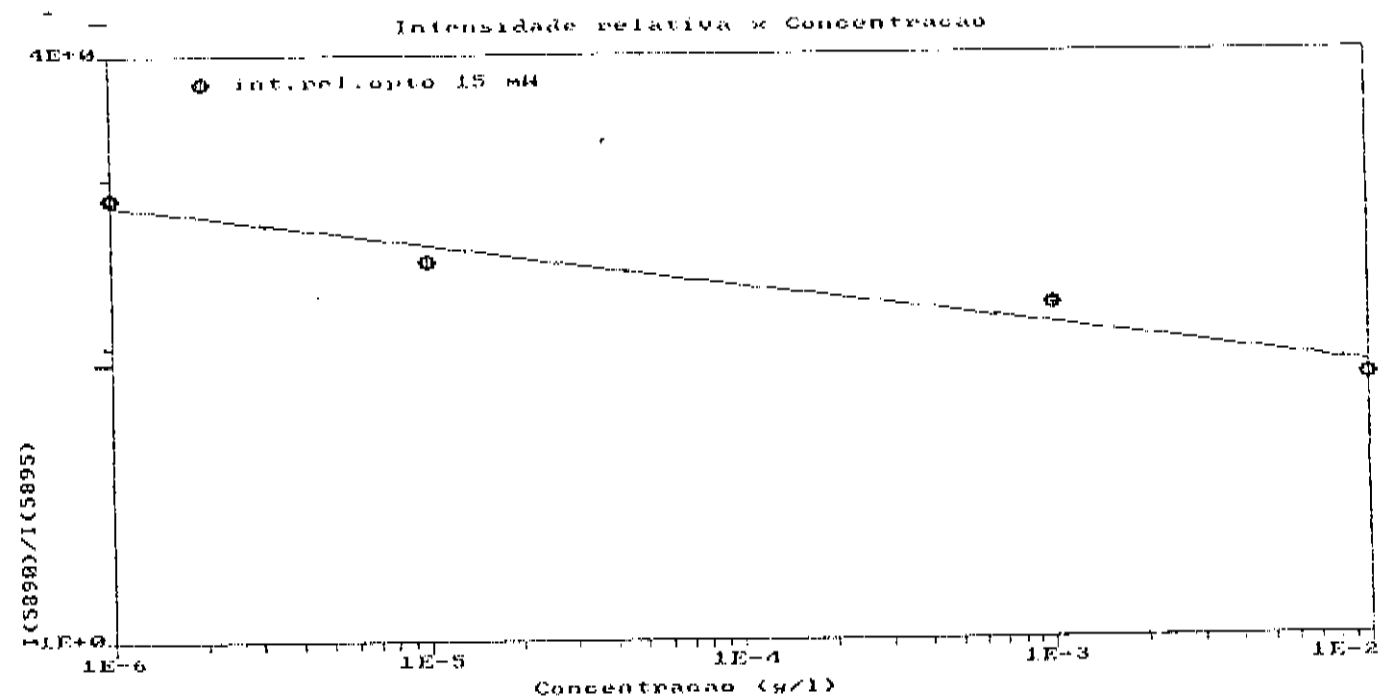


Gráfico 4.j. Intensidade relativa entre as linhas do sódio obtidas pelo efeito optogalvânico.

