

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.

Jhonatha Ricardo dos Santos

**ESPECTROSCOPIA EM VAPOR ATÔMICO DE
DISPRÓSIO GERADO POR ABLAÇÃO A LASER**



Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro
Orientador



Prof. Dr. Jonas Jakutis Neto
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2019

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

<p>Santos, Jhonatha Ricardo dos Espectroscopia em Vapor Atômico de Disprósio Gerado por Ablação a Laser / Jhonatha Ricardo. São José dos Campos, 2019. 152f.</p> <p>Tese de doutorado – Curso de Física e área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2019. Orientador: Dr. Marcelo Geraldo Destro</p> <p>1. Espectroscopia Atômica. 2. Disprósio. 3. Terras-raras. 4. Enriquecimento Isotópico a Laser. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Espectroscopia em Vapor Atômico de Disprósio Gerado por Ablação a Laser.</p>

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DOS SANTOS, Jhonatha Ricardo. Espectroscopia em Vapor Atômico de Disprósio Gerado por Ablação a Laser. 2019. 152f. Tese de doutorado em Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Jhonatha Ricardo dos Santos

TÍTULO DO TRABALHO: Espectroscopia em Vapor Atômico de Disprósio Gerado por Ablação a Laser

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2019

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação 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).

Jhonatha Ricardo dos Santos
Av. Quatro, nº96, São Judas Tadeu
CEP: 12228-456, São José dos Campos - SP

ESPECTROSCOPIA EM VAPOR ATÔMICO DE DISPRÓCIO GERADO POR ABLAÇÃO A LASER

Jhonatha Ricardo dos Santos

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Marques	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro	Orientador	- ITA/IEAv
Prof. Dr. Jonas Jakutis Neto	Coorientador	- IEAv
Prof. Dr. Francisco Bolívar C. Machado	Membro Interno	- ITA
Profa. Dra. Lilia Coronato Courrol	Membro Externo	- UNIFESP
Prof. Dr. Carlos Eduardo Fellows	Membro Externo	- UFF

ITA

*Dedico este trabalho
aqueles que me conduziram e me acompanharam,
a todos os meus Mestres,
a todos os meus Alunos,
aos meus pais,
ao meus Sobrinhos,
aos meus Irmãos
a minha Esposa Alessandra
e ao meu amado filho Heitor.*

Agradecimentos

Nas palavras de Isaac Newton: “Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”. O desenvolvimento deste trabalho só foi possível, graças ao comprometimento e colaboração de muitas pessoas.

Agradeço imensamente ao meu Orientador, Prof. Dr. Marcelo Geraldo Destro, por toda confiança e dedicação. Pelo duro trabalho de me guiar, me acompanhar e me ensinar por mais de nove anos. Pela preocupação dedicada a seus alunos, dentro e fora do universo acadêmico.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Jonas Jakutis Neto, por acreditar no meu trabalho, por me trazer novos desafios e responsabilidades. Pelo exemplo de pesquisador/professor dedicado e comprometido com a pesquisa e com os seus alunos.

Aos pesquisadores, Dra. Maria Esther Sbampato, Dr. José Wilson Neri e Dr. Nicolau André Silveiras Rodrigues, que mesmo sem os títulos de orientação merecem todos os créditos por ela. Pessoas que me acompanharam de perto durante todo o meu período de permanência no IEAv. Pessoas que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos tecnologistas do IEAv, Eng. Kaw Kawai Yum, Eng. Carlos Alberto Barbosa da Silva, Eng. Jaime Tsutomu Watanuki e Me. Benedito Christ, que me ajudaram inúmeras vezes com o desenvolvimento e manutenção das câmaras de ablação.

Aos demais pesquisadores, tecnologistas e funcionários do IEAv, que estiveram presentes em diversos momentos do trabalho.

Ao Dr. Prof. Manuel M. B. Malheiro, pela seriedade e dedicação com que encara seu papel na pós-graduação da Física do ITA e, por sempre buscar alternativas para auxiliar os alunos do programa.

Por meus grandes amigos e companheiros de trabalho, Dra. Patrícia Bueno, Dr. Alessandro R. Victor e Dr. Luiz Felipe Nardin Barreta, com quem eu sempre pude contar dentro e fora do Instituto. Pessoas que se tornaram a minha família em São José dos Campos.

Aos amigos e colaboradores do IEAv, pelas discussões, pelas conversas e pelo convívio.

A todos os meus mestres que me guiaram durante toda caminha. Em especial ao meu primeiro professor de Física e amigo, Luiz Flávio Rodrigues. Obrigado por abrir os meus olhos.

Aos meus alunos, que reforçam todos os dias a importância da minha profissão. Em especial a minha turma de 2018, que me acompanhou durante o período de doutorado e me proporcionou momentos ímpares.

Aos amigos de sempre, que estiveram sempre ao meu lado, me ajudando e incentivando em todas as fases da vida, Célio Flávio Pontes, Cláudio Fernando Claudino Simas, João Fernando da Silva, Guilherme César Martins de Oliveira, Daniel Nunes da Silva, Benício Ramos Magalhães, Lucas Shcmoeller Rodrigues, Lucas José da Silva, Júlio César Faria da Silva e a todos os amigos que não pude citar aqui.

À minha mãe, Nadir Claudino dos Santos, pela dedicação e amor doados integralmente. Por me guiar do caminho da fé. Pela força e persistência que me proporcionaram um norte no mundo acadêmico.

Ao meu pai, Otto Ricardo dos Santos, pelo apoio e incentivo, em todos os passos de minha vida. Por me mostrar a importância do trabalho digno.

Aos meus irmãos, Otto Ricardo dos Santos Júnior e Rita de Cássia Claudino dos Santos, por estarem sempre ao meu lado e por me presentear com os meus amados sobrinhos.

Aos meus sogros, Luiz Roberto Vidal e Maria de Lourdes Vidal, pelo auxílio e grande presteza nos momentos mais difíceis dessa caminhada.

À minha amada esposa, Alessandra da Silva Vidal dos Santos, pelo apoio, pela dedicação e amor em todos os momentos. Por ser capaz de alterar o curso de sua vida e recomeçar do zero para estar ao meu lado. E principalmente, por ser a portadora do meu maior presente. Por ser aquela que concedeu o título mais importante da minha vida, ser Pai do meu amado filho Heitor Ricardo Vidal dos Santos.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica e ao Instituto de Estudos Avançados - IEAv por permitir a realização e proporcionar a infraestrutura necessária para o trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro concedido.

Por fim, agradeço ao Criador, pelo dom da vida e por cercá-la de pessoas incríveis. Viver ao lado de seres ímpares é um verdadeiro privilégio.

*"Que a Ciência seja sempre Guia da minha Mente,
E o Criador os Alicerces da minha Alma".*

Jhonatha Ricardo dos Santos

Resumo

O Grupo de Lasers e Aplicações do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) iniciou, em 2008, estudos dedicados ao processo de enriquecimento isotópico a laser envolvendo três dos elementos terras raras: o disprosio (Dy), o neodímio (Nd) e o érbio (Er). Elementos escolhidos com base nas aplicações dos isótopos desses elementos em áreas estratégicas. Este trabalho tem um papel importante no projeto de separação isotópica, pois apresenta os primeiros estudos realizados em vapor atômico de disprosio gerado por ablação a laser. Na primeira etapa do trabalho é apresentada uma nova metodologia para a caracterização de plasmas que possibilita determinar a temperatura, densidade de elétrons e concentrações das espécies contidas no plasma gerado por ablação a laser em qualquer ambiente. Com a abordagem utilizada foi possível estimar e acompanhar as variações das concentrações das espécies do plasma dentro da sua evolução espacial, informação de extrema importância para a eficiência do processo de fotoionização seletiva. Do ponto de vista acadêmico, o método defendido permitiu estimar dados inéditos do parâmetro de impacto de elétrons de algumas transições do disprosio através do estudo do alargamento Stark das linhas de emissão do plasma.

Na segunda fase deste trabalho foi possível determinar os desvios dos isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy nas transições 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) aplicando a técnica de espectroscopia fluorescência induzida por laser de alta resolução no vapor atômico de disprosio gerado por ablação a laser. A geometria favorável da técnica permitiu diminuir o efeito Doppler de alargamento e, desta forma obter espectros mais resolvidos. Além disso, com os espectros de alta resolução foi possível determinar as posições absolutas dos isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy nas transições estudadas. As posições obtidas são indispensáveis para a realização do processo de fotoionização seletiva e o possível enriquecimento desses isótopos.

Abstract

The Lasers and Applications Group of the Institute of Advanced Studies (IEAv) started in 2008 studies dedicated to the process of isotopic laser enrichment involving three of the rare earth elements: dysprosium (Dy), neodymium (Nd) and erbium (Er). These elements were chosen based on their isotopes applications in strategic areas.

This work plays an important role for the isotope separation project, since it presents the first studies carried out on an atomic vapor of dysprosium generated by laser ablation. In the first stage of the work is presented a new methodology for the characterization of plasmas that allows to determine the temperature, electron density and concentrations of the species contained in plasma generated by laser ablation in any environment. With the approach presented it is possible to estimate and monitor the variations of species concentrations within the plasma spatial evolution, and this is a very important information for the efficiency of the selective photoionization process. From the academic point of view, this method allow the estimation of unpublished data of the electron impact parameter for some dysprosium transitions through the observation of the Stark broadening of the plasma emission lines.

In the second part of this work it was possible to determine the isotopic shifts between the ^{164}Dy and ^{162}Dy isotopes for the transitions 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) and 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) applying laser induced fluorescence in the atomic vapor of dysprosium generated by laser ablation. The favorable geometry of the technique reduces the Doppler broadening and, therefore, obtain a more resolved spectrum. In addition, due to the high-resolution spectra, it was possible to determine the absolute position of the ^{164}Dy and ^{162}Dy isotopes at the studied transitions. The positions obtained are requisite for the selective photoionization process which makes possible the enrichment of these isotopes.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema de Fotoionização seletiva a múltiplos passos a laser.....	26
Figura 2.1. Representação do diagrama de dois níveis de energia para a emissão espontânea.	31
Figura 2.2. Representação do diagrama de dois níveis para o processo de absorção.....	32
Figura 2.3: Representação do diagrama de dois níveis para o processo de emissão estimulada.....	33
Figura 2.4. Representação dos perfis de alargamento de linha. (A) Perfil lorentziano característico de alargamentos homogêneos. (B) Perfil gaussiano característico de alargamentos não homogêneos.....	36
Figura 2.5. Alargamento de espectro causado pelo efeito Doppler. Figura adaptada a partir da referência [19].....	38
Figura 2.6: Exemplo de resolução espectral. Desde que a resolução espectral é definida por FWHM ($\delta\lambda$), verifica-se que quanto maior o valor de $\delta\lambda$, mais os picos se sobrepõem.	40
Figura 2.7: Perfil de Voigt resultante da convolução dos perfis gaussiano e lorentziano. Figura adaptada da referência [45].	41
Figura 3.1. Esquema de processos envolvidos em ablações com lasers de nanosegundos em um ambiente contendo gás.....	51
Figura 3.2. Esquema de aplicação do método IRSAC adaptado a partir das referências [97, 101] e procedimentos adicionais propostos na publicação vinculada a este trabalho [41].	60
Figura 3.3. Arranjo experimental para técnica LIBS.....	61
Figura 3.4. Câmara de Ablação 1 desenvolvida nos laboratórios do IEAv. Esquema e fotos da câmara de ablação utilizada para experimentos LIBS em pressão de argônio.	62
Figura 3.5. Calibração da intensidade do espectrômetro LIBS2500plus utilizando uma lâmpada de calibração de tungstênio, modelo ORIEL 63355 da Newport. (A) Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio coletado pelo LIBS2500 plus e a curva teoria da lâmpada fornecida pelo fabricante. (B) Curva de calibração para o espectrômetro. (C) Espectro do PIL de disprósio coletado com o LIBS2500 plus. (D) Espectro com intensidades corrigidas.	64
Figura 3.6. Identificação das linhas de argônio e disprósio entre 650 a 700 nm no espectro experimental LIBS. (A) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio	

de 100 mbar. Espectros de disprósio (B) e argônio (C) simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.....	65
Figura 3.7. Ajuste da curva de Lorentz sobre a linha espectral 598,85 nm de disprósio para determinação da intensidade e largura de linha da transição.....	67
Figura 3.8. Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (A) Gráfico sem a correção de autoabsorção das linhas de Dy I e Dy II com coeficientes de correlação de $R^2 = 0,86$ e $R^2 = 0,93$, respectivamente. (B) Gráfico com as intensidades das linhas corrigidas. As retas ajustadas possuem coeficientes de correlação de $R^2 = 0,99$ para o átomo neutro e $R^2 = 0,96$ para as transições do íon.....	69
Figura 3.9. Gráfico de Saha-Boltzmann tradicional para as linhas de Dy I e Dy II com correlação de 0,97.....	71
Figura 3.10. Gráfico de Saha-Boltzmann para as linhas de Dy I e Dy II com correlação de 0,99.	72
Figura 3.11. Representação da coleta da emissão gerada pelo PIL com relação a sua evolução no eixo de propagação.....	73
Figura 3.12. Evolução espacial dos parâmetros T e N_e do PIL em 100 mbar de argônio. As distâncias estão relacionadas ao eixo de propagação da pluma a partir da superfície da amostra. (A) Evolução da temperatura eletrônica. (B) Evolução da densidade de elétrons.	74
Figura 3.13. Evolução espacial dos parâmetros T e N_e do PIL em 50 mbar de argônio. As distâncias estão relacionadas ao eixo de propagação da pluma a partir da superfície da amostra. (A) Evolução da temperatura eletrônica. (B) Evolução da densidade de elétrons.	76
Figura 3.14. Evolução temporal da emissão do PIL de disprósio em pressão de 100 mbar de argônio.	77
Figura 3.15. Relação entre a sincronização dos sinais dos pulsos do laser com frequência 1 Hz (linha contínua) e os tempos atraso para abertura do espectrômetro LIBS2500plus (linha tracejada).	78
Figura 3.16. Corte transversal da amostra cilíndrica de disprósio e mesa de translação XY para ablação da amostra.....	79
Figura 3.17. Câmara de ablação para aplicação das técnicas LIBS e LIF em vapor atômico de disprósio.....	80
Figura 3.18. Arranjo experimental para técnica LIBS em vácuo.	81

Figura 3.19. Linha de emissão do laser Nd: YAG (532 nm) coletada pelas grades de difração de 1200 g/mm e 2400g/mm TRIAX 550.....	82
Figura 3.20. Gráficos de caracterização do PIL no vácuo próximo a superfície da amostra. (A) Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (B) Gráficos de Saha-Boltzmann para as linhas de emissão dos átomos Dy I e Dy II.	83
Figura 3.21. Gráficos de caracterização do PIL no vácuo para a distância de 1,5 mm da superfície da amostra. (A) Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (B) Gráficos de Saha-Boltzmann para as linhas de emissão dos átomos Dy I e Dy II.	84
Figura 3.22. Relação entre as intensidades da linha 591,68 nm do íon de disprósio e da linha 598,85 nm do átomo neutro.	85
Figura 4.1. Tipos de transições de fluorescência: (A) transição ressonante; (B) transição direta e; (C) transição passo a passo. No diagrama E_0 é o nível de energia mais baixo (geralmente o estado fundamental), E_1 é o nível intermediário, e o estado de maior energia é o estado excitado E_2	89
Figura 4.2. Gráfico de King modificado a partir de [122], construído a partir do desvio modificado em uma linha espectral b contra a linha 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.	96
Figura 4.3. Diagrama da soma vetorial do momento angular orbital L e do momento angular de spin S do elétron originando o momento angular J . Este último vetor, por sua vez, ao ser somado com o vetor momento nuclear de spin nuclear I resulta no vetor momento angular total F responsável pelo desdobramento da estrutura hiperfina.	97
Figura 4.4. Arranjo experimental da técnica LIF em vapor atômico de disprósio.	103
Figura 4.5. Fotografias da câmara durante a aplicação da técnica LIF e esquema ilustrativo do suporte para ablação da amostra e colimação do feixe atômico.	104
Figura 4.6. Espectro experimental calibrado para transição 597,452 nm de disprósio. (I) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF em vapor atômico. (II) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF para calibração absoluta do espectro. (III) Sinal do interferômetro Fraby-Perot (FSR de 1,5 GHz) para calibração relativa do espectro experimental.	107
Figura 4.7. Espectro experimental calibrado para transição 598,859 nm de disprósio. (I) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF em vapor atômico. (II) Espectro de emissão	

- obtido pela técnica LIF para calibração absoluta do espectro. (III) Sinal do interferômetro Fraby-Perot (FSR de 1,5 GHz) para calibração relativa do espectro experimental. 108
- Figura 4.8. Comparação entre o espectro experimental de emissão da transição 597,452 nm do disprósio e os espectros simulados a partir de dados da literatura [93, 125]. Simulado (I): Espectro de referência para identificação de picos dos isótopos na transição. (II) Espectro experimental. Simulado (III): Espectro simulado com alargamentos Doppler e instrumental. Transições identificadas nos picos numerados: (1) ^{164}Dy ; (2) ^{163}Dy 9,5-9,5; (3) ^{163}Dy 8,5-8,5; (4) ^{162}Dy ; (5) ^{163}Dy 5,5-5,5; (6) ^{163}Dy 6,5-6,5 e ^{161}Dy 6,5-6,5; (7) ^{161}Dy 7,5-7,5; (8) ^{163}Dy 5,5-5,5 e ^{161}Dy 8,5-8,5; (9) ^{161}Dy 9,5-9,5; (10) ^{160}Dy ; (11) ^{163}Dy 10,5-10,5..... 109
- Figura 4.9. Comparação entre o espectro experimental de emissão da transição 597,452 nm do disprósio e os espectros simulados a partir de dados da literatura [93, 125]. Simulado (I): Espectro de referência para identificação de picos dos isótopos na transição. (II) Espectro experimental. Simulado (III): Espectro simulado com alargamentos Doppler e instrumental. Transições identificadas nos picos numerados: (1) ^{163}Dy 10,5-9,5; (2) ^{163}Dy 9,5-8,5; (3) ^{164}Dy ; (4) ^{161}Dy 5,5-4,5; (5): ^{163}Dy 8,5-7,5; (6) ^{161}Dy 6,5-5,5; (7) ^{162}Dy ; (8) ^{161}Dy 7,5-6,5; (9) ^{163}Dy 7,5-6,5; (10) ^{161}Dy 8,5-7,5; (10) ^{161}Dy 8,5-7,5; (11) ^{160}Dy ; (12) ^{163}Dy 6,5-5,5; (13) ^{161}Dy 9,5-8,5; (14) ^{163}Dy 5,5-4,5; (15) ^{161}Dy 10,5-9,5. 110
- Figura 4.10. Gráficos de King para as transições 597,452 nm e 598,859 nm do disprósio, obtidos com os dados publicados por Wakasugi et. al [42]. Os resultados obtidos neste trabalho estão inseridos no mesmo gráfico. No gráfico as ordenadas indicam os desvios isotópicos modificados para as linhas estudadas, enquanto, as abscissas apresentam os desvios isotópicos modificados para a linhas 569,9 nm segundo dados da mesma referência [42]..... 112
- Figura 4.11. Comparação da resolução espectral dos sinais da transição 598,859 nm obtidos por diferentes técnicas espectroscópicas. (I) Espectro obtido utilizando técnica espectroscopia optogalvânica intermodulada em descargas de catodo oco. Espectro obtido pela técnica LIF em vapor atômico de disprósio modulando a radiação do laser de corante com: (II) chopper mecânico; (III) MEO com frequências de 10 MHz; e (III) MEO com frequências de 10 GHz. 114
- Figura A.0.1. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 440 a 500 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm. 129

Figura A.0.2. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 500 a 550 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	130
Figura A.0.3. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 550 a 575 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	130
Figura A.0.4. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 575 a 600 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	131
Figura A.0.5. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 600 a 650 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	131
Figura A.0.6. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 650 a 700 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	132
Figura A.0.7. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 700 a 750 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	132
Figura A.0.8. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 750 a 800 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	133
Figura A.0.9. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 800 a 850 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	133
Figura A.0.10. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 850 a 900 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do	

PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.	134
--	-----

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Cotação de TR em sua forma de óxido, metal e isótopo [8, 9]. Os valores em dólares por unidade de massa. O grau de pureza dos óxidos e metais são superiores a 99%.	25
Tabela 1.2. Isótopos estáveis de disprósio: abundância, estudos e aplicações [37, 38].	28
Tabela 3.1. Reações de equilíbrio dos quatro tipos de balanços presentes em um equilíbrio termodinâmico [66]. Na tabela X e Y são espécies com energia EX e Ey , respectivamente. Os subscritos i, j, m e n representam estados de energia distintos.....	44
Tabela 3.2. Linhas de emissão utilizadas na aplicação do método CF-LIBS.....	66
Tabela 3.3. Parâmetros de impacto de elétrons w das linhas de Dy I para a temperatura de 6835 ± 101 K e densidade Ne de $(4,5 \pm 0,8) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	86
Tabela 4.1. Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $598,859 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) dos isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy , $J = 8 \rightarrow J = 7$, $I = 52$	101
Tabela 4.2. Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição $597,452 \text{ nm}$ ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) dos isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy , $J = 8 \rightarrow J = 8$, $I = 52$	102
Tabela 4.3. Informações das transições eletrônicas estudadas neste trabalho.....	107
Tabela 4.4. Valores observados de desvios entre os isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy	111
Tabela 4.5. Valores absolutos das posições dos picos dos isótopos 164 e 162 do disprósio para as transições estudadas. A incerteza dos valores é definida pelo desvio padrão..	111
Tabela 4.6. Comparação entre os valores absolutos dos picos dos isótopos 164 e 162 do disprósio para as transições estudadas.....	111
Tabela B.0.1. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado na superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 9562 ± 128 K para densidade de elétrons de $(3,1 \pm 0,4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	135
Tabela B.0.2. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta	

focalizado a 0,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10666 ± 258 K para densidade de elétrons de $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.	136
Tabela B.0.3. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,0 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10854 ± 180 K para densidade de elétrons de $(9,9 \pm 0,9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	136
Tabela B.0.4. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 8614 ± 142 K para densidade de elétrons de $(5,2 \pm 0,4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.	137
Tabela B.0.5. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 0,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10344 ± 215 K para densidade de elétrons de $(3,8 \pm 0,9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	137
Tabela 0.6. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,0 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10442 ± 134 K para densidade de elétrons de $(4,9 \pm 0,9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	138
Tabela B.0.7. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10147 ± 130 K para densidade de elétrons de $(3,4 \pm 0,6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	138
Tabela B.0.8. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro TRIAX. As medidas foram obtidas em PIL no vácuo (10^{-3} mbar) e o sistema óptico de coleta focalizado na superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 6834 ± 110 K para densidade de elétrons de $(4,5 \pm 0,8) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.	139
Tabela B.0.9. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro TRIAX. As medidas foram obtidas em	

