

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, na Área de Física Atômica e Molecular.

Patricia Bueno

INVESTIGAÇÃO DO DESVIO ISOTÓPICO DO ÁTOMO DE ÉRBIO

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro
Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Bueno, Patricia

Investigação do desvio isotópico do átomo de érbio / Patricia Bueno.
São José dos Campos, 2017.
105f.

Tese de doutorado – Curso de Física e área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro.

1. Espectroscopia a laser. 2. Elementos de terras raras. 3. Separação isotópica por laser. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BUENO, Patricia. **Investigação do desvio isotópico do átomo de érbio**. 2017. 105f. Tese de Doutorado em Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Patricia Bueno

TÍTULO DO TRABALHO: Investigação do desvio isotópico do átomo de érbio.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Patricia Bueno

Rua Matias Peres, n.285, apartamento 103, bloco 2 – Floradas de São José

CEP: 12230-082

São José dos Campos – SP

Brasil

INVESTIGAÇÃO DO DESVIO ISOTÓPICO DO ÁTOMO DE ÉRBIO

Patricia Bueno

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Francisco B. C. Machado	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Marcelo Geraldo Destro	Orientador	- ITA/IEAv
Prof. Dr.	Demerval Carinhana Jr.	Membro Interno	- ITA/IEAv
Prof. Dra.	Lúcia Vieira	Membro Externo	- IP&D – UNIVAP
Prof. Dr.	Ricardo Elgul Samad	Membro Externo	- IPEN

ITA

Aos meus pais Gilberto Bueno e Neli
dos Santos Bueno, meu marido André C.
Fraile Jr e à Dra. Maria Esther Sbampato.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais Gilberto Bueno e Neli dos Santos Bueno e ao meu marido André Carlos Fraile Júnior, pelo apoio e por sempre estarem presentes, incentivando em minhas decisões e em minha vida acadêmica.

À Dra Maria Esther Sbampato, por ter atuado como minha Coorientadora, exemplo de dedicação e generosidade, a quem tenho eterna gratidão, que nunca poupou esforços para auxiliar durante este trabalho, incluindo o ensino da técnica de LIF.

Ao Dr. José Wilson Neri pela montagem da lâmpada utilizada neste trabalho, exemplo de perseverança e presteza, sempre auxiliando no laboratório.

Ao professor e orientador Dr. Marcelo Geraldo Destro por permitir a realização deste trabalho, pela paciência, ajuda e incentivo desde o mestrado, não só comigo, mas com todos os seus alunos, um exemplo de vida, pesquisador e professor.

Ao meu irmão Marcio Henrique Bueno, minha cunhada Aline de Paula Bueno, minha pequena sobrinha Giovanna de Paula Bueno e minha prima Vanessa dos Santos Orioli.

Aos amigos do ITA e IEAv: Carmem, Emmanuela Sternberg, Kelly Cristina, Jonas Jakutis Neto, Rafael H. M. Siqueira, Benedito Christ, Kam Kwai Yum, Ivan Kam, Carlos Silveira, Silvelene, Raquel, Viviane Teleginsk e, especialmente, aos amigos integrantes do grupo Alessandro Rogério Victor, Jhonatha Ricardo dos Santos e Luiz Felipe N. Barreta também pela paciência em ajudar com os equipamentos nos laboratórios e simulações.

Aos professores Dr. Arnaldo Dal Pino, Dr. Jayr de Amorim Filho, Dr. Massi, Dr. Nicolau A. S. Rodrigues, Dr. Ricardo Rego e Dr. Tobias Frederico, Dr. Riva e Dr. Manuel Malheiro pelos valiosos ensinamentos durante o mestrado e doutorado.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA por permitir a realização deste trabalho e ao Instituto de Estudos Avançados – IEAv pela infra-estrutura dos laboratórios.

Muito obrigada a todos, que tornaram este trabalho possível.

“Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça. ”

“A verdadeira coragem é ir atrás de seus sonhos mesmo quando todos dizem que eles são impossíveis. ”

(Cora Coralina)

Resumo

Processos envolvidos em geração de energia nuclear, medicina e vários outros campos da tecnologia, como, por exemplo, telecomunicação, lasers, eletrônica, indústria e produção de materiais luminescentes, vêm utilizando os elementos terras raras. Porém, a eficiência do produto final do processo pode ser melhorada empregando-se isótopos em vez do elemento natural. Um exemplo ocorre com o átomo de érbio, elemento de estudo deste trabalho, cujas aplicações incluem, por exemplo, medicina (tratamento de artrite reumatóide), meio ativo de lasers, dopante em fibras óptica e até absorvedores de nêutrons quentes em reatores nucleares. Esta última aplicação possui como componente ativo o isótopo ^{167}Er , sendo que sua utilização em vez do érbio natural diminui o peso e o volume da pastilha absorvedora, uma vez que os demais isótopos não possuem esta propriedade. Uma maneira de separar isótopos de terras raras consiste na separação isotópica a laser. Entretanto, para realizar este processo de separação são necessários diversos estudos que possibilitem o conhecimento espectroscópico do átomo para o correto ajuste na sintonia dos lasers. O objetivo deste trabalho foi investigar os desvios isotópicos e as posições absolutas das transições dos isótopos de érbio que partem do estado fundamental, na região de operação dos lasers presentes no laboratório (de 576 nm a 600 nm). Para isso empregaram-se duas técnicas sub-Doppler: (i) espectroscopia optogalvânica intermodulada e (ii) fluorescência induzida por laser intermodulada, utilizando uma lâmpada vazada de catodo oco construída no Instituto de Estudos Avançados. Foram estudados quatro comprimentos de onda de transições que partem do estado fundamental: 576,440 nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$), 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$), 585,693 nm ($0 \rightarrow 17070,17 \text{ cm}^{-1}$) e 587,232 nm ($0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$), sendo que somente para a última transição não foram obtidos resultados devido à sua baixa intensidade relativa. Além disso, foram obtidos os valores absolutos das frequências de sintonia de excitação de cada isótopo par com o auxílio de espectros de fluorescência da molécula de iodo. Tais comprimentos de onda do primeiro passo para a fotoionização definem a seletividade do processo, tornando os resultados deste trabalho uma importante ferramenta para o processo de separação a laser dos isótopos de érbio.

Abstract

Processes involved in nuclear power generation, medicine and many other technological areas, such as telecommunications, lasers, electronic industry and production of luminescent materials, have been using rare-earth elements. However, the efficiency of the final product can be improved by employing isotopes rather than the natural element abundance. As an example, erbium, the element studied in this work, has applications that include medicine (rheumatoid arthritis treatment), the active laser medium dopant in optical fibers and neutron absorbers in nuclear reactors. The latter application uses the ^{167}Er isotope as an active component, which decreases the weight and volume of absorbers when using only this isotope instead of the natural erbium. One of the rare earth isotopes separating processes is the laser separation technique. In order to carry out this process, spectroscopic knowledge of the atom is required to tune correctly the lasers. The objective of this study was the investigation of the isotopic shifts and absolute positions of erbium isotopes whose transitions start from the ground state, in the region of lasers operation in the IEAv laboratory (576 nm to 600 nm). For this purpose, two sub-Doppler techniques were employed: (i) intermodulated optogalvanic spectroscopy and (ii) intermodulated laser-induced fluorescence. Four transitions that start from the ground state were studied: 576.440 nm ($0 \rightarrow 17347.86 \text{ cm}^{-1}$), 582.842 nm ($0 \rightarrow 17157.31 \text{ cm}^{-1}$), 585.693 nm ($0 \rightarrow 17070.17 \text{ cm}^{-1}$) and 587.232 nm ($0 \rightarrow 17029.06 \text{ cm}^{-1}$). Only this last one transition was not observed due to its low relative intensity. In addition, absolute values of the excitation frequency of each even isotope were observed by means of fluorescence spectra of iodine molecule. These wavelengths of the first step in the photoionization define the process selectivity, therefore the results of this work are an important tool for laser separation process of erbium isotopes.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de fotoionização a múltiplos passos utilizado no processo de separação isotópica via laser.	21
Figura 2: Gráfico de King modificado a partir do desvio modificado em uma linha espectral <i>b</i> contra uma linha espectral <i>a</i>	27
Figura 3: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 582,842 \text{ nm}$).	31
Figura 4: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 585,693 \text{ nm}$).	32
Figura 5: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 576,440 \text{ nm}$).	32
Figura 6: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 587,232 \text{ nm}$).	33
Figura 7: LCO-V com corpo de vidro. (a) Descarga utilizando neônio como gás de preenchimento e (b) arranjo esquemático dos componentes constituintes da lâmpada	36
Figura 8: Arranjo experimental utilizado na espectroscopia de emissão.	37
Figura 9: Comparação dos espectros de emissão para os diferentes regimes de operação. (a) Espectro da LCO de Er-Ne em regime pulsado, em que é possível observar uma maior intensidade para a transição de 582,842 nm do ErI, (b) espectro da LCO de Er-Ne em regime contínuo. Ambos os espectros foram registrados com a corrente de 20 mA e (c) espectro simulado do ErI e NeI para a região de 565,5 a 583,5 nm.	38
Figura 10: Gráfico de Boltzmann para as transições observadas com a LCO-V de Er-Ne. (a) Regime pulsado com corrente média de 20 mA, (b) regime contínuo e corrente de 20 mA, (c) regime contínuo e corrente de 30 mA e (d) regime contínuo e corrente de 40 mA.	39

Figura 11: Gráfico de Boltzmann para a LCO-V de érbio preenchida com argônio, operando em regime contínuo com uma corrente de 70 mA e pressão de 3 Torr.....	41
Figura 12: Intensidade da emissão em função da corrente e regime de operação da LCO de érbio em 400,91 nm para a transição $0 \rightarrow 24943,272 \text{ cm}^{-1}$	42
Figura 13: Espectro de emissão na região de 393,5 nm a 402,5 nm: (a) Espectro experimental da LCO-V de Er-Ar operando em regime de descarga elétrica contínua ($i = 70 \text{ mA}$) e (b) espectro simulado de ErI e ArI.	43
Figura 14: Espectro obtido pela análise dos íons secundários da amostra de érbio empregada na construção do catodo da lâmpada.	44
Figura 15: Arranjo experimental para a aquisição de dados na espectroscopia optogalvânica intermodulada.	50
Figura 16: Espectro simulado para a molécula do iodo e espectro simulado para o desvio dos isótopos pares de érbio para a transição em 582,842 nm.	51
Figura 17: Espectro simulado do desvio isotópico e da estrutura hiperfina do átomo de érbio para a linha 582,842 nm. Simulação considerando o efeito Doppler e um perfil de pseudo Voigt (soma dos perfis lorentziano e gaussiano) devido a colisões que ocorrem na descarga de catodo oco.....	52
Figura 18: Espectro optogalvânico intermodulado para a transição em 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$).	53
Figura 19: Espectro optogalvânico intermodulado da transição em 582,842 nm, destacando-se a região onde é possível observar o pico da segunda componente de estrutura hiperfina de maior intensidade do isótopo ^{167}Er	54
Figura 20: Comparação entre o espectro optogalvânico intermodulado da transição $0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm) do ErI e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura	55

- Figura 21:** Espectro optogalvânico intermodulado da transição em $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 585,693 \text{ nm}$), com sensibilidade no *lock-in* de 20 mV e LCO-V com corrente de $i = 50 \text{ mA}$, além dos sinais do interferômetro de Fabry Perot e da fluorescência do iodo.....55
- Figura 22:** Comparação entre o espectro optogalvânico intermodulado da transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (585,693 nm) do Er I e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura56
- Figura 23:** Diagrama de níveis representando excitação laser e posterior decaimento com emissão espontânea de fóton.58
- Figura 24:** Espectro de emissão na região de 573 nm a 592 nm. (a) Espectro simulado do Er I e Ar I. (b) Espectro experimental de emissão da LCO-V de Er-Ar..... 62
- Figura 25:** Arranjo experimental utilizado para a detecção do sinal LIF em LCO-V de érbio.63
- Figura 26:** Esquema do ajuste de tempo da câmera ICCD para otimização de detecção do sinal de LIF..... 64
- Figura 27:** Gráficos obtidos com experimento utilizando um monocromador TRIAX e uma câmera ICCD. (a) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar com laser sintonizado em 582,842nm, onde é possível observar o sinal de LIF. (b) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar com laser sintonizado em 583 nm. (c) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar e laser desligado..... 66
- Figura 28:** Espectro obtido por meio da varredura do laser em torno da linha 582,842 nm.. .67
- Figura 29:** Arranjo experimental utilizado para a detecção do sinal de fluorescência induzida por laser intermodulada em lâmpada de catodo oco de érbio..... 68
- Figura 30:** Espectro de LIF e IMOGS simultâneos para a transição em 582,842 nm. Sensibilidade: 1 mV para ambas as técnicas, pressão: 3 Torr e corrente: 70 mA. (a) Descarga da LCO-V apresentando instabilidade. (b) Descarga estável..... 70

Figura 31: Comparação entre o espectro de LIF intermodulado da transição $0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm) do Er I e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura. (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado com a largura de linha do laser, de 20 MHz.....	71
Figura 32: Espectros de fluorescência induzida por laser do átomo de érbio obtido para a transição em 582,842nm utilizando a técnica não intermodulada, intermodulada e intermodulada com o uso do modulador eletro-óptico.....	72
Figura 33: Espectro de LIF para LCO-V em regime pulsado.	73
Figura 34: Espectros de LIF e IMOGS para a transição a partir do estado fundamental em 576,440 nm, simultâneos com os sinais de fluorescência do I_2 e interferômetro.....	74
Figura 35: Comparação do espectro experimental com o espectro simulado para a transição em 576,440 nm (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado sem o alargamento Doppler.	74
Figura 36: Espectro médio de três medidas de LIF na região de $17073,65 \text{ cm}^{-1}$ a $17073,90 \text{ cm}^{-1}$ com observação da transição em 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$) do Er I em comparação do espectro simulado a partir dos dados da literatura.	75
Figura 37: Gráfico de King dos desvios modificados para as transições observadas neste trabalho: 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$), 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$) e 576,440 nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$).	76
Figura A1: Espectro simulado da molécula de iodo em torno da transição do érbio em 576,440 nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$).	92
Figura A2: Espectro simulado da molécula de iodo em torno da transição do érbio em 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$).	92

Figura A3: Espectro simulado da molécula de iodo em torno da transição do érbio em 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$).	93
Figura A4: Espectro simulado da molécula de iodo em torno da transição do érbio em 587,232 nm ($0 \rightarrow 17029,058 \text{ cm}^{-1}$).	93
Figura B1: Arranjo experimental simplificado de LIF em jato atômico.....	94
Figura B2: Arranjo experimental de LIF em câmara de ablação.....	95
Figura B3: Espectro obtido por meio da câmera ICCD e TRIAX referente ao LIF em câmara de ablação.....	96
Figura B4: Espectro de LIF de érbio em câmara de ablação para a transição em 582,842 nm.....	97

Lista de Tabelas

Tabela 1: Preços de alguns elementos de terras raras em sua forma de óxido, metal e isótopo	19
Tabela 2: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ em $582,842 \text{ nm}$ do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 7$ e $I = 7/2$	30
Tabela 3: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ em $585,693 \text{ nm}$ do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 6$, $I = 7/2$	30
Tabela 4: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina para as transições $0 \rightarrow (17347,86 \text{ cm}^{-1}; 17029,06 \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 5$ e $I = 7/2$, correspondentes aos comprimentos de onda: $576,440 \text{ nm}$ e $587,232 \text{ nm}$, respectivamente.....	31
Tabela 5: Temperatura eletrônica para o átomo de érbio estimada para uma descarga em LCO-V de Er-Ne em regime contínuo ($i = 20, 30$ e 40 mA) e pulsado ($\langle i \rangle = 20 \text{ mA}$).....	40
Tabela 6: Isótopos naturais de érbio e suas abundâncias de acordo com a literatura e dados obtidos experimentalmente.	44
Tabela 7: Transições de níveis calculadas para Er I partindo do estado fundamental na região espectral de 574 a 600 nm	51
Tabela 8: Possíveis transições de emissão do átomo de érbio a partir da excitação por absorção da radiação laser.....	61
Tabela 9: Desvios isotópicos obtidos neste trabalho e desvios da literatura.....	77
Tabela 10: Posições absolutas dos isótopos pares observados para as três transições observadas neste trabalho em $[\text{nm}]$ e em $[\text{cm}^{-1}]$	78

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

A	Constante de dipolo magnético da estrutura hiperfina
Ar	Símbolo do elemento químico argônio
B	Constante de quadrupolo elétrico da estrutura hiperfina
Er	Símbolo do elemento químico érbio
FS	<i>Field Shift</i> (desvio de campo)
I₂	Símbolo para a molécula de iodo que possui ligação de dois átomos deste elemento
IFP	Interferômetro de Fabrí-Perot
IMOGS	<i>Intermodulated Optogalvanic Spectroscopy</i> (Espectroscopia Optogalvânica Intermodulada)
k_B	Constante de Boltzmann
LCO	Lâmpada de catodo oco
LCO-V	Lâmpada vazada de catodo oco
Ne	Símbolo do elemento químico neônio
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NMS	<i>Normal Mass Shift</i> (Desvio de massa normal)
LIF	<i>Laser Induced Fluorescence</i> (Fluorescência Induzida por Laser)
PASIL	Processo Atômico de Separação Isotópica via Lasers
SMS	<i>Specific Mass Shift</i> (Desvio de massa específica)
T	Temperatura
TR	Terras raras
Z	Número atômico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	CONCEITOS DE ESPECTROSCOPIA ATÔMICA A LASER	23
2.1	Desvio Isotópico	23
2.1.1	Desvio de massa	24
2.1.2	Desvio de campo	25
2.2	Método gráfico de King.....	26
2.3	Estrutura hiperfina e resultados de simulação	28
3	ÁTOMO DE ÉRBIO E LCO-V.....	34
3.1	Átomo de érbio.....	34
3.2	Lâmpada vazada de catodo oco de érbio.....	35
3.3	Caracterização do meio.....	36
3.3.1	Espectroscopia de emissão	36
3.3.2	Espectrometria de massa	43
3.4	Conclusões	45
4	ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA	46
4.1	Efeito optogalvânico	46
4.2	Espectroscopia optogalvânica intermodulada	47
4.2.1	Arranjo Experimental	48
4.2.2	Simulações.....	50
4.2.3	Resultados e discussões	52
4.3	Conclusões	57
5	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER	58
5.1	A Técnica de Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser	58
5.2	Simulação das possíveis transições.....	60
5.3	Fluorescência induzida por laser em LCO-V utilizando laser pulsado.....	62
5.3.1	Arranjo experimental.....	63
5.3.2	Resultados e discussão	64
5.4	Fluorescência induzida por laser intermodulada em LCO	67
5.4.1	Arranjo experimental.....	67
5.4.2	Resultados e discussão	68

5.4.3	Conclusões.....	78
6	CONCLUSÕES.....	80
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A: ESPECTROSCOPIA DA MOLÉCULA DE IODO.....	91
	APÊNDICE B: LIF EM CÂMARA DE ABLAÇÃO	94
	APÊNDICE C: PUBLICAÇÕES	98

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico e industrial, a procura por terras raras (TR) tem crescido consideravelmente, devido à utilização desses elementos em áreas como: aplicações industriais e comerciais, medicina e odontologia, aplicações nucleares e em sistemas de defesa [1- 3].

As terras raras correspondem a 17 elementos, sendo 15 pertencentes aos lantanídeos, para os quais se utiliza o símbolo Ln, além do ítrio (Y, Z = 39) e do escândio (Sc, Z = 21). Esses elementos correspondem a metais de transição interna da Família 3B da tabela periódica [4, 5]. Seu uso na indústria começou com a fabricação de camisas de lampiões e com o decorrer do tempo, suas propriedades tornaram-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, como, por exemplo, na produção de *mischmetal* para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas [4]. O érbio, objeto deste estudo, é o elemento de número atômico 68 do grupo dos lantanídeos, cujas aplicações incluem, por exemplo, cerâmicas, corantes para vidros, lasers, fibras ópticas, fósforos, indústria nuclear e medicina [1, 6, 7].

A terminologia terras raras foi originalmente usada para denominar os elementos do grupo dos lantanídeos por se apresentarem na natureza misturados aos óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. No entanto, tal nomenclatura é utilizada erroneamente, visto que tais elementos são abundantes na crosta terrestre, superando um terço dos elementos naturais, exceto o promécio, que não ocorre na natureza. O túlio, por exemplo, um dos mais escassos na série, é tão comum quanto o bismuto, e mais abundante que os elementos iodo, arsênio, cádmio, mercúrio ou selênio, sendo que nenhum desses elementos é considerado raro. Os elementos lantânio, cério e neodímio são mais abundantes que o chumbo [4, 5].

Conforme dados do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, embora o Brasil tenha sido produtor de terras raras, não possui grandes reservas, apresentando, contudo, depósitos com grande potencial de produção de minerais contendo esses elementos, uma vez que o país possui importantes concentrações na monazita e na xenotima. Porém, tão importante quanto atividades de mineração de TR é desempenhar atividades de pesquisa e desenvolvimento, de forma a agregar valor ao minério [7]. Uma das formas de se alcançar esta valorização é realizando o enriquecimento isotópico, que consiste no processo pelo qual um determinado isótopo de um elemento químico tenha sua concentração aumentada. A

Tabela 1 mostra, para fins de comparação, os valores de quatro elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos e seus respectivos valores para a forma de óxido, metal e de um dos isótopos. Os isótopos que constam na tabela foram enriquecidos por meio da técnica de separação por campos eletromagnéticos, com um dispositivo conhecido por Calutron [8-10].

Tabela 1: Preços de alguns elementos de terras raras em sua forma de óxido, metal e isótopo [9, 11]. Os valores são fornecidos em dólares por quilograma [US\$/kg]. O grau de pureza para óxidos e metais é $\geq 99\%$.

Elemento TR	Óxido [US\$/kg]	Metal [US\$/kg]	Isótopo [US\$/kg]
Disprósio	230,00	350,00	^{164}Dy (97%) – 13.240.000,00
Érbio	34,00	95,00	^{167}Er (95%) – 13.600.000,00
Neodímio	42,00	60,00	^{146}Nd (99%) – 15.890.000,00
Itérbio	53,00	1.575,00	^{168}Yb (22%) – 94.700.000,00

Pesquisas mostram que a utilização de amostras enriquecidas com determinados isótopos em vez do material natural apresenta vantagens no produto final. Um exemplo é o laser de hélio-cádmio feito utilizando determinados isótopos em vez do cádmio natural, o que permite um aumento de 30% na potência do laser e uma diminuição de seu tamanho [12, 13]. No caso do érbio, uma de suas aplicações, como citado, encontra-se na indústria nuclear como moderador de nêutrons quentes em reatores, cujo isótopo ativo é o ^{167}Er , sendo que os demais isótopos não absorvem os nêutrons, o que aumentaria o volume e peso das barras no reator caso fosse usado o elemento natural [6]. Quanto à aplicação como dopante em fibras ópticas, embora não tenham sido reportados para o érbio, estudos mostraram que nas fibras ópticas em que silício foi modificado isotopicamente retirando-se o isótopo ^{29}Si , houve uma diminuição em seu índice de refração de 1,46 para 1,01. Isto mostra que a luz viaja com uma velocidade aproximadamente 1,5 vezes maior para fibras em que um de seus isótopos foi retirado da amostra em comparação com as fibras convencionais [14].

O Instituto de Estudos Avançados (IEAv) possui interesse em desenvolver a técnica de separação do ^{167}Er de modo a impulsionar o desenvolvimento tecnológico de barras de controle usadas em usinas de energia nuclear. Além disso, a exemplo do aumento da eficiência do laser de He-Cd e das fibras ópticas de Si, tem-se em mente investigar qual dos isótopos do Er pode melhorar o ganho do meio ativo do laser de érbio, assim como possíveis ganhos em fibras ópticas dopadas com isótopos enriquecidos em vez do material natural. Para isto, em 2008 o IEAv iniciou o projeto PASIL Terras Raras – acrônimo de Processo Atômico

de Separação Isotópica via Lasers de Terras Raras. Desde então, o Grupo de Lasers e Aplicações do Instituto realiza estudos para obtenção de metais com elevada pureza isotópica, buscando, desta forma, desenvolver aplicações importantes e estratégicas para o Brasil, tornando-o independente tecnologicamente em vários setores. Os trabalhos deste projeto foram focados nos isótopos de érbio, neodímio, disprósio e itérbio, devido a suas aplicações como, por exemplo, ímãs permanentes, baterias auxiliares para satélites, moderadores de nêutrons, meios ativos para lasers, dispositivos optoeletrônicos, fibras ópticas, entre outras. Além disso, as técnicas desenvolvidas para os quatro elementos iniciais do projeto (Er, Nd, Dy e Yb) podem ser aplicadas a outros elementos, o que reforça ainda mais a relevância deste trabalho.

Existem diferentes métodos de separação isotópica como, por exemplo, o enriquecimento em gases em que são utilizadas a difusão e ultracentrifugação, eletromagnético (*calutron*) e via laser. O método de enriquecimento em centrífugas é um processo tradicional para produção em larga escala, porém, são necessários compostos voláteis convenientes para realizar a separação, o que não ocorre com alguns isótopos de terras raras. Para os elementos de terras raras, são utilizadas as tecnologias de separação eletromagnética e de fotoionização seletiva a laser, sendo que para esta última são necessários conhecimentos científicos, que incluem a espectroscopia do átomo. Enquanto que os métodos tradicionais (difusão gasosa e ultracentrifugação) são baseados na diferença de massa entre os vários isótopos, o processo de separação via laser é baseado na capacidade diferenciada apresentada pelos diversos isótopos em absorverem radiação eletromagnética em determinadas frequências [15, 16]. Assim, além do sistema de evaporação e de coleta, é necessário um sistema de lasers com comprimentos de onda que conduzam a fotoionização seletiva, baseada na absorção sequencial em que um mesmo elétron de valência é excitado até atingir um estado de Rydberg ou um estado autoionizante [6, 17], como mostrado na Figura 1. Desta forma, para a fotoionização seletiva do érbio, é necessário identificar as sequências de fotoionização a múltiplos passos, para cada isótopo de interesse.

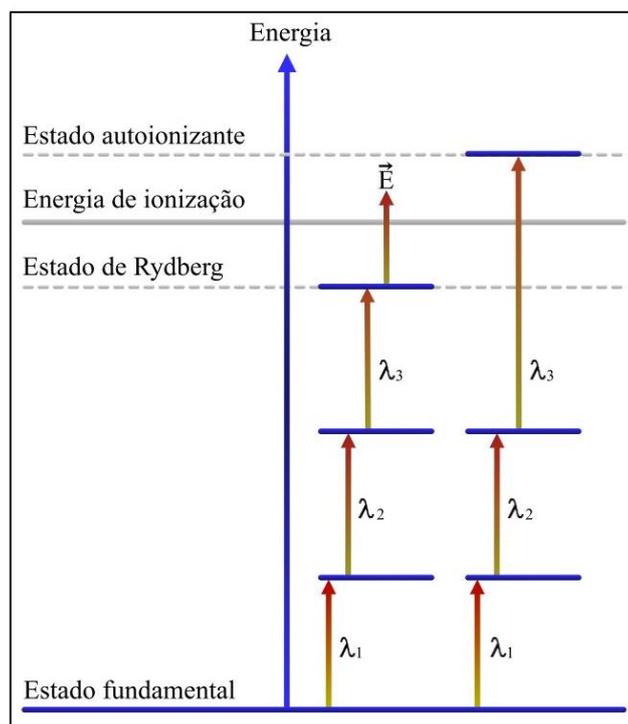


Figura 1: Esquema de fotoionização a múltiplos passos utilizado no processo de separação isotópica via laser.

Em trabalhos anteriores, foram obtidos resultados experimentais de oito sequências de múltiplos passos, sendo três transições de excitação de primeiro passo partindo do estado fundamental [18] e oito transições de segundo passo [19] do átomo de érbio, utilizando a técnica de espectroscopia optogalvânica limitada pelo efeito Doppler. Entretanto, cada sequência requer a determinação e a escolha daquela transição cujo desvio isotópico permita o uso dos sistemas de lasers existentes no IEAv ou indique adaptações necessárias para garantir um alto fator de seletividade para o isótopo de interesse. Em resumo, tal processo depende dos dados espectroscópicos, da física de fotoionização e também da resolução do sistema de lasers disponíveis.

A investigação e a determinação do desvio isotópico entre os isótopos pares do átomo de Er são objetos de estudo deste trabalho. Para isto, foi utilizada a técnica de espectroscopia sub-Doppler, combinada com a detecção optogalvânica e também com a fluorescência induzida por laser, ambas empregadas em uma lâmpada vazada de catodo oco, a fim de identificar os desvios isotópicos no primeiro passo da fotoionização, o qual define a seletividade do processo de separação isotópica.

Esta tese é composta por seis capítulos, sendo que o primeiro corresponde à introdução. No Capítulo 2 são abordados aspectos teóricos que serão utilizados ao longo do

trabalho, como o desvio isotópico, a estrutura hiperfina e o método do gráfico de King.]O Capítulo 3 destina-se a apresentar uma visão geral do érbio, incluindo algumas de suas aplicações. Também são mostrados os resultados da caracterização do meio utilizado durante os experimentos, a lâmpada de catodo oco. Para realizar tal caracterização, foi utilizada a espectroscopia de emissão para estimar a temperatura eletrônica e densidade de população dos níveis do átomo de érbio para diferentes regimes de operação da lâmpada de catodo oco. Também foi realizada a técnica de espectrometria de massa para analisar a amostra de érbio utilizada no catodo da lâmpada para verificar e comprovar o grau de pureza informado pelo fabricante, confirmando as abundâncias isotópicas consideradas nos espectros que foram simulados. No Capítulo 4, encontra-se uma breve introdução da espectroscopia optogalvânica que foi empregada, além de apresentar os resultados obtidos de desvios isotópicos durante os experimentos realizados neste trabalho. Analogamente ao Capítulo 4, no Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos utilizando a técnica de fluorescência induzida por laser. Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões mais relevantes obtidas no presente trabalho e no Capítulo 7 são propostas algumas pesquisas para trabalhos futuros.

2 Conceitos de Espectroscopia Atômica a Laser

Neste capítulo, são discutidos alguns conceitos que compreendem este trabalho, como o desvio isotópico, a estrutura hiperfina e também o método gráfico de King. É mostrada também a simulação da estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er a partir de dados da literatura para as quatro transições que foram estudadas durante este trabalho.

2.1 Desvio Isotópico

O desvio isotópico espectroscópico de um elemento está relacionado com parâmetros nucleares de mudanças em seu raio e forma. Uma linha espectral é característica do elemento que a produz, sendo que existem diferenças entre os níveis de energia até mesmo entre os isótopos de um mesmo elemento químico. Em outras palavras, o desvio isotópico é caracterizado pelas diferenças dos níveis energéticos do átomo, causadas pela estrutura e volume de seu núcleo, que faz com que as linhas espectrais de seus isótopos apareçam em posições ligeiramente deslocadas no espectro [20-22]. Considerando dois níveis de energia de um mesmo átomo, E' e E'' para os níveis de maior e menor energia respectivamente, uma transição radiativa entre esses dois níveis envolverá um fóton com energia:

$$\Delta E = E' - E'' = h \nu, \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é frequência do fóton.

Para dois isótopos, sendo um mais pesado (indicado por P) e outro mais leve (indicado por L), tem-se que:

$$\Delta E_P = E'_P - E''_P = h \nu_P \quad \text{e} \quad \Delta E_L = E'_L - E''_L = h \nu_L. \quad (2.2)$$

A diferença entre as energias $h \nu_P - h \nu_L$ é o desvio isotópico, dado por [22]:

$$\Delta E_P - \Delta E_L = (E'_P - E''_P) - (E'_L - E''_L) = h \nu_P - h \nu_L = h \delta \nu. \quad (2.3)$$

O desvio isotópico absoluto é resultado da soma de dois efeitos: desvio de massa e desvio de campo (ou desvio de volume). Os efeitos de massa são importantes para átomos

leves, sendo desprezíveis para átomos pesados ($Z \geq 60$, que consistem na maior parte das terras raras), cujo desvio de campo é predominante [22-24].

2.1.1 Desvio de massa

O desvio de massa (*MS – mass shift*) surge da conservação do momento angular para um dado nível atômico. Se para um dado elemento sua massa nuclear for alterada, ou seja, considerando que cada isótopo possui quantidades diferentes de nêutrons, a energia deve também ser modificada para que o momento angular se conserve. Por exemplo, para o deutério, isótopo do hidrogênio, esse efeito é causado pelo movimento do núcleo com relação ao centro de massa, devido à adição de um nêutron. Para átomos mais complexos, a adição de um nêutron ou um par de nêutrons ao núcleo altera o raio nuclear, bem como a massa do átomo, gerando um deslocamento dos níveis. Níveis de isótopos mais pesados são deslocados para cima, uma vez que a energia de ligação de elétrons é menor para o isótopo de maior massa [21, 22].

O desvio de massa é formado pelo desvio de massa normal (*NMS – Normal Mass Shift*) e pelo desvio de massa específica (*SMS – Specific Mass Shift*), sendo que ambos provêm da mudança de massa no núcleo para os isótopos de um elemento [25].

A energia cinética em relação ao movimento do núcleo é dada por [26]:

$$\Delta E_{massa} = \frac{1}{2M} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 \quad (2.4)$$

onde M é a massa do núcleo e \mathbf{p}_i é o momento do i -ésimo elétron. Da equação (2.4), tem-se que, para a soma de todos os elétrons no átomo:

$$\Delta E_{massa} = \frac{1}{2M} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \frac{1}{M} \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j). \quad (2.5)$$

O primeiro termo da equação (2.5) da energia total refere-se ao desvio de massa normal, que provém da contribuição individual dos elétrons. Já o segundo termo refere-se ao desvio de massa específico, que por sua vez surge da interação entre os diversos pares de elétrons.