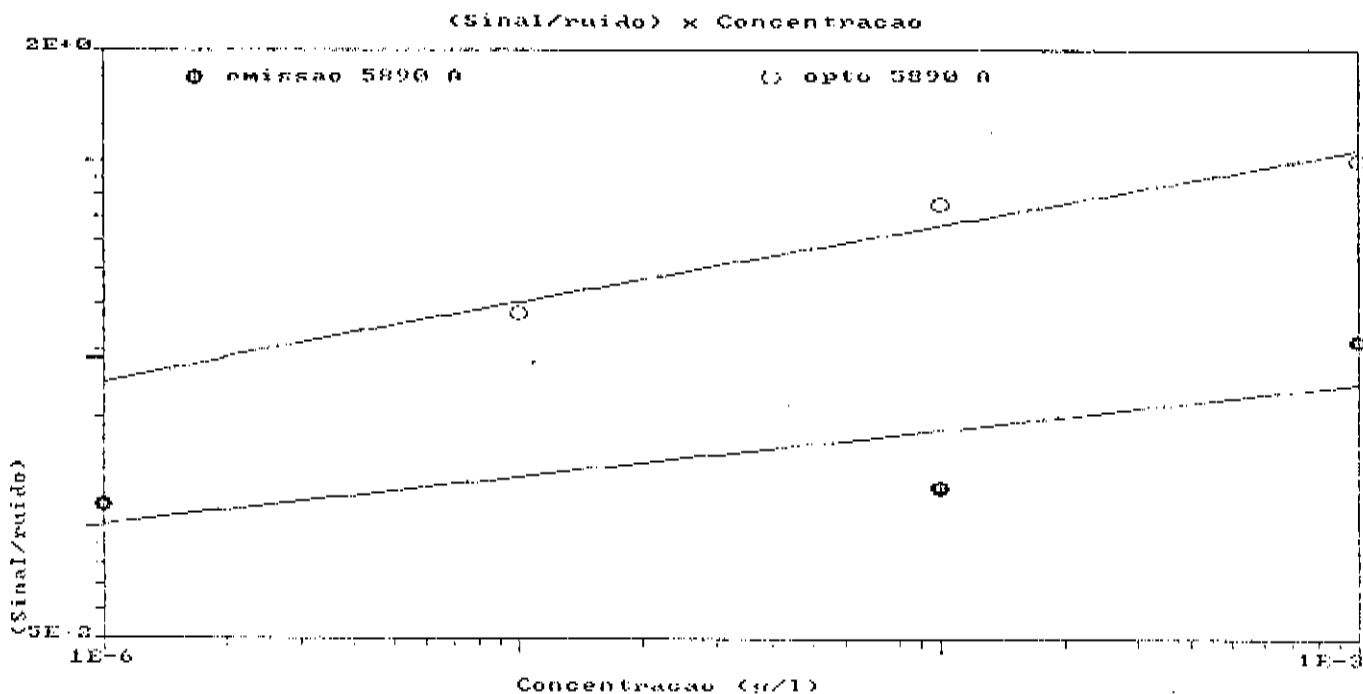


Gráfico 4.1. Comparação entre as relações (sinal/ruído) para as técnicas optogalvânica e emissão, linha 5890 A do sódio. Potência do laser 15 mW.

Vemos, no gráfico 4.1, a comparação entre as relações (sinal/ruído) para a emissão e para o optogalvânico, da linha 5890 A do sódio. Afirmamos, baseados neste gráfico, que para o intervalo de concentrações pequenas, a técnica optogalvânica oferece maior qualidade, pois o sinal é significativamente maior e o ruído é relativamente pequeno.

Depois de analisarmos todos os resultados experimentais obtidos, percebemos que dispomos de dois excelentes métodos de detecção de átomos de metais alcalinos em chamas, sendo que a comparação entre eles mostrou-nos que a espectroscopia optogalvânica é a melhor técnica para estudo de soluções de pequenas concentrações.

CONCLUSÃO

Resumidamente, podemos afirmar, baseados nos resultados obtidos em nosso trabalho, que a espectroscopia optogalvânica mostrou-se uma técnica bastante sensível.

Otivemos, neste trabalho, alguns resultados de interesse analítico, como a dependência linear da intensidade do sinal optogalvânico com pequenas concentrações.

Percebemos, também, a dependência direta da intensidade do sinal optogalvânico com a potência do laser, assim como verificamos a dependência do sinal com a concentração. Outro resultado bastante significativo foi a constatação de que o sinal optogalvânico sofre saturação tanto no limite inferior quanto superior.

Mostramos, pela relação sinal/ruído, que a intensidade optogalvânica é maior do que a ionização térmica das espécies, possibilitando, assim, medidas satisfatórias da ionização foto-assistida.

Em nossos resultados experimentais para a emissão, há indícios de que as intensidades das linhas do duplete D do sódio tendem à se ^{aproximar} (aproximar para concentrações abaixo de 10^{-4} g/l e acima de 10^{-3} g/l, o que nos sugere uma investigação maior.

Apresentamos alguns resultados que nos permitem comparações entre as técnicas optogalvânica e emissão. Para o duplete D, vemos que a técnica optogalvânica é muito mais sensível.

Temos condições, no momento, de otimizar alguns resultados. Podemos substituir os eletrodos de tungstênio por outros, de maior resistência térmica, para evitar que a deterioração daqueles não interfira nas medidas. Devemos, também, tentar um isolamento elétrico entre o corpo e a cabeça do queimador, para que emissões termoelétricas não prejudiquem o sinal optogalvânico.

Por fim, afirmamos que a espectroscopia optogalvânica é uma técnica sensível, facilmente reproduzível e analiticamente bastante eficiente.