PIL no vácuo (10^{-3} mbar) e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 5173 ± 35 K para densidade de elétrons de $(7,9 \pm 7,2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 139

Lista de Siglas

ASAS	<i>Analysis and Simulation of Atomic Spectra</i>
AVLIS	<i>Atomic Vapor Laser Isotope Separation</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CF-LIBS	<i>Calibration Free - Laser Induced - Breakdown Spectroscopy</i>
COG	<i>Curves Growth</i>
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
EOGI	Espectroscopia OptoGalvânica Intermodulada
ET	Equilíbrio Termodinâmico
ETL	Equilíbrio Termodinâmico Local
FDEA	Função de Distribuição dos Estados Atômicos
FDEE	Função de Distribuição de Energia dos Elétrons
FS	<i>Field Shift</i>
FWHM	<i>Full-Width at Half-Maximum</i>
GPL	<i>General Public License</i>
HFS	<i>HiperFine Structure</i>
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
IRSAC	<i>Internal Reference for Self-absorption Correction</i>
IS	<i>Isotopic Shift</i>
LIBS	<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LIF	<i>Laser Induced Fluorescence</i>
LIPS	<i>Laser-Induced Plasma Spectroscopy</i>
MEO	Modulador Eletro-Óptico
MS	<i>Mass Shift</i>
Nd YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i>
NIST	<i>Nacional Institute of Standards and Technology</i>
NMS	<i>Normal Mass Shift</i>

PASIL	Processo Atômico de Separação Isotópico via Laser
PIL	<i>Plasmas Induzidos por Laser</i>
SMS	<i>Specific Mass Shift</i>
TR	Terras raras

Sumário

1	Introdução	24
2	Fundamentos de Espectroscopia	31
2.1	Interação Radiação-Matéria	31
2.1.1	Processo de Emissão Espontânea	31
2.1.2	Processo de Absorção.....	32
2.1.3	Processo de Emissão Estimulada	33
2.1.4	Regras de Seleção.....	33
2.2	Outros Tipos de Radiação	34
2.3	Mecanismos de Alargamentos de Linhas Espectrais	35
2.3.1	Alargamentos Homogêneos e Não Homogêneos.....	36
2.3.2	Alargamento Natural	37
2.3.3	Alargamento Doppler	37
2.3.4	Alargamento por Pressão ou Colisional	39
2.3.5	Alargamento Instrumental e Resolução Espectral	40
2.3.6	Alargamento Total.....	41
3	Espectroscopia de Plasmas Induzidos por Laser (LIBS)	42
3.1	Princípios Físicos de Plasmas Induzidos por Laser.....	43
3.1.1	Equilíbrio Termodinâmico (ET).....	43
3.1.2	Equilíbrio Termodinâmico Local (ETL)	44
3.1.3	Critérios de Validade do ETL	45
3.2	O processo de Ablação a Laser	50
3.3	Método LIBS Livre de Calibração.	51
3.3.1	O Método CF-LIBS e a Autoabsorção das Linhas de Emissão	53
3.3.2	O Efeito da Autoabsorção nas Linhas Espectrais.....	54
3.3.3	Aplicação do Método IRSAC na Caracterização do PIL de Disprósio.....	56

3.3.4	O Método de Saha-Boltzmann, Mudanças no Método IRSAC e a Redução de Erros Experimentais.....	57
3.4	CF-LIBS de Disprósio Gerados em Ambientes com Argônio.....	60
3.4.1	Arranjo Experimental LIBS	61
3.4.2	Calibração do Espectrômetro LIBS2500 plus	62
3.4.3	Identificação e Cálculo de Intensidades das Linhas de Emissão	64
3.4.4	Exemplo de Aplicação do Método CF-LIBS/IRSAC	67
3.4.5	Resultados e Discussões	72
3.5	CF-LIBS de Disprósio Gerados em Vácuo	78
3.5.1	Arranjo Experimental	78
3.5.2	Resultados e Discussões	81
3.6	O Alargamento Stark e o Parâmetro de Impacto de Elétrons das Linhas de Dy I	85
3.7	Conclusão	87
4	Espectroscopia Atômica de Fluorescência Induzida por Laser	89
4.1	Técnica de Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser	89
4.2	Espectroscopia Atômica a Laser de Alta Resolução	91
4.2.1	Conceitos	92
4.2.2	Método Gráfico de King	95
4.2.3	Desdobramento da Estrutura Hiperfina.....	96
4.2.4	Simulação de Desvio Isotópico e Estrutura Hiperfina	99
4.2.5	Simulação do espectro da molécula iodo (I ₂).....	102
4.3	Arranjo Experimental	102
4.4	Tratamento de Erros do Desvio Isotópico	105
4.5	Resultados e Discussões	106
4.6	Conclusão	114
5	Conclusões Gerais.....	116
6	Sugestão de Trabalhos Futuros	119

Referências Bibliográficas.....	121
Apêndice A: Espectros de Emissão LIBS em Pressão de Argônio de 100 mbar.	129
Apêndice B: Parâmetro de Impacto de Elétrons para Transições do Átomo de Disprósio. 135	
Apêndice C: Código Computacional para Simulação de Espectros Atômicos.	140
C. 1. Código Fonte do Arquivo main.m	140
C. 2. Código Fonte do Arquivo shifts.m	144
Apêndice D: Publicações e Participações em Encontros.....	148
D.1 Registro de Patente.....	149
D.2 Artigo Publicado na Revista Software X	150
D.3 Artigo Publicado na Revista Applied Spectroscopy	151
Folha de Registro do Documento	Erro! Indicador não definido.

1 Introdução

A evolução dos materiais está claramente ligada à história da humanidade. Registros históricos [1, 2] relatam que, da manipulação de pedras até o desenvolvimento da nanotecnologia, a história humana mostra uma íntima relação entre a evolução tecnológica e o desenvolvimento dos materiais. Com base nessa evolução e nas novas tendências tecnológicas, o Grupo de Laser e Aplicação do Instituto de Estudos Avançados (IEAv/DCTA), volta sua atenção ao estudo de isótopos estáveis dos elementos conhecidos como Terras Raras (TR) devido as propriedades específicas de determinados isótopos.

TR é o nome dado aos elementos químicos que compreendem os lantanídeos, além do escândio (Sc, $Z = 21$) e o ítrio (Y, $Z = 39$). O crescimento da demanda de metais raros, indispensáveis nas indústrias de alta tecnologia, traz consigo o aumento considerável de interesse pelos elementos de TR em virtude de suas propriedades eletromagnéticas e luminescentes [3]. Atualmente, os elementos de TR estão presentes em vários produtos como: carros, catalisadores, televisores, monitores, celulares, ímãs permanentes, baterias recarregáveis e diversos equipamentos médicos. Cabe ressaltar que mesmo em suas composições naturais as aplicações dos elementos de TR, especialmente na área de defesa, são de interesse estratégicos. Estas aplicações vão desde a confecção de turbinas e outros componentes de aeronaves; sistemas de guiamento de mísseis, lasers e bombas inteligentes; sistemas de contramedidas eletrônicas; sistemas de detecção de minas submarinas; sistemas de defesas antimísseis; medidores de distância; bateria de força de satélites, painéis de controle de sistema de defesa, radares, equipamentos ópticos entre outros [4]. Cientes dessas aplicações e do crescimento dos elementos de TR, Filho e Serra [5] declararam que o desenvolvimento de uma nação é proporcional ao consumo destes elementos no meio tecnológico.

A produção atual de TR no Brasil é praticamente nula. No entanto, o país, pelas suas reservas, teores dos minérios, variedade de depósitos e capacitação tecnológica, apresenta bom potencial para a extração de TR que poderá ser feita a partir de suas reservas ou até mesmo de outros depósitos específicos [5, 6].

Além das atividades de mineração de TR é importante desenvolver atividades de pesquisa e desenvolvimento com a finalidade de agregar valor ao minério bruto [5]. Assim como o mercado de TR, o mercado de isótopos estáveis está em constante crescimento, primeiramente, devido ao considerável aumento do uso de isótopos estáveis

em diferentes áreas de ciência e tecnologia nos últimos anos, que vai desde a medicina à indústria nuclear, segundo, pela capacidade crescente de diminuir os custos da produção de isótopos estáveis em escala industrial. Estudos demonstraram, por exemplo, que um laser de hélio-cádmio fabricado a partir de determinados isótopos de cádmio, aumentou sua potência em 30% além de permitir a redução do seu tamanho [7]. Este conceito pode ser aplicado para fabricação de fibras ópticas, moderadores nucleares ou superimãs mais eficientes.

O ganho tecnológico traz consigo o ganho econômico. A Tabela 1.1 exibe a cotação de TR como uma ilustração do valor agregado a estes materiais na forma de óxido, metal e de um de seus isótopos.

Tabela 1.1. Cotação de TR em sua forma de óxido, metal e isótopo [8, 9]. Os valores em dólares por unidade de massa. O grau de pureza dos óxidos e metais são superiores a 99%.

Elemento	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 (97%) - 15.890.000,00
Itérbio	53,00	1.575,00	^{168}Yb (97%) - 94.700.000,00

O enriquecimento isotópico é o processo pelo qual se aumenta a concentração de um isótopo de um dado elemento químico e as técnicas de enriquecimento de isótopos são procedimentos de custo elevado. Métodos tradicionais, como por exemplo, difusão gasosa ou ultracentrifugação se baseiam na diferença de massa entre os isótopos de um elemento químico. Contudo, esses métodos tradicionais não se aplicam a elementos com vários isótopos e com isótopos que apresentam pequenas diferenças de massa entre si, como no caso dos isótopos de TR [10]. Os isótopos que constam na Tabela 1.1, por exemplo, foram enriquecidos por meio da técnica de separação por campos eletromagnéticos, com um dispositivo conhecido como Calutron [11, 12].

Diferente dos demais métodos de enriquecimento, o método de separação isotópica a laser em vapor atômico (AVLIS) [13, 14] baseia-se na diferença de absorção de radiação eletromagnética apresentada pela variedade de isótopos de um átomo, devido ao deslocamento de níveis eletrônicos causados por efeitos de spin nuclear e volume dos diferentes isótopos [15]. Os métodos de enriquecimento isotópico a laser são baseados na excitação seletiva de um isótopo molecular ou atômico na forma gasosa. Este processo

consiste na excitação de um isótopo por uma sequência de absorção de múltiplos comprimentos de onda diferentes, até a partícula atingir um estado autoionizante ou um estado de Rydberg, como ilustra a Figura 1.1. A energia de ionização dos elementos de TR (entre 4,7 eV e 6,6 eV) torna conveniente a utilização de três lasers sintonizados na região do espectro visível. A Figura 1.1 resume os esquemas básicos utilizados no processo de separação isotópica a laser para fotoionizar os isótopos de interesse [16].

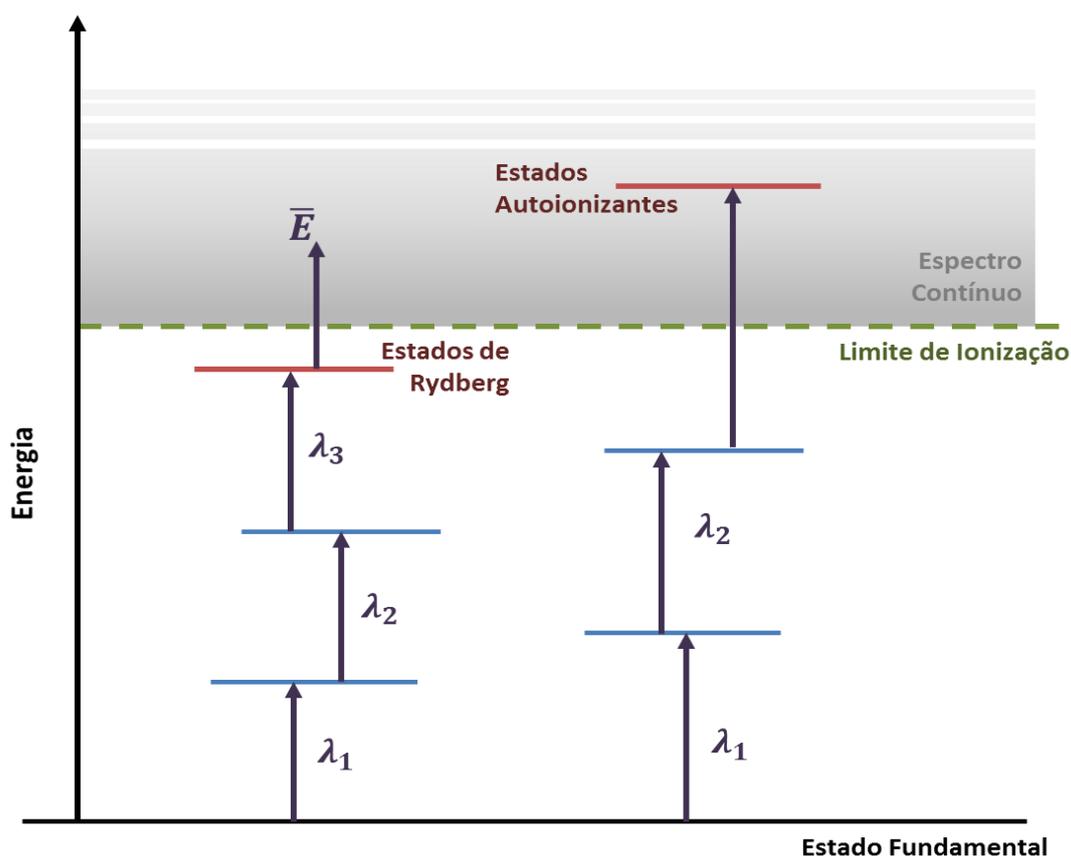


Figura 1.1. Esquema de Fotoionização seletiva a múltiplos passos a laser.

O estado de Rydberg é aquele cujos elétrons de valência estão abaixo do limite de ionização. Entretanto, o átomo (ou molécula) neste estado pode ser facilmente ionizado por pequenas perturbações, tais como colisões com átomos ou elétrons, por campos elétricos exteriores (utilizado para uma detecção muito sensível destes átomos), ou por meio da absorção de mais um fóton de comprimento de onda no infravermelho. Os estados autoionizantes são estados atômicos, que podem ser considerados como estados ligados, para os quais os níveis de energia dos elétrons de valência estão acima do limite de ionização. De maneira geral o espectro de absorção, acima do limite de ionização, é contínuo, entretanto, para átomos complexos, como os átomos de TR, são observados estados discretos próximos do limite de ionização, superpostos no espectro contínuo [15].

Em particular, estes são estados gerados a partir de dois elétrons excitados cuja energia total de excitação excede o potencial de ionização do átomo. Entretanto, a interação entre estes dois elétrons causa a extinção deste estado ligado, assim que um dos elétrons decai para um estado de menor energia e o outro recebe energia suficiente para ser liberado [17].

Em 2008, o Grupo de Laser e Aplicação do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) iniciou a execução do Projeto PASIL TR (Processo Atômico de Separação Isotópica via Laser de Terras Raras) com o objetivo de capacitar tecnologicamente o país para a produção de metais com elevada pureza isotópica, e para o desenvolvimento de aplicações importantes e estratégicas. Neste contexto, o PASIL desenvolveu alguns trabalhos com o objetivo de realizar a fotoionização a laser com isótopos do neodímio (Nd) [10, 18], disprósio (Dy) [19, 20, 21] e érbio (Er) [22, 23], pois os isótopos destes elementos possibilitam cobrir uma vasta área de aplicações como: dispositivos optoeletrônicos, óptica integrada, moderadores de nêutrons, meios para lasers, baterias auxiliares de satélites, entre outras. Estes trabalhos envolvem desde os estudos das rotas de fotoionização seletiva [18, 19, 23] aos estudos de desvios isotópicos para transições eletrônicas específicas destes elementos [10, 20, 22].

O disprósio, elemento de estudo deste trabalho, apresenta configuração eletrônica [Xe] $4f^{10} 6s^2$ e é composto por sete isótopos estáveis apresentados na Tabela 1.2. O espectro de disprósio, assim como os demais elementos de TR é objeto de diversos trabalhos há quase 50 anos [24, 25, 26]. A primeira publicação envolvendo o estudo do espectro de disprósio foi feita por Conway e Worden em 1971 [24]. No trabalho, os autores obtiveram mais de 22000 transições do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II), além de atribuírem alguns níveis para as diversas configurações do disprósio. A configuração para o estado fundamental ($4f^{10} 6s^2$) também foi atribuída por Conway e Worden [24], bem como a determinação de outros termos fundamentais $4f^{10} 6s^2 \ ^5I_8, \ ^5I_7, \ ^5I_6, \ ^5I_5, \ ^5I_4$.

A primeira publicação envolvendo estudos dos desvios isotópicos das transições de disprósio foi realizada em 1972 [27]. Na publicação, Ross apresenta os valores de desvios isotópicos $^{162}\text{Dy} - ^{160}\text{Dy}$ de 165 linhas obtidas com amostras enriquecidas. O estudo dessas transições permitiu a determinação da configuração de alguns estados excitados do disprósio e, desta forma, a adição de um número considerável de designações de níveis [28]. Trabalhos posteriores reportam valores precisos de desvios isotópicos, e

estrutura hiperfina, de várias transições de disprósio utilizando combinações de lasers de corante sintonizáveis em feixes atômicos [29, 30, 31, 32].

Em 1980, Zaal e seus colaboradores [25] apresentam desvios isotópicos de 31 transições ressonantes com o estado fundamental identificando as contribuições de massa e de campo nestes desvios. Esses resultados possibilitaram a determinação dos desvios de massa específicos dos níveis de energia envolvidos nessas transições eletrônicas. Posteriormente, desvios isotópicos e desdobramento da estrutura hiperfina de outras linhas de disprósio (entre 769-850 nm) foram determinados por Lipert e Lee [33] utilizando lasers de diodo.

Os isótopos de disprósio possuem aplicações em diversas áreas [34, 35]. Entre os seus sete isótopos estáveis (Tabela 1.2), destaca-se o isótopo ^{164}Dy que pode ser utilizado na construção de barras de controle nuclear. A alta eficiência na absorção de nêutrons e seu alto ponto de fusão concedem ao disprósio a capacidade de sofrer bombeamentos prolongados de nêutrons sem que sofra contração ou dilatação [36]. O isótopo ^{164}Dy também é usado na produção do isótopo instável ^{165}Dy para o tratamento de câncer e do ^{166}Ho para o tratamento de artrite [37].

Tabela 1.2. Isótopos estáveis de disprósio: abundância, estudos e aplicações [37, 38].

Isótopo	Abundância (%)	Estudos e Aplicações
^{156}Dy	0,056	Estudo na dupla captura elétrons.
^{158}Dy	0,095	
^{160}Dy	2,329	Pesquisas para investigar seu grande número de estados excitados.
^{161}Dy	18,889	Estudos para determinar suas propriedades como semicondutor.
^{162}Dy	25,475	Estudo de estados excitados em núcleos atômicos deformados.
^{163}Dy	24,896	
^{164}Dy	28,260	Absorção de nêutrons e tratamento de câncer e artrite.

Este trabalho tem um papel importante dentro do projeto PASIL TR, pois aqui são apresentados os primeiros estudos de espectroscopia em vapores atômicos de TR gerados por ablação a laser. Com o intuito de colaborar com o processo de fotoionização do átomo de disprósio, este trabalho defende uma nova metodologia de caracterização de plasma, com o objetivo principal de determinar a variação das concentração das espécies no vapor atômico utilizando técnicas espectroscópicas não invasivas, e posteriormente, certificar

que existem certas regiões do vapor atômico com densidade de átomos neutros suficientes para realização do processo de fotoionização seletiva dos átomos. Então, a partir desta certificação, realizar uma espectroscopia de fluorescência induzida por laser no vapor com o desígnio de determinar o desvio isotópico de transições do átomo de disprósio referentes ao primeiro passo da fotoionização (λ_1 do esquema de fotoionização da Figura 1.1).

No Capítulo 2 deste trabalho será apresentada uma breve descrição dos princípios espectroscópicos necessários para o entendimento e tratamento dos dados experimentais obtidos. Com o mesmo intuito introdutório, o início do Capítulo 3 traz um relato dos princípios que envolvem o comportamento termodinâmico dos plasmas induzidos por laser e os critérios de validade do equilíbrio termodinâmico [39].

Ainda no Capítulo 3 são apontados os resultados e as discussões da caracterização do vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser. A caracterização do plasma é feita nos moldes da técnica CF-LIBS (*Calibration Free - Laser Induced - Breakdown Spectroscopy*) [40] que permite estimar a concentração das espécies do plasma sem uma calibração prévia das concentrações do material. A união de diversos trabalhos promoveu o desenvolvimento de uma metodologia que leva em consideração o fenômeno de autoabsorção das linhas espectrais e expõe uma alternativa para a correção deste efeito sobre as intensidades e alargamentos das linhas espectrais. O método possibilitou o estudo da temperatura, densidade de elétrons e concentração das espécies do plasma durante sua evolução espacial ao longo do eixo de propagação do vapor atômico [41]. A abordagem independente do ambiente onde este plasma é gerado permitindo estimar os valores inéditos do parâmetro de impacto de elétrons de algumas transições do átomo de disprósio para certos valores de temperatura e densidade eletrônica.

O capítulo 4 foi destinado à descrição dos estudos empregados para a aplicação da técnica de espectroscopia atômica de fluorescência induzida por laser (LIF) de alta resolução. Após uma rápida descrição da técnica o capítulo traz os princípios básicos envolvidos na espectroscópica de alta resolução: desvios isotópicos e estrutura hiperfina, conceitos indispensáveis para o processo de separação isotópica. Com essas definições e um código computacional alimentado com dados da literatura foi possível obter simulações dos espectros de alta resolução das transições ressonantes 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) de disprósio que serão estudadas aqui.