Das equações (2.3) e (2.5):

$$\begin{aligned}\Delta E_P - \Delta E_L &= \left[\frac{1}{2M_P} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \frac{1}{M_P} \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] - \left[\frac{1}{2M_L} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \frac{1}{M_L} \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_P} - \frac{1}{M_L} \right) \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \left(\frac{1}{M_P} - \frac{1}{M_L} \right) \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j).\end{aligned}$$

Portanto:

$$\Delta E_P - \Delta E_L = \left(\frac{M_L - M_P}{M_P M_L} \right) \left[\frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] \quad (2.6)$$

onde $\left[\frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{p}_i)^2 + \sum_{i>j} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j) \right] = K$, termo que não depende da massa.

2.1.2 Desvio de campo

O desvio de campo (*FS – Field Shift*) surge do fato de que a energia do nível atômico depende do tamanho e da forma da distribuição de carga elétrica no núcleo. Embora os isótopos diferentes possuam o mesmo número de prótons, esta distribuição não é a mesma no espaço. Tal distribuição de carga é afetada pelo número de nêutrons de cada isótopo, alterando o campo elétrico. Esta alteração no campo elétrico do núcleo também gera um deslocamento nos níveis de energia. Por este motivo, esse efeito é conhecido como desvio de campo, pois o campo elétrico é alterado, ou desvio de volume, visto que o volume do núcleo (número de nêutrons diferentes para cada isótopo de um mesmo átomo) causou esta alteração. Para o processo de separação isotópica a lasers, é importante não apenas o conhecimento das energias das transições, mas também a influência dos desvios isotópicos absolutos nos níveis envolvidos [21, 22].

Uma vez que a densidade de elétrons é constante no volume atômico, tem-se que a perturbação dos níveis de energia é diretamente proporcional ao raio quadrático médio de carga (segundo momento radial da distribuição de carga nuclear) [22, 27, 28]:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^R \rho(r) r^2 dr}{\int_0^R \rho(r) dr}, \quad (2.7)$$

onde a integral no denominador é a carga nuclear Ze e $\rho(r)$ é a sua distribuição de carga nuclear.

Para átomos leves, é feita uma aproximação em que o desvio de campo pode ser escrito como [22, 27, 28]:

$$\delta E = \Delta |\psi(0)|^2 \frac{\pi a_0^3}{Z} C_Z, \quad (2.8)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, C_Z é uma constante de desvio isotópico ($f(Z)\delta\langle r^2 \rangle$) e $\Delta |\psi(0)|^2$ descreve a densidade de distribuição dos elétrons para um par de isótopo de massa A e $A+1$.

Já para átomos mais pesados, como é o caso das terras raras, o desvio de campo pode ser escrito como [22, 27, 28]:

$$\delta E = \Delta |\psi(0)|^2 \frac{\pi a_0^3}{Z} f(Z) \lambda = F \lambda \quad (2.9)$$

onde o parâmetro λ é:

$$\lambda = \delta\langle r^2 \rangle + \frac{C_2}{C_1} \delta\langle r^4 \rangle + \frac{C_3}{C_1} \delta\langle r^6 \rangle + \dots \quad (2.10)$$

Como $\Delta E = h\nu$, o desvio isotópico pode ser escrito da seguinte maneira [29]:

$$\delta\nu_{P-L} = \delta\nu_{P-L}^{FS} + \delta\nu_{P-L}^{NMS} + \delta\nu_{P-L}^{SMS} \quad (2.11)$$

2.2 Método gráfico de King

O método gráfico de King consiste em uma maneira para verificar a consistência dos dados experimentais de desvio isotópico entre pares de isótopos para uma mesma transição eletrônica [22, 23]. Conforme mencionado, o desvio isotópico absoluto é a soma dos desvios de massa e de campo, equação (2.11), que pode ser simplificada em:

$$IS_{PL} = MS_{PL} + FS_{PL}. \quad (2.12)$$

Considerando a equação (2.6), fazendo $M_P = M_Q + m$ e $M_L = M_R + m$, onde M_Q e M_R são as massas nucleares de isótopos Q e R , ambos com massa de elétrons m , tem-se que:

$$MS_{Q,R} = \left[\frac{(M_R + m) - (M_Q + m)}{(M_Q + m)(M_R + m)} \right] K = \left[\frac{M_R - M_Q}{(M_Q + m)(M_R + m)} \right] K. \quad (2.13)$$

Se o desvio de massa ($IS_{Q,R}$) de uma linha espectral é multiplicado por um fator de correção:

$$\mu_{(Q,R)} = \frac{(M_S - M_T)(M_Q + m)(M_R + m)}{(M_Q - M_R)(M_S + m)(M_T + m)}, \quad (2.14)$$

então o desvio de massa modificado será igual para todos os pares de isótopos, sendo que o desvio de massa modificado é $MS_{S,T}$ enquanto M_S e M_T compreendem um par de isótopos escolhido como padrão.

Supondo duas linhas espectrais a e b e os desvios entre seus vários isótopos, a partir da equação (2.12) e o fator de modificação da equação (2.14), os desvios isotópicos modificados para ambas as linhas podem ser resumidos como:

$$\mu_{(Q,R)} IS_{Q,R}^a = MS_{S,T}^a + \mu_{(Q,R)} FS_{Q,R}^a \quad \text{e} \quad (2.15)$$

$$\mu_{(Q,R)} IS_{Q,R}^b = MS_{S,T}^b + \mu_{(Q,R)} FS_{Q,R}^b. \quad (2.16)$$

A Figura 2 ilustra o gráfico de King generalizado para duas linhas espectrais a e b , cujos desvios isotópicos modificados para os isótopos da transição a traçados contra o desvio isotópico modificado para os isótopos da transição b resultam em uma reta. O coeficiente angular da reta em questão é dado por FS^a / FS^b enquanto a intersecção é o ponto (M_{ST}^a, M_{ST}^b) , referente aos desvios de massa modificados para as linhas espectrais a e b . A consistência dos dados é verificada caso os dados experimentais possibilitem a obtenção de uma reta.

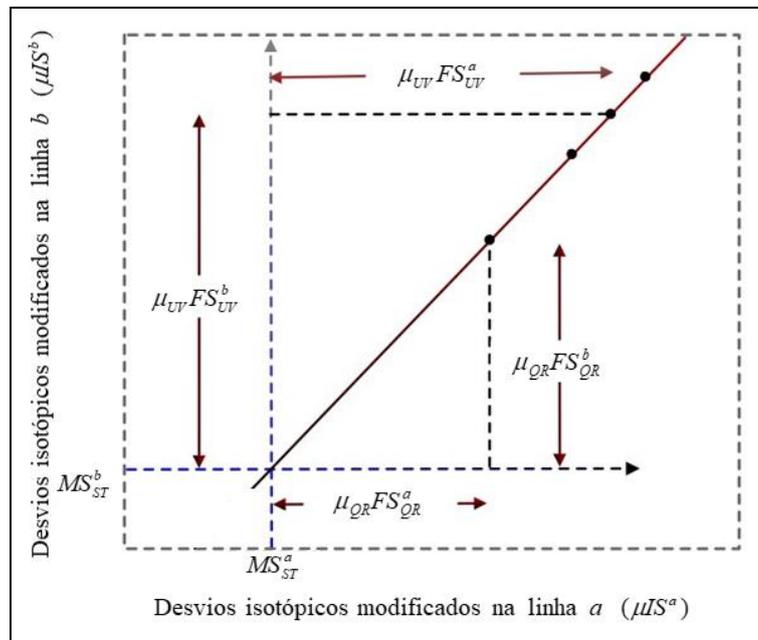


Figura 2: Gráfico de King modificado a partir de [22], construído a partir do desvio modificado em uma linha espectral b contra uma linha espectral a . Os resultados de quatro pares de isótopos são indicados por (\bullet), enquanto são apresentadas as relações dos desvios de campo e a intersecção para os desvios de massa.

2.3 Estrutura hiperfina e resultados de simulação

A estrutura hiperfina pode ser observada quando os espectros de cada um dos isótopos ímpares de um elemento químico são analisados detalhadamente. A separação hiperfina é devida a dois efeitos, que podem ocorrer individualmente ou ao mesmo tempo:

a) Interação entre o momento de dipolo magnético intrínseco do núcleo $\vec{\mu}_I$ e um campo magnético produzido pelos elétrons. A interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético gerado pelos elétrons de valência promove uma pequena separação nos níveis de energia do átomo, fornecendo uma grande contribuição para as estruturas hiperfinas observadas [30, 31].

b) Interação entre uma distribuição de carga nuclear não esfericamente simétrica e um campo elétrico não esfericamente simétrico produzido pelos elétrons atômicos. Essa interação surge para átomos multieletrônicos, devido às interações mútuas entre os diversos elétrons.

No modelo vetorial, a interação magnética pode ser descrita como causando uma rápida precessão do momento angular de spin nuclear \vec{I} e do momento angular eletrônico \vec{J} em torno do momento angular total resultante $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$.

A interação magnética e elétrica entre os núcleos e os elétrons orbitais desdobra um dado nível de estrutura fina em múltiplas estruturas. O número de níveis é igual ao número das possíveis orientações dos vetores de momentos angulares \vec{I} e \vec{J} , ou seja, $2I + 1$ se $J \geq I$ e $2J + 1$ se $I \geq J$.

Dentro de uma visão semiclássica, tem-se que o spin nuclear está fracamente acoplado ao sistema eletrônico, de modo que a radiação total de um átomo em um estado com \vec{J} definido não é afetada. Entretanto, o spin nuclear obriga o momento angular eletrônico \vec{J} a ocupar certas orientações em relação ao momento angular total \vec{F} afetando o peso estatístico do nível, e induzindo uma distribuição da radiação entre as componentes de estrutura hiperfina. Assim, as intensidades teóricas são obtidas a partir da relação de Casimir, considerando as constantes A (fator de desdobramento magnético) e B (constante de acoplamento de quadrupolo nuclear), sendo seus valores dados por [32, 33]:

a) para, $J - 1 \rightarrow J$:

- $I_{\text{rel}}(F - 1 \rightarrow F) = \frac{B}{F} \cdot (J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)$
- $I_{\text{rel}}(F \rightarrow F) = -\frac{B}{F(F+1)} \cdot (J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)$
- $I_{\text{rel}}(F + 1 \rightarrow F) = \frac{B}{F+1} \cdot (J - F + I)(J - F + I - 1)(J + F - I)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)$

b) para, $J \rightarrow J$:

- $I_{\text{rel}}(F - 1 \rightarrow F) = -\frac{A}{F} \cdot (J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I + 1)(J - F - I)$
- $I_{\text{rel}}(F \rightarrow F) = \frac{A}{F(F+1)} \cdot [J(J+1) + F(F+1) - I(I+1)]^2 (2F + 1)$
- $I_{\text{rel}}(F + 1 \rightarrow F) = -\frac{A}{F+1} \cdot (J + F + I + 2)(J + F - I + 1)(J - F + I)(J - F - I)(J - F - I - 1)$

c) para, $J - 1 \rightarrow J$:

- $I_{\text{rel}}(F + 1 \rightarrow F) = \frac{B}{F} \cdot (J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)$
- $I_{\text{rel}}(F \rightarrow F) = -\frac{B}{F(F+1)} \cdot (J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)$
- $I_{\text{rel}}(F - 1 \rightarrow F) = \frac{B}{F+1} \cdot (J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)$

Os números quânticos de spin nuclear I para os isótopos de érbio são $7/2$ para o isótopo fermiônico ^{167}Er e 0 para os isótopos bosônicos [34, 35]. Enquanto que para os isótopos bosônicos não há desdobramento de estrutura hiperfina, para o isótopo ^{167}Er o número de níveis para estrutura hiperfina é dado por $2I + 1$ para $I < J$, ou seja, 8 desdobramentos de estrutura hiperfina [32]. Como F assume valores $F = |J - I|, |J - I + 1|, \dots, |J + 1|$ e no estado fundamental o érbio possui o termo $^3\text{H}_6$ ($J = 6$), de forma que para este átomo $F = 5/2 \dots 19/2$.

Por meio destes valores, as intensidades relativas foram então calculadas utilizando um programa escrito no *software* MathCad, a partir das equações descritas acima. Este programa já vinha sendo utilizado no grupo para estudo do neodímio [36], que possui dois isótopos ímpares, sendo então adaptado para o caso do érbio que possui apenas um isótopo ímpar, o ^{167}Er .

As constantes A e B foram retiradas da literatura [6, 37-39]. Este cálculo poderá ser correlacionado com as intensidades observadas experimentalmente. As intensidades relativas calculadas para a linha 582,842 nm; 585,693 nm; 576,440 nm e 587,232 nm são mostradas nas Tabelas 2, 3 e 4, que correspondem às transições investigadas também experimentalmente. Neste trabalho, os valores dos comprimentos de ondas serão fornecidos no vácuo, exceto quando especificado o contrário. Os valores de comprimento de onda que forem fornecidos no ar foram obtidos utilizando a equação de Ciddor¹ [40].

Tabela 2: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ em 582,842 nm do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 7$ e $I = 7/2$.

J = 7, F'	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2	21/2
J = 6; F								
5/2	31,469							
7/2	4,662	37,296						
9/2	0,233	7,75	44,465					
11/2		0,409	9,62	52,909				
13/2			0,461	10,328	62,637			
15/2				0,4	9,825	73,691		
17/2					0,264	8,017	86,124	
19/2						0,11	4,785	100

Tabela 3: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ em 585,693 nm do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 6$, $I = 7/2$.

J = 6, F'	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2
J = 6; F								
5/2	26,389	5,278						
7/2	5,278	28,148	8,796					
9/2		8,796	33,015	10,967				
11/2			10,967	40,535	11,832			
13/2				11,832	50,748	11,31		
15/2					11,31	63,866	9,269	
17/2						9,269	80,175	5,556
19/2							5,556	100

¹ A equação de Ciddor é utilizada para realizar a conversão dos comprimentos de onda fornecidos no vácuo em comprimentos de onda no ar, válida na região do visível ao infravermelho próximo, ($\lambda_{ar} = \lambda_{vácuo} / n$), onde $n = 1,00035396 - 4,19823 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda + 8,38492 \cdot 10^{-10} \lambda^2 - (-7,77411 \cdot 10^{-13} \lambda^3) + 2,76385 \cdot 10^{-16} \lambda^4$.

Tabela 4: Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina para as transições $0 \rightarrow (17347,86 \text{ cm}^{-1}; 17029,06 \text{ cm}^{-1}) \text{ nm}$ do isótopo ^{167}Er , com $J: 6 \rightarrow 5$ e $I = 7/2$, correspondentes aos comprimentos de onda: $576,440 \text{ nm}$ e $587,232 \text{ nm}$, respectivamente.

	$J = 5, F'$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
$J = 6; F$									
$5/2$		23,636	5,909	0,455					
$7/2$			29,545	9,697	0,758				
$9/2$				37,121	12,052	0,826			
$11/2$					46,281	13,02	0,699		
$13/2$						57,063	12,483	0,455	
$15/2$							69,545	10,267	0,187
$17/2$								83,824	6,176
$19/2$									100

As Figuras 3 - 6 mostram as simulações de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para as transições $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ ($582,842 \text{ nm}$); $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($585,693 \text{ nm}$); $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ ($576,440 \text{ nm}$) e $0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$ ($587,232 \text{ nm}$), considerando a largura de linha de 20 MHz do laser de corante a ser utilizado.

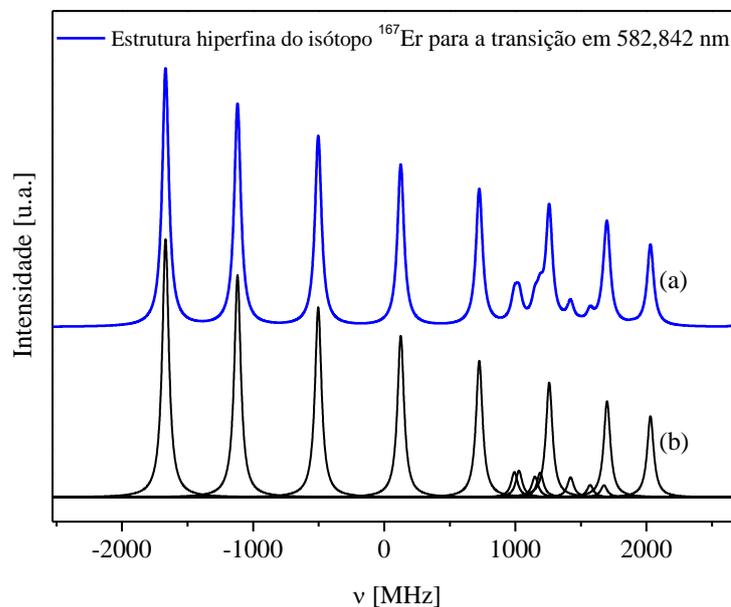


Figura 3: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 582,842 \text{ nm}$). (a) Soma das componentes da estrutura hiperfina e (b) posições de cada uma das componentes de estrutura hiperfina.

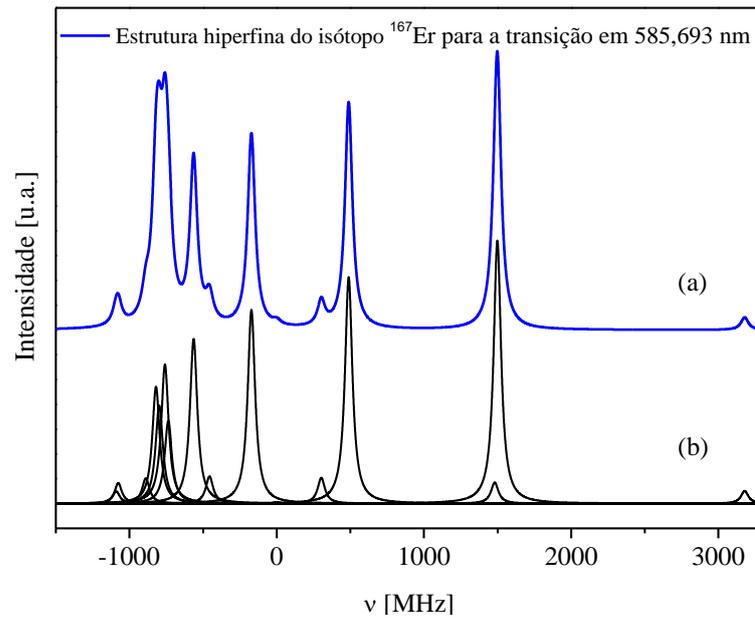


Figura 4: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 585,693 \text{ nm}$). (a) Soma das componentes da estrutura hiperfina e (b) posições de cada uma das componentes de estrutura hiperfina.

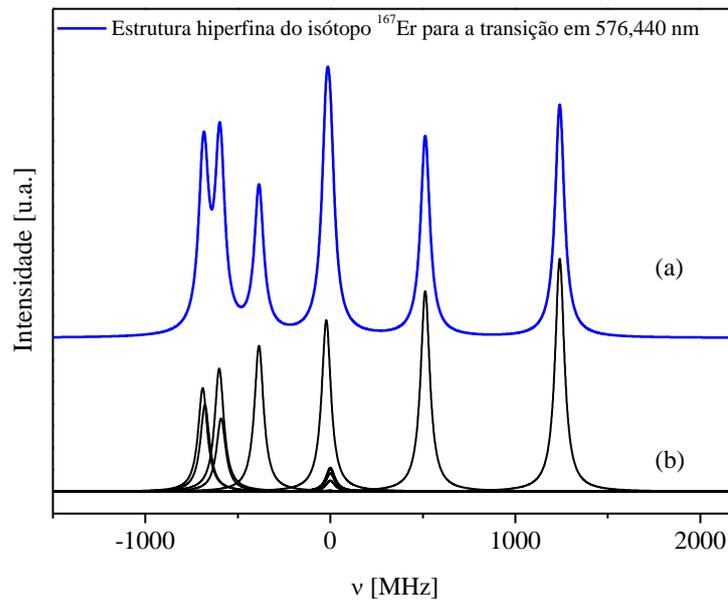


Figura 5: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 576,440 \text{ nm}$). (a) Soma das componentes da estrutura hiperfina e (b) posições de cada uma das componentes de estrutura hiperfina.

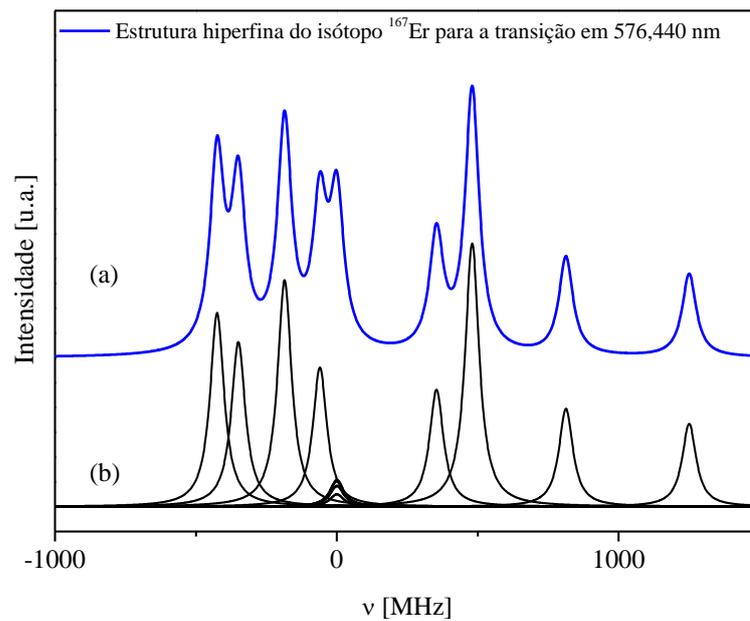


Figura 6: Simulação das componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er para a transição $0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 587,232 \text{ nm}$). (a) Soma das componentes da estrutura hiperfina e (b) posições de cada uma das componentes de estrutura hiperfina.

As Figuras 3-6 correspondem à simulações de estrutura hiperfina que possuem como referência zero no plano cartesiano o centro de gravidade dessa estrutura. Tanto as figuras como as tabelas indicam a complexidade do espectro do Er, cujo isótopo ímpar adiciona até 22 componentes aos espectros dependendo de sua transição.

3 Átomo de Érbio e LCO-V

Neste capítulo é feita uma breve discussão sobre o érbio, elemento estudado neste trabalho, bem como a caracterização tanto do metal utilizado para a confecção do catodo como da própria lâmpada. Foram utilizadas para isto as técnicas de espectrometria de íons secundários e também de espectroscopia de emissão.

3.1 Átomo de érbio

O érbio é um dos elementos que compreendem o grupo terras raras, que possuem propriedades semelhantes, sendo relativamente estável no ar e não oxidando tão rapidamente como outros metais deste grupo. O érbio é relativamente estável no ar e não oxida tão rapidamente como outros metais de terras raras. O érbio natural é composto de seis isótopos estáveis sendo cinco isótopos pares e somente um ímpar. Além disso, também são conhecidos nove isótopos radioativos. Em sua forma de metal é macio e maleável e tem um brilho prateado. Dentre suas aplicações destacam-se fibras ópticas, amplificadores a fibra óptica, indústria nuclear, lasers, fósforos e em medicina [6, 37, 41-44].

A configuração eletrônica do estado fundamental é dada por $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$ (para o átomo neutro). Neste estado, o érbio segue um acoplamento $L-S$ mudando para um acoplamento $j-j$ a partir do seu quarto estado excitado, cujo nível de energia é de $7176,503 \text{ cm}^{-1}$, com $J = 6$ [45-47]. Para o estado fundamental, o momento angular total J associado é igual a 6. Uma vez que este estado corresponde a um nível par, a transição de dipolo elétrico (ou seja, emissão ou absorção de radiação eletromagnética) ocorre para níveis ímpares, $J = 5$, $J = 6$ ou $J = 7$, ou seja, as transições ocorrem com $\Delta J = 0, \pm 1$, devendo mudar a paridade do nível [46]. Deste modo, as simulações realizadas neste trabalho quanto às possíveis transições de absorção e emissão levam em conta as regras de seleção e paridade².

Neste trabalho, assim como na literatura de espectroscopia atômica [48], os átomos neutros são indicados com o algarismo romano “I” logo após o símbolo do átomo; íons monovalentes, com o algarismo “II”, os bivalentes, com “III” e, assim, sucessivamente. Assim, o átomo de érbio neutro será indicado por Er I ou apenas érbio.

² Note que J corresponde ao número quântico de momento angular total. Um valor de J par não implica um nível par, uma vez que a paridade de um nível está associada às funções de onda que o descrevem, que podem ser funções pares ou ímpares.

3.2 Lâmpada vazada de catodo oco de érbio

Em ambas as técnicas aplicadas para o estudo de desvio isotópico, a fonte de átomos neutros utilizada nos experimentos, como mencionado anteriormente, é uma lâmpada de catodo oco - LCO (ou HCL da sigla Hollow Cathode Lamp). As lâmpadas comerciais são amplamente utilizadas desde a década de 1970 [49-51] devido à variedade de metais que podem constituir seu catodo. Além disso, são uma ferramenta simples e de baixo custo e, por emitirem seletivamente as radiações eletromagnéticas nos comprimentos de onda específicos do elemento, são utilizadas em diversas aplicações, como, por exemplo, na espectroscopia a laser e na calibração de comprimentos de onda [52]. No entanto, determinadas aplicações, como é o caso deste trabalho, requerem a construção de uma lâmpada específica. Dentre os fatores para essa necessidade estão: baixa corrente média de operação das lâmpadas comerciais (<20 mA), baixo tempo de durabilidade e, principalmente, seu projeto, que consiste em uma única janela de entrada para incidência de radiação. A fim de possibilitar a realização deste trabalho, foi necessário o desenvolvimento no IEAv de um projeto de uma lâmpada vazada de catodo oco (LCO-V), a qual permite que o laser atravesse o catodo, passando por duas janelas. Tal lâmpada construída no IEAv pôde ser utilizada tanto no experimento de espectroscopia optogalvânica intermodulada, como nos experimentos de LIF intermodulado, pois, além do catodo vazado e duas janelas, esta lâmpada possui um furo ortogonal em relação às mesmas, permitindo que seja colocada uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora perpendicularmente ao feixe de laser, minimizando a entrada de radiação incidente, conforme será discutido nos Capítulos 4 e 5. A ortogonalidade do furo em relação ao feixe de laser se justifica uma vez que o sinal de LIF, em muitos casos, é exatamente igual ao comprimento de onda da radiação incidente. A Figura 7 mostra a LCO-V com corpo de vidro e preenchida com neônio. Esta lâmpada é composta por um único anodo constituído por um filamento de tungstênio soldado a um anel de titânio e um catodo de cobre perfurado (10 mm de diâmetro), no qual foi inserido um tarugo cilíndrico de érbio. Tal tarugo mede 15 mm de comprimento, com diâmetro de furo de 3 mm na direção onde o feixe de laser atravessa o catodo e 2 mm perpendicular a este eixo.

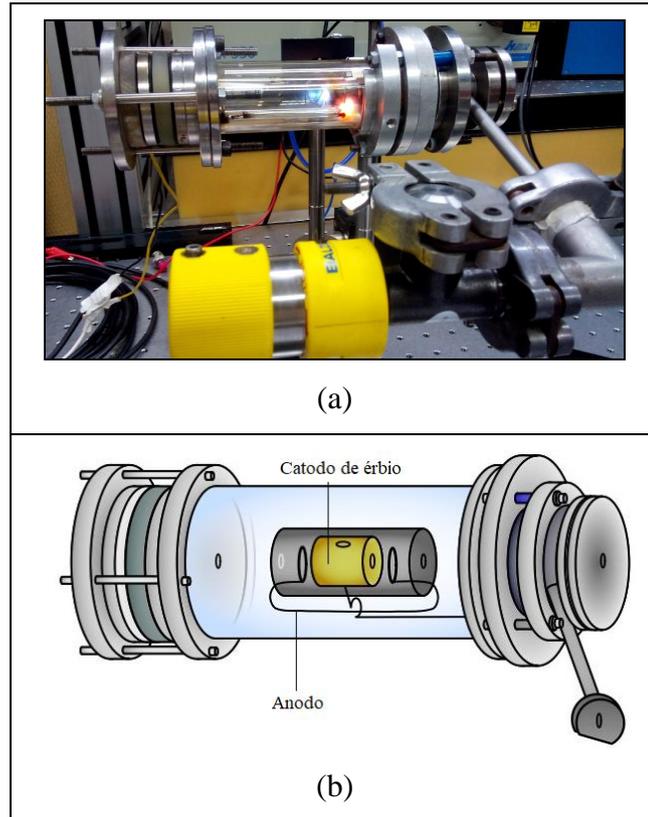


Figura 7: LCO-V com corpo de vidro. (a) Descarga utilizando neônio como gás de preenchimento e (b) arranjo esquemático dos componentes constituintes da lâmpada (anodo e catodo).

3.3 Caracterização do meio

Com o objetivo de verificar se a LCO-V utilizada nos experimentos corresponde a um meio adequado para coleta de dados em relação ao projeto de separação isotópica a laser que está em desenvolvimento no IEAv, foram realizados experimentos para a caracterização da mesma. Por meio da espectroscopia de emissão, a caracterização do meio foi realizada para os regimes de descarga elétrica contínuo e pulsado quando a lâmpada foi preenchida com neônio ou argônio. O metal que constitui o catodo também foi analisado a fim de comprovar a pureza da amostra, comparando sua abundância com dados fornecidos pela literatura.

3.3.1 Espectroscopia de emissão

Nesta seção, a técnica de espectroscopia de emissão foi utilizada para estimar a temperatura eletrônica e a probabilidade de ocupação dos níveis de energia para cada regime de descarga elétrica utilizada, além de verificar o aumento de intensidade relativa em função

da corrente de operação da lâmpada. A Figura 8 mostra o arranjo experimental utilizado para realizar os experimentos por meio da espectroscopia de emissão, composto pela lâmpada de cátodo oco com corpo de vidro alimentada por uma fonte de tensão estabilizada, um monocromador Jobin Yvon, modelo TRIAX 550, configurado para cobrir os espectros desde 200 até 1700 nm por meio de três grades de difração totalmente controladas por computador, além de uma câmara ICCD Dicam-Pró DP-25-SVGA-P46 (280-1000 nm). Uma fibra óptica é utilizada para capturar a luz emitida pela LCO. Esta, por sua vez, foi posicionada perpendicularmente ao eixo do tarugo de érbio (Figura 7), de forma a analisar a emissão proveniente do furo localizado nesta região, utilizado para os experimentos de fluorescência induzida por laser.

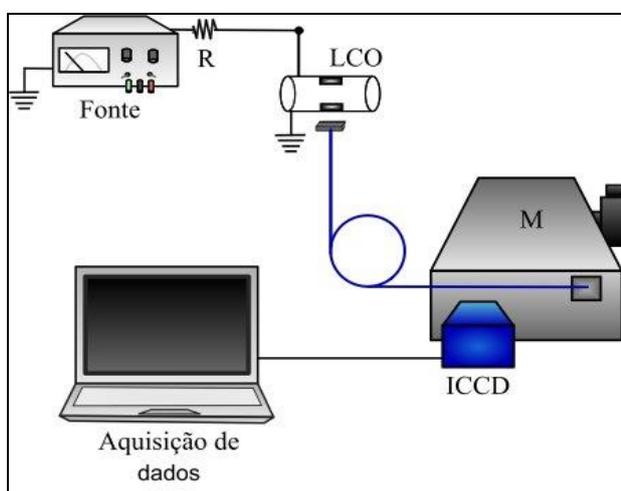


Figura 8: Arranjo experimental utilizado na espectroscopia de emissão. M: monocromador TRIAX e LCO-V.

Durante o trabalho, foram utilizados dois gases de preenchimento para a lâmpada, sendo que, inicialmente, a LCO-V foi preenchida com neônio, gás que compõe a maioria das lâmpadas comerciais de érbio, o que facilita a comparação com espectros obtidos anteriormente [19]. Para a descarga com neônio, foram realizados estudos para diferentes correntes em regime contínuo (20 mA, 30 mA e 40 mA) e de 20 mA em regime pulsado, com pulsos quadrados, cuja frequência é de aproximadamente 400 Hz e duração de descarga ligada de 400 μ s. Para uma mesma corrente, foi observado um aumento na intensidade relativa das linhas de emissão do érbio em regime pulsado quando comparado ao regime contínuo, conforme mostra a Figura 9.

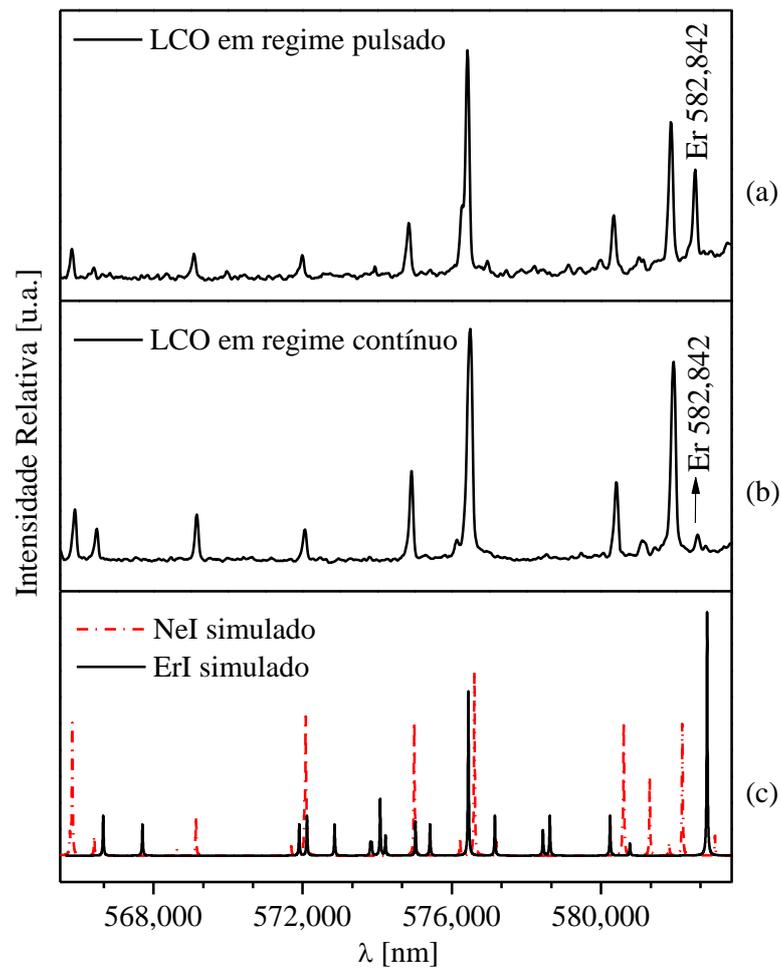


Figura 9: Comparação dos espectros de emissão para os diferentes regimes de operação. (a) Espectro da LCO de Er-Ne em regime pulsado, em que é possível observar uma maior intensidade para a transição de 582,842 nm do ErI, (b) espectro da LCO de Er-Ne em regime contínuo. Ambos os espectros foram registrados com a corrente de 20 mA e (c) espectro simulado do ErI e NeI para a região de 565,5 a 583,5 nm.