Apêndice 1. Constantes e unidades utilizadas

h	constante de Planck	$6.626176 \times 10^{-34} \text{ J/Hz}$
c	velocidade da luz	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$
K_B	constante de Boltzmann	$1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
m_e	massa do elétron	$9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
R	constante universal dos gases	8.31441 J/Kmol

T	temperatura (K)
ν	frequência (Hz)
m	massa (Kg)
M	fluxo de massa ($\text{g/cm}^2\text{s}$)
ω	velocidade de formação de espécies (g/s)
r	raio (cm)
a	área (cm^2)
η	densidade de espécies (cm^{-3})
v	velocidade linear (cm/s)
λ	condutividade térmica (cal/cm.sK)
ρ	densidade de massa (g/cm^3)
E	energia (eV)
k	probabilidade de transição (Hz)

REFERÊNCIAS

- 1-Ochkin, V. N. ; Preobrazhenskii, N. G. ; Sobolev, N. N. ; Shaparev, N. Ya. ;
Sov. Phys. Usp. 29 (3), pg.280 (1986).
- 2-Foote, P. D. and Mohler, F. L. , Phys. Rev. 26, 195 (1925).
- 3-Penning, F. M. , Physica, 8, 137 (1928).
- 4-Green, R. B. ; Keller, R. A. ; Schenck, P. K. ; Travis, J. C. ; Luther, G. G. ,
J. Am. Chem. Soc. , 98, 8517 (1976).
- 5-Wagner, H. GG. Soot Formation in Combustion,
- 6-Cowperthwaite, M. ; Bauer, S. H. , J. Chem. Phys. , 36(7), 1743 (1962).
- 7-Salooja, K. G. , Comb. Inst. Europ. Symposium, 400, (1973)
- 8-Mache, H. , Sitzber. Akad. Wiss. Wien, 150, pg. 109 (1941).
- 9-Mache, H. , Forsch. Arb. Geb. Ing. Wes. , 14, 77 (1943).
- 10-Sell, J. A. , Appl. Opt. , vol. 23, 10, 1586 (1984).
- 11-Safieh, H. Y. E. ; Branco, R. M. , Quimica Nova, 9(3), 214 (1986).
- 12-Delbourg, P. , Investigations on the stability the flames in
gaseous streams. Thesis, Paris (1946)
- 13-Dugger, G. L. , J. Amer. Soc. , 72, 5271 (1950).
- 14-Egerton, A. C. and Thabet, S. K. , Proc. Roy. Soc. , 211A, 445 (1952).
- 15-Lewis, B. ; Von Elbe, G. , J. Chem. Phys. 7, 197 (1939).
- 16-Manton, J. ; Von Elbe, G. ; Lewis, B. , 4th Symposium on Combustion,
Williams and Wilkins, Baltimore, pg. 358 (1953).
- 17-Franze, C. and Wagner, H. G. , Z. Elektrochem. 60, 525 (1956).
- 18-Fox, M. D. and Weinberg, F. J. ; Proc. Roy. Soc. 268A, 222 (1962).
- 19-Grover, J. H. , Fales, E. N. and Scurlock, A. C. 9th Symposium on
Combustion, Academic Press, N. York, pg. 21 (1963).
- 20-Simon, D. M. and Wagner, P. , Ind. Eng. Chem. 48, 129 (1956).
- 21-Van Tiggelen, A. ; Balaceau, J. C. ; Burger, J. , de Soete, G. ; Sajus, L.
Salé, B. et Van Tiggelen, P. J. , Oxidation et Combustion, tome
I, pp 500, Edition Technip, Paris (1988).
- 22-Pungor, E. , Flame Photometry Theory, Ed. De Van Nostrand Company
Limited, pg. 152 (1967).
- 23-Reif, F. , Fundamental of Statistical and Thermal Physics, Ed.
MacGraw-Hill Book Company, 264 (1965).
- 24-Idem ref. 19, pg 53.
- 25-Idem ref. 20, pg 530.
- 26-Gross, B. ; Grycz, B. and Miklóssy, K. , Plasma Technology,
Ed. Iliffe Books Ltda, London, pg 32 (1968).