Como mencionado anteriormente, o desvio isotópico das transições de disprósio estudadas neste trabalho (598,859 nm e 597,452 nm) já foram estudadas através da técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada (EOGI). Com a técnica EOGI aplicada em descargas elétricas, Barreta et. al [20] determinam os desvios entre os isótopos 162 e 164 de disprósio para as duas transições discutidas. Os resultados obtidos foram compatíveis com a literatura [42], contudo a resolução dos espectros ficou comprometida pelo alargamento Doppler característico da espectroscopia realizada em descargas. Com o intuito de melhorar a resolução dos espectros e reduzir o alargamento causado pelo efeito Doppler este capítulo apresenta uma técnica distinta aplicada em vapor atômico. A técnica LIF foi aplicada em um jato de vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser em um ambiente de baixa pressão ($\sim 10^{-3}$ mbar). Por fim, o Capítulo 4, traz a descrição do arranjo experimental desenvolvido no IEAv e as discussões dos resultados de desvios isotópicos obtidos com o uso da técnica LIF para as transições 598,859 nm e 597,452 nm átomo de disprósio.

No final da tese são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, além de algumas sugestões para trabalhos futuros envolvendo estudos sobre o comportamento do vapor atômico gerados por ablação a laser e a aplicação da técnica LIF, que podem complementar a pesquisa de enriquecimento isotópico a laser desenvolvida no IEAv.

2 Fundamentos de Espectroscopia

Assim como a estrutura atômica, o espectro de um átomo é único e o seu conhecimento permite a sua identificação em uma análise espectroscópica. Em resumo, o espectro atômico é a propriedade de um átomo de absorver ou emitir energia na forma de radiação eletromagnética com frequências de oscilação específicas. A espectroscopia atômica estuda o resultado dessa interação entre a radiação eletromagnética e os átomos. Neste capítulo serão apresentados os principais fundamentos para o estudo dos espectros atômicos.

2.1 Interação Radiação-Matéria

O estudo da interação entre matéria e a radiação proveniente de fontes laser de alta intensidade abriram novas possibilidades para análises de composição em superfícies sólidas, líquidas e gasosas [43]. As interações radiação-matéria são governadas pelas leis da mecânica quântica que descrevem como os fótons e elétrons interagem nos processos de absorção ou emissão. Quando um elétron absorve um fóton, este é promovido para um estado excitado de maior energia. Elétrons excitados tendem a decair para o estado de menor energia e neste processo de decaimento um fóton é emitido. A diferença entre os níveis de energia é característica de cada átomo (neutros ou íons) e tornam as frequências de emissão e/ou absorção particulares [44]. A síntese destes processos de interação é discutida em seguida.

2.1.1 Processo de Emissão Espontânea

Um átomo em seu estado excitado E_j decai espontaneamente para o nível de menor energia E_i e libera a diferença de energia entre estes níveis espontaneamente na forma de radiação eletromagnética com frequência ν definida pela Lei de Planck [45]:

$$\nu = \frac{(E_j - E_i)}{h}, \quad (2.1)$$

onde $h = 6,62 \times 10^{-34} J \cdot s$ é a constante de Planck. Este é o processo de emissão espontânea, esquematizado na Figura 2.1.

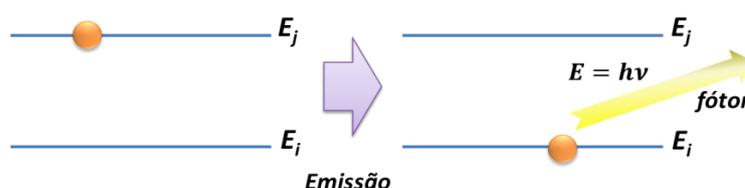


Figura 2.1. Representação do diagrama de dois níveis de energia para a emissão espontânea.

O parâmetro que descreve o processo de emissão é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein (A_{ji}). Para a transição entre os estados $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$, o coeficiente de emissão espontânea é dado por:

$$A_{ji} = \frac{dP_{ji}}{dt}, \quad (2.2)$$

onde P_{ji} é a probabilidade de emissão espontânea. Esse coeficiente fornece o número de fótons emitidos espontaneamente com energia $h\nu$ por unidade de tempo e dependem da estrutura atômica e da transição considerada. O coeficiente de emissão também está relacionado ao tempo de vida de um estado excitado τ .

$$\tau = \frac{1}{A_{ji}}. \quad (2.3)$$

O coeficiente A_{ji} tem como unidade s^{-1} .

2.1.2 Processo de Absorção

No processo de absorção, esquematizado na Figura 2.2, um elétron que ocupa um estado E_i absorve um fóton de frequência ν e este elétron é promovido a um estado de maior energia E_j . A relação entre a frequência do fóton e os níveis de energia é expressa pela Equação (2.1).

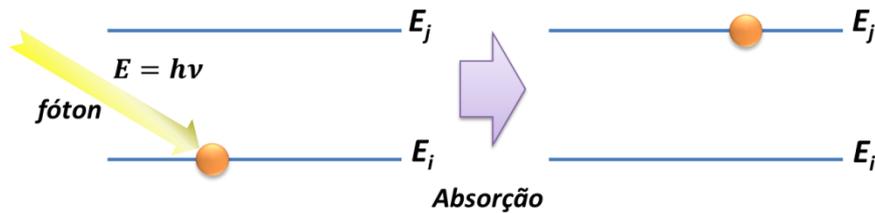


Figura 2.2. Representação do diagrama de dois níveis para o processo de absorção.

A probabilidade para que o elétron absorva um fóton por unidade de tempo (dP_{ij}/dt) é proporcional à densidade de fótons $\rho(\nu)$:

$$B_{ij}\rho(\nu) = \frac{dP_{ij}}{dt}, \quad (2.4)$$

onde B_{ij} é o coeficiente de Einstein (em $m^3J^{-1}s^{-1}$) para o processo de absorção entre dois níveis [45].

Os coeficientes B_{ij} e A_{ji} estão relacionados de acordo com a Equação (2.5).

$$A_{ji} = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} B_{ij}, \quad (2.5)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

2.1.3 Processo de Emissão Estimulada

Quando um fóton com frequência definida pela Equação (2.2) incide em um átomo no estado excitado $|j\rangle$ com energia E_j , há uma probabilidade finita de este fóton forçar um decaimento para um estado de menor energia $|i\rangle$ e, desta forma, um segundo fóton ser emitido pelo átomo. O emitido fóton terá a mesma energia, direção e fase do fóton incidente. O processo de emissão estimulada está representado na Figura 2.3.

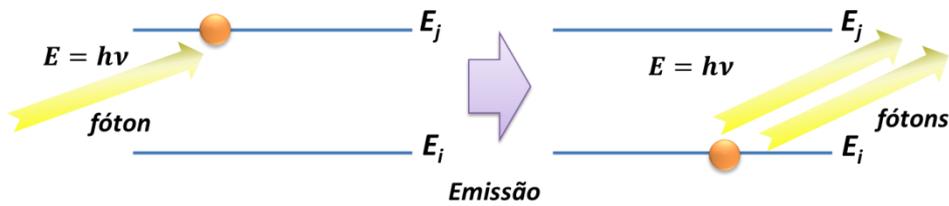


Figura 2.3: Representação do diagrama de dois níveis para o processo de emissão estimulada.

A probabilidade de um átomo emitir um fóton induzido de energia $h\nu$ por unidade de tempo pode ser expressa em termos da densidade de energia espectral da radiação incidente, $\rho(\nu)$:

$$B_{ji}\rho(\nu) = \frac{dP_{ji}}{dt}, \quad (2.6)$$

2.1.4 Regras de Seleção

As transições eletrônicas mostradas em cada processo do átomo (seções 2.1.1 e 2.1.2) devem obedecer a certas regras. Estas regras de seleção resultam do estudo quântico da interação radiação-matéria e dependem do tipo de acoplamento entre o momento angular orbital \vec{L} e momento angular de spin \vec{S} do elétron. No entanto, para qualquer tipo de acoplamento [46], são válidas as regras de seleção do momento angular total \vec{J} , onde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Segundo essas regras de seleção só podem existir transições eletrônicas se:

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1; J \neq 0 \\ \Delta J = +1; J = 0 \end{cases}, \quad (2.7)$$

onde ΔJ é a diferença entre os momentos angulares totais dos dois níveis de energia envolvidos na transição.

Outra regra de seleção geral para transições eletrônicas está relacionada à paridade da função de onda Ψ que descreve cada nível de energia. Segundo a mecânica quântica, a probabilidade da transição de dipolo elétrico ocorrer é de:

$$P_{ji} = \left| \int \Psi_i^* \mu_r \Psi_i d^3r \right|, \quad (2.8)$$

onde μ_r é a função de momento de dipolo elétrico, Ψ_i e Ψ_j são as funções de onda para os estados $|i\rangle$ e $|j\rangle$, respectivamente. A função complexa conjugada de Ψ_i é indicada por Ψ_i^* .

O cálculo da probabilidade de transição P_{ji} é feito dentro de um espaço simétrico e o resultado da integral de funções ímpares em espaços simétricos é nulo. Como a função momento de dipolo elétrico é uma função ímpar, pode-se concluir que só existem transições de dipolo elétrico entre níveis descritos por funções de onda com paridades diferentes com P_{ji} não nulas ($P_{ji} \neq 0$) [47].

2.2 Outros Tipos de Radiação

Os átomos e íons em um plasma emitem radiação quando ocorrem transições radiativas entre os vários estados quânticos [48]. Abaixo do limite de ionização existe um número limitado de níveis discretos de energia e acima deste limite um contínuo de níveis de energia, conforme ilustra a Figura 1.1. Transições entre os níveis de energia discretos, inferiores ao limite de ionização, são definidas por Cooper [48] como radiação em linha ou radiação linear. Estas transições são discutidas nas seções anteriores deste capítulo, sendo que a frequência ν da radiação monocromática emitida entre os níveis é definida Lei de Planck, descrita anteriormente pela Equação (2.1).

Quando as energias envolvidas nas transições são maiores do que a energia do limite de ionização dos átomos excitados, os elétrons de valência podem ser ejetados dos átomos gerando elétrons livres e íons positivos. Se a energia absorvida pelos átomos for alta o suficiente, estes podem alcançar níveis superiores ao segundo ou mesmo terceiro limite de ionização e, desta forma, gerar íons duas ou três vezes ionizados. Esses átomos excitados podem emitir fótons nos processos de recombinação ou desexcitação.

Em um plasma, íons podem capturar elétrons livres e essa recombinação pode levar os átomos ao estado fundamental, consequentemente, a energia será liberada na

forma de radiação. Nestes casos, os fótons emitidos produzem uma banda de emissão contínua, pois estes possuem energia superior aos limites de ionização dos íons ou átomos. Este processo é chamado de transição "*free-bound*" [43].

Outro processo que gera espectros de emissão contínuos é o *Bremsstrahlung* ou transição "*free-free*". Neste processo, os elétrons livres são desacelerados devido à interação coulombiana com os íons presentes no plasma. Como os fótons emitidos durante a desaceleração não têm comprimentos de onda específicos, a radiação emitida é contínua. Esta emissão é característica de plasmas quentes [43].

Para um plasma, as quantidades relativas desses tipos de radiação descritos dependem das populações dos diversos níveis de energia dos átomos. Essas quantidades estão ligadas ao grau de ionização do plasma que pode ser determinado pela densidade de elétrons e temperatura do plasma. No caso do átomo de disprósio que possui dois elétrons na camada de valência esta situação entre as quantidades das radiações são mais complexas para serem calculadas, pois os elétrons de valência podem ser excitados simultaneamente e os estados excitados podem ter energia superior ao primeiro limite de ionização [48]. Este processo é chamado de autoionização e dentro de certas condições pode ocorrer uma transição sem radiação [48]. Nestes casos o estado duplamente excitado de um íon duplamente ionizado (Dy III**) pode gerar um íon ionizado (Dy II) e um elétron, sendo que o par de espécies gerado tem a mesma energia do íon original. Pode-se escrever esta reação para o disprósio da seguinte forma:



As regras de seleção para este processo de autoionização de um nível discreto e duplamente ionizado, com energia superior ao limite de ionização, para um nível contínuo da mesma energia seguem as regras de seleção definidas anteriormente [49].

2.3 Mecanismos de Alargamentos de Linhas Espectrais

Teoricamente os espectros de absorção e radiação deveriam apresentar linhas estritamente monocromáticas, ou seja, espectro com perfil de uma função delta de Dirac com frequência específica de ressonância ν_0 . Espectros experimentais, por sua vez, são apresentados através de uma distribuição de intensidades em torno da frequência central de ressonância ν_0 . Essas distribuições são o resultado de vários processos de alargamento das linhas espectrais [45, 50, 51].

2.3.1 Alargamentos Homogêneos e Não Homogêneos

Com base nas interações radiação-matéria (seções 2.1) e descrições dos tipos de alargamento (a seguir), estes podem ser divididos em alargamentos homogêneos e alargamentos não homogêneos. Se a probabilidade $P_{ij}(\nu)$ de absorção ou emissão de radiação com frequência ν , resultante da transição entre E_i e E_j , é igual para todas as partículas no estado E_i , os perfis de alargamentos são homogêneos [45]. O alargamento natural e o alargamento Stark são exemplos de alargamentos homogêneos e o perfil deste tipo de alargamento são curvas lorentzianas cuja intensidade da linha espectral em função das frequências ν pode ser escrita como:

$$I(\nu) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\delta\nu}{(\delta\nu/2)^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \quad (2.10)$$

onde I_0 representa a intensidade da função para a frequência central ν_0 , ou seja, o valor de intensidade máxima.

O alargamento Doppler é o exemplo padrão de um alargamento não homogêneo onde a probabilidade $P_{ij}(\nu)$ não é igual para todas as partículas, pois depende das velocidades das partículas que, por sua vez, são uma função da temperatura. Linhas com alargamentos não homogêneos tem intensidade descrita pelo perfil gaussiano [45].

A Figura 2.4 ilustra os perfis característicos dos alargamentos homogêneos e não homogêneos.

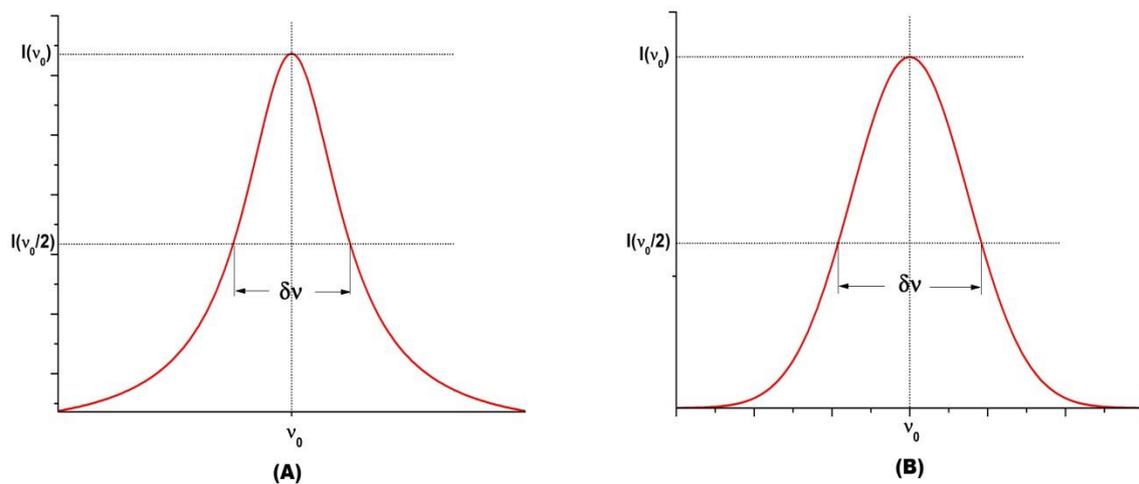


Figura 2.4. Representação dos perfis de alargamento de linha. (A) Perfil lorentziano característico de alargamentos homogêneos. (B) Perfil gaussiano característico de alargamentos não homogêneos.

2.3.2 Alargamento Natural

De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, a precisão com que é medida a frequência ou comprimento de onda da radiação é dada pela expressão:

$$\delta\nu \cdot \delta t = \frac{c}{\delta\lambda} \geq \frac{1}{2\pi}, \quad (2.11)$$

onde δt é o tempo de vida dos estados envolvidos na transição e $\delta\nu$ é a largura de linha à meia altura (FWHM - "*full-width at half-maximum*") em unidades de frequência. A largura de linha também pode ser escrita em termos de unidades de comprimento de onda λ e de número de ondas ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) [45, 51]. A relação para essas notações é dada por:

$$\left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \right|. \quad (2.12)$$

O alargamento natural resulta em uma curva de perfil lorentziano, com largura de linha $\delta\nu$ associada aos coeficientes A_{ji} das transições entre um estado excitado $|j\rangle$ e os possíveis estados $|i\rangle$ de menor energia. Em outras palavras, pode-se definir $\delta\nu$ como:

$$2\pi\delta\nu = 1/\tau_j = \sum_i A_{ji}, \quad (2.13)$$

onde τ_j é o tempo de decaimento do estado excitado $|j\rangle$ para todos os possíveis estados $|i\rangle$.

2.3.3 Alargamento Doppler

Devido o movimento aleatório dos átomos (ou moléculas) no meio em estudo a frequência aparente de absorção ou emissão de radiação depende das velocidades destas partículas [19]. A distribuição das velocidades das partículas resulta em vários deslocamentos, gerando o alargamento da linha espectral. Em outras palavras, o alargamento é causado pelo efeito Doppler. Em resumo, um átomo excitado com velocidade \vec{v} sofre um deslocamento em sua frequência de emissão ν' , com relação a um sistema de referência ao observador. A frequência central ν_0 no sistema de coordenadas desse átomo é deslocada pelo efeito Doppler de acordo com a expressão:

$$\nu' = \nu_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}. \quad (2.14)$$

Para um observador olhando na direção da partícula emissora, a frequência de emissão aparente ν' aumenta caso a partícula se mova em direção ao observador ($\vec{k} \cdot \vec{v} > 0$) e diminui em caso contrário ($\vec{k} \cdot \vec{v} < 0$), como ilustrado na Figura 2.5.

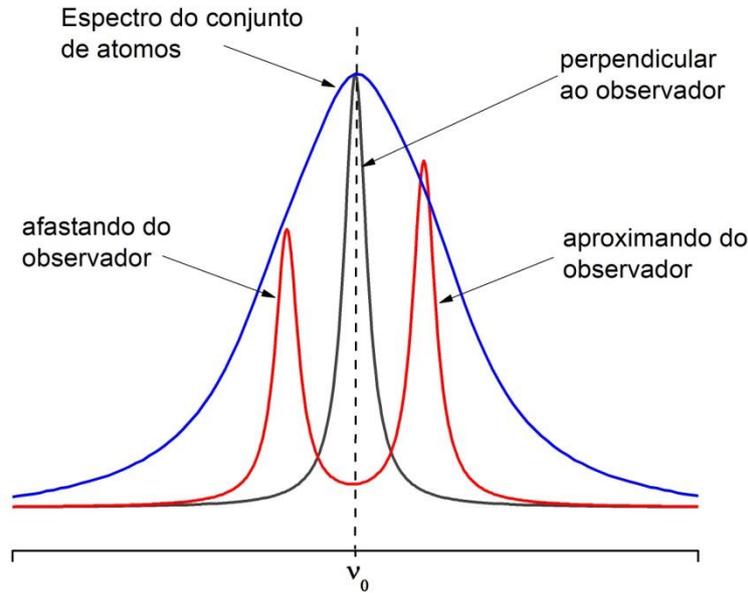


Figura 2.5. Alargamento de espectro causado pelo efeito Doppler. Figura adaptada a partir da referência [19].

Num sistema em equilíbrio térmico (discutido nas seções seguintes), onde o plasma pode ser descrito por uma única temperatura, as velocidades dos átomos seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Desta forma, o perfil de intensidade do alargamento Doppler é definido por uma função gaussiana:

$$I(\nu) = I_0 \exp \left\{ - \left[\frac{c}{V_p} \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0} \right]^2 \right\}, \quad (2.15)$$

onde V_p é a velocidade mais provável das partículas com massa molar M (em g/mol) para uma determinada temperatura T . Esta velocidade é dada por:

$$V_p = \sqrt{2k_B T N_A / M} \quad (2.16)$$

onde N_A é o número de Avogadro e k_B é a constante de Boltzmann. A largura de linha deste alargamento depende exclusivamente da temperatura T do sistema.

$$\delta\nu_D = 7,17 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}. \quad (2.17)$$

Nas Equações (2.16) e (2.17) a temperatura é dada em Kelvin.

2.3.4 Alargamento por Pressão ou Colisional

Colisões entre átomos e moléculas provocam modificações nos níveis de energia dos estados excitados. Os átomos em um plasma, por exemplo, interagem entre si e com partículas vizinhas (íons e elétrons). Dependendo das condições de pressão, os átomos excitados podem sofrer um número variável de interações antes de decaírem, variando o tempo de vida do estado e, desta forma, o alargamento da sua linha espectral. Por estar relacionado às colisões entre as partículas de um meio, este alargamento é uma função da densidade das espécies perturbadas. A determinação do alargamento colisional requer trabalhos experimentais específicos para cada transição e meios considerados. Contudo, uma boa estimativa para a largura de linha colisional pode ser dada por:

$$\delta\nu = 2N\langle v \rangle\sigma_b, \quad (2.18)$$

onde N é a densidade de partículas, $\langle v \rangle$ é a velocidade relativa das partículas e σ_b é a seção de choque de colisão das espécies. O perfil característico deste alargamento é uma curva de Lorentz com intensidade definida pela Equação (2.9). Este tipo de alargamento é predominante em plasmas induzidos por laser e desempenha um papel importante neste trabalho.

2.3.4.1 Alargamento Stark

O efeito Stark está associado ao alargamento ou desvio das linhas espectrais devido à presença de um campo elétrico externo. O campo elétrico gerado pelo movimento dos portadores de carga perturba os níveis de energia dos átomos, causando um alargamento nas linhas do espectro de emissão [52].

Plasmas induzidos por laser possuem um alto grau de ionização, desta forma, as colisões predominantes são entre portadores de carga (íons e elétrons). Nestes casos, o alargamento por pressão é definido como alargamento Stark e a largura a meia altura $\Delta\lambda_{1/2}$ da linha, em relação ao comprimento de onda, é definida pela seguinte equação:

$$\Delta\lambda_{1/2} = \delta\lambda = 2w \frac{N_e}{10^{16}} + 3.5\bar{A} \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right)^{1/4} \left[\frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right] w \frac{N_e}{10^{16}}. \quad (2.19)$$

Na Equação (2.19) w é conhecido com o parâmetro de impacto de elétrons, \bar{A} é o parâmetro de alargamento iônico, N_D é a densidade de partículas na esfera de Debye [53, 39] em cm^{-3} . O primeiro termo à direita da Equação (2.19) está relacionado à

contribuição dos elétrons no alargamento, enquanto, o segundo termo é devido a participação dos íons. Como a contribuição dos íons é muito menor e pode ser desprezada, a equação pode ser reescrita de maneira simples [54]:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2w \frac{N_e}{10^{16}}. \quad (2.20)$$

A simplicidade da Equação (2.20) permite determinar a densidade de elétrons no plasma através da simples medição do alargamento de uma linha espectral. Contudo, este método tem um importante requisito, pois é necessário ter conhecimento prévio do parâmetro de impacto de elétrons w , que é específico de cada transição eletrônica e, conseqüentemente, não é conhecido para muitos elementos, principalmente para elementos com número atômico maior do que 20 u.m.a [55].