Por meio das linhas de emissão do érbio observadas nos diferentes regimes e correntes, foram estimadas a temperatura eletrônica por meio do método do gráfico de Boltzmann [53, 54] e, conseqüentemente, a probabilidade de ocupação dos níveis.

Este mesmo procedimento foi realizado em [19] para uma lâmpada de catodo oco comercial também composta por érbio e neônio como gás de preenchimento, cuja corrente nominal de operação é de 5 a 10 mA, com um limite de 15 mA. Os resultados de temperatura eletrônica e probabilidade de ocupação de níveis estimados para esta lâmpada foram, respectivamente, (3000 ± 150) K e aproximadamente 80,8% para o estado fundamental.

Se um plasma contém um equilíbrio térmico local parcial, é possível determinar algumas de suas características [55]. Uma dessas características é a temperatura eletrônica que foi estimada aplicando o método de diagnóstico do gráfico de Boltzmann. Este é um método

de análise que relaciona a temperatura de excitação eletrônica com a intensidade relativa das linhas de emissão de um mesmo átomo. Esta relação é dada por [53, 55, 56, 57]:

$$\ln\left(\frac{I_{is} \lambda_{is}}{g_s A_{si}}\right) = C - \frac{E_s}{k_B T}. \quad (3.1)$$

onde I_{is} é a intensidade relativa das linhas espectrais obtidas experimentalmente, λ_{is} é o comprimento de onda, g_s é a degenerescência do nível, sendo $g_s = 2J_s + 1$, k_B é a constante de Boltzmann, A_{si} é o coeficiente de Einstein para a emissão e E_s é a energia do nível. Os índices i e s indicam os níveis inferior e superior, respectivamente.

A Figura 10 mostra o gráfico de Boltzmann para as transições observadas com a LCO-V de Er-Ne em regime contínuo com correntes de 20, 30 e 40 mA e regime pulsado com corrente média de 20 mA.

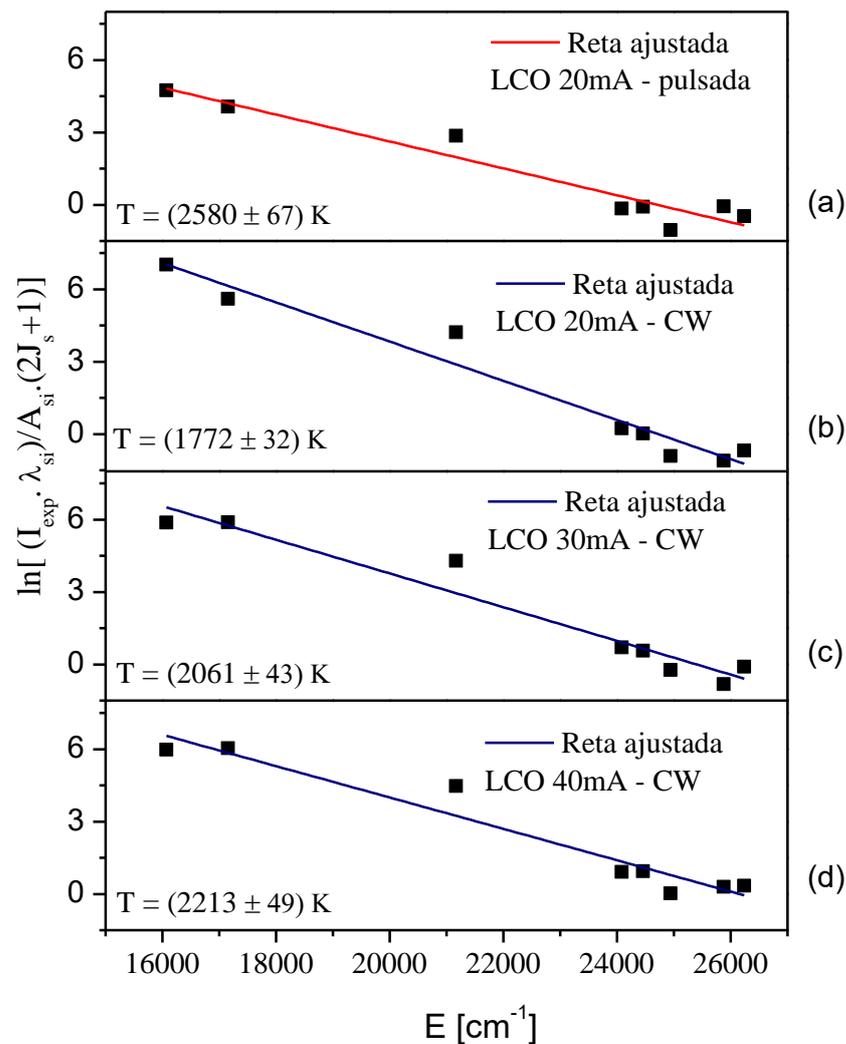


Figura 10: Gráfico de Boltzmann para as transições observadas com a LCO-V de Er-Ne. (a) Regime pulsado com corrente média de 20 mA, (b) regime contínuo e corrente de 20 mA, (c) regime contínuo e corrente de 30 mA e (d) regime contínuo e corrente de 40 mA.

Também foi estimada a probabilidade de ocupação para o estado fundamental para as mesmas condições da Figura 10, considerando uma função de distribuição de Boltzmann [30]:

$$P_i = \frac{g_i \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T_e}\right)}}{Z(T)} \quad (3.2)$$

onde $Z(T)$ é uma função partição, dada pela somatória:

$$Z(T_e) = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T_e}\right) \quad (3.3)$$

Todas as linhas utilizadas nos cálculos foram calibradas quanto a intensidade utilizando uma lâmpada de filamento de tungstênio fornecida pela Newport, cujo procedimento é detalhado em [19].

A densidade de ocupação dos níveis foi estimada para as temperaturas de excitação eletrônica apresentadas na Figura 10. Os resultados, tanto para o cálculo da temperatura eletrônica quanto para a ocupação dos níveis do átomo de érbio para diferentes correntes e regimes com neônio como gás de preenchimento, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Temperatura eletrônica para o átomo de érbio estimada para uma descarga em LCO-V de Er-Ne em regime contínuo ($i = 20, 30$ e 40 mA) e pulsado ($\langle i \rangle = 20$ mA).

Regime de operação	Corrente de operação (mA)	Temperatura eletrônica (K)	Coefficiente de correlação da reta R^2	Função partição Z	Probabilidade de ocupação no estado fundamental (%)
Pulsado	20	2580 ± 67	0,93	14,76	88
Contínuo	20	1772 ± 32	0,96	13,30	97
Contínuo	30	2061 ± 43	0,95	13,64	95
Contínuo	40	2213 ± 49	0,94	13,90	93

Embora a lâmpada preenchida com neônio tenha operado com valores de corrente superiores ao limite de uma lâmpada comercial, a densidade de vapor obtida não foi suficiente para observação do sinal de fluorescência induzida por laser. O projeto inicial foi então modificado para que a lâmpada pudesse operar em correntes ainda maiores, o que não era possível anteriormente devido à instabilidade na descarga. A LCO-V passou então a ser operada com correntes de até 100 mA em regime contínuo, embora para correntes acima de 70 mA já tenha sido possível obter os resultados esperados. Além disso, o gás também foi

modificado, passando a ser utilizado o argônio como gás de preenchimento. A Figura 11 mostra o gráfico de Boltzmann para linhas de emissão de érbio observadas com a LCO operando a uma corrente 70 mA (corrente utilizada nos experimentos de LIF).

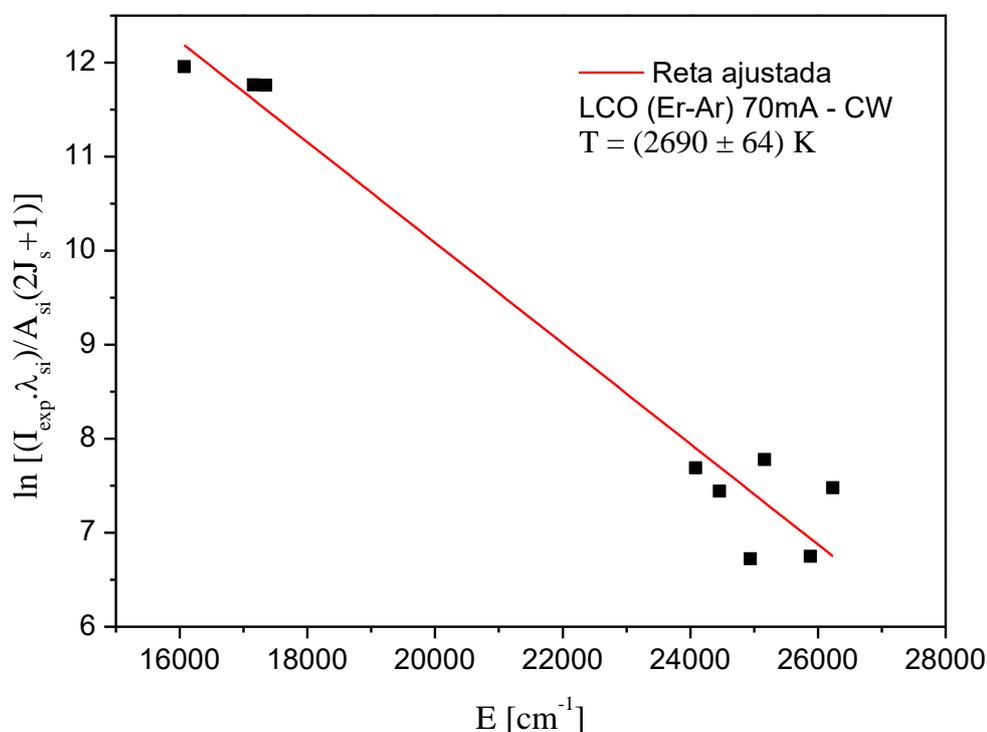


Figura 11: Gráfico de Boltzmann para a LCO-V de érbio preenchida com argônio, operando em regime contínuo com uma corrente de 70 mA e pressão de 3 Torr.

Os resultados de temperatura eletrônica e de probabilidade de ocupação do nível fundamental são, respectivamente, (2690 ± 64) K e 86%, para $Z = 15,09$. O coeficiente de correlação da reta para este caso foi de $R^2 = 0,96$, o que indica a consistência dos dados de intensidade relativa, obtidos por meio da espectroscopia de emissão.

Além de estimar temperaturas de excitação eletrônica e suas respectivas probabilidades de ocupação do nível fundamental, foi também avaliada a variação da intensidade relativa da emissão do érbio em função do aumento da corrente, como mostra a Figura 12. Este estudo foi realizado para a lâmpada preenchida com argônio, já que a lâmpada preenchida com neônio apresentou instabilidade na descarga para correntes médias acima de 40 mA para o regime de descarga elétrica contínuo e de 20 mA para o regime pulsado. Para avaliar a variação da intensidade em função da corrente, foi utilizada como referência a linha 400,91 nm, que se trata de uma linha intensa, cuja transição parte do estado fundamental ($0 \rightarrow 24943,272$ cm⁻¹). Foram registrados espectros com correntes de 20, 30 e 40 mA para os

regimes contínuo e pulsado e de 70 mA somente para regime contínuo, uma vez que para correntes acima de 40 mA houve instabilidade na descarga quando a lâmpada opera em regime pulsado.

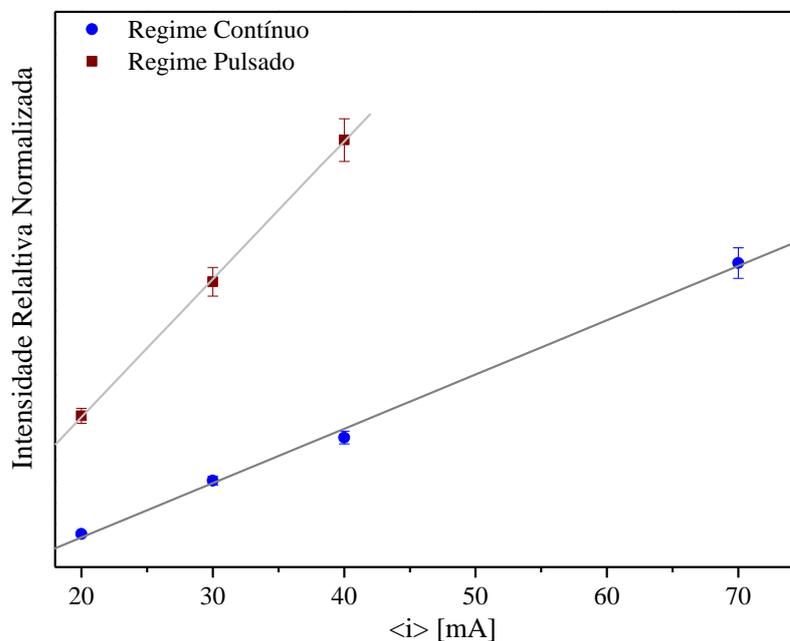


Figura 12: Intensidade da emissão em função da corrente e regime de operação da LCO de érbio em 400,91 nm para a transição $0 \rightarrow 24943,272 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 12, foi ajustada uma reta aos pontos, mostrando que o aumento de intensidade é diretamente proporcional ao aumento de corrente. A reta ajustada aos pontos obtidos quando utilizado o regime pulsado apresentou um coeficiente angular aproximadamente três vezes maior do que o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos quando a lâmpada opera em regime contínuo (0,0323 para regime pulsado e 0,0127 para regime contínuo). O comportamento linear da corrente sugere que a excitação dos átomos na descarga de catodo oco é causada por uma única colisão [36]. A Figura 13 mostra o espectro de emissão na região espectral em torno da linha 400,91 nm para a situação em que a lâmpada operou em regime contínuo com corrente de 70 mA, bem como o espectro simulado do érbio e do argônio neutros.

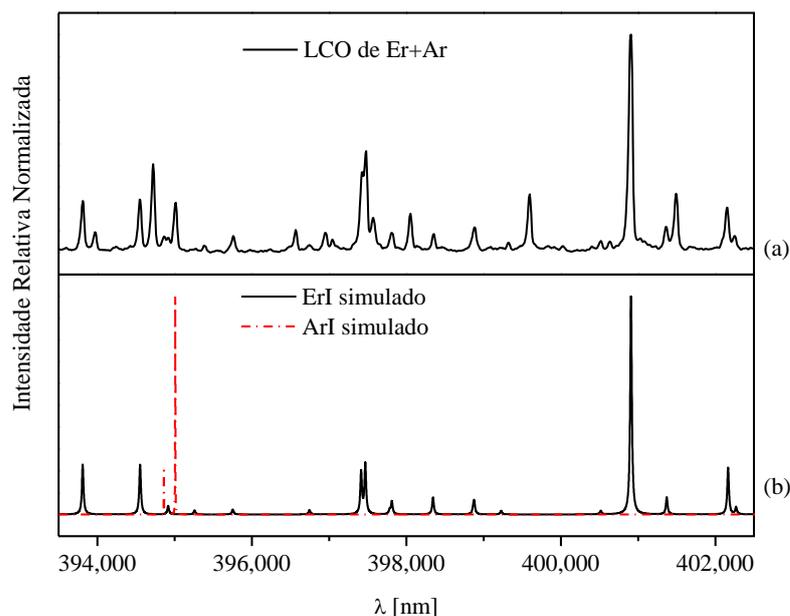


Figura 13: Espectro de emissão na região de 393,5 nm a 402,5 nm: (a) Espectro experimental da LCO-V de Er-Ar operando em regime de descarga elétrica contínua ($i = 70$ mA) e (b) espectro simulado de ErI e ArI.

3.3.2 Espectrometria de massa

Além dos estudos de espectroscopia de emissão, foi também analisada a abundância de cada isótopo da amostra de érbio empregada na construção da lâmpada de catodo oco por meio da espectrometria de massa. Tal análise foi realizada a fim de comprovar se as abundâncias isotópicas da amostra de érbio são equivalentes às fornecidas na literatura. Para isto, foi utilizado um espectrômetro de massa de íons secundários, o SIMS (acrônimo de *Secondary Ions Mass Spectrometry*). Este sistema, primeiro do tipo adquirido no Brasil, realiza análises da composição de superfícies sólidas, utilizando como fenômeno o *sputtering* (pulverização), em que um feixe primário de íons energéticos ($\geq 0,1$ keV/átomos) de argônio é focalizado na superfície do material, provocando a ejeção de partículas do alvo. Então, um feixe de íons secundários proveniente da amostra é coletado e sua relação massa/carga é medida pelo espectrômetro, discriminando assim cada isótopo que a compõe [58]

A Figura 14 mostra uma média de sete medidas obtidas por meio da espectrometria de massa, cujas intensidades foram normalizadas e então calculadas as porcentagens de cada pico equivalente a um determinado isótopo de érbio.

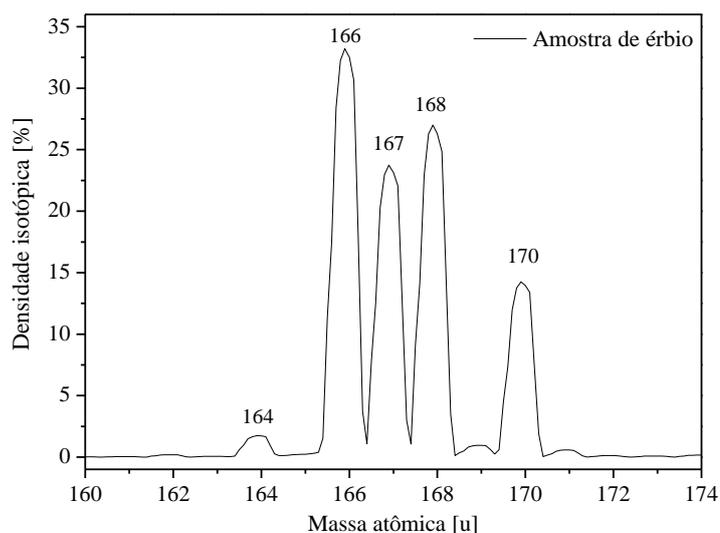


Figura 14: Espectro obtido pela análise dos íons secundários da amostra de érbio empregada na construção do catodo da lâmpada.

A Tabela 6 mostra as abundâncias dos isótopos de érbio de acordo com a literatura e com os resultados obtidos por meio do SIMS. A análise se restringiu somente ao intervalo de massa do érbio [de 160 a 174 u], sendo desprezadas impurezas fora deste intervalo, ou seja, não foram considerados os isótopos de outros elementos com valores de massa inferiores a 160 u ou superiores a 174 u. Logo, os valores de abundância apresentados são apenas uma estimativa, embora os resultados apresentaram abundâncias com erro menor que 10% em relação à literatura [47].

Tabela 6: Isótopos naturais de érbio e suas abundâncias de acordo com a literatura [47] e dados obtidos experimentalmente. O isótopo ^{162}Er não foi observado experimentalmente devido a sua baixa densidade.

Isótopo	Massa [u]	Abundância teórica [%]	Abundância experimental [%]
^{162}Er	161,928775	0,14	–
^{164}Er	163,929198	1,61	1,73
^{166}Er	165,930290	33,6	33,21
^{167}Er	166,932046	22,95	23,76
^{168}Er	167,932368	26,8	27,03
^{170}Er	169,935461	14,9	14,26

Os dados obtidos são relevantes para este trabalho, uma vez que estes valores são considerados na simulação de espectros para posterior comparação com espectros experimentais, o que facilita a identificação de cada um dos isótopos de érbio.

3.4 Conclusões

A caracterização do meio é importante tanto para verificar a abundância isotópica do material utilizado (tarugo de érbio), como as condições em que os experimentos são realizados (regime de descarga elétrica contínua e pulsada para diferentes correntes). A amostra apresentou resultados de abundância compatíveis com a literatura, dado importante para comparação dos espectros teóricos com aqueles obtidos neste trabalho tanto para a técnica de espectroscopia optogalvânica como para a de fluorescência induzida por laser.

Uma vez que os experimentos para investigação de desvio isotópico foram realizados, em sua maioria, com corrente média de 70 mA, conforme será discutido nos Capítulos 4 e 5, é importante avaliar a densidade de população no estado fundamental para essa condição, embora a análise tenha se estendido aos demais regimes de operação. Para lâmpada preenchida com argônio (gás utilizado nos experimentos para estudo de desvio isotópico), operando em regime de descarga elétrica contínuo e corrente de 70 mA, foi estimada uma temperatura de excitação eletrônica de (2690 ± 64) K e uma probabilidade de ocupação de níveis de 86% para o estado fundamental. Isso significa que a maior densidade de elétrons se encontra neste nível, o que também é esperado quando os experimentos forem realizados em câmara de ablação. Para o processo de separação a laser é desejado um jato atômico neutro, cujo primeiro passo para fotoionização seja a partir do estado fundamental, consistindo na etapa que define a seletividade do processo [15, 59].

4 Espectroscopia Optogalvânica

A técnica de espectroscopia optogalvânica vem sendo empregada no grupo PASIL a fim de obter dados que possibilitem a separação isotópica a laser. Utilizando a espectroscopia optogalvânica limitada pelo efeito Doppler, foi possível estudar sequências de múltiplos passos que levam à fotoionização [17, 60]. Porém, como o objetivo do projeto PASIL é o enriquecimento isotópico, é necessário utilizar uma técnica que possibilite obter o desvio isotópico e, também, as posições absolutas das linhas das transições de cada um dos isótopos. Logo, os trabalhos do projeto seguiram com aplicação da técnica sub-Doppler aliada à espectroscopia optogalvânica [61]. Neste capítulo, são discutidos, brevemente, o efeito optogalvânico, bem como a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada, além de apresentar os resultados obtidos por meio desta técnica.

4.1 Efeito optogalvânico

O efeito optogalvânico pode ser resumido como aumento ou diminuição da impedância de uma descarga autossustentável causada quando se incide uma radiação ressonante às transições atômicas e moleculares presentes nesta descarga. Em outras palavras, quando a radiação é ressonante, essa gera alterações nas propriedades elétricas do meio que podem ser observadas por variações de impedância. Os processos responsáveis pela ionização na descarga incluem ionização por impacto de elétrons, ionização colisional (elétron-metaestável ou metaestável-metaestável), entre outras. A partir do surgimento dos lasers sintonizáveis, o efeito optogalvânico passou a ser aplicado para fins espectroscópicos. Em 1976, Green *et al.* [62] irradiaram pela primeira vez um tubo de descarga elétrica com um laser de corante sintonizável e, em 1978, Smyth *et al.* [63] apresentaram uma descrição dos processos envolvendo o efeito optogalvânico a partir de experimentos com lâmpada de catodo oco contendo neônio e iluminada por um laser de corante. A espectroscopia optogalvânica pode ser utilizada, por exemplo, para a determinação de comprimentos de onda de transições eletrônicas das espécies presentes na descarga, tanto do gás como do metal que constitui o catodo da lâmpada [64-67].

4.2 Espectroscopia optogalvânica intermodulada

Como o intuito deste trabalho consiste em determinar uma série de transições atômicas em comprimentos de onda próximos, técnicas de redução de alargamento espectral são desejadas para se obter maior resolução dos espectros experimentais. Uma das maiores contribuições para o aumento de larguras de linha é devida ao alargamento Doppler, no qual o movimento térmico de átomos em relação à direção de propagação de um feixe de luz leva a um desvio da frequência central de uma linha de absorção ou emissão e, conseqüentemente, um aumento de sua largura da linha [67].

Se ω for a frequência de absorção ou emissão de um átomo com componente de velocidade relativa v_z na direção de propagação de um feixe de luz, a frequência central modificada devido ao efeito Doppler linear é dada por [67]: $\omega = \omega_0[1 \pm (v_z / c)]$.

Como se pode observar, a frequência central é modificada pela existência de uma componente de velocidade de partículas na direção do feixe de luz, sendo que esta não é alterada apenas se o movimento de partículas ocorre na direção perpendicular à propagação do feixe. Dessa forma, tanto o desvio quanto o alargamento devido ao efeito Doppler podem ser eliminados se esta componente v_z for nula. Experimentalmente, uma técnica que pode ser aplicada para se obter uma configuração em que esta componente é nula corresponde à técnica sub-Doppler de espectroscopia intermodulada. Nesta técnica, um feixe de laser contínuo é dividido em dois por meio de um divisor de feixe (*beam splitter*) e tem sua intensidade modulada em frequências f_1 e f_2 utilizando um obturador óptico, conhecido como *chopper*. Estes dois feixes são, então, direcionados para a região de descarga da LCO-V de modo a atravessar o catodo em direções contrapropagantes.

Para esta configuração experimental, é possível mostrar que o sinal optogalvânico é função de frequências f_1 , f_2 , $f_1 + f_2$ e $f_1 - f_2$. Para $v_z \neq 0$, cada feixe interage com um grupo diferente de átomos, havendo sinal somente para f_1 e f_2 , enquanto que para $v_z = 0$, os feixes interagem com o mesmo grupo de átomos, sendo possível observar o sinal em f_1 , f_2 , $f_1 \pm f_2$. Ajustando-se o *lock-in* para capturar o sinal na frequência $f_1 + f_2$, o espectro obtido corresponderá aos átomos cuja componente v_z é nula (sem o efeito Doppler) [67].

No entanto, o que se observa é um perfil lorentziano estreito sobreposto a um pedestal gaussiano largo, causado por colisões que ocorrem durante a absorção da radiação na descarga. A análise qualitativa do perfil de linha dos espectros é realizada seguindo o modelo de colisões fortes. Na hipótese do tempo de vida de um nível ser mais longo em comparação

com o outro e a largura de linha homogênea γ ser muito menor que a largura Doppler $\Delta\nu_D$, a expressão que descreve esse modelo é dada por [68, 69]:

$$S(\nu - \nu_0) = S_0 \left\{ \frac{\left(\tilde{\gamma}/2\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\tilde{\gamma}/2\right)^2} + C \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}\right] \right\} * \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu^2}\right],$$

onde S_0 é uma constante de proporcionalidade, $\Delta\nu$ é a largura Doppler (é o valor da metade da largura a $1/e$ do valor máximo), C é um parâmetro que representa o peso relativo do pedestal gaussiano em relação ao pico do perfil lorentziano e $\tilde{\gamma}$ é a largura do perfil de linha homogêneo γ alargada por saturação, ou seja,

$$\tilde{\gamma} = \frac{1}{2} \gamma (1 + \sqrt{1 + \chi}),$$

onde χ é o parâmetro de saturação.

Para que haja redução da largura de linha devido ao efeito Doppler, é importante que as frequências do *chopper* não sejam harmônicas, nem em f_1 e nem em f_2 , pois neste caso não ocorre a intermodulação do sinal.

4.2.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para obtenção dos sinais optogalvânicos é mostrado na Figura 15. Este é composto pela lâmpada de catodo oco de érbio descrita no Capítulo 3, cuja descarga produz a fonte de átomos de érbio do experimento. A fim de minimizar o alargamento devido ao efeito Doppler, foram utilizados dois feixes de laser contrapropagantes modulados por um *chopper* com as frequências f_1 e f_2 . O laser utilizado consiste em um laser de corante contínuo em anel (*Spectra Physics Sirah Matisse DR*) com largura de linha de 20 MHz, bombeado com um laser de Nd-YAG (*Spectra Physics Millenia Pro 15s J*), com potência de saída de 10 W e emitindo em seu segundo harmônico (532 nm). O corante utilizado foi composto por uma mistura de Rodamina 6G (0,7 g.L⁻¹) e Kiton Red (0,05 g.L⁻¹) diluída em etilenoglicol (4 litros), que permite sintonizar o laser na região de 575 nm a 600 nm, com uma potência de saída de 0,5 a 1,1 W (dependendo do comprimento de onda, sendo seu ótimo em 589 nm). O sistema também inclui essencialmente: (a) uma célula de iodo (I₂), para a calibração absoluta do espectro, construída por um corpo de vidro, que possui duas janelas de BK7 (entrada e saída da radiação laser) e uma válvula para possibilitar fazer e conter um determinado vácuo no interior da célula.

Foram colocados cristais de I_2 dentro da célula, fazendo-se vácuo na mesma por cerca de 1 minuto, retirando-se todo o ar de seu interior. A válvula foi vedada e, desta maneira, a célula ficou preenchida com a pressão do vapor do iodo sólido, na temperatura ambiente do laboratório. Verificou-se que, com o passar do tempo, o iodo começava a se solidificar nas janelas da célula, sendo necessário o seu resfriamento por uma placa Peltier a uma temperatura de $(288,1 \pm 0,5)$ K. O iodo sólido concentrou-se, deste modo, na região da célula encostada no Peltier. O feixe de laser que atravessa esta célula é modulado por um *chopper* com frequência de 355 Hz. O sinal de fluorescência do I_2 foi medido por uma fotomultiplicadora (Hamamatsu – R928P) e tratado em um *Boxcar averager*. (b) Um interferômetro de Fabry-Perot, Thorlabs – SA200, com *free spectral range* de 1,5 GHz e *finesse* >200 , caracterizando-o com largura de linha instrumental de 7,5 MHz. O interferômetro de Fabry-Perot é utilizado para a calibração relativa do espectro, devido a não linearidade da varredura do laser *Matisse* (c) Um amplificador *lock-in* sintonizado para detectar o sinal optogalvânico proveniente da excitação eletrônica ressonante às radiações contrapropagantes, na soma das frequências $(f_1 + f_2)$.

Foram também utilizados três divisores de feixe (*beam splitter*), responsáveis por direcionar feixes de laser para o interferômetro de Fabry-Perot (IFP), célula de iodo e por fim para o *chopper* que modula as frequências f_1 e f_2 até atingir duas fibras ópticas que os direciona de forma a incidirem contrapropagantes no centro da descarga da lâmpada. Além disso, foi utilizado um espectrômetro portátil Ocean Optics HR4000, 530-733 nm, contendo uma grade de difração para operar entre 530-733 nm, com resolução de aproximadamente 0,27 nm, a fim de facilitar a identificação inicial, através de um ajuste grosseiro, da região espectral em que o laser *Matisse* era sintonizado a cada varredura. Os sinais de saída do interferômetro, do *boxcar* e do *lock-in*, foram conectados a um conversor analógico/digital (AD), que por sua vez, foi conectado a um computador que armazena os dados obtidos em cada varredura de comprimento de onda do laser.

Os sinais provenientes do interferômetro e da fluorescência do I_2 são fundamentais para a calibração absoluta do comprimento de onda e, também, para o cálculo dos desvios isotópicos, uma vez que fornecem: (a) o intervalo percorrido (1,5 GHz a cada pico de transmissão do interferômetro) e (b) a posição do espectro (referência a partir das linhas do iodo). Para esta calibração foi utilizado um programa desenvolvido em MathCad.

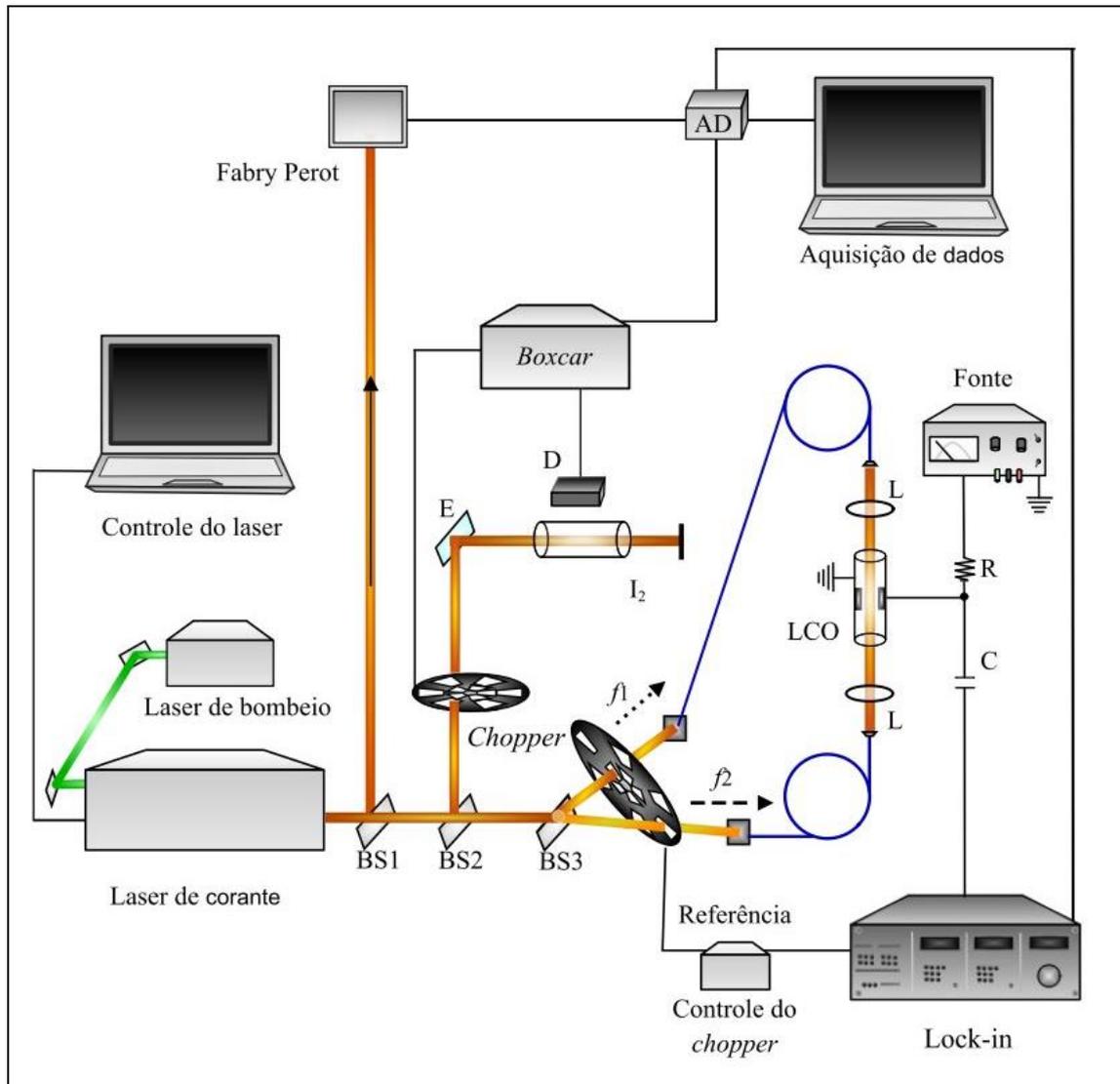


Figura 15: Arranjo experimental para a aquisição de dados na espectroscopia optogalvânica intermodulada. AD: circuito de aquisição de dados (analógico digital); D: detector (fotomultiplicadora); I_2 : célula de iodo; E: espelho; L: lente; LCO: lâmpada de catodo oco; R: resistor; f_1 e f_2 : frequências após o *chopper* (pá interna e externa); BS: divisor de feixe (*beam splitter*), onde BS1 = 5%, BS2 25% e BS3 = 50%; C: capacitor; Laser de corante: Matisse Dr – 20 MHz.