- 27-Mukherjee, N. R. , *Encyclopaedia Dictionary of Physics*, Pergamon, London (1961).
- 28-Green, J. A. and Sugden, T. M. , *9th Symposium on Combustion*, Ac. Press, N. York, pg 607 (1963).
- 29-Calcutt, H. F. , *idem*, pg 622.
- 30-Mano, E. B. , *Introducao a Polimeros*, Ed. Edgar Blücher (1965).
- 31-Pearse, R. W. ; Gaydon, A. G. , *The identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, London (1950).
- 32-Broida, H. P. and Heath, D. F. , *J. Chem. Phys.* , 26, 223 (1957).
- 33-Gilbert, M. *6th Symposium on Combustion*, Reinhold, N. York, 74 (1957).
- 34-Bulewicz, E. M. and Sugden, T. M. , *Trans. Farad. Soc.* , 1481 (1956).
- 35-Gonchakov, A. S. ; Zorov, N. B. ; Kvyzyakov, Yu. Ya ; Matveev, O. I. ; *Analytical Letters*, 12 (A9), 1037 (1979).
- 36-Berthoud, T. ; Drin, N. ; Lipinsky, J. and Camus, P. , *J. de Physique, sup, fasc. 11, coll. 7*, 769 (1983).
- 37-Hall, J. E. ; Green, R. B. ; *Analytical Chemistry*, vol 57, n°1, 16 (1985)
- 38-Steinfeld, J. I. , *Molecules and Radiation*, 25 , The MT. Press, pg
- 39-Travis, J. C. ; Turk, G. ; Green, R. ; *Analytical Chemistry*, vol. 54, 9 , 1006A (1982).
- 40-Axner, O. ; Berglund, T. ; Heully, J. L. ; Lindgren, I. and Rubinsztein-Dunlop, H. *J. Appl. Phys.* 55(9), May, 3215 (1984).
- 41-Mitchell, A. G. G. and Zemanski, M. W. , *Ressonante Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
- 42-Green, R. B. ; Havrilla, G. J. ; Trask, T. O. , *Appl. Spectrosc.* , 34, 561 (1980)
- 43-Havrilla, G. J. and Green, R. B. , *Anal. Chem.* , 52, 2376 (1980).
- 44-Hall, J. E. and Green, R. B. , *Anal. Chem.* 57, 19, (1985).
- 45-Turk, G. C. ; Travis, J. C. and DeVoe, J. R. , *J. de Physique*, C-7, 301 (1983).
- 46-Lawton, J. and Weinberg, F. J. , *Electrical Aspects of Combustion*, Claredon Press, Oxford (1969).
- 47-Turk, G. C. ; Travis, J. C. ; DeVoe, J. R. , O'Haver, T. C. , *Anal. Chem.* , 51, 1890 (1979).
- 48-Idem ref. 41.
- 49-Shenck, P. K. ; Travis, J. C. ; Turk, G. C. , *J. de Physique*, C-7, 76 (1983).

- 50-Beatty, Richard D.; "Conceptos. Instrumentacion y Tecnicas en Espectrofotometria por Absorcion Atomica" Ed. Perkin-Elmer (1979).
- 51-Magnusson, Ingemar; *Spectrochimica Acta*, vol 42B, n° 10, pg 1113 (1987).
- 52-Udartsev, A. M.; Kim, V. G.; Iordanidi, G. K.; Mashakova, S. M.; Ksandopulo, G. I.; *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, vol 4G, n°1, pp 38-41 (1987).
- 53-Pokhil, P. F.; M-Mal'Tsev, V.; Zaitsev, V. M.; *Methods of Investigation of Combustion and Detonation Process*, Moscow, (1969).
- 54-Stockman, D. L.; Mallory, W. R.; Tittel, F. K.; *Proc. IEEE* 52, 318 (1964).
- 55-Deutsch, T. F.; *Handbook of Lasers*, pp 350-354 (R. J. Pressley, Ed.).
- 56-Sorokin, P. P.; Lankard, J. R.; *IBM Develop*, 10, 162 (1966).
- 57-Sorokin, P. P., *Sci. Am.* 220(2), 30 (1969).
- 58-Peterson, O. G.; Tuccio, S. A.; Shavely, B. B.; *Appl. Phys. Letters*, 17, 245 (1970).
- 59-Drexhage, K. H., *Structure and Properties of Lasers Dye*, in *Dye Lasers*, (Topics in Applied Physics), 144, F. P. Schäfer, Ed.
- 60-Shavely, B. B., *Dye Lasers*, (Topics in Applied Physics), 91.
- 61-Thorne, Anne P.; *Spectrophysics*, 2nd Edition, 289. Chapman and Hall, Ed.
- 62-Mavrodineanu, R.; Boiteux, H.; *Flame Spectroscopy*, 524.
- 63-Travis, J. C.; Turk, G. G.; Green, R. B.; *Analytical Chemistry*, 54, 9, p.1007A (1982)