2.3.5 Alargamento Instrumental e Resolução Espectral

Espectros experimentais de absorção e emissão de radiação são obtidos através de espectrômetros e monocromadores. Em alguns casos com auxílio de lasers. Segundo Demtröder [45], duas linhas podem ser resolvidas quando a diferença entre o máximo de intensidade de cada uma das linhas é maior que a largura de linha (FWHM) das mesmas. Deste modo, o alargamento instrumental das linhas espectrais depende da resolução dos equipamentos utilizados. A Figura 2.6 ilustra linhas de transição com comprimentos de onda próximos que podem, então, se sobrepor dependendo da largura do alargamento $\delta\lambda$.

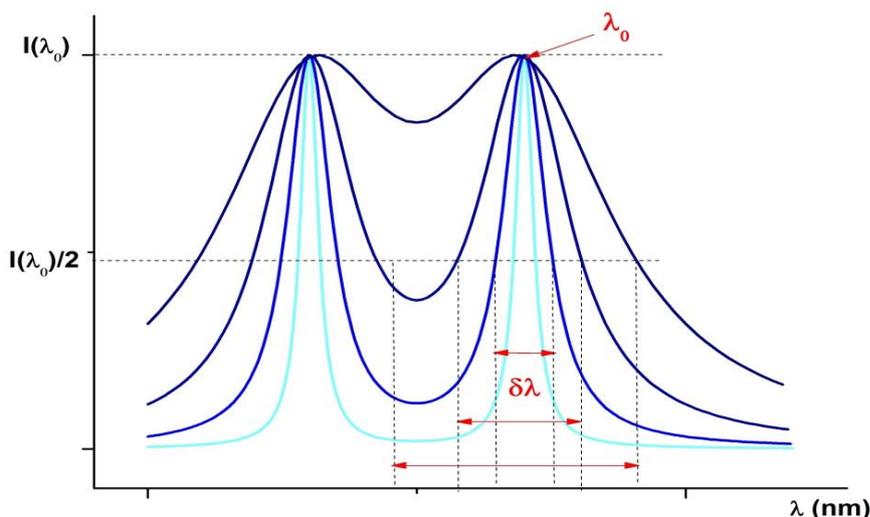


Figura 2.6: Exemplo de resolução espectral. Desde que a resolução espectral é definida por FWHM ($\delta\lambda$), verifica-se que quanto maior o valor de $\delta\lambda$, mais os picos se sobrepõem.

2.3.6 Alargamento Total

A combinação de todos os fatores de alargamento, mencionados nesta seção, é definida como a largura total de uma linha espectral. Se a resolução instrumental é suficientemente alta ou obedece a uma função gaussiana, o perfil resultante das interações é representado por uma função de Voigt (Figura 2.7), que é a convolução entre o perfil lorentziano e o perfil gaussiano [45], definido pela equação:

$$I(\nu) = \frac{\delta\nu N_l c}{2V_p \pi^{3/2} \nu_0} \int_0^\infty \frac{\exp\left\{\left[\frac{c}{V_p}(\nu - \nu')/\nu_0\right]^2\right\}}{(\nu - \nu')^2 + (\delta\nu/2)^2} d\nu' . \quad (2.21)$$

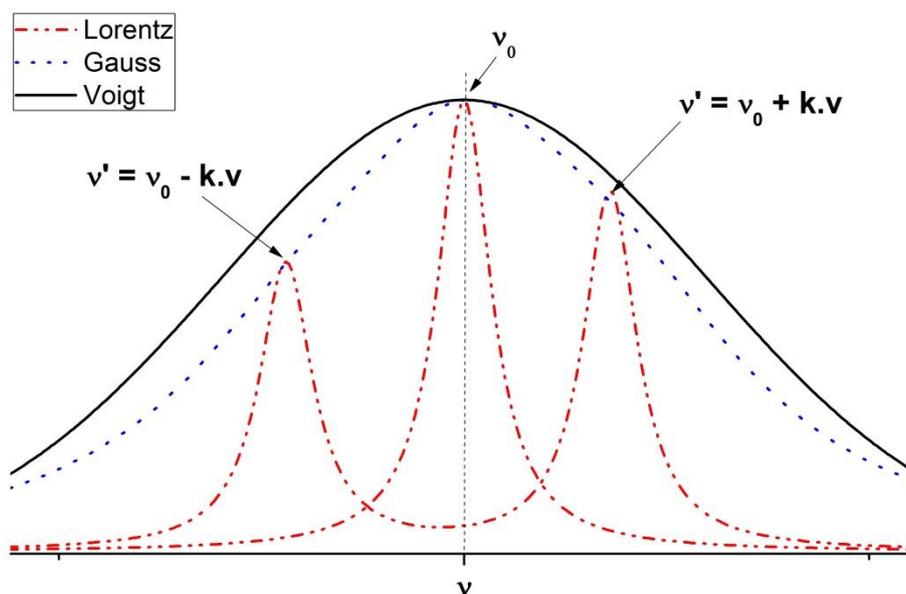


Figura 2.7: Perfil de Voigt resultante da convolução dos perfis gaussiano e lorentziano. Figura adaptada da referência [45].

3 Espectroscopia de Plasmas Induzidos por Laser (LIBS)

Nas interações radiação-matéria entre feixes proveniente de um laser e uma amostra, quando o fluxo de energia do laser é suficientemente alto, inicia-se o processo de ionização e um plasma em expansão é criado. Os espectros de emissão resultantes da vaporização e excitação com pulsos de laser permitem aferir a composição atômica, relativa e/ou absoluta, presentes na amostra avaliada. As análises são feitas através da técnica de Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser conhecida pelas abreviações da língua inglesa como: LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) ou LIPS (*Laser-Induced Plasma Spectroscopy*). Em resumo, o objetivo da técnica LIBS é buscar as condições de um plasma favoráveis para a caracterização analítica e quantitativa da amostra em diferentes ambientes [56, 57].

A formação dos plasmas induzidos por laser (PIL) é um processo complexo que depende do laser, do material e dos parâmetros circundantes a ablação. Entretanto, o estudo destes processos pode ser beneficiado a partir de uma melhora no entendimento e rastreamento das propriedades do vapor gerado pela ablação [58]. Geralmente, o vapor gerado pela ablação via laser é bem descrito pelo chamado Equilíbrio Termodinâmico Local [59] e, desta forma, uma única temperatura é usada para caracterizar todo o processo. A temperatura e a densidade de elétrons do plasma são os parâmetros usados para monitorar o processo de ablação e expansão (temporal e espacial) da pluma. Para não interferir nos parâmetros é possível medi-los através de métodos espectroscópicos não invasivos [60].

A temperatura do plasma é comumente medida pelas variações dos métodos de Boltzmann ou Saha-Boltzmann e são conhecidos por erros intrínsecos em suas aplicações [61]. A densidade de elétrons pode ser determinada pelo método do alargamento Stark (seção 2.3.4.1) ou pelo próprio método de Saha-Boltzmann [62]. O método do alargamento Stark está relacionado ao fato de que o mecanismo de alargamento predominante em plasmas gerados por ablação é o efeito Stark [63]. Em PIL a densidade de elétrons pode ser superior a 10^{17} cm^{-3} e nestes casos, o alargamento da linha depende exclusivamente da densidade de elétrons.

Neste capítulo serão apresentados os conceitos físicos envolvidos no estudo do equilíbrio termodinâmico de plasmas induzidos por laser (PIL), os critérios de aplicação de equilíbrio, bem como os estudos envolvidos na formação e comportamento evolutivo desse tipo de plasma. Em seguida serão apresentadas as descrições dos métodos

espectroscópicos e processos experimentais aplicados neste trabalho para análise e caracterização do plasma de disprósio gerado por ablação via laser.

3.1 Princípios Físicos de Plasmas Induzidos por Laser

3.1.1 Equilíbrio Termodinâmico (ET)

Por definição, plasmas são sistemas formados por elétrons, íons, átomos neutros e fótons. Quando um plasma está em ET o comportamento de suas espécies pode ser descrito por uma mesma temperatura, segundo a mecânica estatística [59, 64]. Nestes casos a Função de Distribuição de Energia dos Elétrons (FDEE) é definida pela temperatura do sistema (T) e tem perfil Maxwelliano [65] de acordo com a equação a seguir:

$$f(E) = 2 \left(\frac{E}{\pi} \right)^{1/2} (k_B T)^{-1/2} e^{(-E/kT)}, \quad (3.1)$$

onde E é a energia dos elétrons e k_B é a constante de Boltzmann.

A distribuição relativa da população de átomos (ou íons) entre seus níveis de energia é descrita por uma função de distribuição de Boltzmann. Segundo o princípio de distribuição de Boltzmann [65], um estado de energia n tem densidade de população N_n igual a:

$$N_n = N \frac{g_n}{U(T)} e^{-E_n/k_B T}, \quad (3.2)$$

onde N é a densidade de todas as espécies envolvidas no plasma, $U(T)$ é a função de partição da espécie em estudo em função da temperatura do sistema. E_n e g_n são, respectivamente, a energia e a degenerescência do estado n . A função de distribuição de Boltzmann também é conhecida como Função de Distribuição dos Estados Atômicos (FDEA). Em ET, a relação entre as densidades das diferentes espécies de um plasma pode ser definida pela equação de Saha-Eggert [64, 65]. Para o nosso trabalho utilizamos a equação de Saha-Eggert (ou simplesmente, equação de Saha) para determinar a relação entre a densidade do átomo neutro e do átomo uma vez ionizado do plasma:

$$\frac{N_e N_{II}}{N_I} = \frac{2U_{II}(T)}{U_I(T)} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} e^{-E_{ion}/k_B T}. \quad (3.3)$$

Na Equação (3.3) N_e é a densidade de elétrons, E_{ion} é o nível de energia para o primeiro limite de ionização, m_e é a massa de repouso do elétron. Os subscritos I e II estão relacionados aos átomos neutros e uma vez ionizados, respectivamente.

Por último, a função de Planck que descreve a energia dos fótons em função da temperatura. Nesta função a densidade de energia da radiação $W(\nu)$ no vácuo, para uma única polarização, é dada por:

$$W(\nu) = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} e^{-h\nu/kT}. \quad (3.4)$$

Estudos sobre o comportamento do plasma em nível microscópico, onde existe uma intensa atividade das espécies constituintes, mostram que nos plasmas em ET cada processo microscópico (interações entre as partículas e fenômenos de transporte, por exemplo) é balanceado pelo processo inverso [66]. Este comportamento é conhecido como princípio do balanceamento detalhado (PBD) [67]. Quando o PBD não é cumprido o sistema abandona seu estado de ET, refletindo fortemente na FDEA e um novo equilíbrio pode resolver essa descontinuidade.

A Tabela 3.1 apresenta os quatro tipos de balanços descritos e as suas respectivas reações de equilíbrio.

Tabela 3.1. Reações de equilíbrio dos quatro tipos de balanços presentes em um equilíbrio termodinâmico [66]. Na tabela X e Y são espécies com energia E_X e E_Y , respectivamente. Os subscritos i, j, m e n representam estados de energia distintos.

Tipo de Balanço	Reação de Equilíbrio
	troca (ΔE) e conservação de energia cinética.
Maxwell	$X_i + Y_j \leftrightarrow Y_i + X_j$ $E_X - E_Y = (E_X + \Delta E) + (E_Y - \Delta E)$
Boltzmann	desexcitação \leftrightarrow excitação $X_i + Y_n + E_n \leftrightarrow X_i + Y_m$
Saha	recombinação \leftrightarrow ionização $X_i + Y_m + E_{mn} \leftrightarrow X_i + Y_n^+ + e$
Planck	absorção \leftrightarrow emissão espontânea $Y_n \leftrightarrow Y_m + h\nu$ emissão estimulada $Y_n + h\nu \rightarrow Y_m + 2h\nu$

3.1.2 Equilíbrio Termodinâmico Local (ETL)

Plasmas induzidos por laser (PIL) emitem radiação derivada da própria dissociação de outras formas de energia. Quando o plasma perde energia na forma de luz,

ou seja, um fóton escapa da região do plasma, a distribuição de energia descrita pela lei de Planck é perturbada e isto afeta o equilíbrio das outras espécies do plasma [68]. Entretanto, se a energia perdida desta forma é menor do que a energia envolvida em outros processos, as distribuições de Maxwell e Saha-Boltzmann são mantidas e então, um novo equilíbrio é encontrado pelo sistema. Este é denominado equilíbrio térmico local (ETL). Neste caso a temperatura de excitação da FDEA (T_{exc}), a temperatura de elétrons da FDEE (T_e) e a temperatura das partículas pesadas, átomos e íons, (T_{PP}) são iguais, enquanto, a temperatura que descreve a distribuição da energia de fótons (T_ν), na Equação (3.4), é diferente das demais temperaturas que descrevem o equilíbrio ($T_{exc} = T_e = T_{PP} \neq T_\nu$).

O regime de ETL do plasma é caracterizado por pequenas variações espaciais e temporais nas distribuições, deste modo, plasmas sob este regime são conhecidos como plasmas quase estacionários e podem ser descritos por valores locais de temperatura e densidade de elétrons [65, 69].

Um dos principais fatores que causam o desvio do ET está relacionado ao processo de desacoplamento dos elétrons e átomos (ou íons) no plasma, nestes casos a distribuição das velocidades são definidas pelas diferenças de temperatura das espécies (T_e e T_{PP}). Estes são os chamados plasmas de duas temperaturas e a FDEA nestes casos é o resultado da competição entre as interações dos elétrons e átomos [59]. Nos PIL, os plasmas estudados neste trabalho, o grau de ionização do processo é alto e a competição é dominada pelos elétrons. Nestes casos a diferença entre T_e e T_{PP} podem ser desprezadas [64].

3.1.3 Critérios de Validade do ETL

Os critérios de validades a serem aplicados dependem das variações temporais e espaciais dos plasmas sobre estudo. Neste trabalho são expostos os critérios aplicados nos estudos de plasmas homogêneos estacionários e transitórios.

3.1.3.1 Plasmas Homogêneos e Estacionários

Nestes casos os desvios no ETL causados pela variação espacial e temporal do plasma não são estudados. Deste modo, o primeiro critério a ser checado para considerar os estados do plasma em ETL é chamado por alguns autores de Critério de McWhiter [39]. O critério está baseado no tratamento semi-clássico da secção de choque em colisões inelásticas e é definido pela relação:

$$N_e > 1.6 \cdot 10^{12} T^{1/2} (\Delta E_{ij})^3, \quad (3.5)$$

onde ΔE_{ij} é a diferença de energia entre o nível superior e o inferior (em eV) da transição eletrônica estudada, N_e é a densidade de elétrons (em cm^{-3}). Comumente os níveis de energia do estado fundamental e do primeiro estado excitado são usados para o cálculo de ΔE_{ij} [59].

Para os PIL o cumprimento do critério de McWhirter não é o suficiente para determinação do ETL, mesmo na aproximação de um plasma estacionário e homogêneo [59]. Isto ocorre devido ao alto grau de ionização do plasma após a ablação que provoca o desequilíbrio entre a ionização e os processos recombinação que são dominantes. Portanto, nestes casos, é importante verificar o equilíbrio dentro dos processos inelásticos que leva ao estudo dos equilíbrios de Boltzmann e Saha. Um meio de determinar o equilíbrio entre os processos colisionais é através do parâmetro experimental b_i [69, 70], definido como a razão da densidade populacional do nível de energia i determinado pela distribuição de Boltzmann N_i^B e pela equação de Saha N_i^S . Ou seja:

$$b_i = \frac{N_i^B}{N_i^S}. \quad (3.6)$$

Como este parâmetro está relacionado à cooperação dos processos de Saha e Boltzmann o plasma pode ser considerado no regime de ETL se $b_i = 1$. Contudo, os valores de b_i não podem ser determinados facilmente, já que este requer a população do estado fundamental do íon estudado. A alternativa criada por G. Cristoforetti [59] para verificar a validade do ETL em PIL é através da comparação entre duas razões de densidades relativas dos estados excitados i e j de duas espécies atômicas. Na primeira razão as densidades são obtidas experimentalmente pela distribuição de Boltzmann e na segunda são obtidas pela equação de Saha-Boltzmann. Em resumo a comparação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left[\frac{(N_i)_I}{(N_i)_{II}} \right]^B = \left[\frac{(N_i)_I}{(N_i)_{II}} \right]^S. \quad (3.7)$$

Desta forma, G. Cristoforetti e seus colaboradores enfatizam a aplicação mútua da distribuição de Boltzmann e da equação de Saha no sistema observado. A quebra da igualdade na Equação (3.7) apresenta o desvio do ETL causado pelo não balanceamento dos processos colisionais envolvidos.

Outro fator importante nesta abordagem é a relação entre os critérios descritos nas Equações (3.5), (3.7) e o alargamento Stark. A densidade de elétrons de sistemas que satisfazem estes critérios de ETL pode ser determinada através do critério de McWhirter, do método de Saha-Boltzmann ou do alargamento Stark de uma determinada transição eletrônica [59].

3.1.3.2 Plasmas Homogêneos e Não Estacionários

Mesmo após a checagem dos critérios de validade do ETL para plasmas estacionários (secção 3.1.3.1) é importante utilizar outra abordagem no estudo de PIL. Neste tipo de plasma é importante verificar os problemas relacionados à expansão natural do plasma durante sua evolução temporal. Em plasmas com evolução rápida, os elétrons e átomos podem não ter tempo necessário para encontrar o regime de ET. Contudo, se a variação dos parâmetros do plasma (T e N_e) for baixa, este evolui através de um regime quase estacionário, onde a distribuição de Boltzmann e a equação de Saha podem ser aplicadas. Este tipo de equilíbrio também é chamado de aproximação do ETL [59].

Como foi mencionado, o critério de McWhirter na Equação (2.5) é necessário, mas não suficiente para considerar que os estados de um plasma não estacionário estão em ETL. De acordo com Cristoferetti et. al [59], o segundo critério de validade da aproximação do ETL é que o tempo de relaxação do plasma deve ser mais curto que a variação dos parâmetros termodinâmicos (N_e, T). Por isso, as relações a seguir devem ser checadas:

$$\frac{N_e(t + \tau_{rel}) - N_e(t)}{N_e(t)} \ll 1, \quad (3.8)$$

$$\frac{T(t + \tau_{rel}) - T(t)}{T(t)} \ll 1. \quad (3.9)$$

Nas Equações (3.8) e (3.9), t é o tempo de evolução do plasma e τ_{rel} o tempo de relaxação do plasma que pode ser definido como tempo de reequilíbrio do estado fundamental [64], em outras palavras, o tempo do processo mais lento do sistema. Segundo Griem [53], entre todos os processos envolvendo o estado fundamental, o coeficiente de excitação colisional com o primeiro estado excitado é o mais lento e pode ser considerado como o tempo relaxação. O tempo de relaxação é dado por:

$$\tau_{rel} \approx \frac{6,3 \cdot 10^4}{N_e \hat{f}_{12} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{12} (kT)^{1/2} \left(\frac{\Delta E_{12}}{kT} \right), \quad (3.10)$$

onde ΔE_{12} é a diferença de energia (em eV) entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, \hat{f}_{12} a força do oscilador na absorção e $\langle \bar{g} \rangle$ o fator de Gaunt obtido na literatura [71, 72]. A estimativa do τ_{rel} é realizada considerando um plasma completamente ionizado. No caso de plasmas parcialmente ionizados o valor de τ_{rel} é corrigido pela fração de ionização das espécies e a Equação (3.10) é reescrita da seguinte forma:

$$\tau_{rel} \approx \left[\frac{N_{II}}{(N_I + N_{II})} \right] \frac{6,3 \cdot 10^4}{N_e \hat{f}_{12} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{12} (kT)^{1/2} \left(\frac{\Delta E_{12}}{kT} \right), \quad (3.11)$$

onde N_I e N_{II} são as densidades absolutas da espécie neutra e da espécie uma vez ionizada, respectivamente.