4.2.2 Simulações

Antes de iniciar os experimentos para a detecção dos sinais de Espectroscopia Optogalvânica Intermodulada (IMOGS), foram realizadas algumas simulações, sendo uma delas referente às transições a partir do estado fundamental na região de operação dos lasers presentes no laboratório (574 a 600 nm). Utilizando o programa ASAS [70], que considera as regras de seleção e paridade, foram obtidas quatro transições que partem do estado fundamental, mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Transições de níveis calculadas para Er I partindo do estado fundamental na região espectral de 574 a 600 nm.

$\lambda_{\text{v\u00e1cuo}}$ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]
576,440	576,283	6	5	0	17347,86
582,842	582,684	6	7	0	17157,31
585,693	585,533	6	6	0	17073,80
587,232	587,072	6	5	0	17029,06

Outra simulação diz respeito ao desvio isotópico, realizada a partir de um programa MathCad utilizando dados da literatura [6, 37] para a linha 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$). Para a simulação do desvio isotópico do átomo de érbio, foram consideradas as porcentagens dos isótopos e os deslocamentos de acordo com [6, 37]. As porcentagens isotópicas do átomo de érbio, cujos valores da literatura foram comparados com a espectrometria de massa (Tabela 6) são: 0,14% (¹⁶²Er); 1,61% (¹⁶⁴Er); 33,60% (¹⁶⁶Er); 22,95% (¹⁶⁷Er), 26,80% (¹⁶⁸Er) e 14,90% (¹⁷⁰Er) [6, 71]. Devido à baixa abundância do isótopo ¹⁶²Er, este foi desconsiderado na simulação. A Figura 16 mostra o espectro simulado para o desvio dos isótopos pares de érbio para a transição em 582,842 nm e o espectro simulado para a molécula do iodo na mesma região. A simulação do I₂ é descrita no APÊNDICE A e facilita a visualização prévia da região espectral a ser estudada.

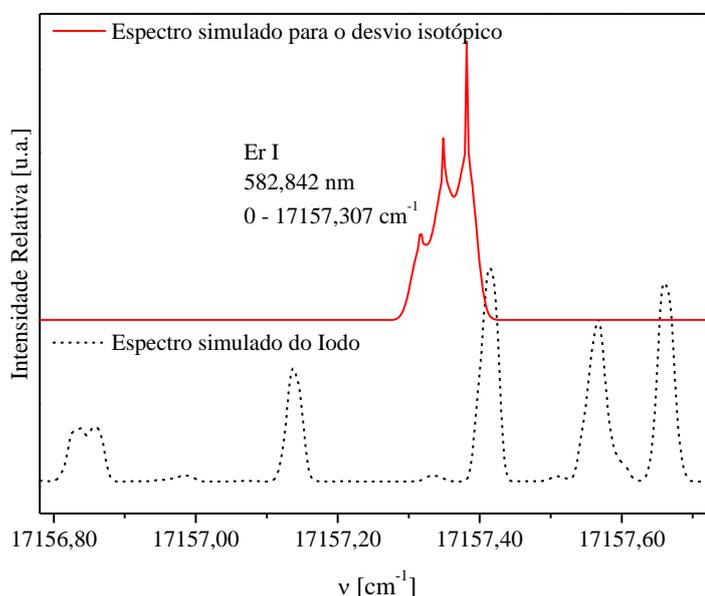


Figura 16: Espectro simulado para a molécula do iodo e espectro simulado para o desvio dos isótopos pares de érbio para a transição em 582,842 nm.

Além das simulações feitas em MathCad, foram realizadas simulações utilizando um programa que foi desenvolvido no IEAv [72]. Neste programa, o usuário obtém a simulação do desvio isotópico juntamente com o desdobramento da estrutura hiperfina para uma

determinada linha do átomo. O desdobramento da estrutura hiperfina, cuja simulação foi mostrada no Capítulo 2, é somado ao espectro de desvio isotópico considerando o centro de massa da estrutura hiperfina. Para utilizar o programa, devem ser fornecidos os seguintes valores: número dos isótopos e suas porcentagens, desvios isotópicos, as constantes de estrutura hiperfina A (fator de desdobramento magnético) e B (constante de acoplamento de quadrupolo nuclear), o momento angular de spin nuclear I e as energias dos níveis superior e inferior. A Figura 17 mostra o desvio isotópico e a estrutura hiperfina para a transição em 582,842 nm, considerando o efeito Doppler da ordem de 1,1 GHz, com uma temperatura de 1500 K (valor estimado em [36]), cujo resultado é um espectro formado pelo perfil de pseudo Voigt (soma dos perfis gaussiano e lorentziano) para cada linha de isótopos.

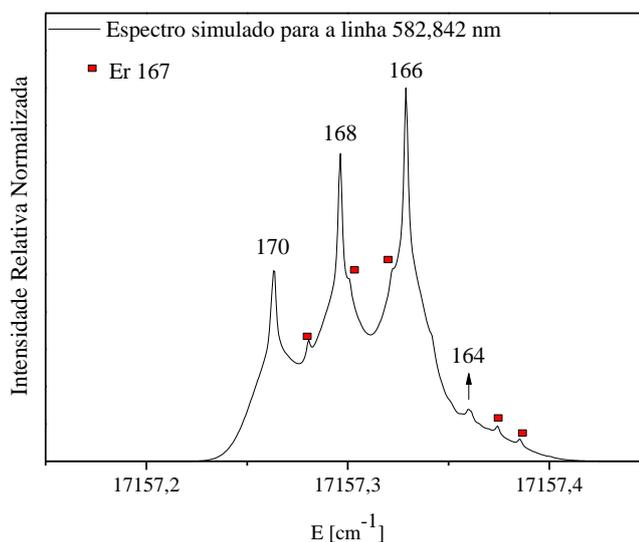


Figura 17: Espectro simulado do desvio isotópico e da estrutura hiperfina do átomo de érbio para a linha 582,842 nm. Simulação considerando o efeito Doppler e um perfil de pseudo Voigt (soma dos perfis lorentziano e gaussiano) devido a colisões que ocorrem na descarga de catodo oco.

A simulação de espectros mostrou ser uma importante ferramenta para a utilização no laboratório, como forma de prever o perfil a ser encontrado durante os experimentos, possíveis linhas a serem estudadas, além de auxiliar no conhecimento preliminar das regiões espectrais analisadas.

4.2.3 Resultados e discussões

Das quatro transições calculadas a partir das regras de seleção e paridade, foram obtidos resultados para duas delas por meio da técnica IMOGS: 582,842 nm e 585,693 nm.

Para a transição em 576,440 nm, foi obtido sinal somente por meio da técnica de LIF, conforme será discutido no Capítulo 5. Embora a linha 587,232 nm tenha sido observada em experimentos de espectroscopia optogalvânica limitada por Doppler com uma lâmpada comercial [18, 60], não foram obtidos sinais para a mesma com nenhuma das técnicas de espectroscopia aplicadas neste trabalho (emissão, IMOGS e LIF). A razão para a transição em 587,232 nm não ter sido observada, provavelmente, deve-se ao fato de ser uma linha fraca, ou seja, com baixa intensidade relativa. Apesar de o nível de energia estar presente na base de dados do NIST [48], e de a transição ser permitida considerando as regras de seleção e paridade, a observação experimental desta linha não consta no NIST, sendo citada somente em [39] e em trabalhos anteriores utilizando uma lâmpada comercial, conforme mencionado [18, 60].

A Figura 18 mostra o espectro optogalvânico intermodulado obtido para a linha 582,842 nm do érbio, com corrente de 70 mA e sensibilidade no *lock-in* de 10 mV, onde é possível identificar os picos dos isótopos pares de maior abundância. Os isótopos ^{162}Er e ^{164}Er não foram observados no espectro devido à sua baixa abundância (0,14% e 1,61% respectivamente). Na mesma figura, também são mostrados os sinais de fluorescência de I_2 e do IFP utilizados para a calibração do espectro.

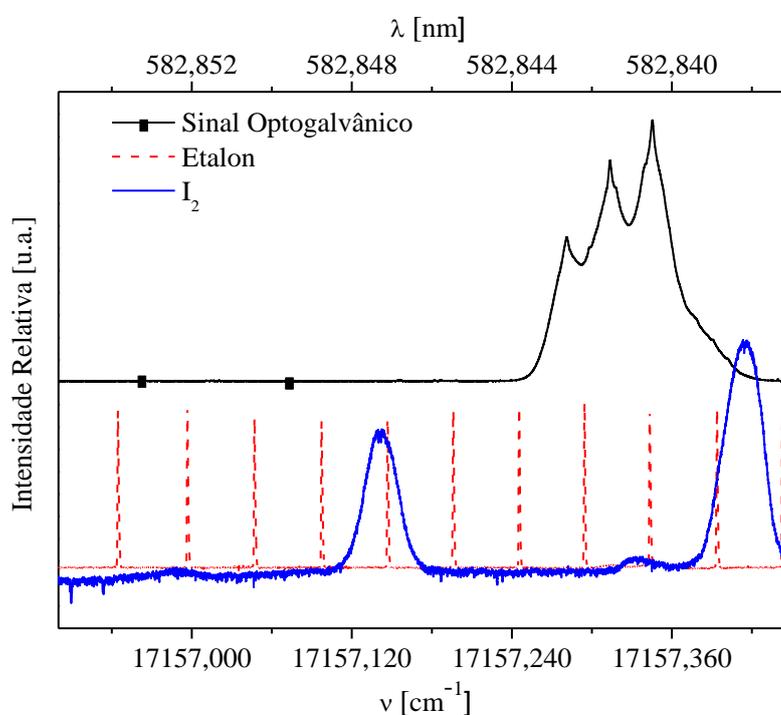


Figura 18: Espectro optogalvânico intermodulado para a transição em 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$). Sensibilidade 10 mV e $i = 70 \text{ mA}$.

A Figura 19 mostra somente o espectro da Figura 18, indicando os isótopos pares observados do érbio. Também é destacada a região do segundo pico de maior intensidade da estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er , conforme mostrado na Figura 3 do Capítulo 2. Devido ao pedestal gaussiano causado pelas colisões que ocorrem durante a absorção da radiação na descarga, não foi possível identificar com resolução suficiente todos os picos de estrutura hiperfina.

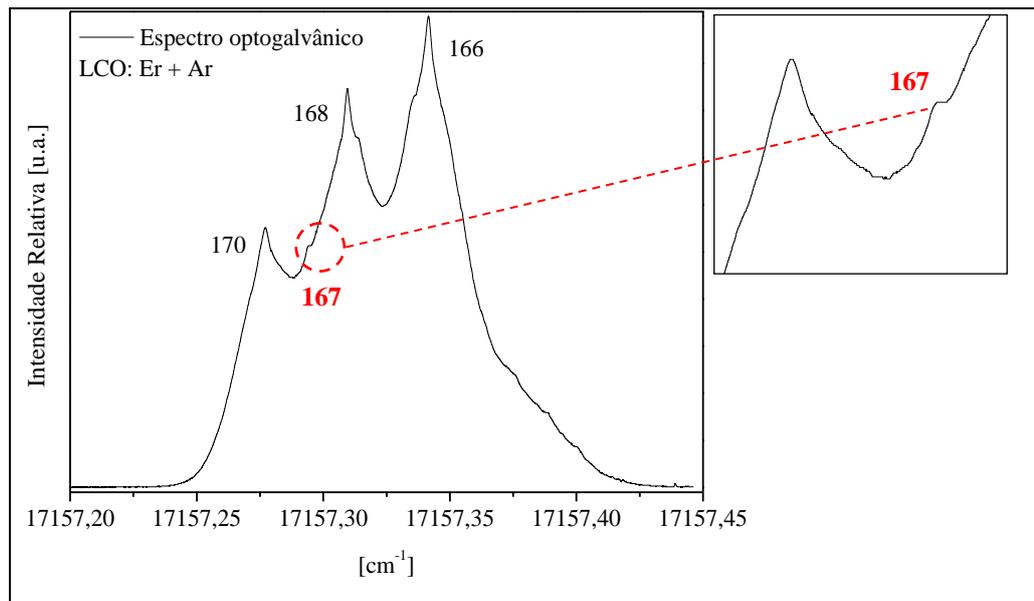


Figura 19: Espectro optogalvânico intermodulado da transição em 582,842 nm, destacando-se a região onde é possível observar o pico da segunda componente de estrutura hiperfina de maior intensidade do isótopo ^{167}Er .

Por fim, a Figura 20: mostra a comparação do espectro de IMOGS (Figura 18) com o espectro simulado para a linha 582,842 nm (Figura 17). A escala no eixo das abscissas foi ajustada para o espectro simulado, visto que na literatura são encontrados somente os dados de desvio isotópico, mas não das posições absolutas de cada um dos isótopos no espectro.

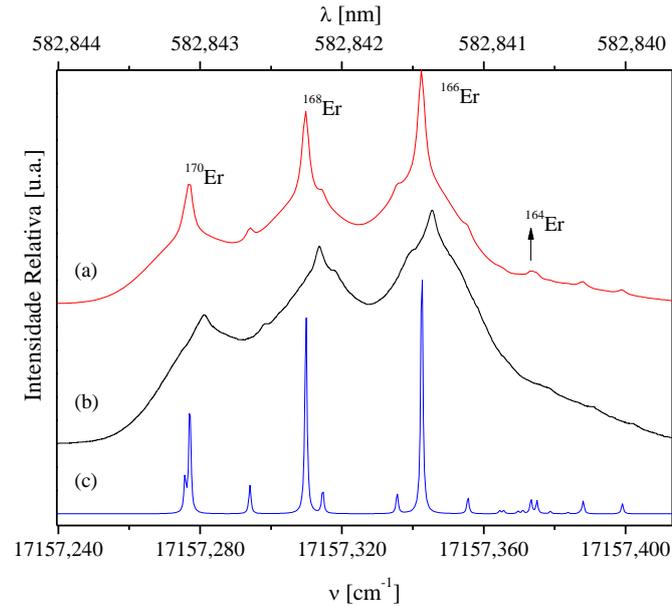


Figura 20: Comparação entre o espectro de IMOGS da transição $0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$ ($582,842 \text{ nm}$) do Er I e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura [6, 37]. (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado com a largura de linha do laser, de 20 MHz.

A Figura 21 mostra o espectro optogalvânico para a transição em $585,693 \text{ nm}$, também utilizando a técnica de IMOGS. Foi possível observar, além dos isótopos de maior abundância, assim como para a transição em $582,842 \text{ nm}$, um pico da estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er em $17073,874 \text{ cm}^{-1}$.

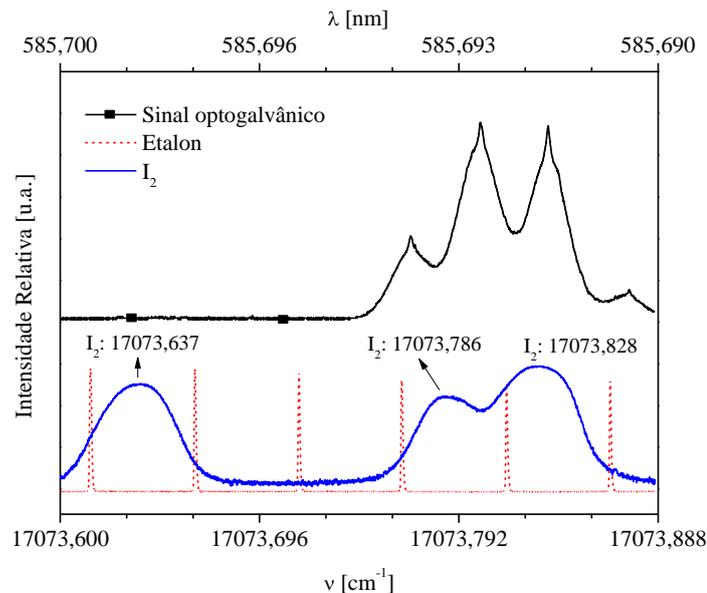


Figura 21: Espectro optogalvânico intermodulado da transição em $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 585,693 \text{ nm}$), com sensibilidade no *lock-in* de 20 mV e LCO-V com corrente de $i = 50 \text{ mA}$, além dos sinais do IFP e da fluorescência do iodo.

A Figura 22 mostra a comparação entre os espectros simulados (com e sem Doppler) a partir dos dados obtidos pela literatura [38] e espectro experimental obtido por meio da técnica de IMOGS. Vale ressaltar que as simulações foram realizadas com uma temperatura apenas estimada (1500 K), a fim de se obter um espectro com comportamento próximo ao experimental, facilitando, assim, a identificação de picos no espectro. Os picos dos isótopos pares estão indicados na Figura 22, sendo que os demais picos correspondem às componentes de estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er . Embora a posição do último pico no espectro experimental não seja idêntica ao espectro simulado, considerando o comportamento do mesmo, supõe-se que este se trata de um pico correspondente à estrutura hiperfina do isótopo ímpar do érbio.

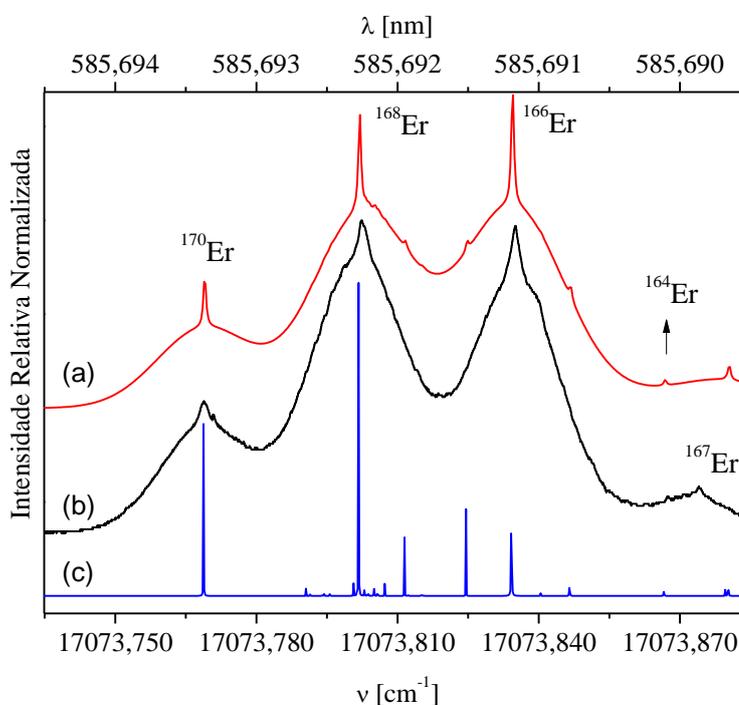


Figura 22: Comparação entre o espectro optogalvânico intermodulado da transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ ($585,693 \text{ nm}$) do Er I e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura [38]. (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado sem o alargamento Doppler.

Os desvios isotópicos calculados para a transição em $582,842 \text{ nm}$ e $585,693 \text{ nm}$, bem como as posições absolutas dos isótopos observados para ambas as transições são descritos com maiores detalhes no Capítulo 5.

4.3 Conclusões

Por meio da IMOGS, foi possível a observação de duas linhas cujas transições partem do estado fundamental na região de operação dos lasers presentes no laboratório: 582,842 nm e 585,693 nm. Em ambas as linhas, foram identificados os três isótopos pares de maior abundância ^{166}Er , ^{168}Er e ^{170}Er , sendo também observados alguns picos da estrutura hiperfina do isótopo ^{167}Er . A fim de aumentar a resolução dos resultados e diminuir a relação sinal-ruído, implementou-se a técnica de fluorescência induzida por laser, simultaneamente com a técnica de IMOGS. Os resultados obtidos com essa combinação, são discutidos no próximo capítulo.

5 Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser

Neste capítulo, são apresentados os resultados mais relevantes obtidos nesse trabalho utilizando a técnica de fluorescência induzida por laser em LCO-V. São discutidos brevemente os princípios, a técnica, os procedimentos adotados para detecção do sinal e os arranjos experimentais utilizados. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais obtidos incluindo os desvios isotópicos do átomo de érbio para três transições em: 576,440 nm, 582,842 nm e 585,693 nm. A técnica de fluorescência induzida por laser foi também comparada com a IMOGS, que, como mencionado no capítulo anterior, é uma técnica já utilizada em diversos trabalhos para estudo de desvios isotópicos [61, 73-75]. Esta apresentou uma melhora com relação à IMOGS tanto pela independência da estabilidade da descarga, o que facilita na obtenção de espectros, como pela leve diminuição no pedestal gaussiano.

5.1 A Técnica de Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser

A técnica de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (do inglês *Laser Induced Fluorescence* - LIF) é um processo que envolve duas etapas: o comprimento de onda de um laser é ajustado ao longo de um intervalo espectral excitando os átomos que por sua vez decaem por meio da emissão espontânea de fótons, conforme ilustrado na Figura 23 [67, 76]. Em outras palavras, a técnica LIF é a uma técnica de detecção da radiação que foi previamente absorvida, sendo assim uma espectroscopia de absorção. Nesta técnica, os átomos são excitados a partir de um nível de energia mais baixa para outro nível de energia mais alta, através da absorção da radiação proveniente de um laser. Tal laser, por sua vez, é sintonizado na frequência da absorção desta transição tipicamente na região do ultravioleta ou visível, sendo observada a fluorescência emitida pelo decaimento espontâneo a partir do nível superior.

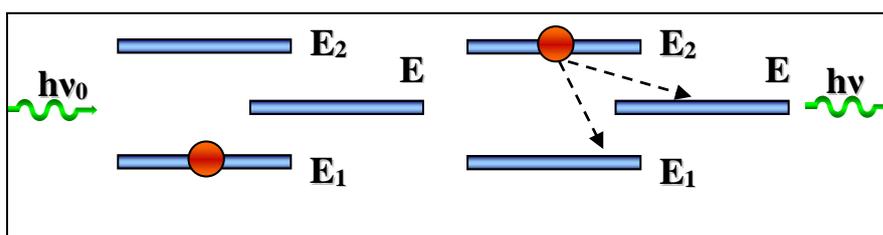


Figura 23: Diagrama de níveis representando excitação laser e posterior decaimento com emissão espontânea de fóton.

Enquanto que a espectroscopia de absorção tradicional detecta a intensidade da radiação transmitida após passar pelo meio absorvente, comparando com a da radiação que não passa pela amostra (I/I_0), a técnica LIF apresenta uma sensibilidade limitada, pois para densidades baixas, o detector deve discriminar entre dois sinais intensos e quase idênticos (I e I_0) [76].

A técnica de LIF foi desenvolvida por volta da década de 1960 [77, 78], consistindo em um método padrão para espécies atômicas e moleculares neutras ou em seus estados ionizados, por exemplo, podendo ser aplicada em estudos de gases, líquidos e sólidos.

Com o intuito de analisar os princípios básicos envolvidos na técnica de LIF, considere um sistema atômico livre de colisões. Para um sistema de dois níveis (l, u), a taxa de excitação para o nível superior u por um laser sintonizado na transição $l \rightarrow u$ é dada por [77]:

$$\frac{dn_u}{dt} = B_{lu} I n_l, \quad (4.1)$$

onde n_l e n_u são as densidades de população [m^{-3}] nos níveis inferior e superior, respectivamente, I é a intensidade do laser [Wm^{-2}] e B_{lu} é o coeficiente de absorção de Einstein. O coeficiente de Einstein para a absorção B_{lu} por sua vez, considerando-a em um meio isotrópico, relaciona-se com a constante de taxa de emissão total A_{ul} :

$$A_{ul} = 4h \frac{\nu^3}{c^3} B_{lu}, \quad (4.2)$$

sendo que o tempo de vida do estado excitado é o inverso da constante de taxa de emissão total e é dado por:

$$\tau^{-1} = A_{ul} \quad (4.3)$$

Quando o espectro de fluorescência do estado excitado é integrado no tempo em condição livre de colisões, o sinal (FL) pode ser obtido por:

$$\text{FL} = C n_f \tau^{-1}, \quad (4.4)$$

onde C é constante que compreende fatores de geometria, instrumentação óptica (lentes, espelhos, entre outros) e eficiência de detecção. Tal constante pode variar de forma significativa em intervalos diferentes de comprimento de onda [77].

Dentre as aplicações da técnica de LIF em átomos encontram-se estudos de tempos de vida e de desvio isotópico de alguns átomos. Embora esta última seja encontrada na literatura, não foram encontrados trabalhos que utilizam a técnica de LIF em LCO-V para estudo de desvio isotópico de terras raras. Alguns trabalhos citam a técnica de LIF em outros meios,

como LCO comercial que não permite o uso de feixes contrapropagantes, ou em jato atômico, por exemplo gerado por evaporação em forno, o que não necessita da técnica intermodulada [38, 79, 80]. Em [81] os autores utilizam tanto a técnica de IMOGS como de LIF intermodulado em uma LCO-V para estudo do desvio isotópico do neônio, utilizado como gás de preenchimento da mesma, apresentando uma melhora na relação sinal-ruído nos resultados adquiridos por meio da técnica de LIF quando comparada com a técnica de IMOGS.

5.2 Simulação das possíveis transições

Conforme discutido no Capítulo 4, foram realizadas simulações das possíveis transições de absorção do Er I dentro da região de varredura dos lasers disponíveis no laboratório (574 nm a 600 nm), utilizando o programa ASAS [70] e a base de dados de níveis de energia do NIST [48]. Existem quatro possíveis transições que partem do estado fundamental, na região de operação dos lasers presentes no laboratório (Tabela 7). São elas: $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ (576,440 nm), $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm); $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (585,693 nm) e $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (587,232 nm). Logo, antes de iniciar os experimentos de LIF, foram simuladas também as possíveis transições de emissão a partir dos níveis a serem excitados pela absorção da radiação do laser, considerando também transições de absorção a partir de estados excitados. A Tabela 8 mostra os resultados das linhas de emissão tanto para linhas que foram excitadas a partir do estado fundamental, como para a transição $5035,19 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 22124,27 \text{ cm}^{-1}$ (585,169 nm), a partir do primeiro nível excitado do érbio [48]. As linhas em negrito correspondem às transições de absorção, ou seja, são os comprimentos de onda em que o laser é sintonizado para promover a excitação, que, em todos os casos simulados, apresentam decaimento por emissão espontânea de fótons no mesmo comprimento de onda. Em alguns casos, além do decaimento no mesmo comprimento de onda, isto é, para o mesmo nível de energia, existe a possibilidade de transição para outros níveis.

Tabela 8: Possíveis transições de emissão do átomo de érbio a partir da excitação por absorção da radiação laser simuladas utilizando o programa ASAS [70] e a base de dados de níveis de energia do NIST [48]. Linhas em negrito correspondem às transições a serem excitadas por absorção da radiação laser estudadas neste trabalho (a partir do estado fundamental) e para o primeiro nível excitado.

$\lambda_{v\u00e1cuo}$ (nm)	E_s (cm ⁻¹)	E_i (cm ⁻¹)
576,440	17347,86	0
812,172	17347,86	5035,193
582,842	17157,31	0
451,992	22124,270	0
585,169	22124,270	5035,193
659,372	22124,270	6958,329
879,253	22124,270	10750,982
585,693	17073,80	0
587,232	17029,06	0
833,534	17029,06	5035,193

Foram simulados também os espectros de emissão para o Er I e o Ar I na região espectral estudada no trabalho a fim de comparar com o espectro obtido experimentalmente, possibilitando assim a identificação das linhas a serem investigadas. O resultado desta simulação, bem como o espectro de emissão da LCO de Er-Ar, é mostrado na Figura 24. Foi possível a observação experimental de três linhas do érbio cujas transições partem do estado fundamental na região analisada, isto é: 576,440 nm, 582,842 nm e 585,693 nm. Uma vez que a transição em 582,842 nm apresenta uma maior intensidade de emissão em comparação as demais linhas observadas, esta foi escolhida para ser utilizada nos processos de ajuste dos equipamentos e parâmetros empregados na técnica.

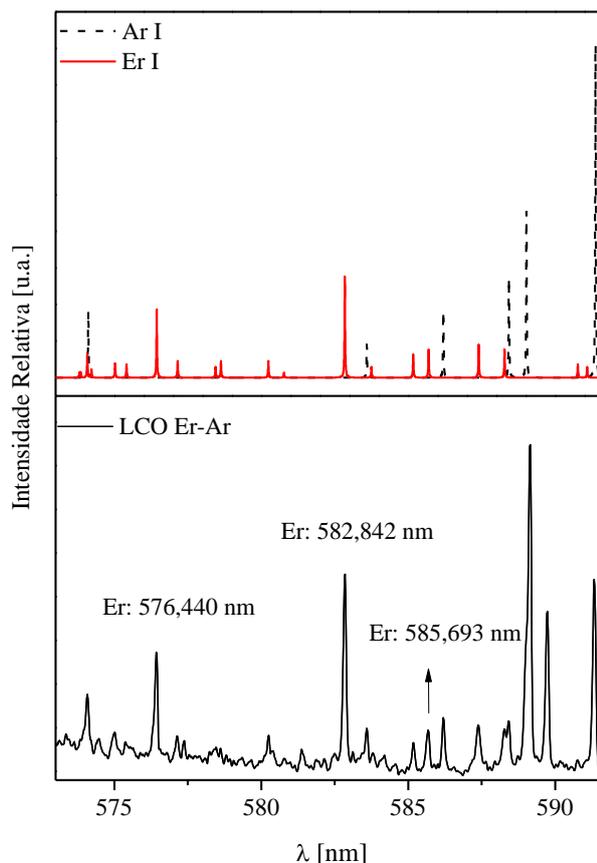


Figura 24: Espectro de emissão na região de 573 nm a 592 nm. (a) Espectro simulado do Er I e Ar I. (b) Espectro experimental de emissão da LCO-V de Er-Ar.

5.3 Fluorescência induzida por laser em LCO-V utilizando laser pulsado

Uma vez que este trabalho é parte integrante de um projeto de separação isotópica a laser, tornou-se necessário o conhecimento não só dos comprimentos de onda das transições do metal, mas também a familiarização com os equipamentos, a compreensão e a implementação da técnica de LIF, com intuito de utilizá-la posteriormente em experimentos de separação de isótopos de Er. Um dos exemplos de aplicação futura consiste em experimentos para determinação do desvio isotópico e da estrutura hiperfina em um jato atômico neutro gerado por ablação [59]. Além disso, houve dificuldades encontradas em trabalhos anteriores [36, 72] utilizando a técnica de IMOGS para os átomos de disprósio e neodímio devido à instabilidade da descarga, o que não ocorre na técnica de LIF, conforme será discutido neste Capítulo. A fim de se obter o sinal de LIF foram realizados diversos testes utilizando inicialmente um laser pulsado com largura de linha da ordem de 2,4 GHz, conforme descrito no arranjo experimental, o que facilita a sintonia no comprimento de onda desejado em relação ao laser Matisse DR, que possui largura de linha de 20 MHz.

5.3.1 Arranjo experimental

A Figura 25 mostra o arranjo experimental para a detecção do sinal de LIF. Este é composto pela lâmpada de catodo oco com corpo de vidro, alimentada por uma fonte de tensão estabilizada, um monocromador Jobin Yvon, modelo TRIAX 550, configurado para cobrir os espectros desde 200 nm até 1700 nm por meio de três grades de difração totalmente controladas por computador. Este sistema está acoplado aos seguintes dispositivos de detecção: uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 928 (200-900 nm) e uma câmara ICCD Dicam-Pró DP-25-SVGA-P46 (280-1000 nm). Além disso, o sistema inclui um osciloscópio e um amplificador *lock-in*. O laser de corante utilizado é fornecido pela Radiant Laser, modelo NarrowScan DR, bombeado por um laser de Nd-YAG em modo pulsado, cuja frequência fundamental é dobrada por um cristal de LBO (532 nm), fornecido pela Edgewave, modelo IS8II-E, com potência média de 40 W, operando a uma frequência de 5 kHz. O corante empregado foi a Rhodamina 6G diluída em metanol, liberando uma potência média por volta de 9 W, com largura de pulso de aproximadamente 9 ns e largura de linha de 2,4 GHz, que corresponde a $\sim 0,003$ nm em 595 nm. A varredura do comprimento de onda do NarrowScan é realizada a partir da variação do ângulo de duas grades de difração controladas por um motor de passo por meio de um computador. O laser é incidido na lâmpada por meio de uma fibra óptica e focalizado no catodo por lentes e espelhos. Ortogonalmente às janelas da LCO, por onde o laser atravessa, localiza-se o furo por onde a luz é coletada. O laser é responsável por excitar os níveis a serem estudados, cuja escolha é efetuada por meio das transições possíveis levando em conta a paridade e as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$ [82].

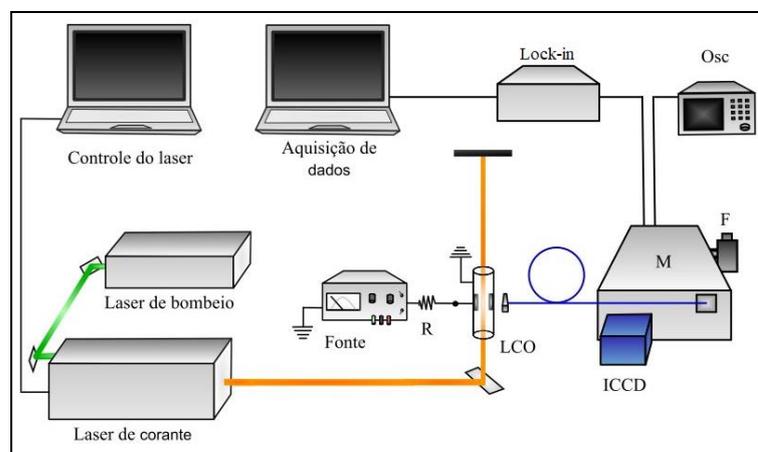


Figura 25: Arranjo experimental utilizado para a detecção do sinal LIF em LCO-V de érbio; Osc: osciloscópio; M: monocromador TRIAX; F: fotomultiplicadora, R: resistor, Laser de corante: NarrowScan DR – 2,4 GHz.

5.3.2 Resultados e discussão

Considerando que o laser possui uma taxa de repetição de 5 kHz, ou seja, com pulsos de 9 ns a cada 200 μs , o tempo de atraso da ICCD deve ser otimizado para registrar o sinal de LIF de forma a minimizar a influência de detecção do sinal do espalhamento da radiação laser, conforme ilustrado na Figura 26. É importante salientar que o sinal de LIF depende do tempo de vida do nível, que para a transição em 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$) é de aproximadamente 800 ns [82]. Na Figura 26, $\Delta x_{(1,2)}$ refere-se ao tempo entre os pulsos do laser de excitação; t_1 = tempo em que não há observação de espalhamento do laser desconsiderando ruído, o qual foi considerado um tempo adicional $\Delta t_{(1,2)} = 10 \text{ ns}$ para, então, detectar o sinal de LIF em $\Delta t_{(2,3)}$. Logo, a abertura da ICCD foi então ajustada para registrar o espectro com este atraso t_2 , a fim de detectar somente o sinal de LIF, minimizando a influência do laser.

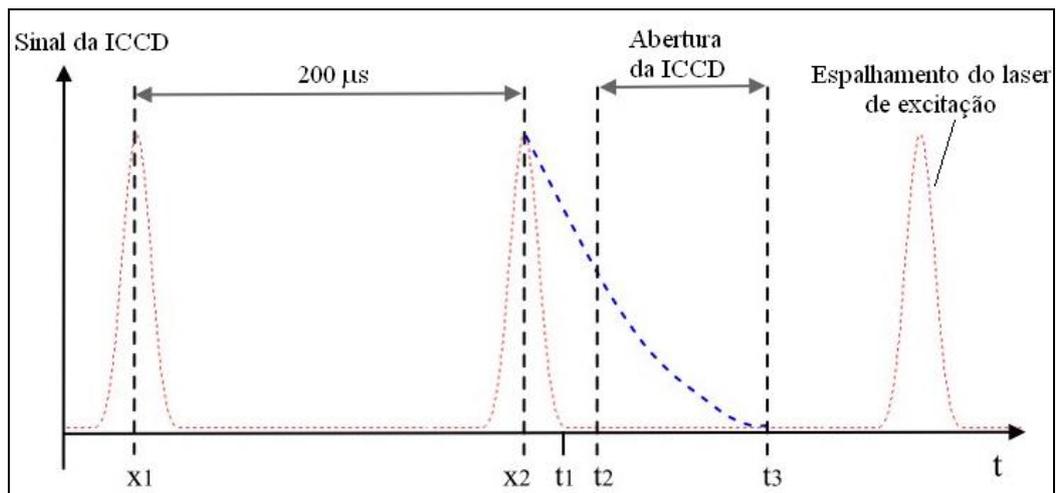


Figura 26: Esquema do ajuste de tempo da câmera ICCD para otimização de detecção do sinal de LIF: $\Delta x_{(1,2)} = 200 \mu\text{s}$ referente ao tempo entre os pulsos do laser de excitação; t_1 = tempo em que não há observação de espalhamento do laser desconsiderando ruído; $\Delta t_{(1,2)} = 10 \text{ ns}$, $\Delta t_{(2,3)}$ = intervalo de observação do LIF.

Este ajuste deve ser feito no início de cada medida, uma vez que o tempo em que o espalhamento da radiação incidente é observado depende do *trigger* (disparo da abertura da ICCD – em x_1) entre o laser e a ICCD, além do tempo de resposta dos equipamentos. Este procedimento foi realizado uma vez que, para a transição em 582,842 nm, o sinal de LIF deve ser detectado no mesmo comprimento de onda em que o laser é sintonizado para promover a excitação do nível, conforme mostra a Tabela 8.

A lâmpada cujo catodo é composto por um tarugo de érbio inicialmente foi preenchida com neônio, porém como não foi obtida a estabilidade desejada com este gás para altas correntes (>50 mA), o mesmo foi trocado por argônio, que além da estabilidade forneceu uma maior densidade de átomos. A LCO-V foi modificada e a corrente de operação durante os experimentos passou a ser de 60 a 100 mA, pois abaixo desses valores não foi possível observar o sinal de LIF. Isso se deve ao fato de que, como o sinal de LIF é baixo, é necessário operar a lâmpada com uma corrente que forneça densidade de átomos suficiente para a detecção do sinal. Apesar da modificação da LCO ter permitido a operação com correntes de até 100 mA, os experimentos foram realizados com corrente média de 70 mA, uma vez que valores acima deste tenderam a aumentar a deposição de metal nas paredes da lâmpada devido ao aumento do *sputtering* no catodo. Para correntes de 100 mA, por exemplo, embora a descarga fornecesse uma maior densidade de vapor, o mesmo criava uma espécie de filme fino mais rapidamente em frente ao furo onde a fluorescência era detectada, exigindo uma manutenção frequente/diária. Já para correntes de 70 mA a densidade de vapor foi suficiente para absorção laser ao passo que exigia uma manutenção semanal ou quinzenal.

A Figura 27 mostra os espectros correspondes a uma média de 10 medidas realizadas com um atraso na ICCD foi de 200100 ns, que corresponde ao tempo de atraso para o qual não se observa a influência do espalhamento do laser. O tempo de exposição da ICCD foi de 100 ns, que é da ordem do tempo de vida do nível e corrente de operação da LCO-V de 70 mA. Na Figura 27: (a) o espectro do sinal de LIF obtido para a linha 582,842 nm, (b) o espectro de emissão da LCO-V de Er-Ar com o laser sintonizado em 583 nm, ou seja, fora do comprimento de onda da transição e (c) somente a emissão da LCO-V, em que o laser foi desligado. É possível observar com esses três espectros a diferença na intensidade relativa do pico (amplitude do sinal) em 582,842 nm quando o laser está sintonizado com a transição do metal, sendo assim verificada a detecção de LIF.

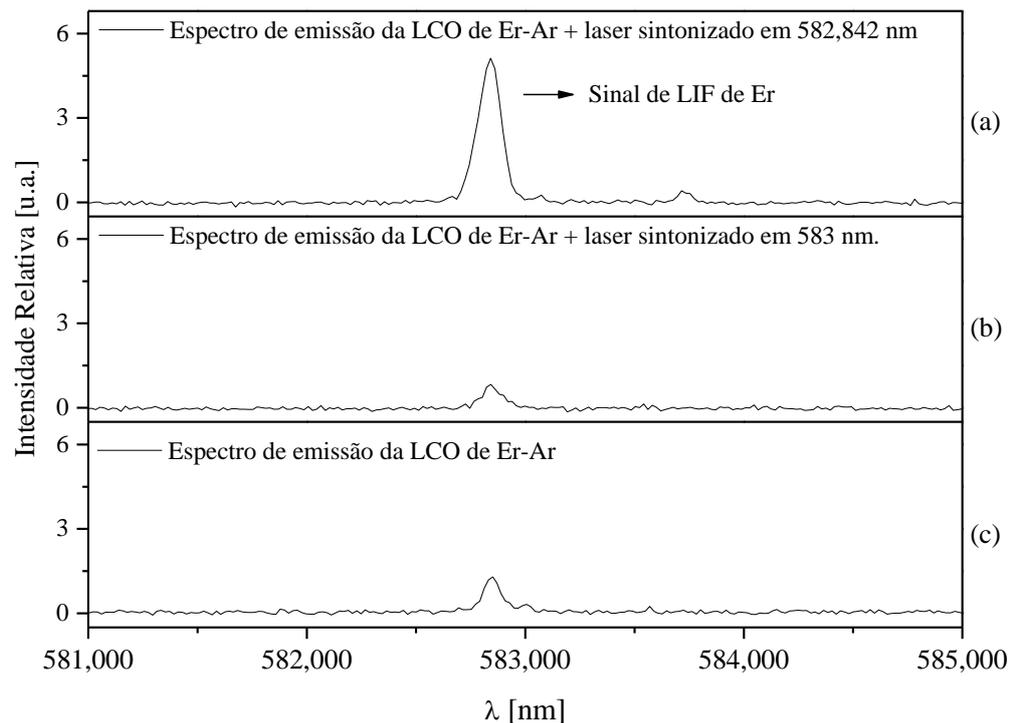


Figura 27: Gráficos obtidos com experimento utilizando um monocromador TRIAX e uma câmera ICCD. (a) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar com laser sintonizado em 582,842nm, onde é possível observar o sinal de LIF. (b) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar com laser sintonizado em 583 nm. (c) Espectro de emissão da LCO de Er-Ar e laser desligado.

Para se verificar a viabilidade da obtenção dos espectros de LIF, ainda utilizando o laser pulsado, foi feita uma varredura de comprimento de onda ao redor da transição em 582,842 nm. A fim de obter o espectro de fluorescência, utilizou-se no espectrômetro uma abertura da fenda de saída de 0,5 mm (baixa resolução no espectrômetro), que permite a detecção de radiação com comprimento de onda de $\pm 0,05$ nm ao redor do centro da transição. Foi, então, realizada a varredura de comprimento de onda do laser, cujo espectro de LIF correspondente foi registrado com o auxílio do *lock-in*. Uma vez que o laser excita o átomo no comprimento de onda onde há uma transição, o mesmo decai por emissão espontânea e então o sinal da fluorescência é detectado. A Figura 28 mostra o espectro de fluorescência induzida por laser para a linha 582,842 nm do érbio e também o espectro obtido com a LCO desligada. A varredura com a LCO desligada foi realizada a fim de verificar a influência do laser na grade do espectrômetro. No entanto não foi detectado sinal para esta condição, indicando que o espectro obtido com a LCO ligada trata-se somente do sinal de LIF e não da influência do laser.

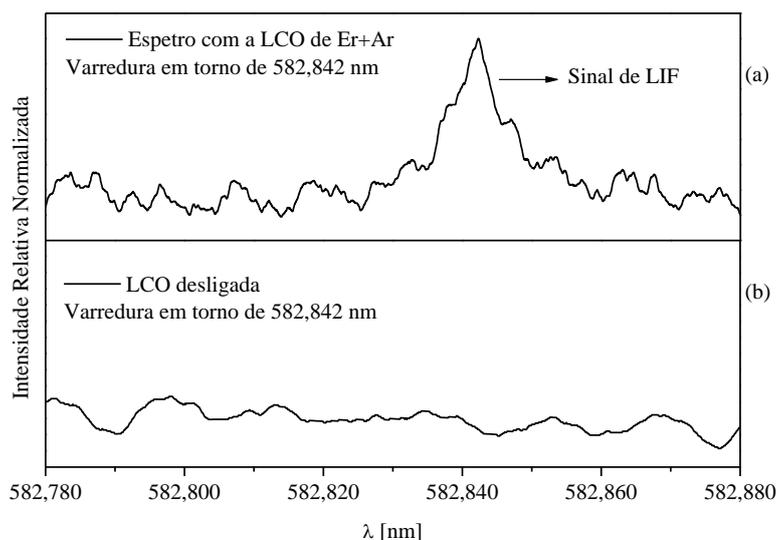


Figura 28: Espectro obtido por meio da varredura do laser em torno da linha 582,842 nm. (a) Sinal de LIF obtido para a linha 582,842 nm e (b) Sem sinal, pois a lâmpada foi desligada, confirmando que o espectro obtido em “a” se trata do sinal de fluorescência e não da influência do laser na grade do espectrômetro.

5.4 Fluorescência induzida por laser intermodulada em LCO

Uma vez detectado o sinal da fluorescência e de todos os parâmetros ajustados para que isto ocorresse, como corrente de operação da LCO-V, iniciou-se o trabalho de obtenção dos sinais de LIF intermodulado, com a finalidade de aumentar a resolução das medidas dos desvios isotópicos, conforme será descrito a seguir.

5.4.1 Arranjo experimental

A Figura 29 mostra o arranjo experimental utilizando a técnica de LIF intermodulado, que compreende essencialmente os mesmos equipamentos descritos para a Figura 15 para a técnica de IMOGS, com a diferença de que para a aquisição de dados foram utilizados: o monocromador TRIAX 550, a fotomultiplicadora e a câmera ICCD. Um modulador eletro-óptico (MEO – *Quantum Technology, Inc.* modelo 327-100) foi utilizado também em alguns dos experimentos a fim de diminuir o pedestal causado pelas colisões na descarga.

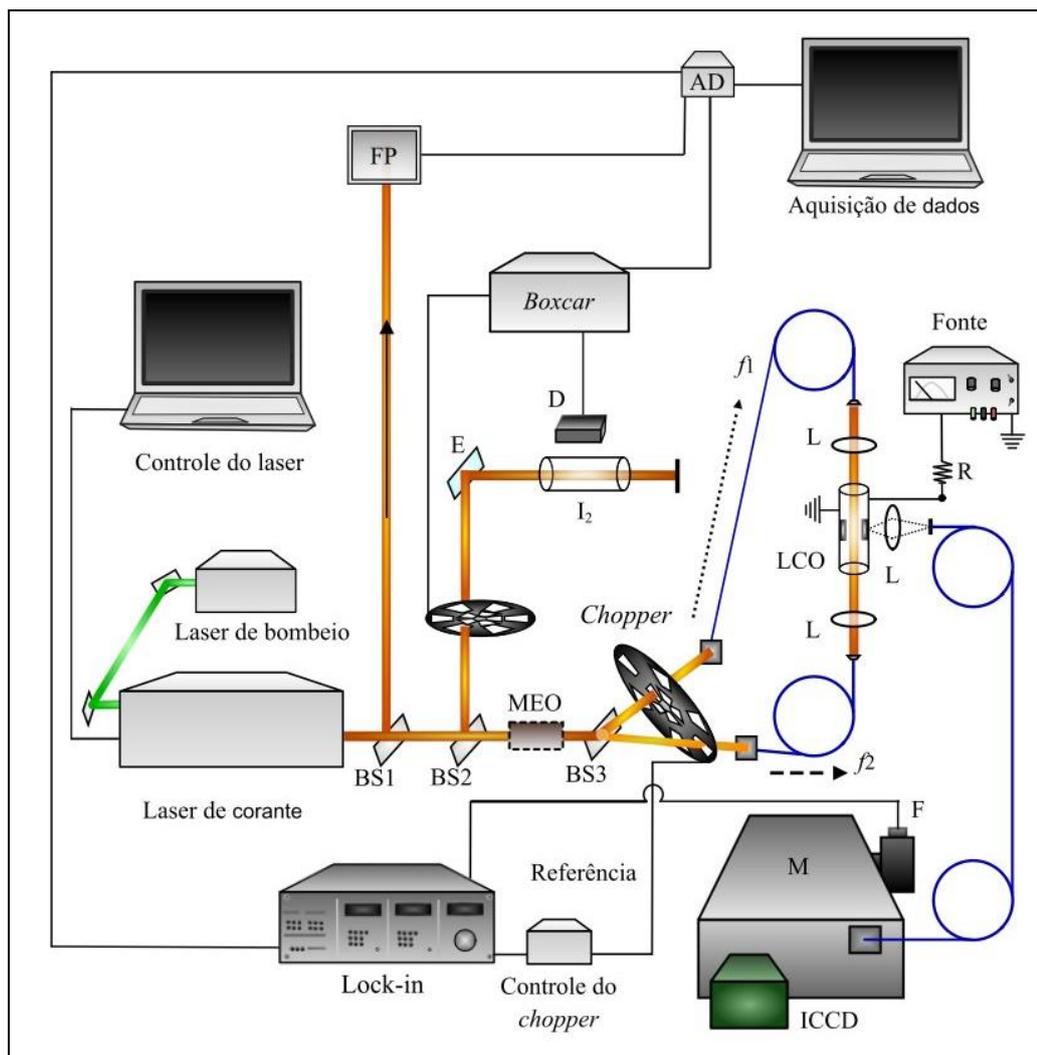


Figura 29: Arranjo experimental utilizado para a detecção do sinal de fluorescência induzida por laser intermodulado em lâmpada de cátodo oco de érbio. AD: circuito de aquisição de dados (analógico/digital); D: detector (fotomultiplicadora); I₂: célula de iodo; E: espelho; L: lente; LCO: LCO-V; R: resistor; f_1 e f_2 : frequências após o *chopper*; BS: divisor de feixe (*beam splitter*), onde BS1 = 5%, BS2 = 25% e BS3 = 50%; C: capacitor; M: monocromador TRIAX, F: fotomultiplicadora; MEO: modulador eletro-ótico; Laser de corante: Matisse DR – 20MHz.

5.4.2 Resultados e discussão

Foram obtidos sinais de LIF para três das quatro transições mostradas na Tabela 7: $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ (576,440 nm), $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm) e $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (585,693 nm). Assim como para a técnica de IMOGS, utilizando a técnica de LIF não foi possível obter sinal para a transição $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (587,232 nm), que, como mencionado, é uma linha que apresenta baixa intensidade de emissão. Uma vez que a linha 582,842 nm apresenta uma maior intensidade de emissão comparada com as demais transições estudadas neste trabalho, esta foi escolhida para realizar os ajustes de parâmetros

experimentais, como frequência do *chopper*. Os feixes contrapropagantes foram modulados com algumas combinações de f_1 e f_2 para verificar o melhor conjunto de frequências, de forma a otimizar os sinais de LIF intermodulado. Para frequência de modulação $f_1 = 379$ Hz e $f_2 = 227$ Hz ou menores, os sinais de LIF não foram detectados. Por outro lado, não houve mudanças no espectro cujos feixes foram modulados com frequências $f_1 = 617$ Hz e $f_2 = 379$ Hz ou superiores, sendo testadas combinações cuja soma resultou em até 2050 Hz. Portanto, a combinação de $f_1 + f_2$ de aproximadamente 1026 Hz foi adotada para os experimentos realizados tanto empregando a técnica de IMOGS como a técnica de LIF intermodulado. Embora não tenha havido mudanças nos espectros obtidos com as frequências $f_1 = 617$ Hz e $f_2 = 379$ Hz, para frequências menores (até o limite de $f_1 = 379$ Hz e $f_2 = 227$ Hz) foi observado um alargamento nos picos dos isótopos pares observados, uma vez que quanto mais lento o *chopper* se move, maior será o tempo que o laser irá incidir no catodo e, por consequência, irá interagir com mais partículas da descarga, aumentando o pedestal. Já o espectrômetro, assim como nos experimentos envolvendo o laser NarrowScan DR (descrito na seção anterior), foi fixado no centro do comprimento de onda da transição a ser estudada e, então, a fenda de saída do mesmo também foi ajustada com uma abertura de 0,5 mm. Uma vez que a técnica de espectroscopia optogalvânica, como mencionado, vem sendo utilizada nos laboratórios do PASIL para estudos de desvio isotópico [36, 61, 72], os primeiros experimentos de LIF foram realizados simultaneamente com a técnica de IMOGS para comparação dos espectros obtidos. Para ambas as técnicas aplicadas neste trabalho, um aumento de corrente na LCO gera uma diminuição no pedestal gaussiano [83]. Porém, correntes altas apresentam instabilidade na descarga, o que dificulta a detecção do sinal optogalvânico, o que não ocorre na técnica de LIF. Portanto, para empregar a técnica de IMOGS é necessário que a descarga esteja estabilizada, o que demanda tempo para realizar procedimentos de limpeza da superfície do metal catódico. Esta limpeza deve ser realizada por um processo de repetição que consiste no preenchimento da LCO com o gás tampão, ligá-la a baixas correntes (~ 5 mA) e aumentar gradativamente até ~ 50 mA, seguindo pelo esvaziamento da lâmpada quanto ao gás a pressão de $\sim 10^{-7}$ mbar. Este processo deve ser repetido até que o ruído da descarga elétrica atinja aproximadamente 50 mV [36]. A Figura 30 mostra dois espectros em que as técnicas de LIF e IMOGS foram empregadas simultaneamente. Na Figura 30 (a) é possível notar a instabilidade na descarga, que embora tenha gerado ruído no sinal de IMOGS, não afetou o experimento de LIF. Em ambas as figuras é mostrado que o sinal de LIF apresentou um perfil mais estreito para os mesmos

parâmetros de: LCO ($\langle i \rangle = 70$ mA, pressão = 3 Torr), *chopper* ($f_1 + f_2 = 1026$ Hz) e sensibilidade no *lock-in* = 1 mV.

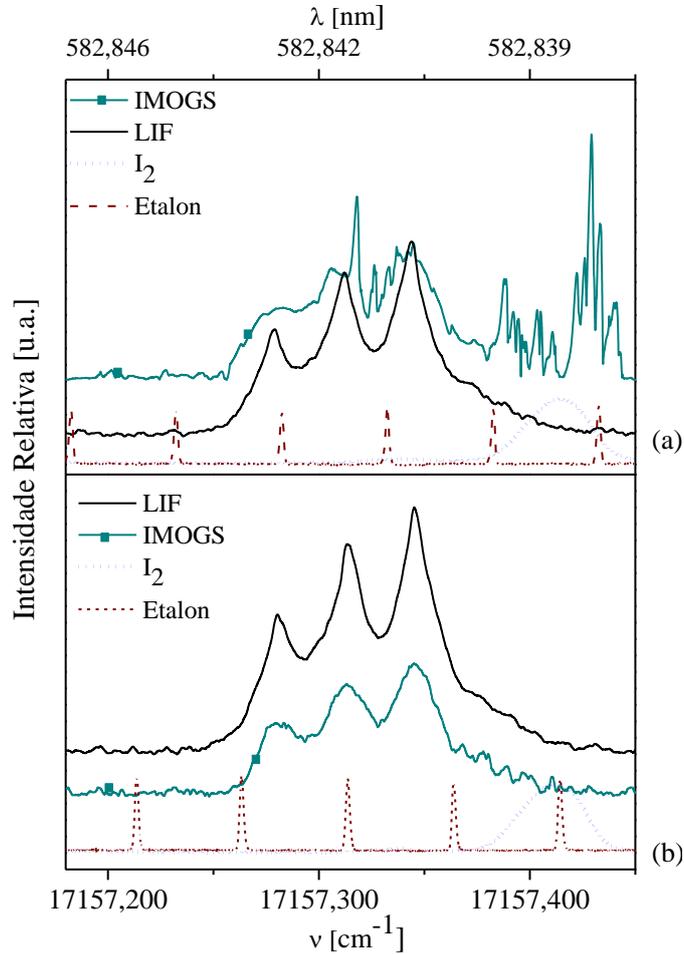


Figura 30: Espectro de LIF e IMOGS simultâneos para a transição em 582,842 nm. Sensibilidade: 1 mV para ambas as técnicas, pressão: 3 Torr e corrente: 70 mA. (a) Descarga da LCO-V apresentando instabilidade. (b) Descarga estável.

A Figura 31 mostra a comparação entre o espectro experimental de LIF e o espectro simulado para a linha 582,842 nm, cujos dados de simulação foram obtidos em [6, 37]. Foi possível observar um pico correspondente à segunda componente de maior intensidade da estrutura do isótopo ímpar em $17157,294$ cm^{-1} .

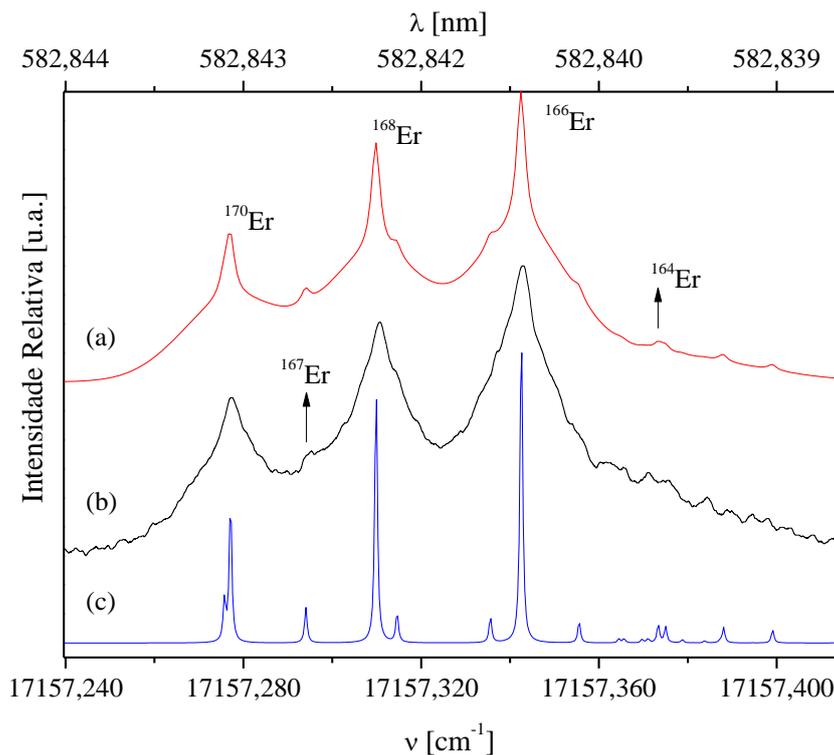


Figura 31: Comparação entre o espectro de LIF intermodulado da transição $0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm) do Er I e o espectro simulado para a mesma transição a partir dos dados obtidos na literatura [6, 37]. (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado com a largura de linha do laser, de 20 MHz.

Após o sinal de LIF ser detectado, foi introduzido um modulador eletro-óptico que modula a intensidade do laser CW fornecendo um trem de pulso ajustável. Ao variar a largura de pulso do laser e a sua taxa de repetição é possível diminuir o tempo de interação entre os feixes de laser e os átomos presentes na descarga, gerando uma redução no pedestal gaussiano [84]. A Figura 32 mostra três espectros de fluorescência induzida por laser para a transição do átomo de érbio em 582,842 nm. Primeiramente, foram realizadas varreduras sem a intermodulação, ou seja, com o feixe de laser atravessando o catodo somente em uma direção (somente frequência f_1), onde não foi possível obter uma resolução que permitisse observar os isótopos. Foi então adaptado o sistema já utilizado para a espectroscopia optogalvânica intermodulada, onde foi possível a observação dos isótopos pares de maior abundância. Por fim, é mostrado o espectro obtido após ser introduzido o modulador eletro-óptico para melhorar a resolução, utilizando uma função senoidal e frequência de 10 MHz. A função senoidal foi escolhida após serem realizados vários testes, cuja melhor resolução foi obtida para este caso. Para as demais transições o MEO não foi utilizado, visto que sua utilização

diminui a intensidade do sinal obtido, o que impossibilitou observar as demais linhas investigadas.

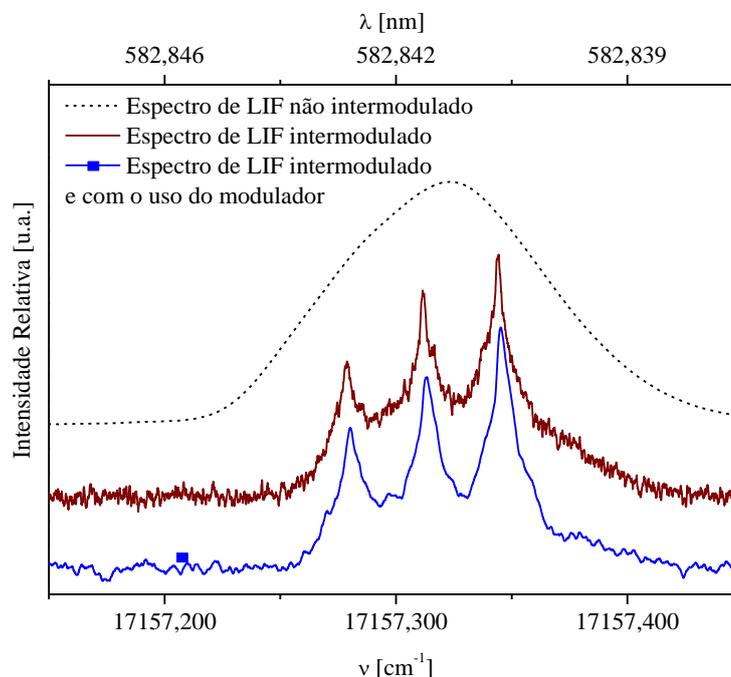


Figura 32: Espectros de fluorescência induzida por laser do átomo de érbio obtido para a transição em 582,842nm utilizando a técnica não intermodulada, intermodulada e intermodulada com o uso do modulador eletro-óptico.

Uma vez que a lâmpada operando em regime de alimentação por uma fonte pulsada fornece maiores intensidades de emissão (Figura 9), foram realizados experimentos para verificar o sinal de LIF a partir desta configuração. No entanto, os sinais obtidos não foram reprodutíveis, sendo dependentes da descarga no momento em que o laser interage com os átomos gerados por ela. A Figura 33 mostra três espectros obtidos por meio da técnica de LIF em LCO operando em regime de alimentação pulsada e, também, o espectro médio destes, onde é feita uma interpolação para somá-los na tentativa de reduzir o ruído. Tal interpolação foi calculada por um programa escrito na linguagem do MathCad. Embora a lâmpada forneça uma maior densidade de vapor em modo pulsado, o sinal para LIF em LCO-V operando em regime de alimentação contínuo apresentou espectros reprodutíveis e com menor relação sinal-ruído, sendo melhor para a atribuição dos isótopos. Para pulsar a LCO foi utilizado um circuito eletrônico sincronizado com o pulso do laser que possibilita a medida de corrente de íons.

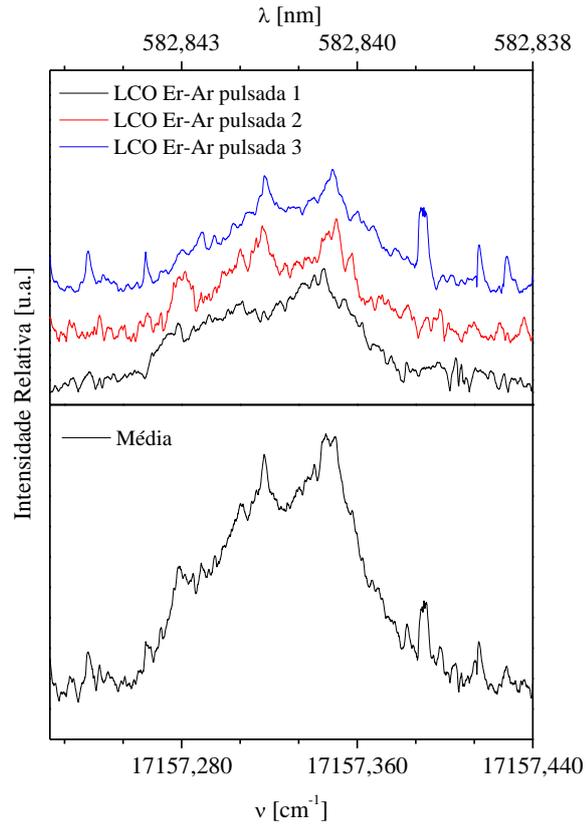


Figura 33: Espectro de LIF para LCO em regime pulsado. (a) Varreduras realizadas com as mesmas condições: $\langle i \rangle = 30$ mA, sensibilidade = $500 \mu\text{V}$ e pressão = 3 Torr. (b) Média das três varreduras.

De acordo com a simulação realizada das possíveis transições de emissão do átomo de érbio a partir da excitação induzida pelo laser (Tabela 8), existem duas possibilidades de decaimento para a transição em $576,440$ nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$), sendo uma delas para o próprio comprimento de onda em que ocorre a absorção ($17347,86 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0 = 576,440$ nm), ou em $812,172$ nm ($17347,86 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 5035,193 \text{ cm}^{-1}$). Em simultâneo com a espectroscopia de LIF para a LCO de érbio, preenchida com argônio, também foram obtidos os sinais de: (a) fluorescência do I_2 para calibração absoluta, (b) do interferômetro para a calibração relativa e (c) espectro por meio da IMOGS, procedimento análogo ao realizado para a linha $582,842$ nm. Utilizando a técnica de IMOGS não foi possível a identificação dos isótopos pares de érbio como no espectro de fluorescência, conforme mostra a Figura 34.