3.1.3.3 Plasmas Não Homogêneos e Não Estacionários

A expansão característica dos PIL gera significativas variações de temperatura e de densidade de elétrons em toda sua extensão, principalmente nas extremidades do plasma devido à dissipação de calor e dos processos radiativos [73]. Para casos de grandes variações dos parâmetros termodinâmicos (N_e, T) a difusão dos íons e átomos neutros deve ser considerada na avaliação do ETL. Desta forma, além dos critérios mencionados anteriormente (seções 3.1.3.1 e 3.1.3.2), um novo critério deve ser satisfeito para este tipo de plasma. Segundo Cristoferetti et. al [64], plasmas não homogêneos e não estacionários devem apresentar o comprimento de difusão de átomos[†] (neutros ou íons) menor que o comprimento da variação de N_e e T no plasma [53]. Esta condição mostra se os processos de excitação e ionização de átomos neutros ou íons podem ser representados pelos valores locais de N_e e T do plasma. As condições de ETL para uma posição x do plasma podem ser expressas como:

$$\frac{N_e(x + l_d) - N_e(x)}{N_e(x)} \ll 1, \quad (3.12)$$

$$\frac{T(x + l_d) - T(x)}{T(x)} \ll 1, \quad (3.13)$$

onde $l_d = \sqrt{D \cdot \tau_{rel}}$ é o mencionado comprimento de difusão durante o tempo de relaxação. O coeficiente de difusão D de átomos neutros e íons para PIL é um parâmetro

[†] O comprimento de difusão de átomos é o comprimento percorrido pelos átomos do plasma durante determinado período, geralmente próximo do tempo de relaxação (τ_{rel}) [59].

de difícil estimativa, pois requer os valores das seções de choque dos processos de colisão envolvidos no plasma e as densidades absolutas das espécies. Entretanto, a ordem de grandeza do comprimento de difusão l_d pode ser estimada. De acordo com o trabalho de Drawin [74], que retrata as condições de validade do ETL, precisa-se estimar apenas o comprimento de difusão de átomos neutros, já que os comprimentos de difusão de átomos neutros são maiores que os de íons. Além disso, nos PIL compostos por um único elemento, como os PIL de disprósio estudados neste trabalho, o processo de maior influência no coeficiente de difusão dos átomos neutros são as trocas de carga de ressonância com íons ($A + A^+ \rightarrow A^+ + A$). A partir dessas aproximações um PIL tem coeficiente de difusão D (em cm^2/s) dado por [64]:

$$D \approx 3 \cdot 10^{19} \frac{kT}{M_A N_{II}}, \quad (3.14)$$

onde kT é dado em eV , M_A é a massa relativa das espécies consideradas e N_{II} é a densidade absoluta de íons. Com base nas Equações (3.11) e (3.14) para sistemas parcialmente ionizados, o comprimento de difusão dos átomos l_d podem ser escritos como:

$$l_d \approx 1,4 \cdot 10^{12} \left[\frac{N_{II}}{(N_I + N_{II})} \right]^{1/2} \frac{(kT)^{3/4}}{N_e} \left(\frac{\Delta E_{12}}{M_A \hat{f}_{12} \langle \bar{g} \rangle} \right)^{1/2} e^{(\Delta E_{12}/2kT)}. \quad (3.15)$$

Em resumo, uma maneira prática para validar as condições (3.12) e (3.13), em um plasma não homogêneo e não estacionário, é que a variação dos comprimentos característicos de um plasma d seja dez vezes maior que o comprimento de difusão l_d , ou seja:

$$d > 10l_d. \quad (3.16)$$

O comprimento de difusão l_d pode ser interpretado como o diâmetro d de um plasma em expansão [**Erro! Indicador não definido.**]. A variação do comprimento de um plasma é obtida através da relação a seguir:

$$\frac{1}{T(x)} \frac{dT(x)}{dx} \approx \frac{1}{d}. \quad (3.17)$$

Esses critérios de avaliação foram empregados de acordo com as necessidades de cada análise do plasma com relação a sua evolução espacial ou temporal.

3.2 O processo de Ablação a Laser

Nos últimos anos a ablação a laser tem se mostrado uma importante ferramenta para várias áreas como, por exemplo: deposição de filmes finos [75, 76], produção de nanomateriais [77], fontes de íons [78] (para implantação de íons e aceleradores de partículas), propósitos analíticos [79] e enriquecimento isotópico [80, 81, 82].

Muitos estudos envolvendo as propriedades fundamentais das plumas geradas por ablação a laser foram realizados, contudo, a física dos processos da ablação a laser não foi completamente compreendida devido aos processos de interação radiação-matéria e da evolução do plasma [43, 44, 83, 84, 58]. Os diversos processos simultâneos envolvidos durante, e posteriores, a incidência do pulso laser tornam a ablação a laser um fenômeno muito complexo. Todos os processos envolvidos no aquecimento, fusão e vaporização a laser de sólidos são descritos em detalhes pela literatura para lasers com diferentes tempos de pulso [56, 57, 85].

A ablação com lasers de nanossegundos envolve diversos fenômenos térmicos como a transferência de calor, os fônons, a fusão e a evaporação do material, a formação e a expansão da pluma, a absorção do feixe de laser pela pluma, etc [85]. Em ambientes pressurizados com gases a complexidade dos fenômenos aumenta com a presença das ondas de choque e condensação da pluma [86]. Em linhas gerais todos os processos em um ambiente com pressão suficientemente alta podem ser divididos em três regimes temporais, de acordo com o esquema da Figura 3.1. O primeiro regime, que engloba os passos (A), (B), (C) e (D) da Figura 3.1, trata-se da interação do feixe laser com a superfície e com o plasma. O segundo regime apresenta a expansão e confinamento do plasma, nos passos (E), (F) e (G). O último regime, representado unicamente pelo item (H) remete-se a condensação do plasma.

Ablações a laser realizadas em vácuo apresentam um regime mais simples, pois como mencionado anteriormente, não existe a formação das chamadas ondas de choque. Nestes casos, a ablação é estudada dentro do primeiro regime da Figura 3.1, passos (A) a (D), como uma expansão adiabática [86].

As características dos PIL não dependem apenas do meio onde é feito o processo de ablação [87]. O material atingido, o comprimento de onda do feixe, a duração e fluência do pulso também são fatores fundamentais na formação e comportamento do PIL [85, 88, 89].

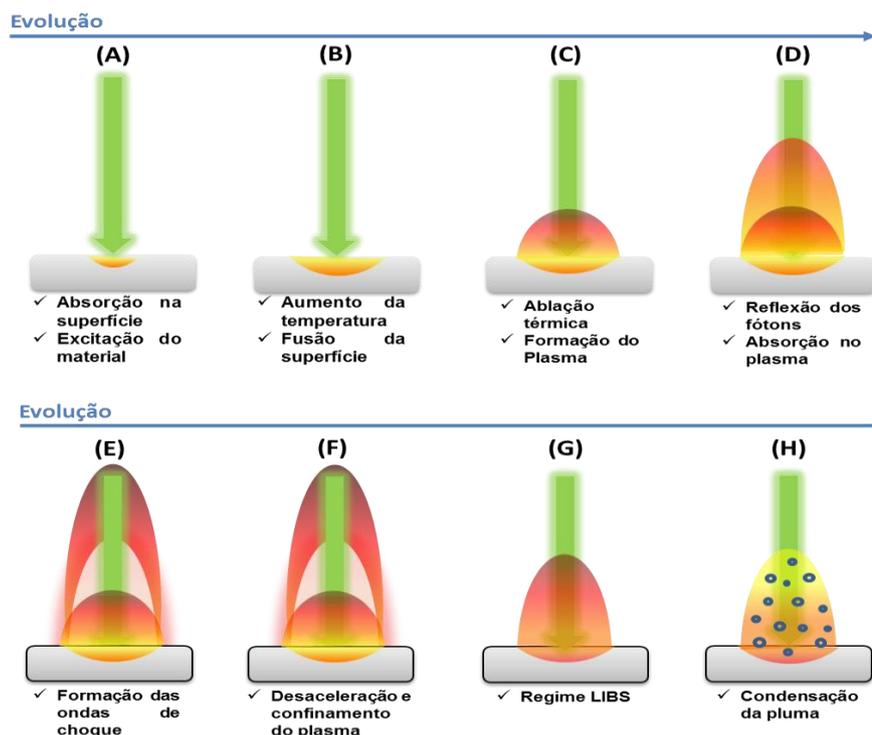


Figura 3.1. Esquema de processos envolvidos em ablações com lasers de nanosegundos em um ambiente contendo gás.

Existem inúmeras técnicas [90] de análise dos PIL durante suas variações espaciais e temporais. Cada uma dessas técnicas apresenta suas vantagens e desvantagens, desta forma, o uso das diversas tecnologias possibilita consolidação dos dados coletados. Dentro do projeto PASIL foram realizados trabalhos importantes sobre a evolução do plasma e a formação da pluma [82, 91]. A preocupação deste trabalho é realizar o diagnóstico da variação da composição das espécies do PIL visando o enriquecimento isotópico. Focando neste objetivo, a técnica de espectroscopia de plasmas induzidos por laser se mostrou a mais indicada.

3.3 Método LIBS Livre de Calibração.

O método LIBS livre de calibração, conhecido pela sigla CF-LIBS (do inglês, *Calibration free - LIBS*), é um método quantitativo de análise LIBS para amostras, sem a necessidade de uma calibração prévia devido as diferentes concentrações dos elementos que compõem essa amostra. Este método é baseado na utilização das medidas de intensidade das linhas de emissão para determinar a temperatura e a densidade de elétrons do plasma. Para a aplicação do método assume-se que o plasma gerado pela ablação está em ETL e que a reabsorção da radiação emitida pelo plasma seja negligenciada, pelo

menos durante o tempo de aquisição do espectrômetro [92]. Segundo Ciucci et. al [40], em sua descrição do método, a integral da intensidade das linhas de emissão pode ser definida como:

$$I_{\lambda}^{ij} = F C_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-E_i/k_B T}, \quad (3.18)$$

onde λ é o comprimento de onda da transição eletrônica entre dois níveis de energia (E_i e E_j) do átomo sob estudo, A_{ij} é a probabilidade transição de linha de emissão, g_i é a degenerescência do nível i , C_s é a concentração da espécie s no plasma, F é uma constante relacionada a eficiência óptica do sistema de coleção, bem como a densidade e volume do plasma, $U_s(T)$ é a função de partição para a espécie s , como uma função da temperatura do plasma. Os valores dos níveis de energia, A_{ij} e g_i de cada transição do átomo de disprósio neutro (Dy I) e do átomo uma vez ionizado (Dy II) são obtidos a partir da base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [93] e demais referências [94, 95].

De acordo com o método do gráfico de Boltzmann aplica-se o logaritmo de ambos os lados da Equação (3.18) reescrevendo-a na forma linear:

$$y_i = p x_i + q_s, \quad (3.19)$$

onde:

$$y_i = \ln\left(\frac{I_{\lambda}^{ij}}{A_{ij} g_i}\right); \quad p = -\frac{1}{k_B T}; \quad x_i = E_i; \quad q_s = \ln\left(\frac{F C_s}{U_s(T)}\right). \quad (3.20)$$

Deste modo, cada linha do espectro representa um ponto $(x_i; y_i)$ no gráfico de Boltzmann.

A temperatura do plasma e o produto $F C_s$ dos fatores da equação podem ser obtidos através dos valores de p e q_s que são, respectivamente, o coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico de Boltzmann. De acordo com as expressões na Equação (3.20) os valores de q_s podem ser distintos, pois estão relacionados às concentrações C_s de cada espécie do plasma. Já o valor de p deve ser o mesmo para todas as espécies, pois, como vimos anteriormente, plasmas em ETL são caracterizados por uma única temperatura local. O fator F pode ser determinado através da normalização das concentrações de acordo com a seguinte expressão:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1, \quad (3.21)$$

e a concentração de cada espécie emissora s pode ser obtida pela Equação (4.22):

$$C_s = \frac{1}{F} U_s(T) e^{q_s}. \quad (3.22)$$

3.3.1 O Método CF-LIBS e a Autoabsorção das Linhas de Emissão

Um dos problemas encontrados na aplicação do método CF-LIBS está relacionado ao fenômeno de autoabsorção das linhas de emissão. Em muitos casos a forte autoabsorção das linhas ressonantes ao estado fundamental tendem a reduzir a população desse estado e, conseqüentemente, reequilibrar o sistema para um ETL. Nesse caso, a intensidade da linha diminui se comparada com a intensidade da mesma linha sem o efeito da autoabsorção [96]. A temperatura e a densidade de elétrons obtidos sem a correção da autoabsorção são inferiores aos esperados, prejudicando assim, a caracterização do plasma [97]. Vários métodos foram propostos para avaliar e corrigir esse decréscimo da intensidade das linhas de emissão. Um dos primeiros métodos para a correção do efeito de autoabsorção é o método de Crescimento de Curvas, conhecido como COG (*Curves Growth*) [98]. O método COG foi usado por Bulajic et. al. [99] e Corsi et al. [100] para corrigir este efeito antes da aplicação do CF-LIBS. Os resultados obtidos com as correções foram significativos em relação aos resultados obtidos sem a correção de autoabsorção [99, 100]. No entanto, o procedimento de correção COG é complexo e demorado, pois requer a construção dos crescimentos das curvas de cada linha usada para a construção do gráfico de Boltzmann considerando a temperatura do plasma, a densidade de elétrons, o alargamento gaussiano, o alargamento lorentziano e o caminho óptico [101].

Como os métodos de correção são de difícil aplicação, Yang et. al. [97] e Sun et. al. [101] propuseram uma abordagem conhecida como *Internal Reference for Self-absorption Correction* (IRSAC), através do qual uma linha de cada espécie emissora é selecionada como referência para estimar o efeito da autoabsorção nas outras linhas. As linhas selecionadas como referências são fracamente afetadas pela autoabsorção, de modo que essas linhas devem ser aquelas com alta energia no nível superior da transição e não ressonantes com o estado fundamental.

Neste trabalho a correção da autoabsorção das linhas de emissão do plasma de disprósio gerado por ablação a laser será feita pelo método IRSAC. No método a

Equação (3.18) é reescrita inserindo o fator f_λ^b de correção de autoabsorção para alterar a integral da intensidade da linha I_λ^{ij} :

$$I_\lambda^{ij} = f_\lambda^b F C_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-E_i/k_B T}. \quad (3.23)$$

O fator de correção f_λ^b pode assumir valores entre 0 e 1, sendo que $f_\lambda^b = 1$ para as linhas que não são afetadas pela autoabsorção e $f_\lambda^b = 0$ para linhas que são totalmente absorvidas ao longo do caminho óptico.

O primeiro passo da aplicação do método IRSAC é a seleção das linhas de referência de cada espécie emissora no plasma. Como mencionado anteriormente, as linhas de referência tem baixa probabilidade de transição e nível superior da transição com altos valores de energia [97, 101], de modo que o efeito de autoabsorção seja considerado desprezível e o fator de correção da linha de referência seja aproximadamente 1 ($f_{\lambda_R}^b \approx 1$). Assim, o valor do fator f_λ^b de cada transição estudada pode ser escrito pela expressão a seguir:

$$\frac{f_\lambda^b}{f_{\lambda_R}^b} = f_\lambda^b = \frac{I_\lambda^{ij}}{I_{\lambda_R}^{mn}} \frac{A_{mn} g_m}{A_{ij} g_{ij}} e^{-(E_m - E_i)/k_B T}, \quad (3.24)$$

onde λ_R e $I_{\lambda_R}^{mn}$ são o comprimento de onda e a integral da intensidade da linha de referência, respectivamente. Na Equação (3.24) A_{mn} , g_m e E_m estão relacionados aos níveis n e m das transições de referência. Com esta abordagem o valor corrigido da integral da intensidade de emissão \hat{I}_λ^{ij} de cada linha, considerada agora, ausente do efeito de autoabsorção, pode ser definido pela razão entre a intensidade da linha sem correção e o fator de correção da linha, como descrito na Equação (3.25):

$$\hat{I}_\lambda^{ij} = \frac{I_\lambda^{ij}}{f_\lambda^b} = \frac{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i}{A_{mn} g_{mn}} e^{(E_m - E_i)/k_B T}. \quad (3.25)$$

3.3.2 O Efeito da Autoabsorção nas Linhas Espectrais

O perfil de uma linha de emissão pode ser bem representado por uma função de Voigt, que é uma convolução entre uma função gaussiana e uma função lorentziana. Com relação aos mecanismos de alargamento citados anteriormente, na seção 2.3, pode-se definir que as curvas com perfil gaussiano estão associadas com o alargamento Doppler e as curvas com perfil de Lorentz são características do alargamento Stark. Nas condições

típicas de aplicação da técnica LIBS, a componente gaussiana da linha pode ser desprezada desde que seja muito menor que a componente lorentziana [102]. Desta forma, funções de Lorentz podem ser usadas para determinar a largura $\Delta\lambda$ das linhas de emissão e a integral da intensidade I_λ^{ij} das linhas espectrais.

No estudo da evolução dos coeficientes de absorção das linhas de emissão do alumínio em um plasma gerado por ablação, El Sherbini [102] mostrou que a razão entre as intensidades da linha de emissão ausente de autoabsorção \hat{I}_λ^{ij} e a intensidade das linhas autoabsorvidas I_λ^{ij} podem ser numericamente escritas em termos do chamado coeficiente de autoabsorção (SA), de acordo com a Equação (3.26):

$$\frac{I_\lambda^{ij}}{\hat{I}_\lambda^{ij}} = (SA)^\beta. \quad (3.26)$$

El Sherbini e seus colaboradores também relacionaram o SA , a largura da linha espectral ausente da autoabsorção ($\Delta\lambda_0$) com a largura da linha que sofre autoabsorção através da razão:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} = (SA)^{-\alpha}. \quad (3.27)$$

Com as Equações (3.25), (3.26) e (3.27) escreveu-se uma relação entre as razões $\Delta\lambda/\Delta\lambda_0$ e $I_\lambda^{ij}/\hat{I}_\lambda^{ij}$ como uma função do fator de correção da autoabsorção f_λ^b de cada transição estudada. Essas razões são definidas na Equação (4.12) a seguir.

$$\left(\frac{\Delta\lambda_0}{\Delta\lambda}\right) = \left(\frac{I_\lambda^{ij}}{\hat{I}_\lambda^{ij}}\right)^{\alpha/\beta} = (f_\lambda^b)^{\alpha/\beta}. \quad (3.28)$$

De acordo com o modelo empírico descrito por D. Bulajic et al. [99] para as linhas com perfil de Lorentz, a razão entre α e β é igual a 1 ($\alpha/\beta = 1$) dentro do limite $0,2 < (SA) \leq 1$. Neste trabalho apenas as linhas com coeficiente SA dentro do limite estabelecido por Bulajic [99] foram usadas nos métodos de caracterização do plasma, desse modo, a largura da linha corrigida $\Delta\lambda_0$ pode ser escrita em função do fator de correção f_λ^b obtido na aplicação do método IRSAC, como mostra a expressão a seguir:

$$\Delta\lambda_0 = \Delta\lambda \cdot f_\lambda^b. \quad (3.29)$$

3.3.3 Aplicação do Método IRSAC na Caracterização do PIL de Disprósio

De acordo com a Equação (3.24), os coeficientes de autoabsorção f_{λ}^b só podem ser estimados com um determinado valor de temperatura do plasma. Por este motivo, o primeiro valor de temperatura estimado pelo método de Boltzmann deve ser obtido sem nenhum tipo de correção nos cálculos.

A integral da intensidade de cada linha selecionada é corrigida utilizando o fator de correção de autoabsorção f_{λ}^b obtido para todas as linhas com a primeira temperatura estimada e, então, uma nova temperatura é calculada. Este processo é aplicado para todas as espécies da amostra. De acordo com o trabalho de Sun e Yu [101], o número de linhas corrigidas para cada gráfico indica que: (i) se os fatores de correção de todas as transições forem iguais ou maiores que 1, ou seja, $f_{\lambda}^b \geq 1$, as linhas não sofrem autoabsorção e a temperatura do plasma é dada pela temperatura estimada pelo método de Boltzmann sem correção; (ii) Se alguma linha espectral for corrigida a dispersão dos pontos no gráfico de Boltzmann será alterada e, desse modo, uma nova temperatura deve ser calculada; (iii) se todas as linhas forem corrigidas a temperatura obtida pela primeira interação não será alterada, pois todas as linhas sofreram autoabsorção. A maneira de atenuar essas questões é adotar como temperatura do plasma a temperatura mais alta obtida entre todas as espécies emissoras estudadas. Quando a diferença entre as temperaturas de todas as espécies converge, ou seja, a diferença entre as temperaturas é menor que 5% [101]. Conseqüentemente, com o valor da temperatura podem-se calcular a concentração de cada espécie na amostra através da Equação (3.22) e a densidade de elétrons.

Em aplicações da técnica LIBS é comum determinar a densidade de elétrons a partir do alargamento Stark da linha H_{α} de hidrogênio. Os valores do alargamento Stark das linhas de emissão do hidrogênio são bem conhecidos [103] e linhas de hidrogênio são sempre observadas em experimentos típicos de LIBS devido à presença do vapor de água [102] no ambiente. Em nossos trabalhos não foi possível detectar as linhas de hidrogênio, pois o plasma estudado era gerado dentro de uma câmara lacrada mantida a vácuo (na ordem de 10^{-3} mbar) e, em alguns experimentos, pressurizada com gás argônio (aproximadamente 200 mbar). Essas precauções foram tomadas para eliminar a possibilidade de inalação do vapor de disprósio pelos usuários do laboratório.

Sem os alargamentos Stark para as linhas de hidrogênio utilizou-se outro caminho para determinar a densidade de elétrons. Durante os experimentos realizados com a presença de argônio [41] verificou-se apenas a existência de duas espécies emissoras

predominantes no plasma: o átomo neutro de disprósio Dy I e o átomo uma vez ionizado Dy II. Por esta razão, as concentrações podem ser normalizadas de acordo com a seguinte expressão:

$$\sum_s C_s = C_I + C_{II} = 1, \quad (3.30)$$

onde C_I e C_{II} são as concentrações relativas de Dy I e Dy II, respectivamente. As concentrações C_I e C_{II} podem ser calculadas usando a Equação (3.22):

$$C_I = \frac{1}{F} U_I(T) e^{q_I} \quad \text{e} \quad C_{II} = \frac{1}{F} U_{II}(T) e^{q_{II}}. \quad (3.31)$$

onde q_I e q_{II} são, respectivamente, os coeficientes lineares de Dy I e Dy II no gráfico de Boltzmann obtido na aplicação do método IRSAC. O valor de F é definido pela soma das concentrações $C_I + C_{II}$ [97, 101]. A dependência exponencial das concentrações com relação aos fatores q_I e q_{II} já é um indício de que os erros experimentais elevados [41].

Com os valores de C_I e C_{II} é possível determinar a densidade de elétrons aplicando a Equação de Saha (Equação 3.3) para as espécies Dy I e Dy II como mostra a Equação (3.32).

$$N_e = \frac{C_I}{C_{II}} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{2U_{II}(T)}{U_I(T)} e^{-E_{ion}/k_B T}, \quad (3.32)$$

A razão entre a densidade de átomos neutros N_I e de íons N_{II} foi escrita como a razão das respectivas concentrações C_I/C_{II} .

Através dessa abordagem é possível determinar a ordem de grandeza da densidade de elétrons, pois, em trabalhos realizados anteriormente verificou-se que esta mesma abordagem gera erros experimentais superiores a 50% [41]. Novamente devido a relações exponenciais das equações e o peso dessas relações na propagação de erros.

3.3.4 O Método de Saha-Boltzmann, Mudanças no Método IRSAC e a Redução de Erros Experimentais.

A ausência das linhas de hidrogênio nos espectros e os elevados erros experimentais apresentados no trabalho foram responsáveis pelos estudos de uma nova alternativa para determinação da densidade de elétrons. Segundo o trabalho de Sarkar e Singh [52], envolvendo o estudo das linhas de emissão do plasma gerado pela ablação de alumínio com lasers de nanossegundos, os valores de densidade obtidos pelos métodos de Saha-Boltzmann e alargamento Stark calculados são os mesmos, dentro dos erros

experimentais. Dessa maneira a alternativa encontrada para determinar a densidade de elétrons neste trabalho foi à utilização do método de Saha-Boltzmann (SBA) proposto por Bye e Scheeline [104]. O segundo critério de validade do ETL para plasmas homogêneos, descrito na Equação (3.7), reforça a utilização do método.