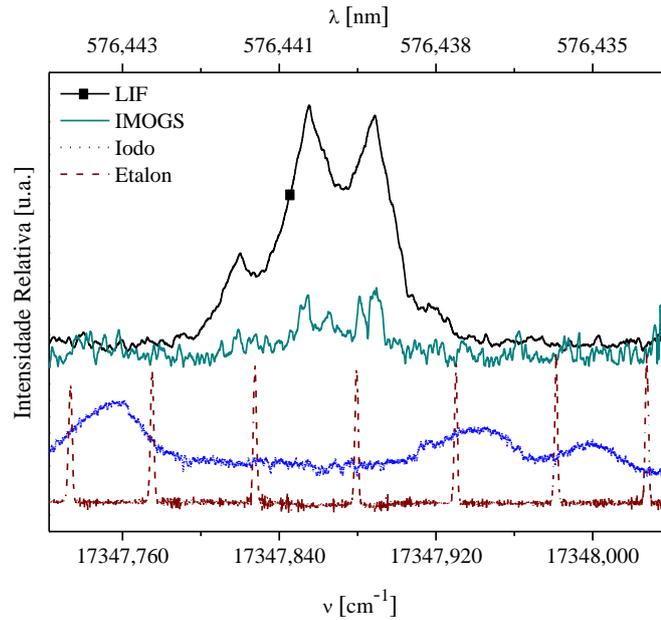


Figura 34: Espectros de LIF e IMOGS para a transição a partir do estado fundamental em 576,440 nm, simultâneos com os sinais de fluorescência do I₂ e interferômetro. Sensibilidade: 500 μ V, pressão: 3 Torr e corrente: 70 mA.

A Figura 35 mostra o espectro de LIF para a transição em 576,440 nm com o respectivo espectro simulado dos desvios isotópicos e estrutura hiperfina a partir de dados da literatura [38] para identificação dos isótopos pares do érbio.

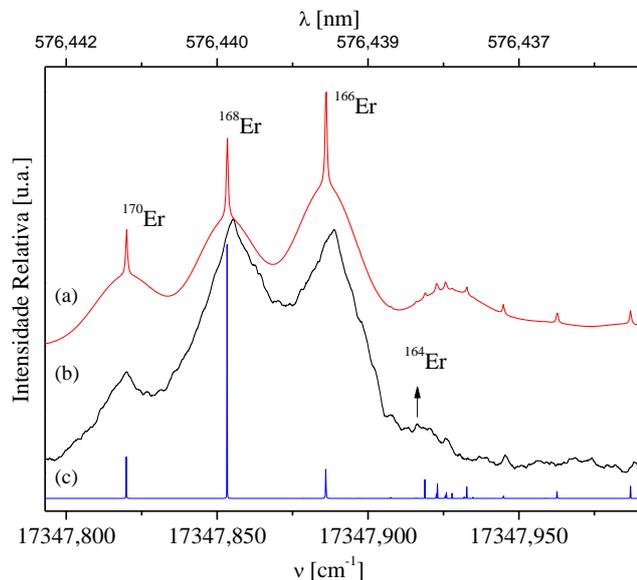


Figura 35: Comparação do espectro experimental com o espectro simulado para a transição em 576,440 nm (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado sem o alargamento Doppler.

Por fim, a última transição estudada com a técnica de LIF intermodulado consiste na linha 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$), que de acordo com a simulação das possíveis

transições a partir da absorção laser decai para o mesmo comprimento de onda (Tabela 8). Conforme observado no espectro de emissão (Figura 24), esta transição apresenta a menor intensidade relativa das três linhas observadas neste trabalho, e mesmo com a indução da fluorescência pelo laser, apresentou uma baixa relação sinal-ruído. Para este comprimento de onda não foi possível obter sinais simultâneos de LIF e IMOGS, devido à instabilidade na descarga. Foi utilizada a corrente de 50 mA para a transição em 585,693 nm para registrar os espectros correspondentes à técnica de IMOGS, como mostrado na

Figura 21. Conforme mencionado anteriormente, correntes abaixo de 70 mA não forneceram densidade de vapor suficiente para realizar a técnica de LIF intermodulado. A Figura 36 mostra uma média de três espectros obtidos por meio da técnica de LIF intermodulado para a transição em 585,693 nm. Para calcular a média foi feita a mesma interpolação realizada nos espectros de LCO operando em regime pulsado (Figura 33).

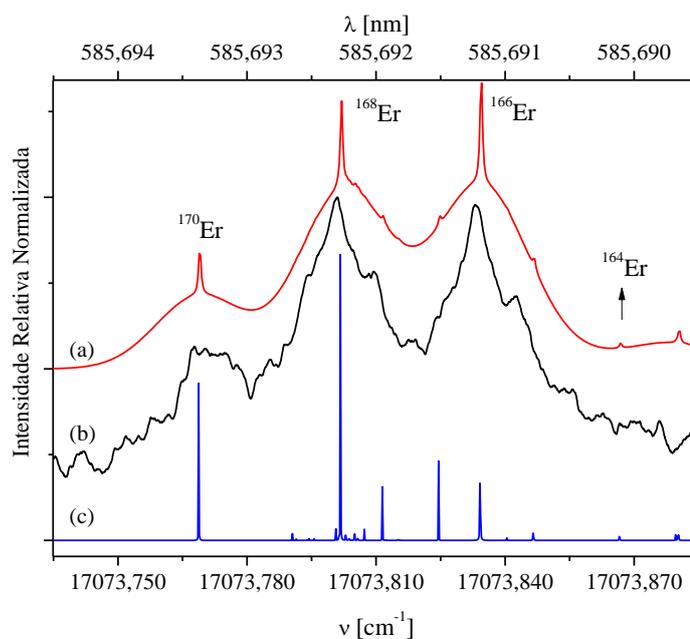


Figura 36: Espectro médio de três medidas de LIF na região de $17073,65 \text{ cm}^{-1}$ a $17073,90 \text{ cm}^{-1}$ com observação da transição em $585,693 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$) do Er I em comparação do espectro simulado a partir dos dados obtidos em [38]. (a) Espectro simulado com alargamento Doppler residual (efeito das colisões que ocorrem na descarga durante a absorção); (b) espectro experimental e (c) espectro simulado sem o alargamento Doppler.

Para a transição em $585,693 \text{ nm}$ não foi possível a observação do isótopo ^{164}Er . Entretanto, como foram observados os isótopos de maior abundância (^{166}Er , ^{168}Er e ^{170}Er), construiu-se o gráfico de King, que possibilita obter uma estimativa dos desvios dos isótopos não obtidos experimentalmente. A Figura 37 mostra o gráfico de King para as três transições observadas neste trabalho, cuja linha de referência escolhida para a construção do

gráfico é a transição em 840,99 nm [85]. Para as transições em 582,842 nm e 576,440 nm, foram avaliadas as associações lineares por meio do coeficiente de correlação de Pearson, R , que quantifica o grau de relação linear existente entre duas variáveis. Tal coeficiente de correlação varia de -1 a 1, sendo seu grau de correlação $|R|$ classificado em [86]:

- 0,9 – 1: muito forte;
- 0,7 – 0,9: forte;
- 0,5 – 0,7: moderada;
- 0,3 – 0,5: baixa;
- 0 – 0,3: não existe correlação.

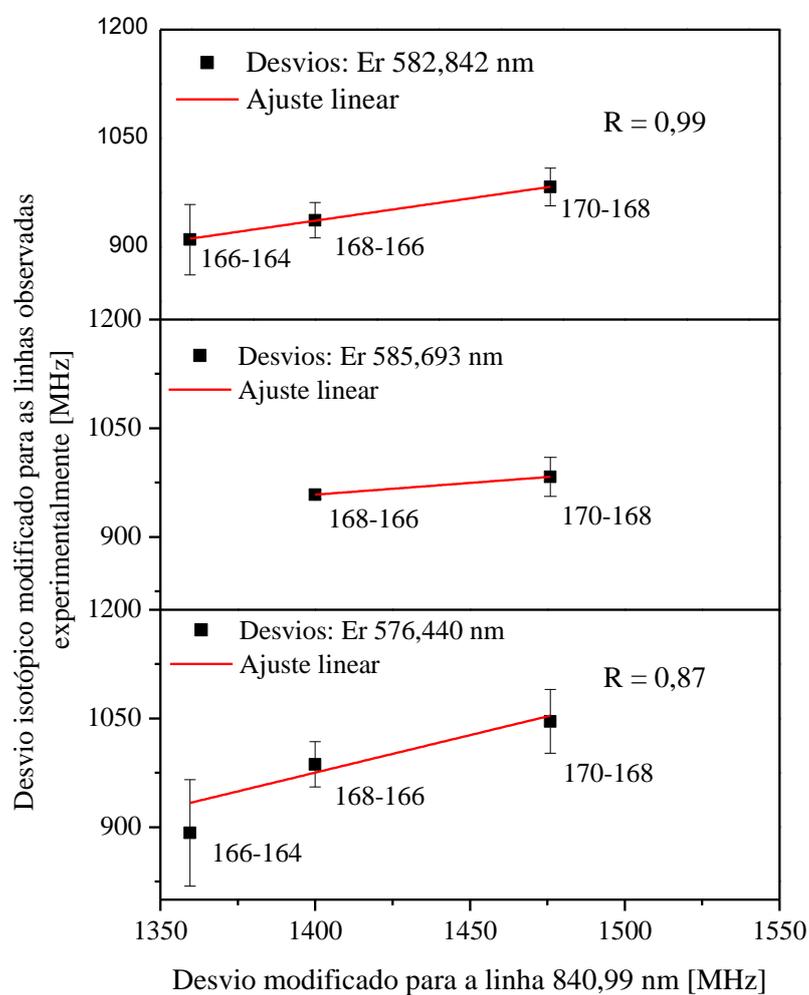


Figura 37: Gráfico de King dos desvios modificados para as transições observadas neste trabalho: 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$), 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$) e 576,440 nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$).

Para a linha 582,842 nm, o coeficiente de correlação linear é de $R = 0,99$, sugerindo uma correlação muito forte, enquanto que para a linha 576,440 nm, $R = 0,87$, sugerindo uma correlação forte, o que indica consistência nos dados de desvios isotópicos obtidos.

A Tabela 9 mostra os desvios isotópicos calculados a partir dos dados obtidos por meio das técnicas de LIF e IMOGS. Os resultados de ambas as técnicas foram considerados nos cálculos uma vez que a calibração de espectros leva em conta o *free spectral range* do interferômetro de Fabry-Perot (1,5 GHz) e também os espectros de fluorescência do iodo, além de alguns deles terem sido obtidos simultaneamente. O valor do desvio entre os isótopos ^{164}Er e ^{166}Er foi estimado por meio do gráfico de King para a transição em 585,693 nm. Os valores fornecidos na tabela bem como seus erros foram resultados do cálculo da média e de tratamento estatístico para dez espectros para a linha 582,842 nm, cinco espectros para a linha 576,440 nm e seis espectros para a linha 585,693 nm.

Tabela 9: Desvios isotópicos obtidos neste trabalho e desvios da literatura, sendo indicadas por ¹ para [38] e ² para [6, 37].

Centro da Transição [nm]		164 – 166 [MHz]	166 – 168 [MHz]	168 – 170 [MHz]
576,440	Neste trabalho	935 ± 77	1010 ± 32	1046 ± 44
	Literatura ¹	983,2	981,3	999,9
582,842	Neste trabalho	954 ± 51	959 ± 25	983 ± 26
	Literatura ¹	974,4	975,1	992,1
	Literatura ²	973	979	982
585,693	Neste trabalho	$990,88^*$	981 ± 6	983 ± 27
	Literatura ¹	971,9	987,9	987,9

* Valor estimado por meio do gráfico de King.

Por compreenderem ser dados importantes para a separação isotópica, os trabalhos da literatura acerca de desvios isotópicos não publicam suas posições absolutas no espectro. Esses dados são fundamentais para o ajuste na sintonia dos lasers para realizar o processo de fotoionização e posteriormente conseguir a separação isotópica do isótopo de interesse. Por meio da calibração com a espectroscopia da molécula de iodo, esses valores puderam ser obtidos e são mostrados na Tabela 10, com valores em função do comprimento [nm] e do número de onda [cm^{-1}].

Tabela 10: Posições absolutas dos isótopos pares observados para as três transições observadas neste trabalho em [nm] e em [cm⁻¹], respectivamente.

Isótopo	576,440 nm (0 → 17347,860) cm ⁻¹	582,842 nm (0 → 17157,307) cm ⁻¹	585,693 nm (0 → 17073,800) cm ⁻¹
¹⁶⁴ Er	576,43795 ± 0,00007 (17347,921 ± 0,002)	582,83974 ± 0,00007 (17157,375 ± 0,002)	585,6904* (17073,867)*
¹⁶⁶ Er	576,43901 ± 0,00007 (17347,889 ± 0,002)	582,84076 ± 0,00007 (17157,345 ± 0,002)	585,69153 ± 0,00007 (17073,834 ± 0,002)
¹⁶⁸ Er	576,44004 ± 0,00007 (17347,858 ± 0,002)	582,84185 ± 0,00003 (17157,313 ± 0,001)	585,69266 ± 0,00007 (17073,801 ± 0,002)
¹⁷⁰ Er	576,44121 ± 0,00007 (17347,823 ± 0,002)	582,84300 ± 0,00003 (17157,279 ± 0,001)	585,69380 ± 0,00007 (17073,768 ± 0,002)

* Valor estimado por meio do gráfico de King.

Atualmente, a técnica de LIF desenvolvida durante este trabalho está sendo aplicada em experimentos para determinação de desvios isotópicos em câmara de ablação, cujos resultados preliminares (para a linha 582,842 nm) encontram-se no APÊNDICE B.

5.4.3 Conclusões

Foram investigadas quatro transições que partem do estado fundamental na região de operação dos lasers presentes nos laboratórios do IEAv, sendo obtidos resultados de desvio isotópico para três delas: 576,440 nm, 582,842 nm e 585,693 nm. Em todas essas linhas foi possível a observação e determinação dos desvios isotópicos e das posições absolutas dos isótopos de maior abundância ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁸Er e ¹⁷⁰Er, cujos valores são importantes para promover à fotoionização seletiva e não são fornecidos pela literatura, uma vez que possibilitam sintonia direta que conduz à separação de um dado isótopo. A técnica de LIF apresentou melhora quando comparada à espectroscopia optogalvânica tanto pela facilidade em realizar os experimentos, uma vez que a detecção do sinal não depende da estabilidade da descarga como na IMOGS, como também pela pequena diminuição do pedestal gaussiano. Foram obtidos também resultados de desvio isotópico para a linha 576,440 nm, o que não foi possível utilizando a técnica IMOGS. Os valores dos desvios isotópicos obtidos neste trabalho são consistentes com a literatura e foram confirmados por meio do gráfico de King. Por meio do

gráfico de King também foi possível estimar o desvio isotópico para o isótopo ^{164}Er da transição em 585,693 nm. Não foi possível determinar as frequências absolutas da estrutura hiperfina utilizando a LCO-V, porém, este trabalho é de fundamental interesse para o domínio da técnica de LIF no laboratório, que atualmente está sendo aplicada em experimentos em câmara cujo vapor de érbio é gerado por ablação.

6 Conclusões

Isótopos de terras raras têm sido cada vez mais utilizados em diversas áreas tecnológicas e estratégicas. As centrífugas consistem em um dos processos de separação isotópica mais conhecidos para alguns átomos, como, por exemplo, o urânio. Porém este processo não pode ser aplicado aos elementos pertencentes ao grupo das terras raras uma vez que estes não possuem compostos voláteis que permitam a utilização desta técnica. As terras raras, por sua vez, podem ser enriquecidas, por exemplo, por meio da separação isotópica via laser, que necessita de conhecimento espectroscópico do átomo. Neste trabalho, aplicaram-se técnicas de espectroscopia sub Doppler para obter os valores absolutos dos comprimentos de onda de absorção de radiação de cada isótopo, bem como os desvios isotópicos do átomo de érbio. Foram estudadas quatro transições que partem do estado fundamental na região de operação dos lasers presentes no laboratório. São elas: $0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$ (576,000 nm); $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$ (582,842 nm); $0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$ (585,690 nm) e $0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$ (587,232 nm). Para isto, empregou-se a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada e também a técnica de fluorescência induzida por laser. Para esta última o sistema já existente no laboratório para a espectroscopia optogalvânica foi adaptado, assim como a LCO que foi modificada e recebeu um furo na lateral, permitindo que seja detectado o sinal de fluorescência induzida por laser perpendicularmente a janela da lâmpada. Não foram encontrados relatos na literatura de experimentos envolvendo estudo de desvio isotópico de TR utilizando a técnica de LIF intermodulado em uma LCO-V em simultâneo com a técnica de IMOGS.

Utilizando a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada, foram obtidos resultados para duas das quatro transições estudadas: 576,000 nm e 582,842 nm. Embora a literatura afirme que o sinal optogalvânico deve ser detectado em baixas correntes, a lâmpada utilizada nos experimentos operou com corrente média de 70 mA, o que gerou instabilidade na descarga, dificultando a detecção do sinal optogalvânico. Estes valores de corrente foram utilizados pois como os sinais das duas técnicas inicialmente estavam sendo detectados simultaneamente, foi observado que para correntes baixas a descarga não fornece densidade de vapor do metal suficiente para a detecção do sinal de LIF. Já por meio da técnica de LIF, foram observadas três das quatro linhas estudadas: 576,000 nm; 582,842 nm e 585,963 nm. Ambas as técnicas não forneceram sinal para a linha 587,232 nm, que

consiste em uma transição com intensidade relativa baixa, que por sua vez também não foi observada com a espectroscopia de emissão. Foram realizadas, também, simulações de desvio isotópico e da estrutura hiperfina utilizando dados da literatura, na tentativa de prever o perfil a ser encontrado no laboratório, além de facilitar a identificação dos picos dos isótopos no espectro.

Para a calibração relativa, utilizou-se um interferômetro de Fabry-Perot, e, para a calibração absoluta, as linhas de fluorescência da molécula de iodo. Com isto, foram obtidos, além dos desvios isotópicos para as três transições observadas, as posições absolutas dos isótopos pares do érbio. Estes dados são importantes para realizar a separação isotópica e não estão publicados na literatura. É importante destacar que, para o processo de separação isotópica a laser, não basta conhecer os desvios isotópicos dos átomos envolvidos no processo de separação isotópica a laser, é preciso conhecer as posições absolutas para correta sintonia dos lasers de corante. Os resultados experimentais deste trabalho apresentaram concordância com a literatura, dentro do erro experimental para todas as linhas observadas quanto aos valores de desvio isotópico.

Além dos estudos de desvio isotópico, foram realizados outros estudos envolvendo espectrometria de massa e espectroscopia de emissão para a caracterização do material utilizado no catodo (érbio) e também do meio (lâmpada). A espectrometria de massa por íons secundários foi realizada para verificar as abundâncias isotópicas da amostra, e apresentou um erro menor que 10% de acordo com a literatura. Já por meio da espectroscopia de emissão, foram estimadas a temperatura de excitação eletrônica e também a densidade de população para diferentes correntes e regimes de operação. As correntes utilizadas e suas respectivas temperaturas eletrônicas para o regime contínuo quando a lâmpada foi preenchida com neônio foram: $i = 20$ mA, 30 mA e 40 mA e $T = (1772 \pm 32)$ K, $T = (2061 \pm 43)$ K, $T = (2213 \pm 49)$ K, e para o regime pulsado: 20 mA e $T = (2580 \pm 67)$ K. Para correntes maiores em regime pulsado, a lâmpada apresentou instabilidade na descarga. Para ambos os regimes de operação e em todas as correntes empregadas, as densidades de população apresentaram uma maior porcentagem no estado fundamental.

Embora tenham sido feitos estudos para diferentes correntes de operação em regime contínuo, durante os experimentos foram obtidos sinais de LIF somente para correntes mais altas (≥ 70 mA) e utilizando o argônio como gás de preenchimento, quando a descarga fornece uma maior densidade de vapor. Neste caso, foi estimada uma temperatura de excitação eletrônica de (2690 ± 64) K com 86% de densidade no estado fundamental para a corrente de 70 mA. Foi observado, também, que para a lâmpada operando em regime

pulsado há um aumento da ordem de duas vezes na intensidade relativa em função da corrente quando comparado com o regime contínuo. Entretanto, para esta condição, não foram obtidos resultados satisfatórios de espectros de desvio isotópico utilizando a técnica de LIF intermodulado, cujos espectros não se apresentaram reprodutíveis, dependendo da descarga no momento da detecção do sinal.

Os resultados obtidos neste trabalho são importantes tanto pela técnica de LIF intermodulado em LCO como pelo resultado das posições absolutas dos isótopos pares, além da observação de alguns picos da estrutura hiperfina do isótopo ímpar de érbio. Houve uma melhora no sinal obtido quando comparada a técnica de LIF com a optogalvânica, além de ter se apresentado uma técnica mais simples, uma vez que não depende da estabilidade da descarga como a IMOGS. Este trabalho além de acadêmico é fundamental para o projeto PASIL de separação isotópica a laser, compreendendo uma de suas etapas, ou seja, o projeto busca a separação isotópica de terras raras, sendo que uma das fases é a fotoionização em câmara de ablação, onde não é possível a detecção de sinal optogalvânico (detecção da variação de impedância na lâmpada de catodo oco). Deste modo, o conhecimento da técnica de LIF é de extrema importância para o projeto.

7 Propostas para trabalhos futuros

Atualmente os conhecimentos adquiridos com este trabalho estão sendo empregados em experimentos de LIF em câmara de ablação. Inclusive foram obtidos espectros preliminares para a linha 582,842 nm, cuja observação dos isótopos é mostrada no APÊNDICE B.

No entanto, como estes experimentos não consistem na finalidade deste trabalho, propõe-se para trabalhos futuros a realização dos seguintes experimentos:

- Fluorescência induzida por laser em câmara de ablação para as quatro transições que partem do estado fundamental, onde espera-se obter espectros sem o pedestal Gaussiano, uma vez que na pluma não existe o efeito de colisões por não conter um gás como na LCO.

- Fluorescência de múltiplos passos, tanto na câmara de ablação, como na lâmpada de catodo oco. Embora as técnicas de espectroscopia empregadas na LCO apresentem espectros com Doppler, a LCO apresenta um menor consumo do material ao longo dos experimentos quando comparada com a pluma gerada por ablação a laser. Conforme discutido neste trabalho, para realizar a técnica de LIF é necessário ajustar a fotomultiplicadora centrada em torno do comprimento de onda a ser observado. Logo, para um primeiro estudo e familiarização com a técnica de LIF a múltiplos passos, as linhas de emissão do érbio na LCO facilitam a sintonização dos lasers e ajuste do aparato experimental (principalmente na fotomultiplicadora).

Propõe-se também, realizar experimentos de espectroscopia de emissão para diferentes correntes em toda a região do visível, utilizando a lâmpada deste trabalho. Por meio da análise das linhas de emissão provenientes de íons e de átomos neutros de érbio, espera-se estimar, por exemplo, o parâmetro de impacto de elétrons para o átomo de érbio [87].

REFERÊNCIAS

- [1] NAUMOV, A. V. Review of the world market of rare-earth metals, **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 49, n. 1, p. 18-27, Feb. 2008.
- [2] JHA, A. R. **Rare earth materials: properties and applications**. 1ed. Boca Raton: CRC Press - Taylor and Francis Group, 2014, 371p.
- [3] DICKSON, J. S. Rare earth elements: global market overview. In: SYMPOSIUM ON CRITICAL AND STRATEGIC MATERIALS, 2015, Victoria. **Proceedings...** Victoria: British Columbia Geological Survey, 2015. Disponível em: <<http://www.rockstone-research.com/images/PDF/Symposium.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2017.
- [4] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- [5] ARAUJO, A. S. **Influência de terras raras nas propriedades e atividades catalíticas da zeólita Y**. 1992. 211 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Inorgânica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [6] UNITED STATES PATENT. HAYMAN, C. A. *et al.* **Laser isotope separation of erbium and other isotopes**. USA n.5443702, 22 agosto 1995, 22 junho 1993.
- [7] LIMA, P. C. R. **Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil**. Brasília: Consultoria Legislativa, 2012. 226 p.
- [8] LI, G.; LI, Z.; PEI, T.; WANG, C. Some experimental studies of the calutron ion source. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 186, p. 353-356, 1981.
- [9] VASILIEV, P. **Buy isotope**. Stockholm University. Disponível em: <<http://www.buyisotope.com>>. Acesso em: 14 Out. 2015.
- [10] CAUDILL, H. H. Conversion of enriched isotopes of sulfur from SF₆ to suitable compound for feed to the eletromagnetic calutron separators. **Separation Science and Technology**, v. 25, n. 13-15, p. 1931-1940, Nov. 1990.
- [11] HEFA Rare Earth Canada Co. Ltd. Disponível em: <<http://mineralprices.com/>>. Acesso em: 10 Feb. 2017.
- [12] PAVLOV, A.V.; BORISEVICH, V.D. Market of stable isotopes produced by gas centrifuges: status and prospects. In: THE 9TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEPARATION PHENOMENA IN LIQUID AND GASES, 2006, Beijing. **Proceedings...** Beijing: Tsinghua University Press, 2006. p. 54-59.

-
- [13] RODRIGUES, N. A. S. **Separação de isótopos de terras raras usando laser**. São José dos Campos: VII EVFITA, 2012. Disponível em: <<http://evfita.ita.br/apresentacoes/Nicolau.pdf>>. Acesso em: 19 Jun. 2012.
- [14] UNITED STATES PATENT. BELL, J. D. **Isotopically altered optical fiber**. Vancouver, WA, USA n. 2015/0362671, 17 dezembro 2015.
- [15] BABICHEV, P. *et al.* Development of laser isotope separation method (AVILIS) for obtaining weight amounts of highly enriched ^{150}Nd Isotope. **Quantum Electronics**, v. 35, n. 10, p. 879-890, 2005.
- [16] TRACE SCIENCES INTERNATIONAL, **Production of stable isotopes: modes of production**. Disponível em: <www.tracesciences.com/>. Acesso em 28 Jan. 2017.
- [17] VICTOR, A. R. *et al.* Neodymium two-step optogalvanic spectroscopy in a hollow cathod lamp. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 9-10, p. 748-753, Sep.-Oct. 2011.
- [18] BUENO, P. *et al.* Espectroscopia optogalvânica de érbio I na região de 582 a 600 nm. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 32, n. 1-2, p. 1-6, 2013.
- [19] BUENO, P. **Espectroscopia optogalvânica de érbio visando a separação isotópica a laser**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [20] BREIT, G. Theory of isotope shift. **Reviews of Modern Physics**, v. 30, n. 2, p. 507-517, Apr. 1958.
- [21] DESTRO, M. G. **Espectroscopia a laser em vapor metálico de urânio**. 1993. 163 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [22] KING, W. H. **Isotope Shifts in Atomic Spectra**. New York: Springer, 1984. 205 p.
- [23] KING, W. H. The estimation of mass shifts in optical isotope shifts. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 4, n. 3, p. 288-295, Mar. 1971.
- [24] ACHARYULU, G. V. S. G.; SANKARI, M.; KUMAR, P. V. K.; SURYANARAYANA, M. V. Hyperfine structure and isotope shift measurements of the $4f^7 6s^2 ({}^8S_{7/2}) - 4f^7 6s 6p ({}^8P_{9/2})$ 601.8154 nm transition in Eu I by laser induced atomic beam fluorescence spectroscopy. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 133, p. 251-263, Jan. 2014.
- [25] LEE, J.; CHEN, J.; LEANHARDT, A. E. High resolution isotope shifts and hyperfine structure measurements of tungsten by laser-induced fluorescence spectroscopy. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 46, n. 7, p. 075003, Apr. 2013.
- [26] STACEY, D. N. Isotope shifts and nuclear charge distributions. **Reports on Progress in Physics**, v. 29, Part I, p. 171- 215, 1966.

-
- [27] NEUGART, R.; NEYENS, G. Nuclear moments. In: AL-KHALILI, J.; ROECKL, E. **The Euroschool Lectures on Physics with Exotic Beams, Vol. II**. Berlin-Heidelberg: Springer, 2006. p. 135-189. (Lectures Notes in Physics, v. 700).
- [28] CHEAL, B.; COCOLIOS, T. E.; FRITZSCHE, S. Laser spectroscopy of radioactive isotopes: role and limitations of accurate isotope-shift calculations. **Physical Review A**, v. 86, n. 4, p. 042501, Oct. 2012.
- [29] RAO, G. N.; REDDY, M. N.; HECHT, E. Atomic hyperfine structure studies using temperature current tuning of diode lasers: an undergraduate experiment. **American Journal of Physics**, v.66, n. 8, p. 702-712, Aug. 1998.
- [30] CORNEY, A. **Atomic and Laser Spectroscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1977. 763 p.
- [31] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. 29 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 928 p.
- [32] KUHN, H. G. **Atomic Spectra**. 2 ed. London: Logman Group Limited, 1969. 472 p.
- [33] HARRISON, G. R.; LORD, R. C.; LOOFBOUROW, J. R. **Practical Spectroscopy**. New York: Prentice-Hall Inc., 1948. 605 p.
- [34] OKAMURA, H.; MATSUKI, S. Isotope Shift in Erbium I by laser atomic beam spectroscopy. **Physical Review C**, v. 35, n. 4, p. 1574-1577, Apr. 1987.
- [35] BRAMMER, H. *et al.* Doppler-free frequency modulation spectroscopy of atomic erbium in a hollow cathode discharge cell. **ArXiv**: 1109.0434v1.
- [36] VICTOR, A. R. **Investigação e determinação de desvio isotópico para o átomo de neodímio**. 2015. 125 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [37] JAGATAP, B. N. *et al.* Separation of isotopes with overlapping spectra. In: THE 9TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEPARATION PHENOMENA IN LIQUID AND GASES, 2006, Beijing. **Proceedings...** Beijing: Tsinghua University Press, 2006. p. 66-69.
- [38] JIN, G. W. *et al.* Hyperfine structure and isotope shift in Er I by atomic-beam laser spectroscopy. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 59, n. 9, p. 3148-3154, Sep. 1990.
- [39] BERNARD, A.; BRÜGGEMEYER, H.; PFEUFER, V. Changes in mean-square nuclear radii in Er from optical isotope shifts by laser-atomic beam spectroscopy. **Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei**, v. 322, n. 1, p. 1-11, Mar. 1985.
- [40] CIDDOR, E.P. Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared. **Applied Optics**, v. 35, n. 9, p. 1566-1573, Mar. 1996.
- [41] PETERSON, G.; SWANSON, B. **Los Alamos: National Laboratory**. University of California. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/68.shtml>>. Acesso em: 2 Ago. 2012.

-
- [42] WINTER, M. J. **WebElements Periodic Table**. 1993-2011. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em 09 Fev. 2017.
- [43] SVELTO, O. **Principles of lasers**, 5ed., New York: Springer, 2009. 625 p.
- [44] SANCHEZ-MÁRTIN, J. A. *et al.* Amplifiers and lasers based on erbium-doped photonic crystal fiber: Simulation and experiments. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 48, n. 3, p. 338-344, Mar. 2012.
- [45] SPECTOR, N. Configurations $4f^{N-1}6s^26p$ in neutral Gadolinium, Dysprosium, Erbium and Ytterbium. **Journal of the Optical Society of America**, v. 61, n. 10, p. 1350-1354, Oct. 1971.
- [46] ZETTILI, N. **Quantum Mechanics: Concepts and Applications**. 2 ed. Great Britain: John Wiley & Sons, 2009. 688 p.
- [47] SANSONETTI, J. E.; MARTIN, W. C. Handbook of basic atomic spectroscopy data, **Journal of Physics and Chemical Reference Data**, v.34, no. 4, p. 1560-2259, Dec. 2005.
- [48] RALCHENKO, Yu. *et al.* National Institute of Standards and Technology, **NIST Atomic Spectra Database**, Gaithersburg, MD. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd3>>. Acesso em: 08 Nov. 2016.
- [49] FRESCHI, G. P. G *et al.*, Espectroscopia de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – uma revisão da técnica e aplicações. **Eclética Química**, v. 25, n. 1, p. 213-216, 2000.
- [50] KRUG, J. F. *et al.* **Espectroscopia de Absorção Atômica**. Disponível em: <<http://apostilas.cena.usp.br/Krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf>>. Acesso em: 24 Ago. 2012.
- [51] LAJUNEN, L. H. J., PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2004. 342 p.
- [52] NABAVI, S. H.; KOOHIAN, A. Spectral method for excitation temperature measurement in a hollow cathod lamp plasma. **Journal of Modern Physics**, v. 2, n. 1, p. 40-42, Jan. 2011.
- [53] ZHOU, X. *et al.* The temperature measurement of the electrothermal-chemical launcher plasma by atomic emission spectroscopy. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.29, n. 2, p. 360-364, Apr. 2001.
- [54] SISMANOGLU, B. N. **Estudo e Caracterização de Microplasmas Luminescentes Através da Espectroscopia Óptica de Emissão**. 2010. 201 p. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [55] ROUFFET, M. E. *et al.* Spectroscopic investigation of the high-current phase of a pulsed GMAW process. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 43, p. 434004, Nov. 2010.
- [56] HAMED, S. S. Spectroscopic determination of excitation temperature and electron density in premixed laminar flame. **Egyptian Journal of Solids**, v. 28, n. 2, p. 349-357, 2005.