Num sistema em ETL as equações de Saha e Boltzmann são usadas para descrever a distribuição dos átomos neutros e íons uma vez ionizados. Com esta abordagem, ao comparar as intensidades de duas transições, uma transição de um íon e outra de um átomo neutro, tem-se a relação:

$$\ln \left(\frac{I_{\lambda}^{ij+} A_{ij}^0 g_{ij}^0}{I_{\lambda}^{ij0} A_{ij}^+ g_{ij}^+} \right) = \frac{-1}{k_B T} (E^{+*} - E^0) + B(T, N_e), \quad (3.33)$$

onde:

$$E^{+*} = E^+ + E_{ion} - \Delta E, \quad (3.34)$$

e

$$B(T, N_e) = \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right]. \quad (3.35)$$

Os subscritos “+” e “0” são referências às transições dos átomos uma vez ionizados e os átomos neutros, respectivamente. Na equação ΔE é a correção devido às interações entre as partículas no plasma e pode ser desprezado [104].

Em um de seus trabalhos sobre o estudo de plasmas, Aguilera e seus colaboradores [105], propuseram um método iterativo para reduzir o erro obtido no cálculo de temperatura, que é intrínseco nos métodos tradicionais. Na abordagem de Aguilera o gráfico de Saha-Boltzmann tradicional, descrito pela Equação (3.16), é reconstruído separando os dados das linhas do átomo neutro e do átomo uma vez ionizado. Nessa modificação o eixo das ordenadas do gráfico para as linhas do átomo uma vez ionizado é definido pela Equação (3.36):

$$\ln \left(\frac{I_{\lambda}}{A_{ij} g_{ij}} \right)^* = \ln \left(\frac{I_{\lambda}^+}{A_{ij}^+ g_{ij}^+} \right) - B(T, N_e). \quad (3.36)$$

Os níveis de energia de cada transição (a abscissa do gráfico) são modificados pela adição do nível de energia da primeira ionização do átomo, de acordo com a seguinte expressão:

$$E^* = E^+ + E_{ion}. \quad (3.37)$$

Para as espécies neutras nenhuma alteração é feita no eixo dos níveis de energia ($E^* = E^0$). O eixo das ordenadas é definido pela seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{I_\lambda}{A_{ij}g_{ij}}\right)^* = \ln\left(\frac{I_\lambda^0}{A_{ij}^0g_{ij}^0}\right). \quad (3.38)$$

O valor de temperatura obtido por ambas as abordagens é o mesmo, entretanto, o erro de temperatura calculado através da abordagem de Aguilera [105] é consideravelmente menor (em torno de 2%). A inclusão da energia de ionização para as linhas do átomo ionizado são a indicação do decréscimo do erro da temperatura que é calculado pela Equação (3.39) [106] a seguir:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{\left[\sum_{l=1}^n (E_l^*)^2 - \frac{1}{n} (\sum_{l=1}^n E_l^*)^2\right]^{1/2}} \times \left(\frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta A}{A}\right), \quad (3.39)$$

onde o erro relativo para a temperatura ($\Delta T/T$) depende do erro relativo da integral da intensidade das linhas ($\Delta I/I$), do erro relativo da probabilidade de transição ($\Delta A/A$) e da energia E_l^* no nível superior das transições.

O esquema de aplicação Tradicional do método IRSAC e as modificações propostas neste trabalho são apresentados na Figura 3.2.

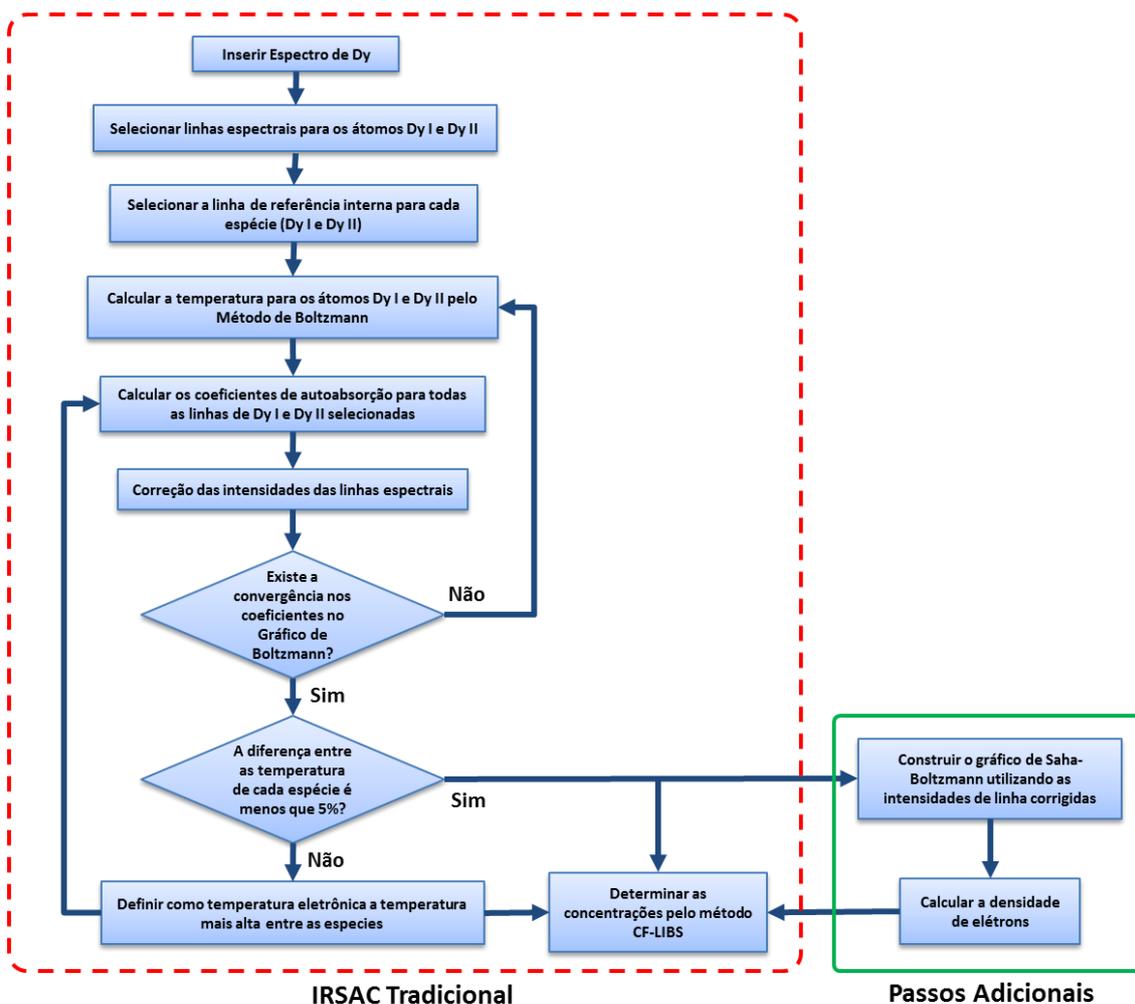


Figura 3.2. Esquema de aplicação do método IRSAC adaptado a partir das referências [97, 101] e procedimentos adicionais propostos na publicação vinculada a este trabalho [41].

3.4 CF-LIBS de Disprósio Gerados em Ambientes com Argônio.

Experimentos da técnica LIBS são feitos geralmente em meios gasosos. Pesquisas [87, 107] mostram que em ambientes gasosos os sinais de LIBS aumentam, pois a presença do gás possibilita o surgimento das chamadas ondas de detonação suportadas por laser, ou simplesmente, ondas de choque [108]. De acordo com Wong e seus coautores [109], essa onda de choque que se expande com velocidade hipersônica é comprimida pelo gás no ambiente provocando um decréscimo na taxa de expansão do plasma, desta forma, a temperatura e a densidade de elétrons no plasma aumentam mesmo após o término do pulso laser. Por este motivo as primeiras análises espectroscópicas foram feitas em plasmas gerados em ambientes com argônio.

3.4.1 Arranjo Experimental LIBS

A representação esquemática da configuração experimental é mostrada na Figura 3.3. Um laser Nd: YAG pulsado, fabricado pela InnoSlab-Laser, foi usado como fonte laser para ablação. O laser emite radiação no segundo harmônico (532 nm), com energia de pulso máxima de 20 mJ e largura de pulso de 25 ns. Durante os primeiros experimentos as chapas de disprósio puro (99,9%) com espessura 0,5 mm foram recortadas em pequenos quadrados com dimensão 2,0 X 2,0 mm. As amostras de disprósio foram fixadas em um suporte rotativo dentro de uma câmara selada e substituídas quando eram perfuradas pela ablação. O feixe de laser foi focalizado na superfície da amostra por uma lente plana convexa de 150 mm de distância focal, resultando em uma fluência de aproximadamente 30 J/cm^2 . A emissão de plasma foi coletada, através de uma janela ortogonal à direção de propagação do vapor gerado, por um sistema óptico com uma lente (75 mm) focada no plasma e uma lente (40 mm) focada na fibra do espectrômetro. O espectrômetro utilizado foi um LIBS2500 plus (Ocean Optics) formado por um conjunto de espectrômetros individuais, cada um com resolução de aproximadamente 0,1 nm e tempo de integração de 2,1 ms. O conjunto cobre a faixa espectral de 200 nm a 980 nm. A taxa de repetição do laser foi ajustada em 5 Hz e um gerador de sinal externo foi usado para a sincronização entre os pulsos do laser e o tempo de aquisição do espectro.

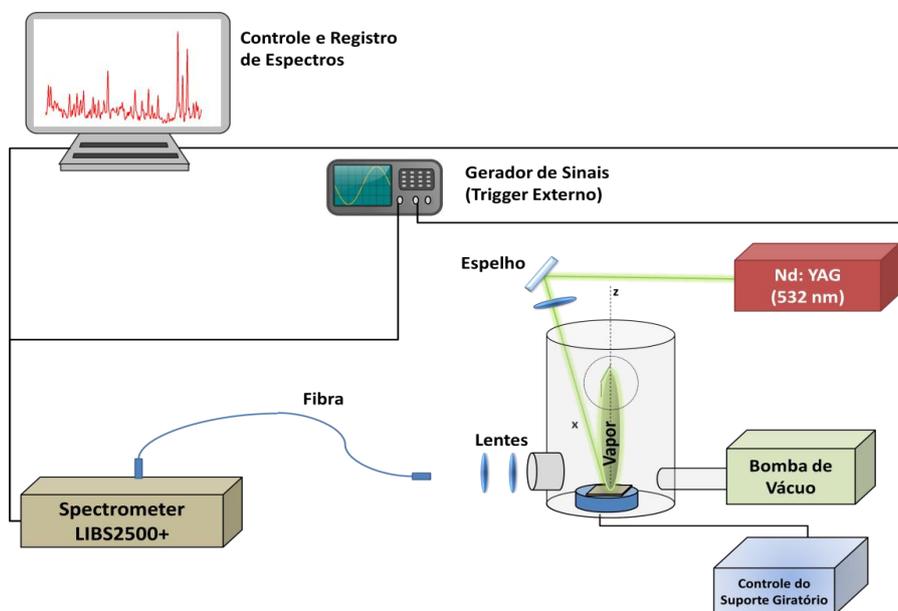


Figura 3.3. Arranjo experimental para técnica LIBS.

A câmara de ablação foi desenvolvida no IEAv especificamente para a aplicação da técnica LIBS. A câmara conta com dois orifícios: um utilizado para passagem da fiação do controlador de rotação e da conexão com a bomba de vácuo; e outro para ligação com

a válvula de injeção de argônio. A lateral da câmara contém uma janela para coleta da emissão do plasma. A base da câmara contém um suporte para o motor de rotação, que por sua vez é acoplado ao suporte giratório da amostra. As janelas de quartzo para a coleta da emissão do PIL são fixadas nos orifícios na parte lateral da câmara. A câmara tem também uma janela de quartzo em sua parte superior onde o feixe do laser de ablação incide. A representação gráfica e as fotos reais da câmara são mostradas na Figura 3.4.

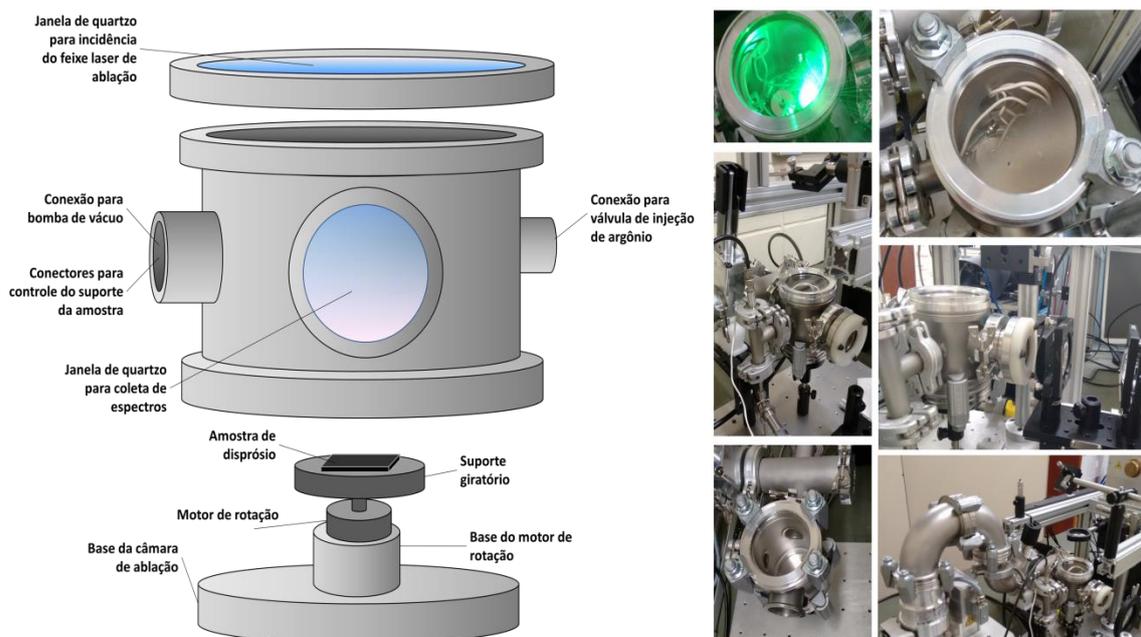


Figura 3.4. Câmara de Ablação 1 desenvolvida nos laboratórios do IEAv. Esquema e fotos da câmara de ablação utilizada para experimentos LIBS em pressão de argônio.

Antes e depois de cada coleta de dados a câmara era submetida ao processo de limpeza. Os filmes formados pela deposição do vapor na superfície da cobertura de acrílico e janela superior eram removidos para evitar a absorção do feixe laser de ablação pelo próprio filme depositado. Após a limpeza com ácido nítrico e cetona, a câmara era lacrada e despressurizada até atingir pressões na ordem de 2×10^{-3} mbar. Em seguida, o argônio era injetado na câmara com pressões entre 80 a 200 mbar. Durante todos os experimentos a temperatura do laboratório foi mantida em 21 °C.

3.4.2 Calibração do Espectrômetro LIBS2500 plus

Como mencionado anteriormente, na descrição experimental, este espectrômetro é na realidade um conjunto de sete espectrômetros acoplados, cada um deles para cobrir uma região do espectro e cada um com uma sensibilidade específica. Deste modo, antes da análise dos espectros de emissão do PIL de disprósio é feita a calibração do espectrômetro LIBS2500 plus. Para calibrar os comprimentos de onda do espectrômetro

foram utilizadas duas lâmpadas: uma de mercúrio para comprimentos de onda inferiores a 570 nm e outra de argônio/neônio para comprimentos de onda superiores a este valor.

No procedimento de calibração de intensidades o LIBS2500 plus foi utilizado para coletar o espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio modelo Oriel 63355, fornecido pela Newport. A lâmpada de calibração emite radiação típica de um corpo negro e possui uma curva teórica fornecida pelo próprio fabricante. A curva teórica e o espectro experimental da lâmpada são apresentados na Figura 3.5.(A). O conjunto de espectros tem capacidade de coletar espectros de 200 a 900 nm. Entretanto, a junção das leituras individuais de cada espectrômetro gera descontinuidades na curva de calibração identificadas na Figura 3.5.(B). Essas descontinuidades geram erros de calibração, desta forma, regiões em torno das descontinuidades foram evitadas. Outro fator relevante é a baixa sensibilidade do espectrômetro para região do ultravioleta curto, ou seja, menores que 300 nm. Os espectros nesta região serão descartados.

A intensidade corrigida $I_{corr.}$, em função do comprimento de onda pode ser obtida através da seguinte equação:

$$I_{corr.}(\lambda) = \frac{I_{exp.Oriel}(\lambda)}{I_{teo.Oriel}(\lambda)} I_{exp.}(\lambda), \quad (3.40)$$

onde $I_{exp.}$ é a intensidade do espectro de emissão do plasma de disprósio, representado da Figura 3.5.(C). A razão entre as intensidades experimentais e teóricas da lâmpada de calibração de tungstênio, respectivamente, $I_{exp.Oriel}$ e $I_{teo.Oriel}$, é definida como a curva de calibração (Figura 3.5.(B)).

O espectro corrigido para a aplicação do método CF-LIBS é apresentado na Figura 3.5.(D). Este espectro é o resultado de uma média de 10 espectros obtidos sobre as mesmas condições experimentais. Na mesma imagem é possível notar a formação do espectro contínuo gerado pelas interações no PIL. Este pedestal contínuo é retirado a partir de uma linha de referência com o auxílio do software *Origin*.

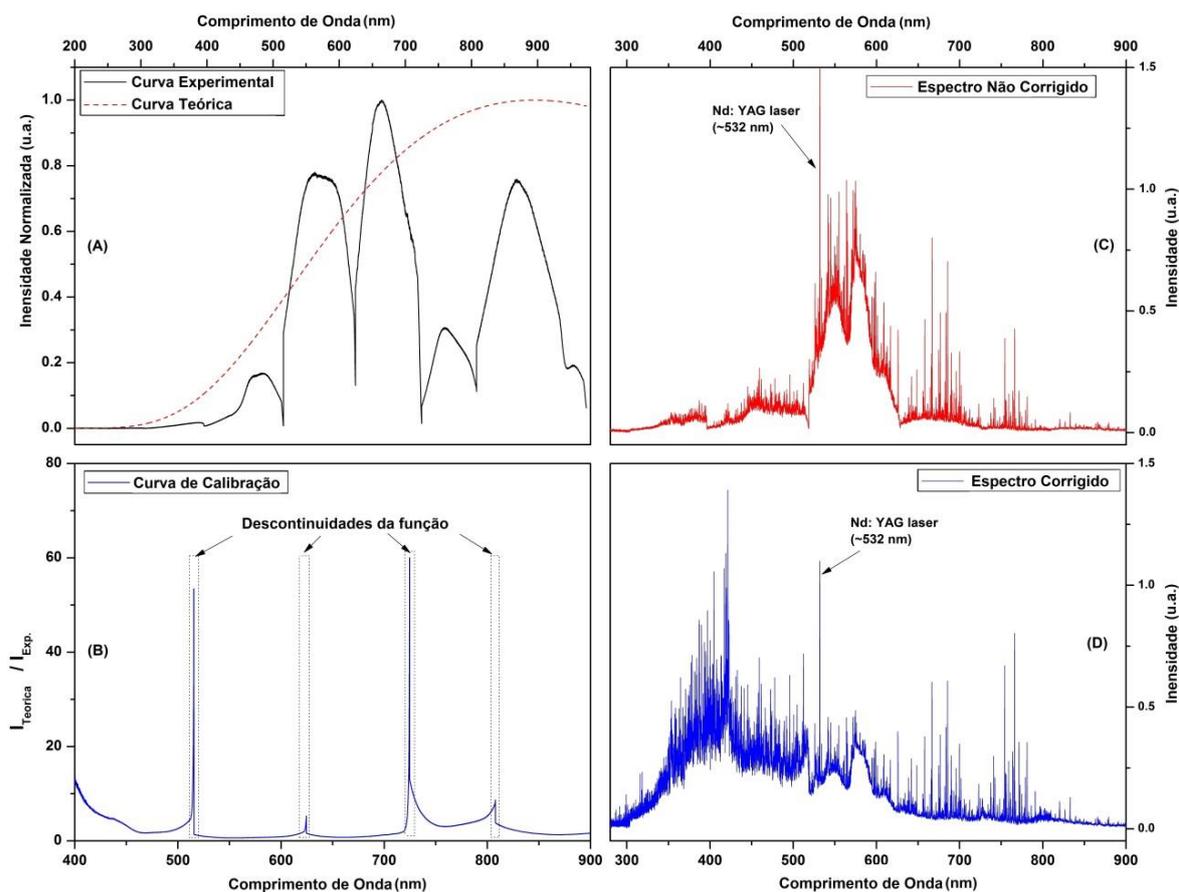


Figura 3.5. Calibração da intensidade do espectrômetro LIBS2500plus utilizando uma lâmpada de calibração de tungstênio, modelo ORIEL 63355 da Newport. (A) Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio coletado pelo LIBS2500 plus e a curva teoria da lâmpada fornecida pelo fabricante. (B) Curva de calibração para o espectrômetro. (C) Espectro do PIL de disprósio coletado com o LIBS2500 plus. (D) Espectro com intensidades corrigidas.

3.4.3 Identificação e Cálculo de Intensidades das Linhas de Emissão

Após a calibração dos espectros é realizada a seleção das linhas de emissão das espécies do plasma que serão utilizadas no método CF-LIBS. A seleção das linhas de disprósio, neutro e uma vez ionizado, foi feita com o auxílio de simulações de espectros atômicos. O ASAS Software [110, 111], do inglês *Analysis and Simulation of Atomic Spectra*, é um código desenvolvido no próprio IEAv por colaboradores do projeto PASIL [19]. Em resumo, o programa simula espectros a partir de sua própria base de dados contendo informações dos níveis de energia e transições eletrônicas do átomo em estudo. Na versão atual do programa só é possível simular espectros com perfil de Lorentz, mas a resolução (FWHM) das linhas espectrais é definida pelo usuário. Para este trabalho foram simulados espectros dos átomos de disprósio e de argônio, tanto na forma neutra como na forma ionizada. Os espectros sintéticos foram simulados com resolução de

0,1 nm, igual a resolução do LIBS2500 plus, segundo seu fabricante. As informações de níveis de energia e transições eletrônicas necessárias para as simulações foram retiradas da base de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [93] e complementadas com outros dados da literatura [94, 95].