-
- [57] REIF, I.; FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N. Spectroscopic flame temperature measurements and their physical significance – IV importance of the transition probability factor. **Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 31, n. 6, p. 377-385, Jul. 1976.
- [58] ZALM, P. C. Secondary ion mass spectrometry. **Vacuum**, v. 45, n. 6, p. 753-772, Jun.-Jul 1994.
- [59] MATOS, J. B. *et al.* Generation of an atomic beam by using laser ablation for isotope separation purposes. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 4, n. 4, p. 413-420, Dec. 2012.
- [60] BUENO, P. *et al.* Spectroscopic studies of neutral erbium in a hollow cathode lamp: electronic temperature and two-step optogalvanic spectroscopy. **Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 118, p.14-19, Apr. 2016.
- [61] BARRETA, L. F. N. Observation of the ^{162}Dy - ^{164}Dy isotope shift for the $0 \rightarrow 16717.79 \text{ cm}^{-1}$ optical transition. **Applied Spectroscopy**, v. 71, n. 8, p. 1938-1946, Apr. 2017.
- [62] GREEN, R. B. *et al.* Opto-galvanic detection of species in flames. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 26, p. 8517-8518, Dec. 1976.
- [63] SMYTH, K. C. *et al.* Photon-induced ionization changes in a neon discharge. **Chemical Physics Letters**, v. 55, n.3, p. 473-477, May 1978.
- [64] BARBIERI, B. *et al.* Optogalvanic spectroscopy. **Review of Modern Physics**, v. 62, n. 3, p. 603-645, Jul. 1990.
- [65] COSTA, C. G. S. **Espectroscopia Optogalvânica em Lâmpada de Catodo Oco Contendo Argônio**. 1989. 85 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [66] NASSER, E. **Fundamental of gaseous ionization and plasma electronics**. 1ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1971. 472 p.
- [67] DEMTRODER, W. **Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation**. 3ed. New York: Springer, 2003. 987 p.
- [68] SMITH, P. W.; HANSCH, T. Cross-relaxation effects in the saturation of the 6328-Å neon-laser line. **Physical Review Letters**, v. 26, n. 13, p. 740-743, Mar. 1971.
- [69] BRECHIGNAC, C.; VETTER, R.; BERMAN, P. R. Influence of collisions on saturated-absorption profiles of the 557 nm line of Kr I. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 10, n. 17, p. 3443-3450, Dec. 1977.
- [70] SANTOS, J. R. dos; SBAMPATO, M. E.; BARRETA, L. F. N.; DESTRO, M. G. **Analysis and Simulation of Atomic Spectra - ASAS Software: Version Beta 1.0** - Available in <<https://github.com/JhonathaRicardo/ASAS/releases>>. São José dos Campos, Brazil: Institute for Advanced Studies (IEAv), 2014.

[71] BIÉMONT, E.; QUINET, P. Recent advances in the study of lanthanide atoms and ions. **Physica Scripta**, v. 2003, n. T105, p. 38-54, 2003

[72] BARRETA, L. F. N. *et al.* **Determinação de desvios isotópicos para o átomo de disprósio para aplicação em fotoionização seletiva a laser**. 2016. 122 f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

[73] LAWLER, J. E. *et al.* Doppler-free intermodulated optogalvanic spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 16, p. 1046-1049, Apr. 1979.

[74] BEVERINI, N.; GALLI, M.; INGUSCIO, M.; STREMI, F. Intermodulated optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode discharge. **Optics Communications**, v. 43, n. 4, p. 261-264, Oct. 1982.

[75] JUNG, E. C.; DO-YOUNG, J.; SONG, K.; LEE, J. High-resolution optogalvanic spectroscopy of Gd I. **Optics Communications**, v.141, n. 1-2, p. 83-90, Aug. 1997.

[76] SBAMPATO, M. E.; DOS SANTOS, L. R.; BARRETA, L. G. Fluorescência induzida por laser (LIF) e fluorescência induzida por laser planar (PLIF). In: **Métodos experimentais de análise aplicados à combustão**. 1ed. Papel Brasil, 2010. 314 p.

[77] ANDREWS, D. L. **Applied laser spectroscopy: techniques, instrumentation, and applications**. New York: VHC Publishers, 1ed., 1992. 471 p.

[78] TANGO, W. J. *et al.* Spectroscopy of K₂ using laser-induced fluorescence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4264-4268, Nov. 1968.

[79] NIKI, H.; MIYAMOTO, T. IZAWA, Y.; NAKAI, S. Hyperfine structure and isotope shift measurements on gadolinium levels by laser-induced fluorescence spectroscopy. **Optics Communications**, v.70, n.1, p. 67-69, Feb. 1989.

[80] JELVANI, S.; KHODADOOST, B.; BEHROUZINIA, S. Measurement of isotope shifts of gadolinium levels by laser-induced fluorescence spectroscopy. **Optics and Spectroscopy**, v. 98, n. 6, p. 796-799, Jun. 2005.

[81] BELFRAGE, Ch.; GRAFSTRÖM, P.; KRÖLL, S.; SVANBERG, S. Doppler-free laser spectroscopy measurements on a Ne discharge for determination of ²²Ne-²⁰Ne isotope shifts. **Physica Scripta**, v. 27, n. 5, p. 367-370, 1983.

[82] HARTOG, E. A. Den; CHISHOLM, J. P.; LAWLER, J. E. Radiative lifetimes of neutral erbium. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 43, n. 15, p. 155004, Jul. 2010.

[83] KRONFELDT, H. D.; KLEMZ, G.; ASHKENASI, D. Experimental study on methods minimizing the influence of velocity-changing collisions in Doppler-free saturation spectroscopy. **Optics Communications**, v.110, n. 5-6, p. 549-554, Sep. 1994.

[84] JEONG, D. Y. *et al.* The effect of the laser-atom interaction time on the influence of velocity-changing collisions in Doppler-free spectroscopy. **Optics Communications**, v. 153, n. 4-6, p. 226-230, Aug. 1998.

[85] LIPERT, R. J.; LEE, S. C. Isotope shifts and hyperfine structure of erbium, dysprosium and gadolinium by laser atomic-beam diode-laser spectroscopy. **Applied Physics B: Laser and Optics**, v. 57, n. 6, p. 373–379, Dec. 1993.

[86] MUKAKA, M. M. A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, n. 3, p. 69-71, Sep. 2012.

[87] STERNBERG, M.; NICOLAU, A. S. R.; AMORIM, J. Molybdenum electron impact width parameter measurement by laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 122, n. 1, p. 21, Jan. 2016.

Apêndice A: Espectroscopia da molécula de iodo

A molécula de iodo (I_2) é utilizada em vários experimentos na área de Física Atômica e Molecular como referência para o comprimento de onda, ou seja, na calibração de espectros. Isso se deve ao fato de que a molécula de iodo apresenta um espectro com várias linhas intensas e todas catalogadas na região do visível [67].

Uma vez que a molécula de iodo possui linhas intensas na região dos lasers de corante, foram registrados espectros de LIF de absorção na região de interesse, ou seja, ao redor de uma linha do Er, com o objetivo de calibrar o laser de alta resolução. Esses espectros foram reunidos em um arquivo que facilita não só na calibração, mas também na localização do comprimento de onda durante os experimentos.

Com o intuito de facilitar a identificação das linhas de absorção para o I_2 e também a região do laser durante as varreduras, foram simulados espectros na região de 557,569 nm (17935 cm^{-1}) até 605,144 nm (16525 cm^{-1}) utilizando um programa de simulação de espectros, *Program Iodine Spec 5*, desenvolvido e fornecido pela Universidade de Leibniz.

As Figuras A1- A4 mostram os espectros simulados da molécula do iodo em torno das linhas de érbio estudadas neste trabalho: 576,44 nm, 582,842 nm, 585,693 nm e 587,232 nm respectivamente.

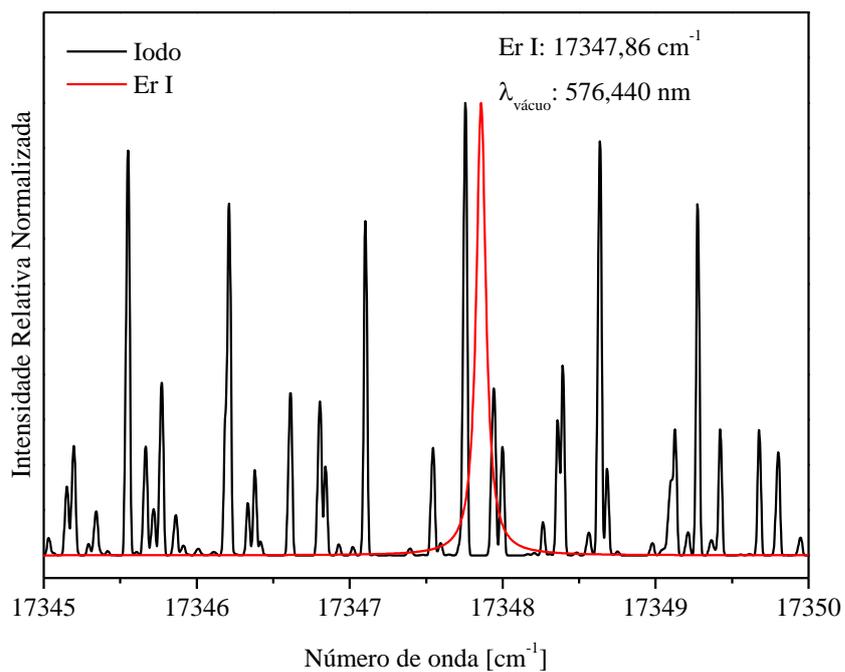


Figura A1: Espectro simulado da mol\u00e9cula de iodo em torno da transi\u00e7\u00e3o do \u00e9rbio em 576,440 nm ($0 \rightarrow 17347,86 \text{ cm}^{-1}$).

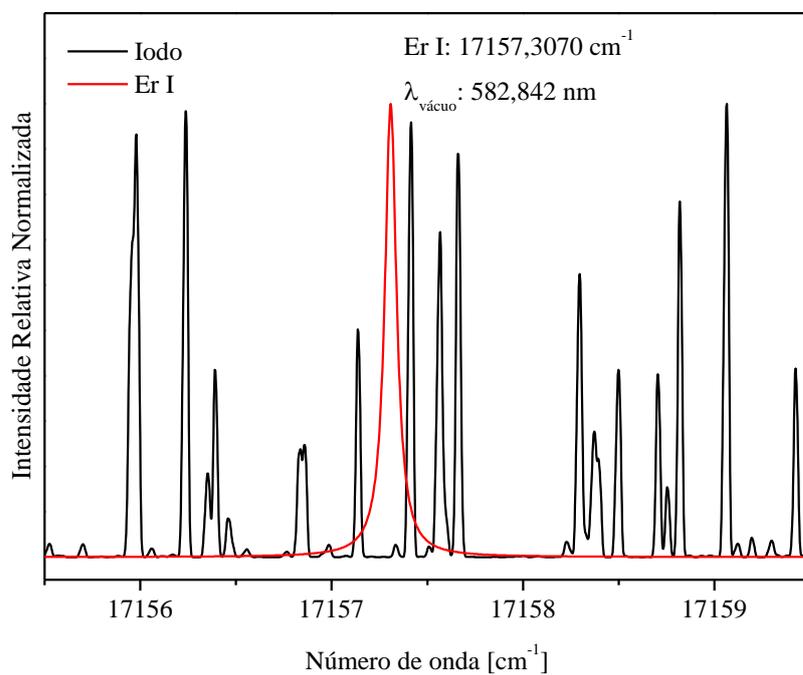


Figura A2: Espectro simulado da mol\u00e9cula de iodo em torno da transi\u00e7\u00e3o do \u00e9rbio em 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,307 \text{ cm}^{-1}$).

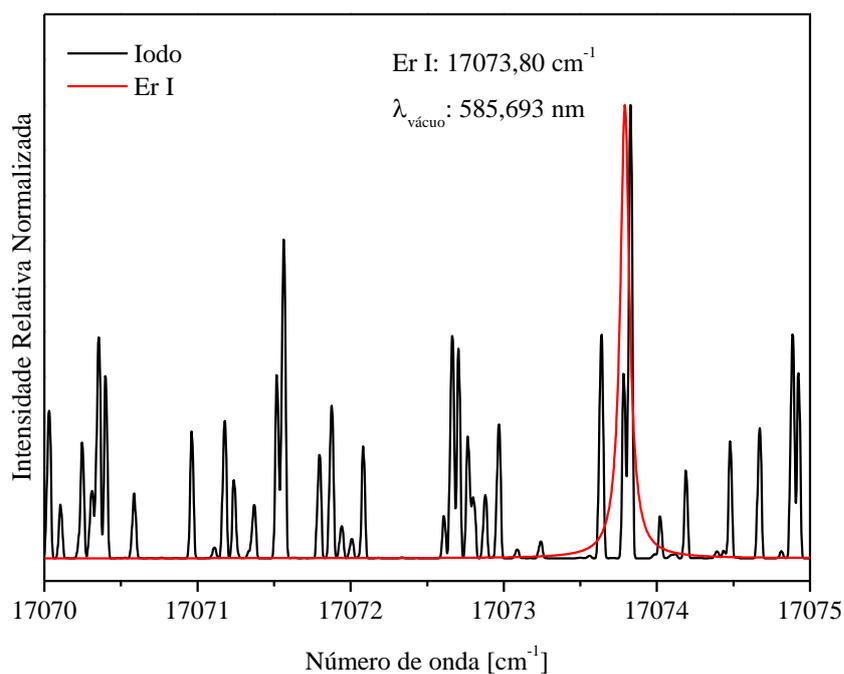


Figura A3: Espectro simulado da mol\u00e9cula de iodo em torno da transi\u00e7\u00e3o do \u00e9rbio em 585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$).

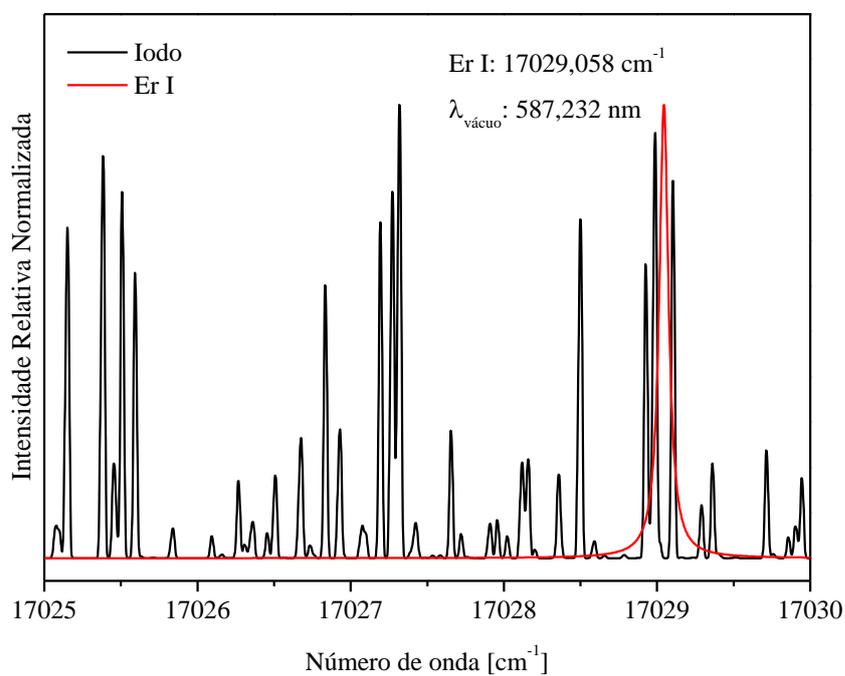


Figura A4: Espectro simulado da mol\u00e9cula de iodo em torno da transi\u00e7\u00e3o do \u00e9rbio em 587,232 nm ($0 \rightarrow 17029,058 \text{ cm}^{-1}$).

Apêndice B: LIF em câmara de ablação

Atualmente, os conhecimentos tanto dos equipamentos como da técnica adquiridos neste trabalho estão sendo empregados para a realização de experimentos em uma câmara em que o vapor do metal desejado é obtido por meio da ablação laser [59]. A Figura B1 mostra resumidamente o procedimento realizado neste experimento, onde o laser de ablação incide na amostra resultando em uma evaporação térmica, gerando plasma. Então é incidido um laser de corante perpendicular à direção de expansão da pluma, responsável pela excitação dos átomos do metal.

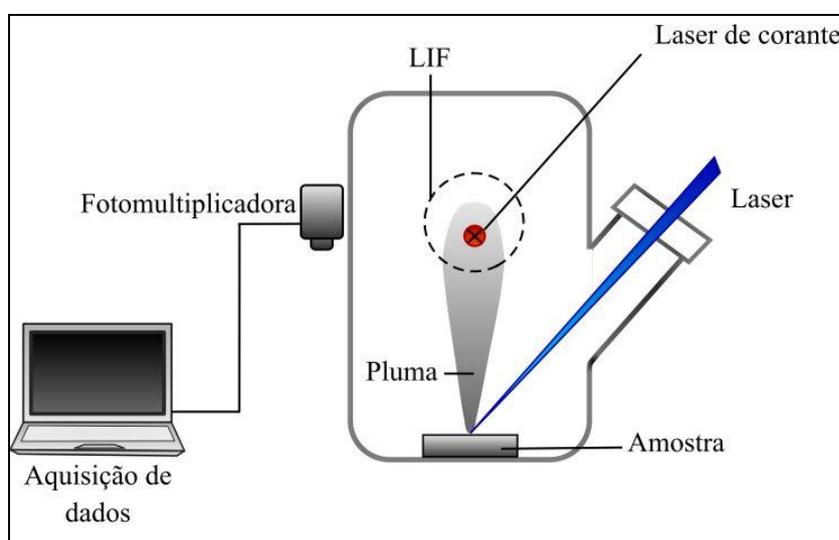


Figura B1: Arranjo experimental simplificado de LIF em jato atômico.

Para promover a ablação do érbio está sendo utilizado um laser de estado sólido cujo meio ativo é o Nd-YAG, o AVIA 355-X Coherent, emitindo em 355 nm. Os demais equipamentos consistem nos mesmos descritos no Capítulo 5 utilizados para os experimentos de LIF em LCO, com a diferença de que neste caso é necessário utilizar um gerador de funções, que aciona o laser de ablação com base na frequência do *chopper* colocado em frente ao laser de corante, conforme mostra a Figura B2. Este mesmo arranjo foi utilizado sem o gerador de funções e com o laser de corante pulsado para induzir a fluorescência, de forma a alinhar o sistema, além de observar o sinal de LIF preliminarmente.

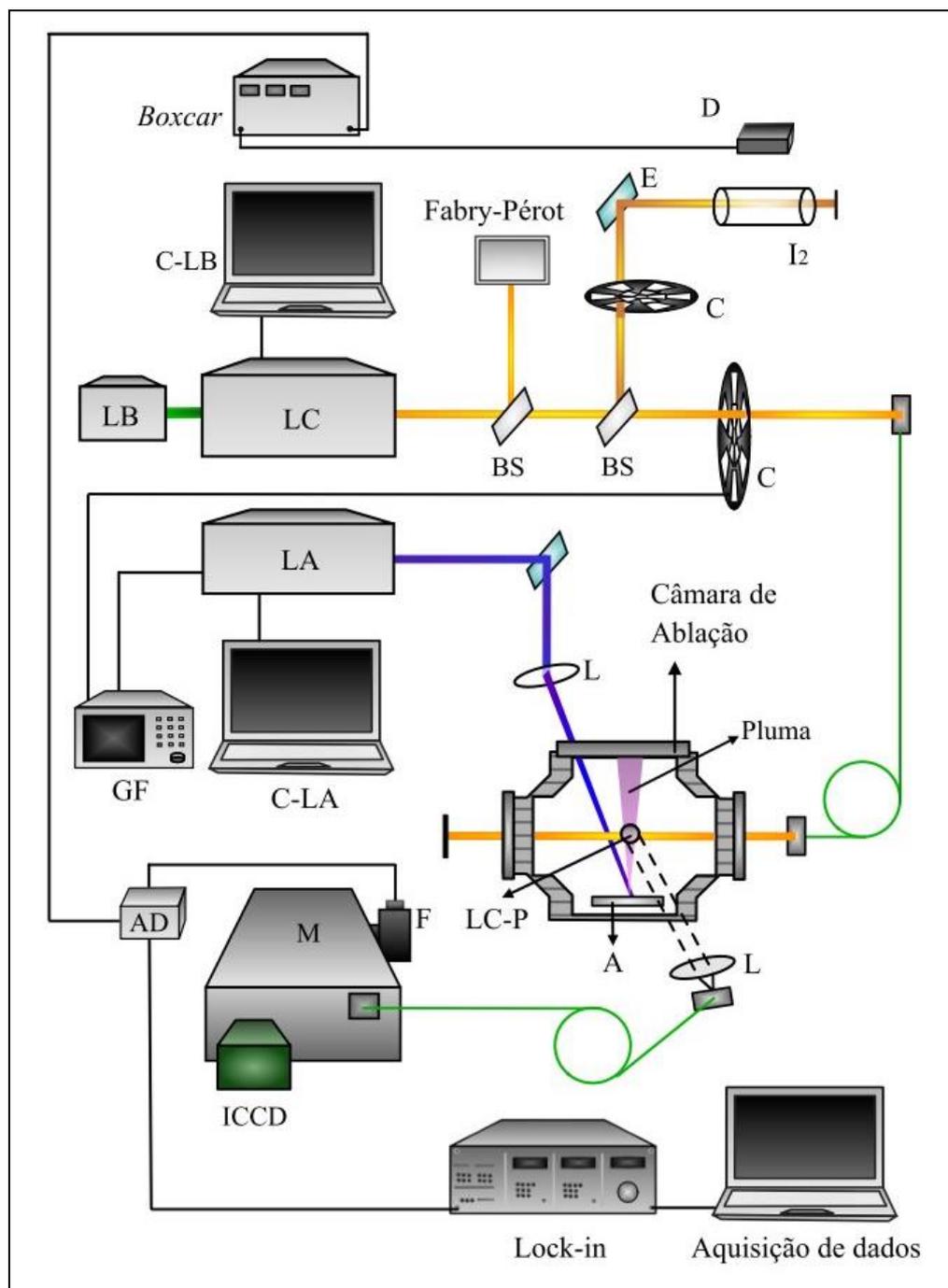


Figura B2: Arranjo experimental – LIF em câmara de ablação. D: detector; E: espelho; BS: *beam splitter*; LB: laser de bomba; LC: laser de corante Matisse DR; LA: laser de ablação AVIA 355-X; L: lente; C-LB: controlador do laser de corante; C-LA: controlador do laser de ablação; AD: conversor analógico digital; ICCD: câmera; M: monocromador TRIAX; F: fotomultiplicadora; LC-P: região de interação do laser de corante com a pluma gerada por ablação; I₂: célula de iodo; C: *chopper*; A: amostra.

Quando utilizado o laser pulsado NarrowScan, os tempos da câmera ICCD foram ajustados de forma a registrar o espectro após o pulso do laser e levando em consideração o tempo de vida do nível para a transição em 582,842 nm do érbio. A Figura B3 mostra o espectro obtido quando o laser pulsado incide na pluma e quando não há ablação.

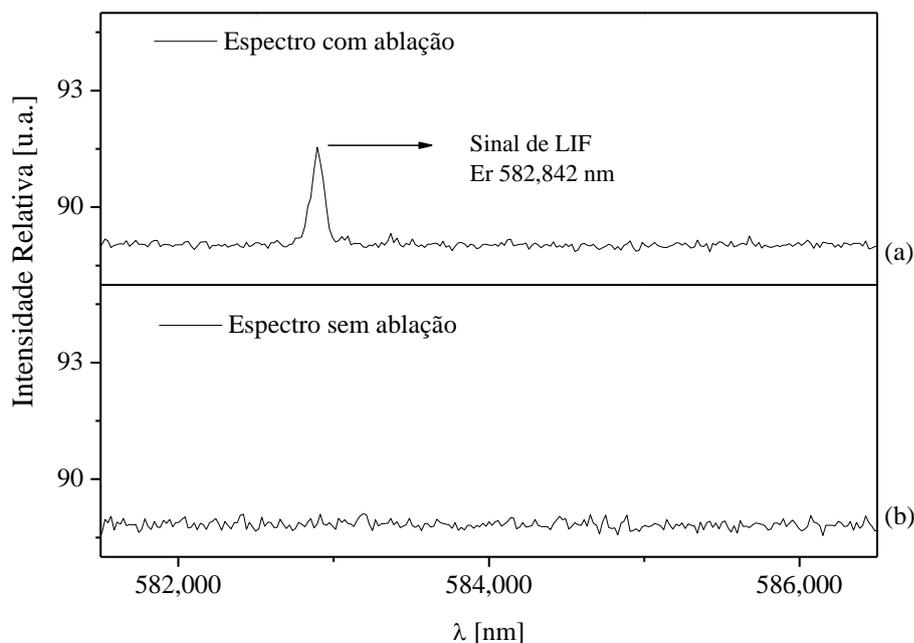


Figura B3: Espectro obtido por meio da câmera ICCD e TRIAX referente ao LIF em câmara de ablação. (a) Laser AVIA-X ligado realizando a ablação do érbio e laser de corante pulsado incidindo na pluma. (b) Laser AVIA-X desligado (sem ablação), somente com o laser de corante ligado.

Foi possível obter sinal em 582,842 nm somente quando o laser de ablação estava ligado, indicando que o pico na Figura B3 (a) se trata de LIF para a transição de érbio e não a detecção do laser de corante que estava atravessando a câmara sintonizado neste mesmo comprimento de onda. Também não foi observado sinal quando o laser foi sintonizado em comprimento de onda diferente ao centro da transição do érbio. Uma vez alinhado o sistema e detectado o sinal de LIF para o érbio, foi então utilizado o laser contínuo, cujo espectro obtido para a linha 582,842 nm é mostrado na Figura B4.

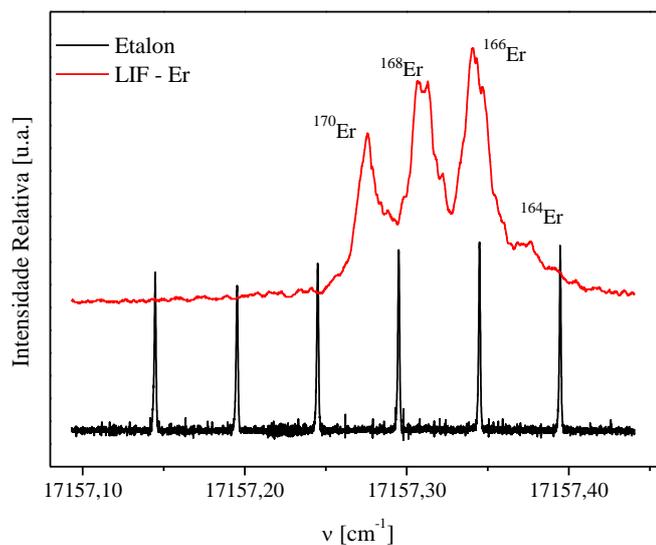


Figura B4: Espectro de LIF de érbio em câmara de ablação para a transição em 582,842 nm. Sensibilidade: 1 mV, *chopper*: 700 MHz, fenda da fotomultiplicadora: 0,5 mm. Calibração realizada por meio do iodo e etalon.

Embora esta tenha sido a única transição investigada, o resultado reforça ainda mais a importância deste trabalho, uma vez que os mesmos procedimentos foram aplicados com êxito na câmara de ablação, cujos conhecimentos foram adquiridos como resultado de esforços na tentativa de observação de sinal de LIF em LCO. Esta técnica deverá ser agora aprimorada pelos próximos trabalhos no grupo PASIL.

Apêndice C: Publicações

Durante este doutorado, foram apresentados trabalhos nos seguintes encontros:

- BUENO, P. *et al.* Estudos Espectroscópicos de Érbio Visando à Separação Isotópica a Laser. In: 6º ENCONTRO NACIONAL SOBRE TERRAS RARAS, 2014, Recife.
- BUENO, P. *et al.* Estudos espectroscópicos de érbio I em lâmpada de catodo oco e catodo vazado. In: I SIMPÓSIO DE APLICAÇÕES DE ÓPTICA E LASERS - I SOL, 2015, São José dos Campos.
- BUENO, P. *et al.* Erbium Isotope Shift and Hyperfine Structure Studies Using sub-Doppler Techniques. In: XVIII BMIC - BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY AND 7TH BRAZILIAN MEETING ON RARE EARTHS, 2016, São Pedro.

Além disso, foram publicados dois artigos [18, 60], sendo que o artigo publicado internacionalmente se encontra neste Apêndice.



Research Note

Spectroscopic studies of neutral erbium in a hollow cathode lamp: Electronic temperature and two-step optogalvanic spectroscopy



Patricia Bueno^{a,*}, Alessandro R. Victor^a, Jhonatha R. dos Santos^a, Luiz F.N. Barreta^a, Marcelo G. Destro^b, Maria Esther Sbampato^b, Jose W. Neri^b, Carlos A.B. Silveira^b

^a Technological Institute of Aeronautics–ITA, 12228-900, Sao Jose dos Campos, SP, Brazil

^b Institute for Advanced Studies–IEAv, 12228-970, Sao Jose dos Campos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 April 2015

Accepted 2 February 2016

Available online 6 February 2016

Keywords:

Optogalvanic spectroscopy

Electronic temperature

Erbium

ABSTRACT

This work reports the results obtained through spectroscopic studies developed on an erbium–neon hollow cathode lamp. First, emission spectra were obtained in order to estimate the electronic temperature of neutral erbium, which is an important plasma parameter for the calculation of atomic population in different energy levels. It was identified seven pairs of lines that can be used to estimate the electronic temperature of this metal by the two-line Boltzmann method. After these experiments, using the laser multistep excitation technique, three transitions for the first step excitation from the erbium ground state and eight transitions corresponding to the second step were observed. Four of these eight second steps correspond to erbium lines that were not reported in the literature before: 599.44 nm ($17,157.31 \rightarrow 33,844 \text{ cm}^{-1}$), 603.65 nm ($17,073.80 \rightarrow 33,635 \text{ cm}^{-1}$), 597.48 nm ($17,029.06 \rightarrow 33,761 \text{ cm}^{-1}$) and 597.56 nm ($17,029.06 \rightarrow 33,759 \text{ cm}^{-1}$).

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth elements have been creating a large interest due to their applications in several areas of science and technology. The elements known as rare earth include the lanthanide series, yttrium and scandium and, although the name suggests, they are not as rare as other metals and have several applications in areas such as biology, medicine, electronics, aeronautics and nuclear energy [1]. The erbium (Er), subject of this work, has $Z = 68$ atomic number, $49,262 \text{ cm}^{-1}$ (6.1077 eV) ionization energy and its electronic configuration is $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ [2]. This element has applications in nuclear industry [3,4], in lasers and doped fiber amplifier [5–7], besides studies about the possibility of building optical atomic clocks using neutral erbium [1,8].

On the other hand, there are advantages using sample enriched with some isotopes instead of the natural material. For instance, studies showed that helium–cadmium lasers using some isotopes as a replacement for natural cadmium provided a 30% gain in laser power, with size reduction and increase in coherent radiation [9]. Another example is ^{167}Er , which has been used in commercial nuclear reactor as the active component since the other erbium isotopes dilute and degrade the reactor performance [3].

In order to accomplish the laser isotope separation, it is necessary the atom spectroscopic parameters knowledge, such as the energy levels and absorption frequencies, to perform the correct laser tuning

[8,10,11]. This work intends to show some spectroscopic studies and their results including the electronic temperature and two-step photoionization spectroscopy. The electronic temperature in this work was estimated with the Boltzmann plot and the two-line methods, using emission lines. This procedure allows estimating the population distribution of the atom energy levels. Consequently, it is possible to verify if in the conditions of the experiment the ground state presents the largest population, which is interesting to the laser isotope separation [10]. In the two-line method, it was found seven pairs that can be used to estimate the electronic temperature and the population distribution without using several lines. The two-step photoionization spectroscopy was studied by means of the optogalvanic spectroscopy [12,13].

2. Experimental

In this work, both emission and optogalvanic spectroscopy were performed with a commercial hollow cathode lamp (HCL) provided by S&J Juniper & CO, with erbium as the cathode and neon as the buffer gas. For the emission spectroscopy, it was used a TRIAX 550 spectrometer configured to cover the spectrum from 200 nm to 1700 nm. For the optogalvanic spectroscopy it was used two Moletron Corporation model DL II Series dye lasers, pumped by two synchronized copper vapor lasers. This laser system delivers 35 mW average power at 5 kHz repetition rate with 35 ns pulse width and 700 MHz linewidth ($\sim 0.001 \text{ nm}$ at 595 nm). The wavelength scan is performed by varying the pressure in the chamber that contains the elements of the oscillator tuning. This chamber was filled with SF_6 gas. A scan using this gas allows a rate of 0.00052 nm/Torr . Moreover, the setup also includes a pair of

* Corresponding author.

E-mail addresses: patricia.pabn@gmail.com (P. Bueno), mgdestro@gmail.com (M.G. Destro).

mirrors to direct the laser beam from the pump laser to the dye laser, a lens to focus the beam in the hollow cathode lamp, a stabilized voltage source Tectrol (TC 400-0015 model), a lock-in amplifier, two computers, one connected to the laser controllers and another connected to the amplifier and an oscilloscope. Exciton Rhodamine 590 and Kiton Red dyes were employed to cover the desired wavelength region.

Fig. 1 illustrates the experimental apparatus used in the laboratory for one-step and two-step optogalvanic spectroscopy (OGS). For two-step OGS, the first laser (DL1) was tuned and fixed at a wavelength corresponding to a first step transition previously observed [14], and then the second laser (DL2) was scanned in the desired range. When a radiation of the DL2 laser was resonant with a transition, a signal was detected corresponding to a second step transition. In order to ensure that this transition indeed was a second step one, the DL1 laser that was exciting the electrons from the first level was blocked and the DL2 scan was repeated. The spectra with and without the DL1 laser excitation were compared and if the observed second photon resonant signal was not detected, this meant that the transition consisted in a second step.

3. Results and discussions

The results are presented and discussed in two sections: the first one presents the results obtained through the emission spectroscopy used to estimate the electronic temperature of the neutral erbium and then the occupation probability of lower levels for the erbium atom. The second section includes the two-step optogalvanic spectroscopy. All the wavelengths in the figures are given in air. The experimental system is calibrated for vacuum wavelength and the values in air were obtained using the Ciddor equation [15]. Two databases with spectroscopic parameters for neutral erbium have been assembled during this work, which includes lines and energy levels. It was scheduled 697 lines (34 involving the ground state) and 691 energy levels (245 even and 188 odd attributed). The line database presents the wavelength (nm) in vacuum and air, the relative intensity based on NIST [16], the Einstein coefficient of spontaneous emission, A_{ul} (s^{-1}), the A_{ul} deviation, δA_{ul} (s^{-1}), the energy levels of the lower and upper levels and their respective total angular momentum, J . The energy level database presents the total angular momentum of the energy level, the value of the energy in cm^{-1} , the parity of the level, the lifetime

(ns) and its experimental error [16–18]. The databases were employed to spectra simulation using the ASAS software [19].

3.1. Emission spectroscopy and electronic excitation temperature

Emission spectra have been obtained from the erbium HCL to identify lines of this atom and neon (the buffer gas). The results obtained through the emission spectroscopy were useful to study previously the region to be analyzed with the optogalvanic spectroscopy and essentially to calculate the electronic excitation temperature, which allows estimating the occupation probability of lower levels. In order to gather a large number of lines by means of this technique, it has been analyzed the region from 290 to 900 nm through emission spectroscopy running the HCL at 7.5 mA. It was obtained 69 erbium emission lines, whose relative intensities were calibrated through a quartz tungsten halogen lamp provided by Newport. From the atomic emission spectroscopy theory, in a local thermal equilibrium, the electronic temperature is given by a Boltzmann function, which relates the plasma temperature to the relative intensity of the spectral lines. The Boltzmann plot is a multiline method in emission spectroscopy that allows estimating the electronic excitation temperature assuming a Boltzmann distribution of the electronic levels populations: the logarithmic term versus the energy of the upper level, E_u , yields a straight line whose slope is equal to $-1/k_B T$ [20–22]:

$$\ln \left(\frac{I_{ul} \lambda_{ul}}{g_u A_{ul}} \right) = C - \frac{E_u}{k_B T} \quad (1)$$

where g_u is the statistical weight of the upper level, A_{ul} is the transition probability, E_u is the energy of the upper level, λ_{ul} is the line wavelength, I_{ul} is the experimental line intensity, k_B is the Boltzmann constant, T is the electronic excitation temperature of the plasma and C is a constant [21]. From the 69 lines observed in this work, twenty of them were employed in the Boltzmann plot. For this purpose, it was considered those with the biggest relative intensity but without saturation in the spectra and minor error on transition probability (A_{ul}). Table 1 presents all these lines and the respective values of the parameters in Eq. (1) [16–18].

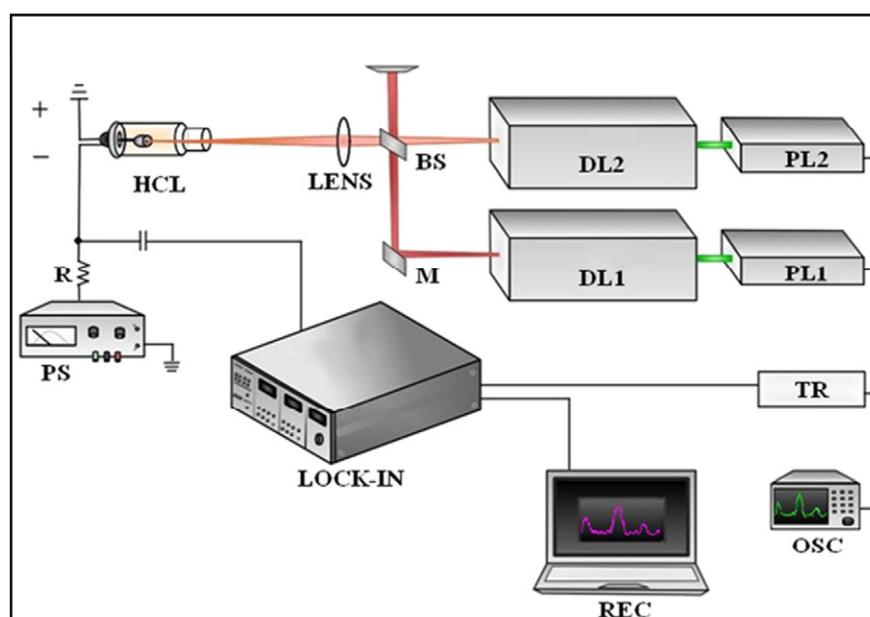


Fig. 1. Two-step optogalvanic spectroscopy setup. HCL: erbium hollow cathode lamp; BS: beam splitter; M: mirror; DL1 and DL2: dye lasers 1 and 2; PL1 and PL2: pump lasers 1 and 2; R: resistor; PS: power supply; REC: recorder; TR: trigger; OSC: oscilloscope.

Table 1
Lines employed in Boltzmann plot to estimate the electronic excitation temperature.

λ_{air} (nm)	E_u (cm^{-1})	$g_{ul} = 2J + 1$	A_{ul} (s^{-1})	Uncertainty A_{ul} (s^{-1})	Relative Intensity (Normalized)
374.74	33,853.872	13	1.55×10^8	8×10^6	0.06323
381.03	26,237.004°	13	2.9×10^7	1.4×10^6	0.36684
386.28	25,880.274°	13	1.22×10^8	6×10^6	0.72289
389.27	25,681.933°	11	6.3×10^7	3×10^6	0.37742
390.54	25,598.286°	15	1.51×10^7	8×10^6	0.22420
393.70	25,392.779°	13	3.19×10^7	1.6×10^6	0.24835
394.44	30,380.282°	11	1.46×10^8	7×10^6	0.16752
398.23	32,062.166°	11	8.8×10^7	4×10^6	0.06951
402.05	31,823.748°	13	2.13×10^8	1.1×10^7	0.13467
407.79	29,550.807°	11	1.97×10^7	1×10^6	0.07610
409.81	31,353.006°	9	8×10^7	4×10^6	0.06494
413.15	31,155.754°	9	4.25×10^7	2.1×10^6	0.05994
419.07	23,855.654°	11	6.6×10^6	3×10^5	0.16452
442.67	22,583.504°	13	2.55×10^6	1.3×10^5	0.19324
460.66	21,701.885°	13	7.1×10^6	4×10^5	0.31278
467.32	21,392.817°	11	1.26×10^6	6×10^4	0.13376
472.27	21,168.43°	13	1.16×10^6	6×10^4	0.16199
576.28	17,347.86°	11	8.4×10^5	4×10^4	0.38517
582.68	17,157.307°	15	1.17×10^6	6×10^4	0.42885
622.10	16,070.095°	13	9.2×10^5	5×10^4	0.52681

Fig. 2 shows the Boltzmann plot of the commercial erbium HCL with lines presented in Table 1. Best fit provided an electronic temperature of 3258 ± 46 K with a correlation coefficient of 0.98.

The error of the temperature resulting from the Boltzmann plot method was calculated by [23]:

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = k_B T_e \left(\sqrt{\sum_{i=1}^n E_{u,i}^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n E_{u,i} \right)^2} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\Delta I_{ul}}{I_{ul}} + \frac{\Delta A_{ul}}{A_{ul}} \right), \quad (2)$$

where n is the number of the lines employed in the plot, $\Delta I_{ul}/I_{ul}$ is the relative line intensity error (10%) and $\Delta A_{ul}/A_{ul}$ is the average error of the Einstein coefficients.

The two-line method was also employed to evaluate the electronic excitation temperature. This method considers the ratio of the intensities of two transitions and the electronic temperature is obtained through [24].

In this case, from the twenty lines of Table 1, multiple pairs were used to estimate the electronic excitation temperature, provided they have a difference of 7000 cm^{-1} at least in their upper energy levels. Moreover, it was considered lines with relative intensity (normalized) higher than 0.13.

Table 2 shows the pairs of lines used to estimate the electronic temperature, which presented results closest to that obtained from the

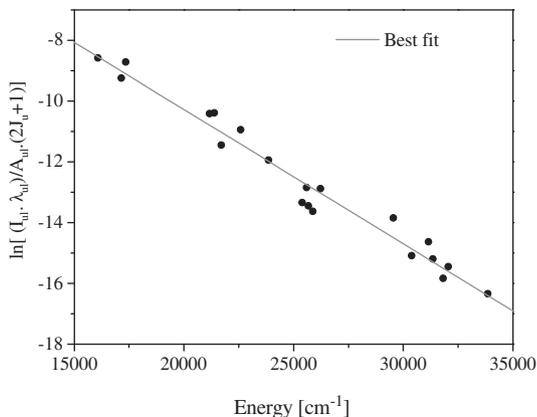


Fig. 2. Boltzmann plot with line emission of an erbium hollow cathode lamp.

Table 2

Erbium-neon HCL emission lines used in this work to estimate the electronic excitation temperature by the two-line method with parameters from [17].

Pair	λ_{air} (nm)	Difference in the energy levels (cm^{-1})	Temperature (K)	Error (K)
1	622.10	7785.559	3331.57	32
	394.44			
2	582.68	14,666.441	3201.82	103
	402.05			
3	622.10	9528.191	3217.27	99
	390.54			
4	582.68	13,222.975	3254.00	34
	394.44			
5	460.66	10,121.863	3324.93	174
	402.05			
6	622.10	7785.559	3331.57	197
	419.07			
7	582.68	8440.979	3367.57	84
	390.54			

calculation performed by the Boltzmann plot method, taking into account an error of 10% in the relative intensities.

These pairs are a good choice to estimate the electronic temperature of the erbium HCL and to determine the occupation probability of energy levels. This probability, P_i , is given by the Boltzmann distribution function [25]:

$$P_i = \frac{g_i \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T_e}\right)}}{Z(T)}. \quad (3)$$

where $Z(T)$ is the partition function. For the calculated temperature (3258 K), Z is 17.4.

Table 3 shows the population distribution obtained for erbium in the HCL considering an electronic excitation temperature of 3258 K. It turns out that the ground state has about 74.7% of the electronic population of the neutral erbium and absorption lines from this level will dominate the optogalvanic spectrum. Lines originating from $5035,193 \text{ cm}^{-1}$ (about 5.6% populated), $6958,329 \text{ cm}^{-1}$ (about 2.4% populated) and $7176,503 \text{ cm}^{-1}$ (about 3.1% populated) lower levels can also be observed depending on the emission probability.

3.2. Optogalvanic spectroscopy

Optogalvanic technique was used to observe multiphoton steps sequences. This technique was chosen due to its simple apparatus and it has provided sufficient data for this purpose. For laser isotope separation, transitions of greatest relevance are those that involve the ground state since this level has the largest occupation. Furthermore, in practice, the first excitation step ensures the selectivity of this method [10]. Using the database and the ASAS software [19], it was calculated the possible transitions from the Er I energy levels using the selection rules for total angular momentum (J) and level parity [20]:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ but if } J = 0, \Delta J \neq 0; \\ \text{even} \Leftrightarrow \text{odd}$$

Table 3

Occupation probability of the four lower levels of neutral erbium in the hollow cathode lamp at 3258 K.

J	E [cm^{-1}]	E [eV]	$g = 2J + 1$	$g_i e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T_e}\right)}$	P_i [%]
6	0	0	13	13	74.7
4	5035.193	0.62429	9	0.80433	5.6
5	6958.329	0.86274	11	0.39085	2.9
6	7176.503°	0.88979	13	0.41602	3.1

Considering the region from 580.0 to 603.7 nm, that encompasses the wavelength range of the lasers available in the laboratory, three transitions which can be assigned to the ground state were identified: 582.684 nm ($0 \rightarrow 17,157.31 \text{ cm}^{-1}$), 585.533 nm ($0 \rightarrow 17,073.80 \text{ cm}^{-1}$) and 587.072 nm ($0 \rightarrow 17,029.06 \text{ cm}^{-1}$) [14]. From these first steps, numerical simulations for the second steps were performed employing ASAS software. The software permits to verify possible second photon transitions from the upper level of each first photon transition found in the studied spectral range. These possibilities are calculated also from the selection rules and energy levels presented in the database. Table 4 shows the possible transitions calculated from the simulation software. The search for second photon transitions were not restricted to the lines shown in Table 4. The scans were performed in the entire emission range of the dye lasers (580.0 to 603.7 nm).

The line at 582.684 nm ($0 \rightarrow 17,157.31 \text{ cm}^{-1}$) is proposed in the literature for the laser isotope separation of erbium, but with the second photon in a different spectral region than the one studied in this work (580.0 to 603.7 nm). Two sequences according to refs. [3,4], respectively, are as follows:

- (582.684 \rightarrow 635.652 \rightarrow 565.85) nm
- (582.7 \rightarrow 559.7 \rightarrow 621.6) nm

When the first dye laser was tuned on this transition, none of the second photon transitions shown in Table 4 was obtained but a transition not expected at $\lambda_2 = 599.44 \text{ nm}$ (Fig. 3) was observed, indicating that there is an energy level at $33,844 \text{ cm}^{-1}$ not present in the database of literature available (see Table 4). Note that the new obtained transition is probably ($17,157.31 \rightarrow 33,844$) cm^{-1} . Since using the ASAS software, a transition that decays from $17,157.31 \text{ cm}^{-1}$ was not found, which could explain the observed line at 599.44 nm. One of the most intense second photon transitions was observed for the condition in which the DL1, tuned to 585.533 nm, populates the level at $17,073.80 \text{ cm}^{-1}$. From this level, it was observed four expected second photon transitions (Table 4), and one not expected, consisting in a new line at 603.65 nm, relative to an energy level not presented in the database, and its probable attribution is ($17,073.80 \rightarrow 33,635$) cm^{-1} , as discussed above, for the line 599.44 nm. All these transitions and their attributions are shown in Table 5. Fig. 4 shows three second photon optogalvanic spectra, of the five observed in this work.

The last sequence that had been studied corresponds to the weak line at 587.072 nm as the first step ($0 \rightarrow 17,029.06 \text{ cm}^{-1}$). When the

Table 4

Second photon transitions for neutral erbium, obtained numerically in the region from 580.0 nm to 603.7 nm. Transitions summarized on table are relative to those from the ground state.

λ_{air} (nm)	J_i	J_s	E_i (cm^{-1})	E_s (cm^{-1})
$\lambda_{\text{air}} = 582.684 \text{ nm}$				
580.006	6	5	17,157.31°	34,393.83
582.735	6	6	17,157.31°	34,313.10
588.198	6	7	17,157.31°	34,153.76
591.627	6	6	17,157.31°	34,055.27
598.763	6	6	17,157.31°	33,853.87
$\lambda_{\text{air}} = 585.533 \text{ nm}$				
579.912	6	6	17,073.80°	34,313.10
585.322	6	7	17,073.80°	34,153.76
588.717	6	6	17,073.80°	34,055.27
595.783	6	6	17,073.80°	33,853.87
599.471	6	6	17,073.80°	33,750.64
$\lambda_{\text{air}} = 587.072 \text{ nm}$				
583.793	6	7	17,029.06°	34,153.76
587.170	6	6	17,029.06°	34,055.27
594.199	6	6	17,029.06°	33,853.87
597.867	6	6	17,029.06°	33,750.64
602.819	6	5	17,029.06°	33,613.27

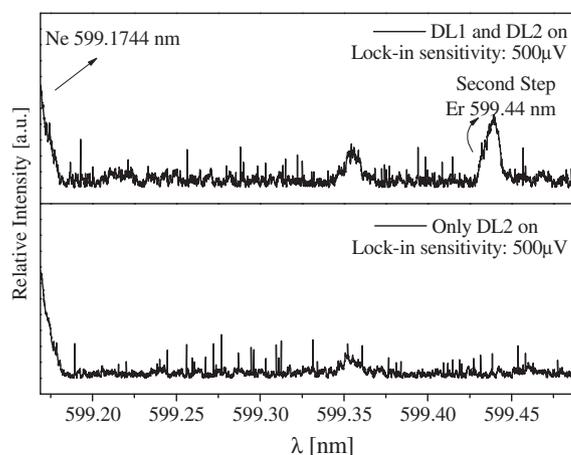


Fig. 3. Er two-step excitation identification, 599.44 nm ($33,840 \text{ cm}^{-1}$ level), using dye laser 1 (DL1) tuned on $\lambda_1 = 582.684 \text{ nm}$ ($17,157.31 \text{ cm}^{-1}$), obtained from optogalvanic spectroscopy.

DL1 was tuned to this wavelength, two new close transitions of second step with a high optogalvanic signal were observed, analogous as discussed above. These new transitions are shown in Fig. 5. The attributions for the observed transitions are summarized in Table 5.

Fig. 6 summarizes in a diagram the transitions discussed in this work observed using multistep excitation optogalvanic spectroscopy in an erbium-neon hollow cathode lamp in the range from 582.0 to 603.7 nm.

4. Conclusions

Results of spectroscopic studies in a commercial hollow cathode lamp of erbium-neon using emission and optogalvanic spectroscopy were reported. An analysis of the emission spectra from 290 to 900 nm was performed allowing the evaluation of the electronic temperature by means of the Boltzmann plot and the two-line method. Both, considering the error, resulted in a temperature of approximately $3258 \pm 46 \text{ K}$. The occupation probability, calculated using this temperature, for the erbium ground state was approximately 74.6%. The seven pairs found in the two-line method are going to be useful in future works to estimate the electronic temperature and the population distribution without using many lines. For the laser isotope separation, transitions from the ground state are the most important since this level presents the largest population. Therefore, the result of 74.6% obtained in this work ensures that the hollow cathode lamp can be used to study lines to be used in this process.

Table 5

Erbium transitions from excited states observed through optogalvanic spectroscopy from 582.0 to 603.7 nm. Levels with three values of J correspond to those whose energy level is not present on the recent literature used to assemble the database and that were observed only in this work.

λ_{air} (nm)	J_i	J_s	E_i (cm^{-1})	E_s (cm^{-1})
$\lambda_{\text{air}} = 582.684 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 17,157.31 \text{ cm}^{-1}$)				
599.44	7	6/7/8	17,157.31°	33,844
$\lambda_{\text{air}} = 585.533 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 17,073.80 \text{ cm}^{-1}$)				
585.322	6	7	17,073.80°	34,153.76
588.717	6	6	17,073.80°	34,055.27
595.783	6	6	17,073.80°	33,853.87
599.471	6	6	17,073.80°	33,750.64
603.65	6	5/6/7	17,073.80°	33,635
$\lambda_{\text{air}} = 587.072 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 17,029.06 \text{ cm}^{-1}$)				
597.48	5	4/5/6	17,029.06°	33,761
597.56	5	4/5/6	17,029.06°	33,759

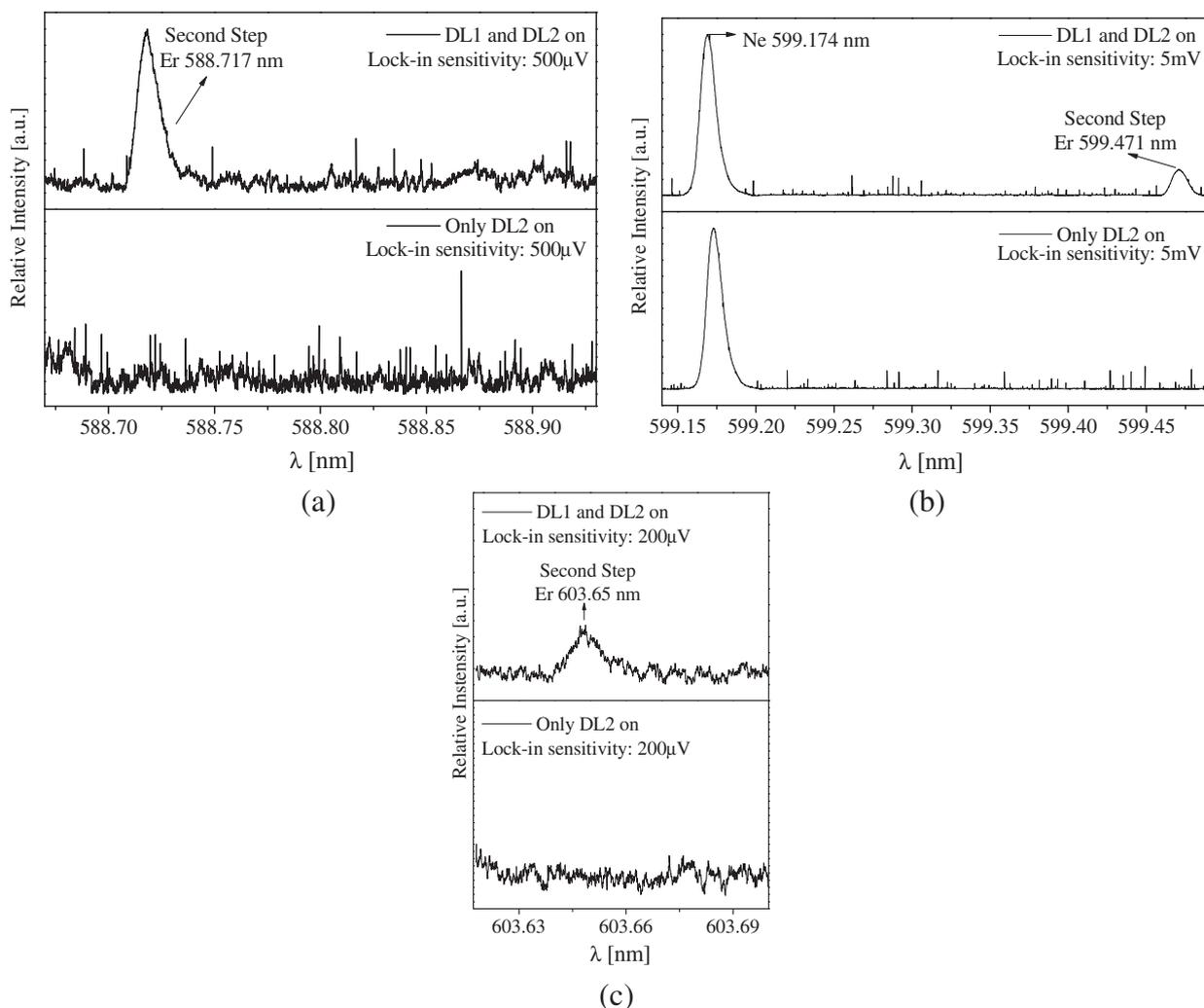


Fig. 4. Er two-step excitations using dye laser 1 (DL1) tuned on $\lambda_1 = 585.533 \text{ nm}$ ($17,073.80 \text{ cm}^{-1}$ level), obtained from optogalvanic spectroscopy: (a) 588.717 nm ($34,055.27 \text{ cm}^{-1}$), (b) 599.471 nm ($33,750.64 \text{ cm}^{-1}$) and (c) 603.65 nm ($33,635 \text{ cm}^{-1}$) respectively.

In order to study possible sequences for the laser isotope separation, Doppler-limited optogalvanic spectroscopy by laser multistep excitation technique was employed. It was observed three first step transitions that can be assigned to the ground state: 582.684 , 585.533 and

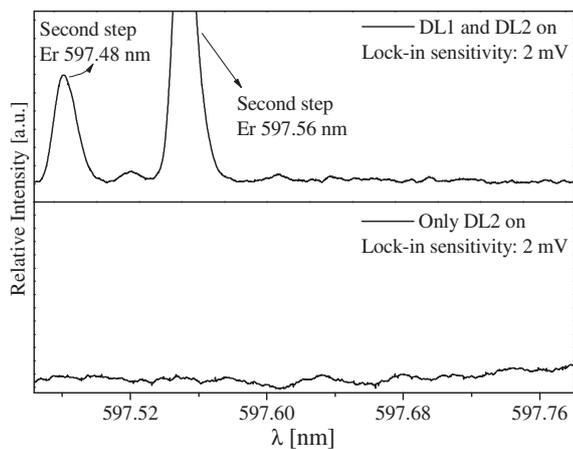


Fig. 5. Er two-step excitation identification, 597.48 nm ($33,761 \text{ cm}^{-1}$ level) and 597.56 nm ($33,759 \text{ cm}^{-1}$ level), using DL1 tuned on $\lambda_1 = 587.072 \text{ nm}$ ($17,029.06 \text{ cm}^{-1}$), obtained from optogalvanic spectroscopy.

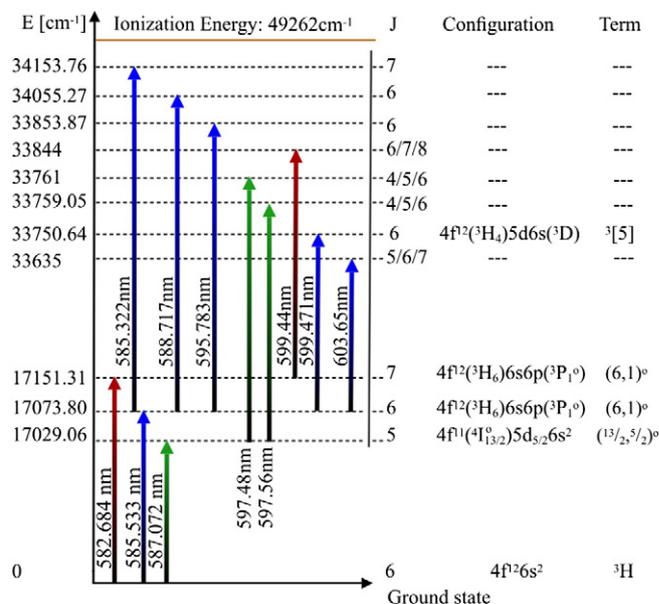


Fig. 6. Energy level diagram obtained by single and two-steps optogalvanic spectroscopy for erbium atom from 582 to 604 nm.

587.072 nm. Tuning the first laser in these transitions from the ground state and using the second dye laser, eight transitions were observed and assigned to the second step. Four of them consist in transitions from levels that were not found in the recent literature available for us. These new observed lines are 599.44 nm ($17,157.31 \rightarrow 33,844 \text{ cm}^{-1}$), 603.65 nm ($17,073.80 \rightarrow 33,635 \text{ cm}^{-1}$), 597.48 nm ($17,029.06 \rightarrow 33,761 \text{ cm}^{-1}$) and 597.56 ($17,029.06 \rightarrow 33,759 \text{ cm}^{-1}$). In addition, it was assembled a database from recent literature for spectral simulation and then compared to the optogalvanic spectroscopy studies in the range from 580.0 to 603.7 nm, region covered by the lasers in the laboratory. The optogalvanic spectroscopy proved to be a technique capable of detecting transitions of the metal constituent of the hollow cathode lamp, allowing the observation of possible new erbium energy levels using simple experimental apparatus.

Acknowledgment

The authors acknowledge the partial financial support given by CAPES and CNPq.

References

- [1] A.V. Naumov, Review of the word market of rare-earth metals, *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 49 (2008) 18–27.
- [2] J.E. Sansonetti, W.C. Martin, Handbook of basic atomic spectroscopic data, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 34 (2005) 1559–2259.
- [3] UNITED STATES PATENT. C. A. Haynam, *et al.* Laser isotope separation of erbium and other isotopes. USA n.5443702, 22 aug. (1995), 22 jun. (1993).
- [4] A.P. Marathe, S. Pradhan, A. Ray, K.G. Manohar, A. Venugopalan, B.N. Jagatap, Separation of isotopes with overlapping spectra, *Proceedings of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquid and Gases*, Beijing, China 2006, pp. 66–69.
- [5] O. Svelto, *Principles of lasers*, 5th ed. Springer, New York, 2009 (625p).
- [6] P. Mysliński, D. Nguyen, J. Chrostowski, Effects of concentration on the performance of erbium-doped fiber amplifiers, *J. Lightwave Technol.* 15 (1997) 112–120.
- [7] J.A. Sánchez-Martín, J.M.A. Abenia, M.A. Rebolledo, M.V. Andrés, A. Díez, Amplifiers and lasers based on erbium-doped photonic crystal fiber: Simulation and experiments, *IEEE J. Quantum. Elect.* 48 (2012) 338–344.
- [8] A. Kalov, V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, Prospects of building optical atomic clocks using Er I or Er III, *Phys. Rev. A* 88 (2013) 1–5.
- [9] A.V. Pavlov, V.D. Borisevich, Market of stable isotopes produced by gas centrifuges: status and prospects, *Proceedings of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquid and Gases*, Beijing, China 2006, pp. 54–59.
- [10] P. Babichev, I.S. Grigoriev, A.P. Dorovskii, A.B. D'yachkov, S.K. Kovalevich, V.A. Kochetov, V.A. Firsov, G.O. Tsvetkov, S.M. Mironov, S.A. Nikulin, A.V. Pesnya, N.I. Timofeev, V.A. Firsov, G.O. Tsvetkov, G.G. Shatalova, Development of laser isotope separation method (AVLIS) for obtaining weight amounts of highly enriched ^{150}Nd isotope, *Quantum Electron.* 35 (2005) 879–890.
- [11] A.R. Victor, M.G. Destro, M.E. Sbampato, J.W. Neri, C.A.B. Silveira, Neodymium two-step optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode lamp, *Spectrochim. Acta Part B* 66 (2011) 748–753.
- [12] B. Barbieri, M. Beverini, A. Sasso, Optogalvanic spectroscopy, *Rev. Mod. Phys.* 12 (1990) 603–644.
- [13] C. Schwab, A.J. Damião, C.A.B. Silveira, J.W. Neri, N.A.S. Rodrigues, R. Riva, A. Mirage, Laser techniques applied to isotope separations of uranium, *Prog. Nucl. Energy Special Issue Reviews of the X Enfrir III Enam Brazilian Joint Conference 1997*, 33, Elsevier Science Ltda 1998, pp. 217–264 (1).
- [14] P. Bueno, M.E. Sbampato, J.W. Neri, L.F.N. Barreta, J.R. Santos, A.R. Victor, M.G. Destro, Espectroscopia optogalvânica de érbio I na região de 582 a 600 nm, *Rev. Bras. Apl. Vacuo* 32 (2013) 1–6, <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v32i1-2.922>.
- [15] E.P. Ciddor, Refractive index of air: new equations for the visible and near Infrared, *Appl Opt.* 35 (1996) 1566–1573.
- [16] Yu. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader. National Institute of Standards and Technology, NIST Atomic Spectra Database, Gaithersburg, MD. (Available in: <http://physics.nist.gov/asd3>. Accessed in: 09 Dec 2014).
- [17] J.E. Lawler, J.F. Wyart, E.A. Den Hartog, Atomic transition probabilities of Er I—supplementary data, *J. Phys. B-AT Mol. Opt.* 43 (2010).
- [18] E.A. Den Hartog, *et al.* Radiative lifetimes of neutral erbium. *J. Phys. B-AT Mol. Opt.* 43 (2010).
- [19] J.R. Santos, M.E. Sbampato, L.F. Barreta, M.G. Destro, ASAS Software. Analysis and Simulation of Atomic Spectra. Version Beta 0.0.1.0, IEAv/DCTA, 2014 (Waiting Register Number. Available in: <http://github.com/JhonaRicardo/ASAS/releases>).
- [20] R.M. Eisberg, *Fundamentals of Modern Physics*, third ed. Wiley, New York, 1963.
- [21] X. Zhou, Yan Li, J. Wang, Z. Huang, The temperature measurement of the electrothermal—chemical launcher plasma by atomic emission spectroscopy, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 29 (2001) 360–364.
- [22] S.S. Hamed, Spectroscopic determination of excitation temperature and electron density in premixed laminar flame, *Egypt. J. Solids* 28 (2005) 349–357.
- [23] M.E. Rouffet, M. Wendt, G. Goett, R. Kozakov, H. Schoepp, K.D. Weltmann, D. Uhrlandt, Spectroscopic investigation of the high-current phase of a pulsed GMAW process, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 1–9.
- [24] J. Sneddon, T. Thiem, Y. Lee, *Laser in Analytical Atomic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [25] A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy*, Chap. 3 & 4, Clarendon Press, Oxford, 1977 52–119.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 03 de agosto de 2017	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-023/2017	4. N° DE PÁGINAS 105
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Investigação do desvio isotópico do átomo de érbio.			
6. AUTOR(ES): Patricia Bueno			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Desvio isotópico. 2. Érbio. 3. Espectroscopia a laser.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Espectroscopia a laser; Elementos de terras raras; Separação isotópica por laser; Energia nuclear; Física nuclear.			
10. APRESENTAÇÃO: <div style="text-align: right;">X Nacional Internacional</div> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro. Defesa em 06/07/2017. Publicada em 2017.			
11. RESUMO: Processos envolvidos em geração de energia nuclear, medicina e vários outros campos da tecnologia, como, por exemplo, telecomunicação, lasers, eletrônica, indústria e produção de materiais luminescentes, vêm utilizando os elementos terras raras. Porém, a eficiência do produto final do processo pode ser melhorada empregando-se isótopos em vez do elemento natural. Um exemplo ocorre com o átomo de érbio, elemento de estudo deste trabalho, cujas aplicações incluem, por exemplo, medicina (tratamento de artrite reumatóide), meio ativo de lasers, dopante em fibras óptica e até absorvedores de nêutrons quentes em reatores nucleares. Esta última aplicação possui como componente ativo o isótopo ¹⁶⁷ Er, sendo que sua utilização em vez do érbio natural diminui o peso e o volume da pastilha absorvedora, uma vez que os demais isótopos não possuem esta propriedade. Uma maneira de separar isótopos de terras raras consiste na separação isotópica a laser. Entretanto, para realizar este processo de separação são necessários diversos estudos que possibilitem o conhecimento espectroscópico do átomo para o correto ajuste na sintonia dos lasers. O objetivo deste trabalho foi investigar os desvios isotópicos e as posições absolutas das transições dos isótopos de érbio que partem do estado fundamental, na região de operação dos lasers presentes no laboratório (de 576 nm a 600 nm). Para isso empregaram-se duas técnicas sub-Doppler: (i) espectroscopia optogalvânica intermodulada e (ii) fluorescência induzida por laser intermodulada, utilizando uma lâmpada vazada de cátodo oco construída no Instituto de Estudos Avançados. Foram estudados quatro comprimentos de onda de transições que partem do estado fundamental: 576,440 nm (0 → 17347,86 cm ⁻¹), 582,842 nm (0 → 17157,31 cm ⁻¹), 585,693 nm (0 → 17070,17 cm ⁻¹) e 587,232 nm (0 → 17029,06 cm ⁻¹), sendo que somente para a última transição não foram obtidos resultados devido a sua baixa intensidade relativa. Além disso, foram obtidos os valores absolutos das frequências de sintonia de excitação de cada isótopo com o auxílio de espectros de fluorescência da molécula de iodo. Tais comprimentos de onda do primeiro passo para a fotoionização definem a seletividade do processo, tornando os resultados deste trabalho uma importante ferramenta para o processo de separação a laser dos isótopos de érbio.			
12. GRAU DE SIGILO: <div style="text-align: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO </div>			