Durante a análise dos espectros não foi possível isolar as linhas de argônio (neutro Ar I ou uma vez ionizado Ar II), devido às baixas intensidades e superposições com linhas de disprósio que são mais intensas. Essa baixa intensidade está relacionada ao tempo de decaimento das linhas de argônio e ao tempo de integração fixo do espectrômetro de 2,1 ms. Os tempos de decaimento das linhas do gás são muito menores que os tempos das linhas do metal. Linhas de oxigênio e hidrogênio também foram procuradas nos espectros experimentais, entretanto, nenhuma linha desses elementos foi encontrada. A Figura 3.6 apresenta um exemplo de identificação das linhas de argônio e disprósio entre 650 e 700 nm. Todos os espectros experimentais LIBS e as simulações de Dy I e Dy II, obtidos com pressão de argônio de 100 mbar, entre 450 e 900 nm, são apresentados no Apêndice A.

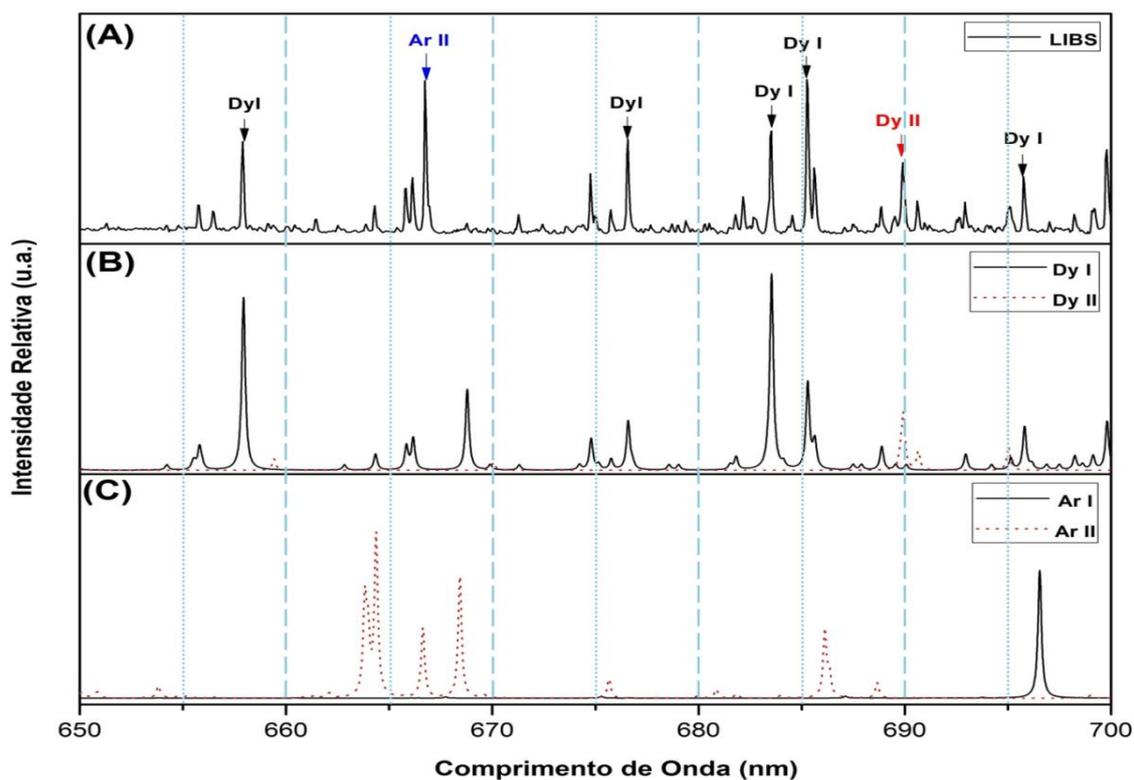


Figura 3.6. Identificação das linhas de argônio e disprósio entre 650 a 700 nm no espectro experimental LIBS. (A) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. Espectros de disprósio (B) e argônio (C) simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

Várias linhas de emissão do disprósio, neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II), foram encontradas nos espectros experimentais, mas poucas linhas do elemento têm as devidas informações para a aplicação do método CF-LIBS. O método de Boltzmann requer a probabilidade de transição, a degenerescência, e a energia do nível superior de cada transição utilizada. Dentro dessas restrições apenas 13 linhas de Dy I e 10 linhas de Dy II, identificadas na Tabela 3.2, podem ser usadas na aplicação do método.

Tabela 3.2. Linhas de emissão utilizadas na aplicação do método CF-LIBS.

Espécies	Comprimento de onda no ar (nm)				
Dy I	530,16	552,80	554,73	563,95	565,20
	574,55	594,58	597,45	598,85	608,82
	616,84*	625,91	657,94		
Dy II	444,97	495,73	530,90	648,36	707,51
	712,08	742,69	756,30	757,75*	879,14

*Linhas de referência ausentes de autoabsorção.

Na descrição do método CF-LIBS (seção 3.3) a integral da intensidade de uma linha é expressa pela Equação (3.18) e, experimentalmente, a integral de intensidade pode ser determinada pela área sobre a linha de emissão. Como foi mencionado anteriormente, nas descrições de alargamento na seção 2.3.6, o alargamento total de uma linha espectral é definido por um perfil Voigt, que é a convolução de uma curva gaussiana e uma curva lorentziana. Contudo, experimentos típicos de LIBS apresentam alto grau de ionização e o alargamento por pressão (ou Stark) é predominante. Desta forma, a componente gaussiana da convolução, devido ao alargamento Doppler, pode ser desprezada [102]. Consequentemente, a integral da intensidade e o alargamento da linha são determinados por curvas de Lorentz ajustadas sobre a linha espectral. A Figura 3.7 mostra um exemplo de ajuste para determinar a largura de linha e integral da intensidade da transição 598,85 nm do disprósio neutro.

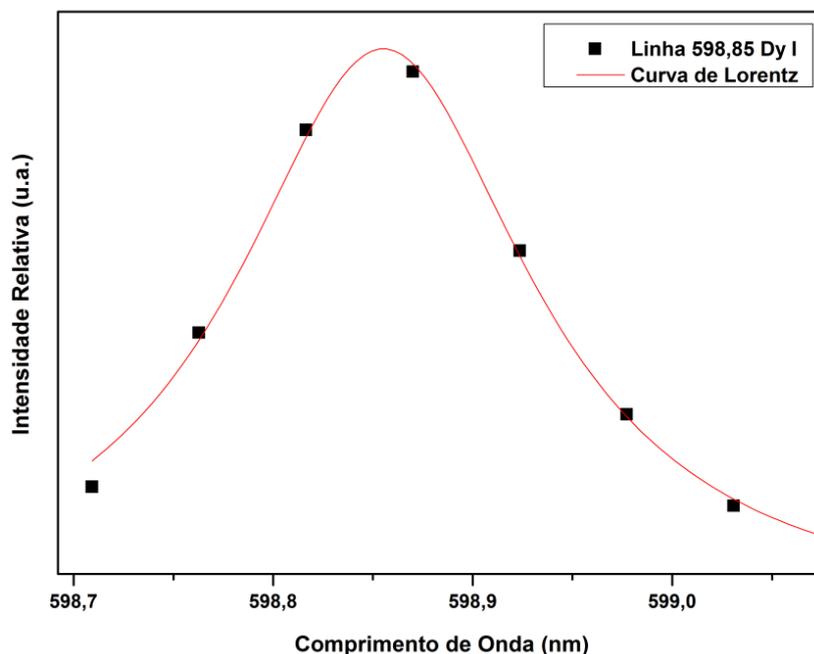


Figura 3.7. Ajuste da curva de Lorentz sobre a linha espectral 598,85 nm de disprósio para determinação da intensidade e largura de linha da transição.

3.4.4 Exemplo de Aplicação do Método CF-LIBS/IRSAC

Nesta seção será apresentado um exemplo da aplicação completa do CF-LIBS para a caracterização do PIL. O espectro de emissão analisado é fruto da ablação realizada com pressão de argônio de aproximadamente 100 mbar e o laser dentro dos padrões descritos no arranjo experimental (seção 3.4.1). A ablação foi sincronizada, sem nenhum atraso entre o início do pulso e a abertura da janela da aquisição do espectrômetro. As temperaturas calculadas com este arranjo experimental são resultantes de todas as interações do plasma dentro de 2,1 ms (tempo de exposição fixo da janela de coleção do LIBS2500 plus). Para plasmas gerados em ambientes com gases este tempo é suficiente para englobar todos os processos envolvidos na formação do plasma desde o aquecimento da superfície até a condensação do plasma [85], como ilustrado anteriormente na Figura 3.1.

Com os procedimentos descritos anteriormente, todo espectro foi calibrado e a intensidade das linhas de Dy I e Dy II selecionadas (Tabela 3.2) foram calculadas. De acordo com fluxograma de aplicação do método CF-LIBS/IRSAC (Figura 3.2) o próximo passo é definir quais são as linhas de referência de cada uma das espécies do plasma. Como descrito anteriormente, às linhas de referência são as que sofrem menos com o efeito de autoabsorção e podem deste modo, ser consideradas como ausentes de

autoabsorção. As linhas 616,84 nm e 757,75 nm foram selecionadas como as linhas de referência entre as linhas de Dy I e Dy II, respectivamente. Em síntese, as linhas de referência devem ter baixa probabilidade de transição e alto valor de energia para o nível superior da transição [97, 101].

A primeira temperatura eletrônica estimada pelo método de Boltzmann deve ser feita sem correções prévias nas intensidades das linhas. Os valores determinados deste modo foram de 8533 ± 177 K para os átomos neutros e 9671 ± 339 K para os íons de disprósio. Os coeficientes de correção superiores a 0,81 indicam que a aplicação do método de Boltzmann seja considerada [112]. Os valores de temperatura indicam que as linhas de Dy I selecionadas sofrem mais com o fenômeno de autoabsorção do que as linhas do íon. Como a diferença entre as temperaturas é maior do que 5% deve-se adotar a temperatura mais alta entre as espécies para se calcular os fatores de correção da autoabsorção f_{λ}^b de linha dos átomos neutros e íons. Os fatores f_{λ}^b são obtidos pela Equação (3.24) e a integral da intensidade de cada linha pode ser obtida utilizando a Equação (3.25). Após as correções de intensidades a temperatura deve ser obtida novamente, pelo próprio método de Boltzmann. Na Figura 3.8 podem-se verificar as temperaturas calculadas pelo método antes e depois da correção das intensidades das linhas. A correção das intensidades faz com que a correlação dos ajustes do gráfico de Boltzmann aumente consideravelmente, no caso do gráfico dos neutros, devido à aproximação dos pontos a reta ajustada sobre eles. Contudo, ocorre um aumento nos desvios das temperaturas. Esse acréscimo está relacionado à propagação de erros dos fatores de correção da autoabsorção f_{λ}^b . Como vimos anteriormente o desvio da temperatura eletrônica é determinado pela Equação (3.39) e não depende da correlação do gráfico.

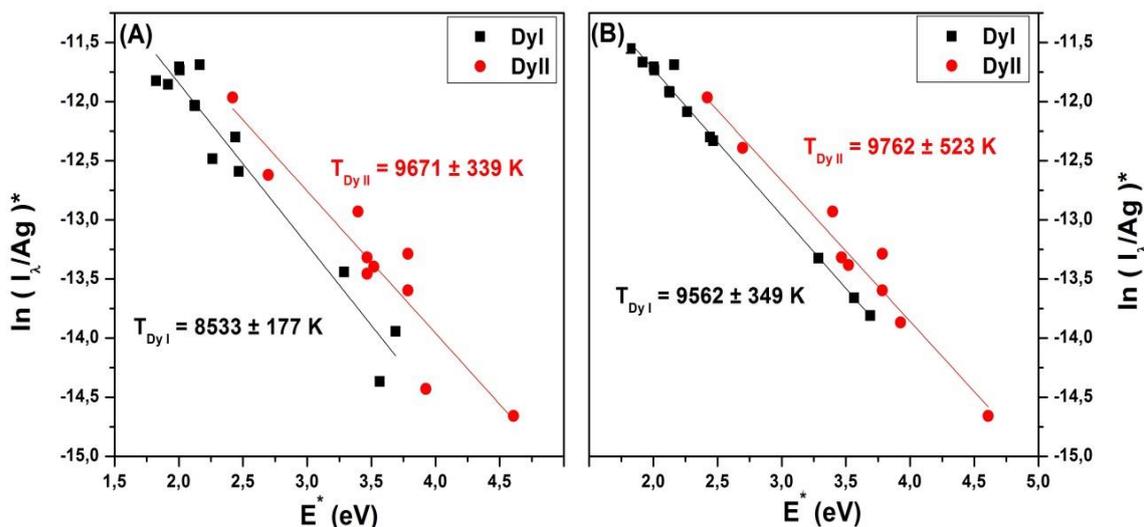


Figura 3.8. Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (A) Gráfico sem a correção de autoabsorção das linhas de Dy I e Dy II com coeficientes de correlação de $R^2 = 0,86$ e $R^2 = 0,93$, respectivamente. (B) Gráfico com as intensidades das linhas corrigidas. As retas ajustadas possuem coeficientes de correlação de $R^2 = 0,99$ para o átomo neutro e $R^2 = 0,96$ para as transições do íon.

O próximo passo é determinar a concentração de cada espécie na amostra. Neste trabalho as amostras de disprósio são puras (99,9 %) e, por esta razão, os espectros apresentaram apenas as linhas de disprósio. Como não foi encontrada nenhuma linha do átomo de disprósio duas vezes ionizado (Dy III), consideram-se apenas as duas espécies Dy I e Dy II. As concentrações C_I e C_{II} das espécies podem ser obtidas pelo conjunto de Equações (3.31). Neste exemplo, os valores calculados das funções de partição $U_I(T)$ e $U_{II}(T)$ de cada espécie são, respectivamente, $252,9 \pm 1,3$ e $208 \pm 1,8$. Os coeficientes lineares q_I e q_{II} dos gráficos de Boltzmann também são necessários para a determinação das concentrações. Após a correção das intensidades (Figura 3.8(B)) os ajustes lineares dos gráficos de Boltzmann apresentaram coeficientes angulares $q_I = -9,27 \pm 0,07$ e $q_{II} = -9,10 \pm 0,30$. Por último foi calculado o valor do fator F de $0,047 \pm 0,007$ através da soma $C_I + C_{II}$ das concentrações [97, 101].

Com todos estes parâmetros determinou-se a concentração de (52 ± 17) % para os átomos neutros e (48 ± 17) % para os íons uma vez ionizados. Os valores de erros consideráveis estão relacionados à propagação de erros da relação exponencial entre os coeficientes q_s e as concentrações.

Para finalizar o processo de caracterização pode-se calcular a densidade de elétrons a partir da razão entre as concentrações (C_I/C_{II}) e a Equação (3.32) de Saha. Esta

equação é a alternativa encontrada para determinar a temperatura sem o alargamento da linha H_α do hidrogênio, comumente usada em caracterização de plasmas gerados em ar ambiente. O valor da densidade de elétrons calculado pela equação de Saha é de $(4,2 \pm 2,2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e os erros da densidade estão relacionados principalmente aos erros das concentrações e temperatura. Mesmo com os erros o valor de densidade estimado é valido pelas condições de ETL (seção 3.1.3.1).

3.4.4.1 Tratamento de Erros e a Mudança do Método IRSAC

Os erros superiores a 50 % são os motivadores para uma nova análise do método IRSAC. Como foi descrito na seção 3.3.4, uma das partes importantes deste trabalho é buscar uma metodologia de caracterização do plasma a partir das espécies contidas na amostra que sofreu ablação, isto devido à ausência do hidrogênio e suas linhas de referência. Essas mudanças são adicionadas ao fluxograma tradicional do método IRSAC de acordo com a Figura 3.2.

Inicialmente o procedimento não sofre nenhum tipo de alteração, isto é, a seleção das linhas de emissão, a correção de autoabsorção das linhas e as temperaturas obtidas pelo gráfico de Boltzmann não se alteram. O diferencial deste trabalho é determinar a densidade de elétrons antes da concentração das espécies. Para isso dois trabalhos foram tomados como referência [52, 105] e os processos já foram descritos com detalhes na seção 3.3.4.

A mudança se inicia com a aplicação do gráfico de Saha-Boltzmann, que relaciona as intensidades das linhas de Dy I e Dy II em uma única função [52]. O método permite o cálculo da temperatura e densidade de elétrons a partir dos valores do coeficiente angular e linear da reta ajustada sobre os pontos do gráfico. Os valores obtidos e o gráfico de Saha-Boltzmann para este exemplo são exibidos na Figura 3.9. O cálculo dos parâmetros é feito usando as Equações (3.33) e (3.35). O valor de temperatura T igual a $9562 \pm 505 \text{ K}$ é compatível com o método de Boltzmann e a densidade N_e de $(3.1 \pm 0.6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ valida o ETL pelo critério de McWhiter definido na Equação (3.5).

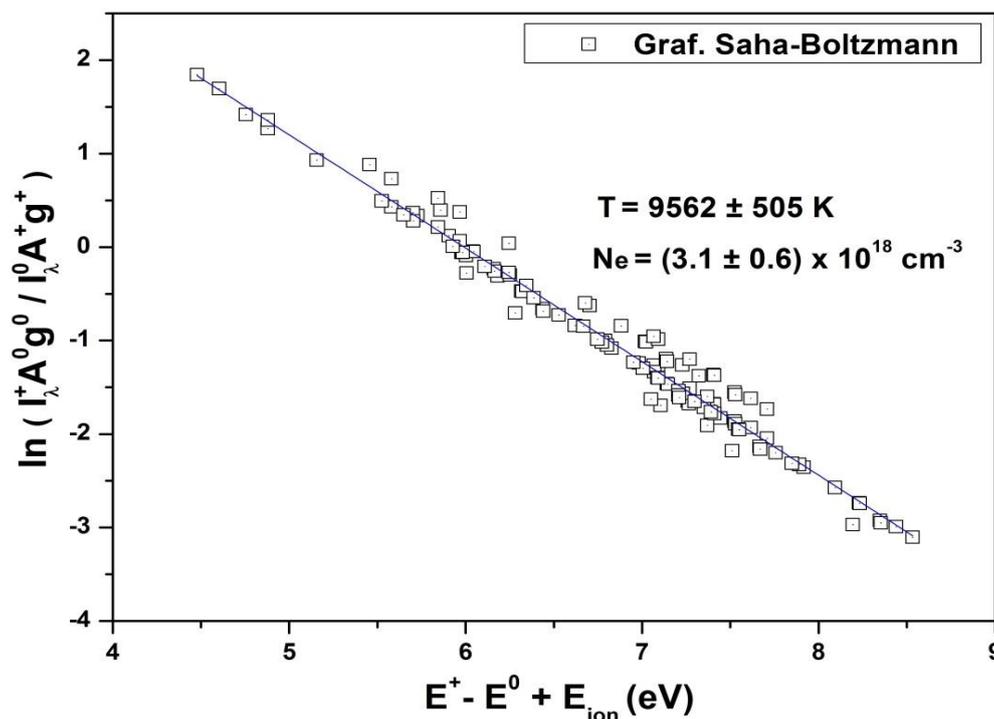


Figura 3.9. Gráfico de Saha-Boltzmann tradicional para as linhas de Dy I e Dy II com correlação de 0,97.

O decréscimo dos erros estimados é notável, contudo ainda é possível melhorar o tratamento de erros com uma metodologia descrita por Aguilera [105]. Nesta metodologia o gráfico de Saha-Boltzmann é reconstruído separando as linhas de Dy I e Dy II como ilustra a Figura 3.10. As equações desta reconstrução são demonstradas na seção 3.3.4. A partir dessas equações verifica-se que o eixo das abscissas das linhas de Dy II é modificado pelo acréscimo da primeira energia de ionização do átomo de disprósio (5,748 eV), enquanto, o eixo das coordenadas é modificado a partir do coeficiente linear da Equação (3.33) de Saha-Boltzmann. O coeficiente $B(T, N_e)$ é obtido através de um processo iterativo e quando as linhas de Dy I e Dy II são ajustadas em uma mesma reta, com correlação próxima de 1, o melhor valor de $B(T, N_e)$ é obtido. Após alguns testes verificou-se que o melhor valor deste coeficiente é o valor obtido pelo gráfico de Saha-Boltzmann tradicional. Um indicativo desta conclusão é que os valores de temperatura e densidade em ambos os gráficos (Figura 3.9 e Figura 3.10) não se alteram. Contudo, os erros relacionados aos parâmetros do plasma decrescem devido à inclusão da energia de ionização das linhas de Dy II na Equação (3.39) para o cálculo do erro da temperatura.

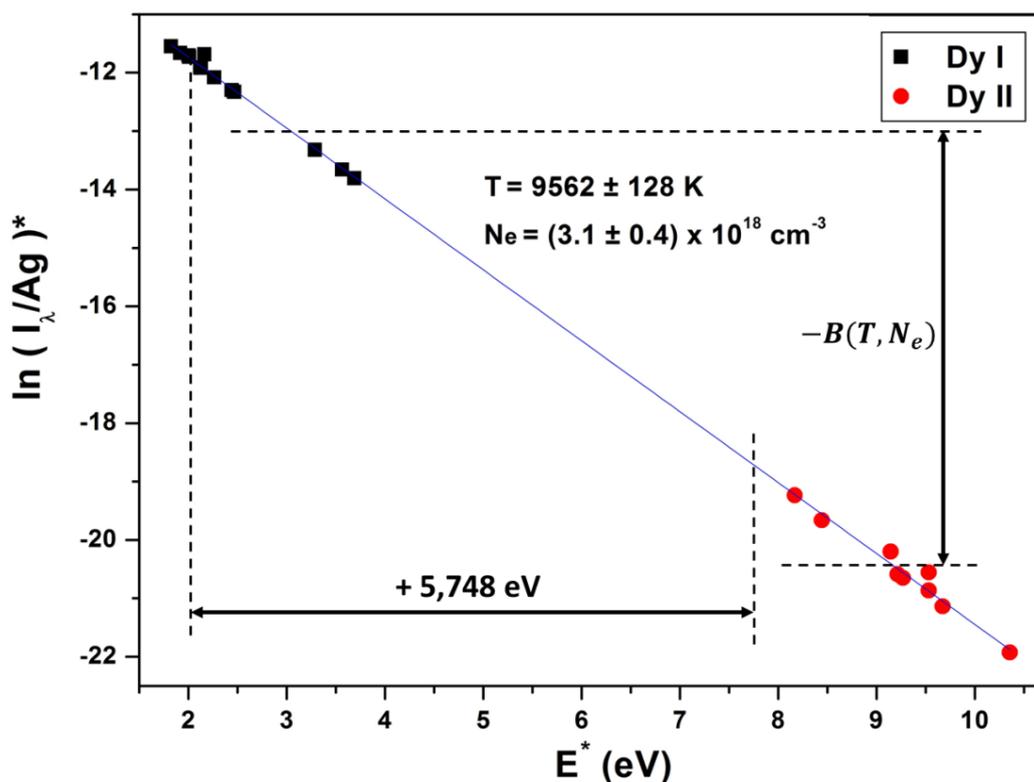


Figura 3.10. Gráfico de Saha-Boltzmann para as linhas de Dy I e Dy II com correlação de 0,99.

A confirmação do critério de validade do ETL descrito na Equação (3.7) reforça a inclusão do método de Saha-Boltzmann no fluxograma de aplicação do método IRSAC. Com o tratamento, o erro nas concentrações caiu de 17% para 4%. Vale ressaltar que a mudança foi necessária, pois nos experimentos realizados no IEAv as ablações de disprósio não são feitas com a presença de hidrogênio e o alargamento Stark da linha H_{α} não pode ser usado para determinar a densidade de elétrons do plasma.

3.4.5 Resultados e Discussões

Com a metodologia defendida (seção 3.3) e o arranjo experimental descrito anteriormente (seção 3.4.1), três tipos de experimentos foram desenvolvidos para determinar as características do PIL de disprósio. Nesta etapa experimental estudou-se a variação temporal do PIL e a variação espacial (eixo axial de propagação) da pluma gerada com presença de argônio com pressões de 50 e 100 mbar.

3.4.5.1 Experimento 1: Evolução Espacial do PIL em Argônio

Neste experimento foram realizados os estudos dos parâmetros do plasma com relação a sua evolução espacial no eixo axial de propagação do vapor atômico. Para isso todo o sistema óptico de coleta era elevado verticalmente como ilustra a Figura 3.11. Ao

todo, cinco posições no eixo de propagação do plasma foram investigadas. Essas posições são variadas com intervalos 0,5 mm e vão desde a superfície da amostra até as posições onde não era mais possível verificar as linhas de emissão através do espectrômetro.

Todos os espectros foram coletados mantendo o laser de ablação com as mesmas condições que foram descritas no início deste capítulo (seção 3.4.1). O exemplo de aplicação do método CF-LIBS/IRSAC foi realizado com os espectros de emissão obtidos na coleta da primeira posição de estudo, a mais próxima da superfície do metal, mantendo a pressão de argônio na câmara em aproximadamente 100 mbar. A mesma metodologia foi aplicada as demais posições e os resultados de temperatura e densidade de elétrons para cada posição são apresentados na Figura 3.12.

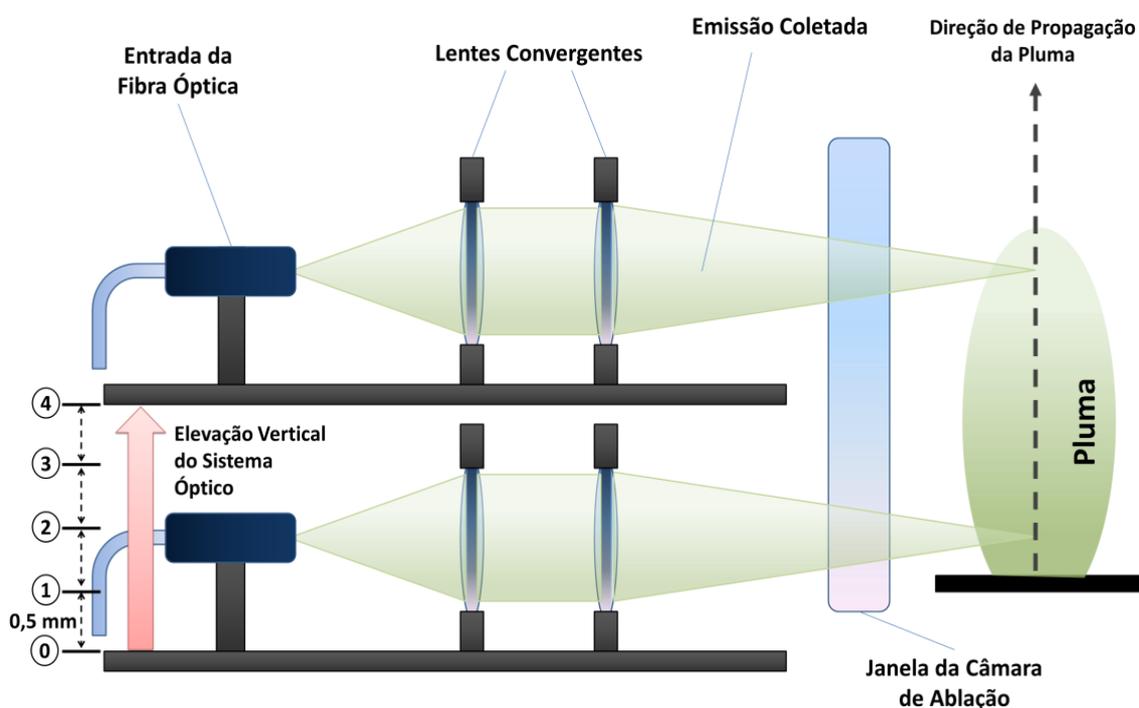


Figura 3.11. Representação da coleta da emissão gerada pelo PIL com relação a sua evolução no eixo de propagação.

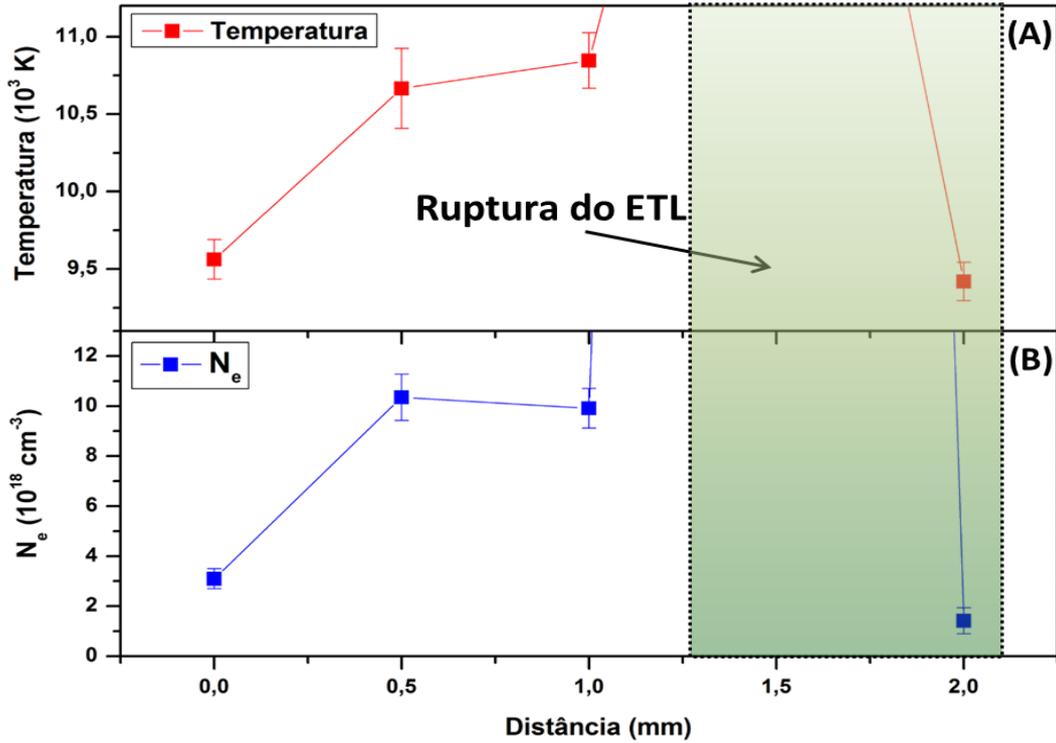


Figura 3.12. Evolução espacial dos parâmetros T e N_e do PIL em 100 mbar de argônio. As distâncias estão relacionadas ao eixo de propagação da pluma a partir da superfície da amostra. (A) Evolução da temperatura eletrônica. (B) Evolução da densidade de elétrons.

Os resultados obtidos com a aplicação do método IRSAC foram analisados segundo os critérios de ETL de PIL descritos na seção 3.1.3. Com as temperaturas próximas de 10^4 K, densidades de elétrons na ordem de 10^{18} cm^{-3} e concentração das espécies em torno de 50 %, estimou-se um tempo de relaxação τ_{rel} na ordem de 0,1 ns e comprimento de difusão do disprósio l_d , dentro deste tempo de relaxação, na ordem de 10^{-5} mm. Esses valores τ_{rel} e l_d foram obtidos, respectivamente, com as Equações (3.11) e (3.15), e são compatíveis com resultados do alumínio [113] e do cobre [59] para as mesmas condições de T e N_e . A partir destes parâmetros verificou-se que o plasma cumpria os critérios de ETL para um plasma não estacionário e não homogêneo, de acordo com as Equações (3.29) e (3.30). No entanto, o segundo critério de ETL geral não é cumprido nas posições a 1,5 e 2,0 mm a partir da superfície do metal, ou seja, nesses pontos:

$$\left[\frac{(N_i)_I}{(N_j)_{II}} \right]^B \neq \left[\frac{(N_i)_I}{(N_j)_{II}} \right]^S. \quad (3.41)$$

A diferença da equação é causada pelo não balanceamento dos processos colisionais. Mesmo que os parâmetros do plasma sejam calculados nestes pontos de ruptura, a quebra do ETL impossibilita a confiabilidade e maiores conclusões sobre esses valores obtidos. Outro fator relevante nos resultados é a composição do plasma nas posições de coleta. Nas três posições onde o ETL foi validado as composições do plasma não se alteraram, permaneceram em torno de 50% para cada espécie do plasma (Dy I e Dy II).

O experimento foi refeito modificando a pressão de argônio na câmara para 50 mbar. A Figura 3.13 apresenta os resultados dos parâmetros do plasma em cada posição do sistema óptico com esta pressão. Os resultados mostram a clara redução na densidade de elétrons, evidenciando a influência da pressão de argônio neste parâmetro. Trabalhos mostram que a presença de argônio no ambiente de formação de plasmas, aumenta significativamente a densidade de elétrons [44] e, este aumento, também é dependente da pressão do gás [73, 107]. Na posição inicial, por exemplo, houve uma redução de $(3.1 \pm 0.4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para $(5.2 \pm 1.3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Com esta pressão verificou-se que as concentrações das espécies foram em torno 40 % para os átomos neutros e de 60% para os íons uma vez ionizados. Constatou-se também que a ruptura no ETL ocorreu a 2,0 mm de distância da posição inicial. Os resultados, ilustrados pelas Figura 3.13, indicam possivelmente, que a ruptura no ETL está relacionada aos efeitos de bordas do plasma, já que as altas atividades dos processos radiativos nesta região causam o não balanceamento dos processos colisionais. A pressão do ambiente favorece o confinamento do plasma e por este motivo nota-se que, para a pressão de 100 mbar, a ruptura ocorreu em 1,5 mm da superfície da amostra, que provavelmente está relacionada ao diâmetro de expansão do plasma. Em 50 mbar esse diâmetro é aparentemente maior.

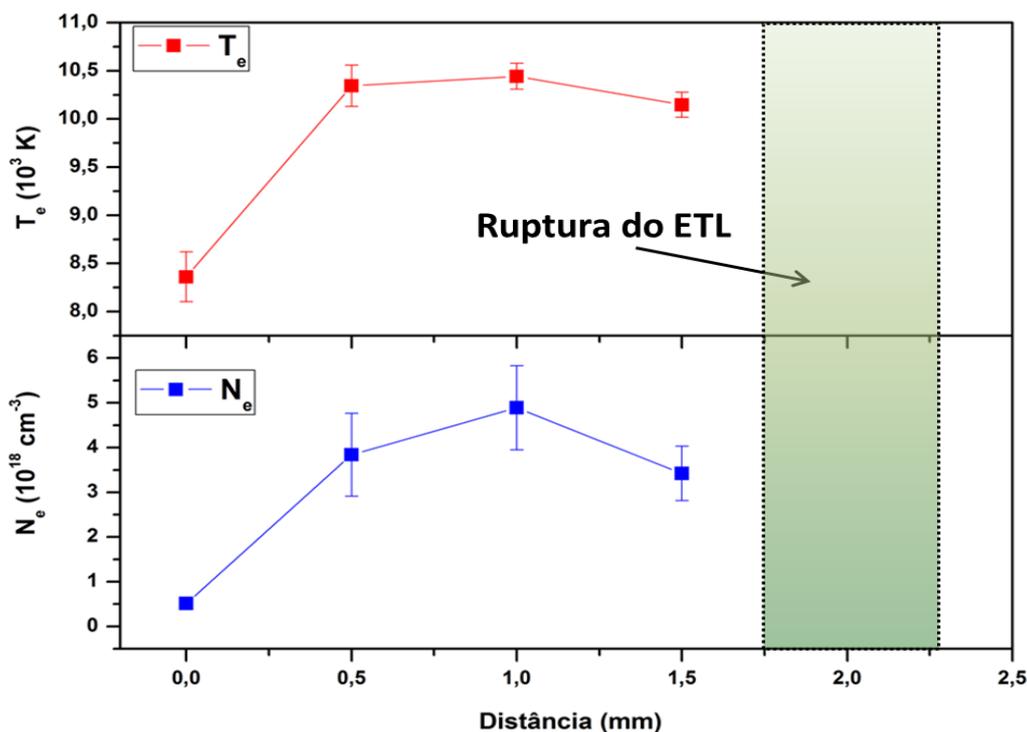


Figura 3.13. Evolução espacial dos parâmetros T e N_e do PIL em 50 mbar de argônio. As distâncias estão relacionadas ao eixo de propagação da pluma a partir da superfície da amostra. (A) Evolução da temperatura eletrônica. (B) Evolução da densidade de elétrons.

3.4.5.2 Experimento 2: Evolução Temporal do PIL em Argônio

O segundo arranjo foi desenvolvido para investigar o comportamento do plasma segundo sua evolução temporal. Para isso, foi utilizado um gerador de sinais para sincronizar os atrasos entre o início dos pulsos e a abertura da janela de integração do espectrômetro. Cinco espectros foram coletados desta maneira: o atraso de abertura da janela de integração do espectrômetro era modificado com valores entre 0 e 10 μ s; a câmara de ablação era mantida com pressão de argônio de aproximadamente 100 mbar. Na Figura 3.14 são apresentados os espectros coletados dentro deste intervalo de atrasos e o decréscimo na intensidade é visível. Desta forma, apenas os espectros inferiores a 5 μ s foram analisados pelo método IRSAC. Os demais espectros de emissão apresentavam linhas espectrais com intensidades próximas ao nível de ruído.

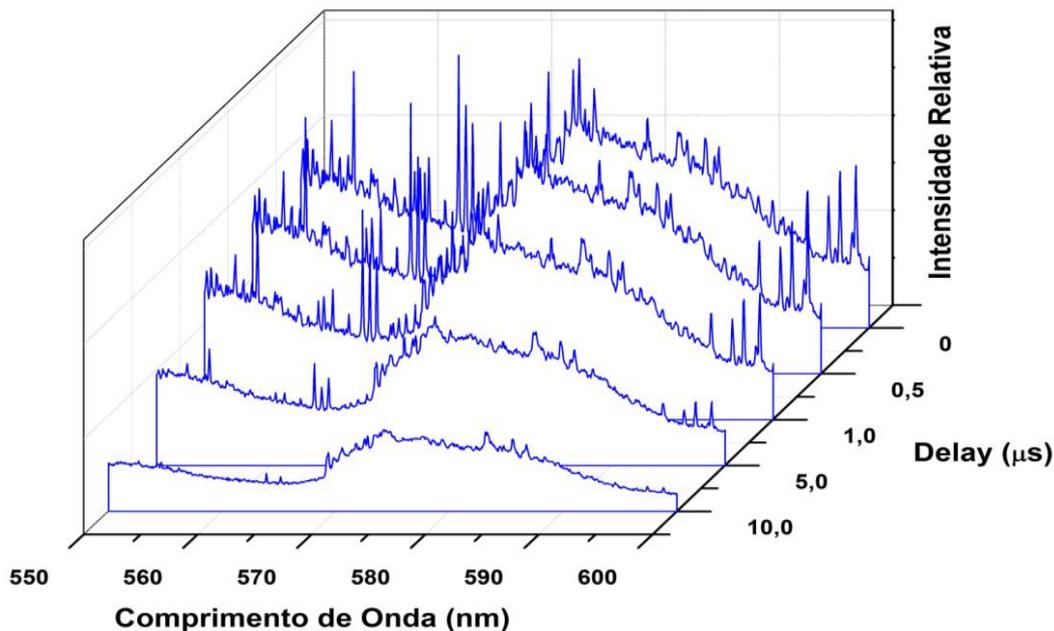


Figura 3.14. Evolução temporal da emissão do PIL de disprósio em pressão de 100 mbar de argônio.

Mesmo com o decréscimo de intensidade dos espectros, a relação entre as intensidades das linhas de Dy I e Dy II não se alterou. Conseqüentemente, a análise dos espectros apresentou os mesmos resultados de temperatura e densidade de elétrons, independente destes tempos de atraso. A resposta para esta constância dos parâmetros do plasma pode ser respondida comparando estes valores de atraso e o tempo de integração do LIBS2500 plus (Figura 3.15). Como mencionado anteriormente, os valores de temperatura e densidade de elétrons obtidos neste trabalho são valores resultantes dentro deste tempo de integração fixo de 2,1 ms. Para um PIL estes são tempos razoavelmente altos e compreendem todas as fases de evolução do plasma ilustradas anteriormente na Figura 3.1. Os atrasos criados com o sincronizador, são até 100 vezes menores que o tempo de integração fixo de 2,1 ms do espectrômetro. Em resumo, com este valor fixo de integração do LIBS não seria possível verificar a evolução temporal do plasma e por isso deve-se utilizar outro espectrômetro com tempo de integração variável.

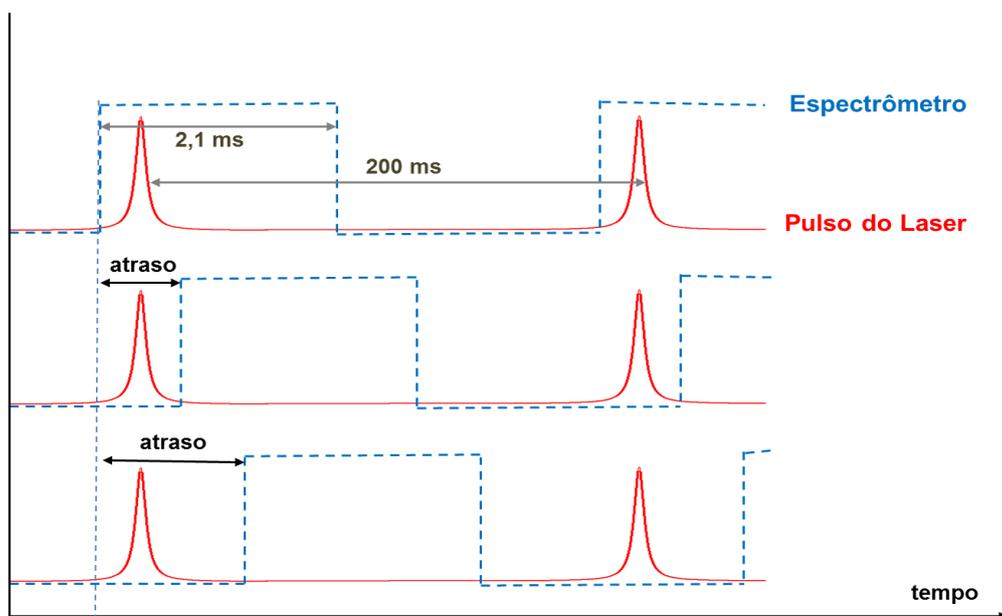


Figura 3.15. Relação entre a sincronização dos sinais dos pulsos do laser com frequência 1 Hz (linha contínua) e os tempos atraso para abertura do espectrômetro LIBS2500plus (linha tracejada).

3.5 CF-LIBS de Disprósio Gerados em Vácuo

Os experimentos com a presença de argônio foram feitos com o propósito de desenvolver uma nova abordagem na metodologia CF-LIBS [41]. Uma metodologia que pudesse ser aplicada em qualquer ambiente de ablação, inclusive no vácuo.

Plasmas gerados por ablação em vácuo tem uma alta taxa de expansão e resfriamento, se comparados com a expansão dos plasmas gerados em ambiente gasoso. Por este motivo, esses PIL apresentam espectros de emissão com linhas de baixa intensidade [87]. Como o espectrômetro LIBS2500 plus não possui sensibilidade suficiente para coletar os espectros de PIL no vácuo, inicialmente, fez-se necessária a presença de argônio. Entretanto, o objetivo deste trabalho é a caracterização de plasmas gerados em vácuo, pois estes PIL serão os geradores dos vapores atômicos usados no processo de fotoionização seletiva. Com isso, a estratégia encontrada é a utilização de um espectrômetro mais sensível em um arranjo experimental adaptado.

3.5.1 Arranjo Experimental

Neste arranjo experimental o tempo do pulso de laser foi modificado para maior geração de vapor, pois leituras das emissões após um único pulso de laser no vácuo não eram coletadas pelos espectrômetros. Deste modo, a frequência dos pulsos de laser foi alterada para 1 kHz. O aumento da frequência do pulso laser gera um aumento no número

de interações entre o feixe laser e a superfície do material. Com esta ordem de frequência de pulso a superfície do material era danificada em poucos minutos e a ablação irregular na amostra prejudicava a coleta de espectros. Nestes experimentos as lâminas de disprósio foram substituídas por amostras mais espessas. Este outro tipo de amostra de disprósio (pureza de 99,9 %) chega ao IEAv no formato cilíndrico com bases de 5 mm de diâmetro e devem ser cortadas como ilustra Figura 3.16, com o objetivo de aumentar da superfície de contato da amostra.

Devido ao rápido desgaste causado pela ablação na superfície da amostra e as dimensões da amostra, um novo sistema de translação foi desenvolvido para aumentar o aproveitamento da superfície ablacionada. Em resumo este sistema é uma mesa XY controlada através de Arduino com uma programação limitada para uma área de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

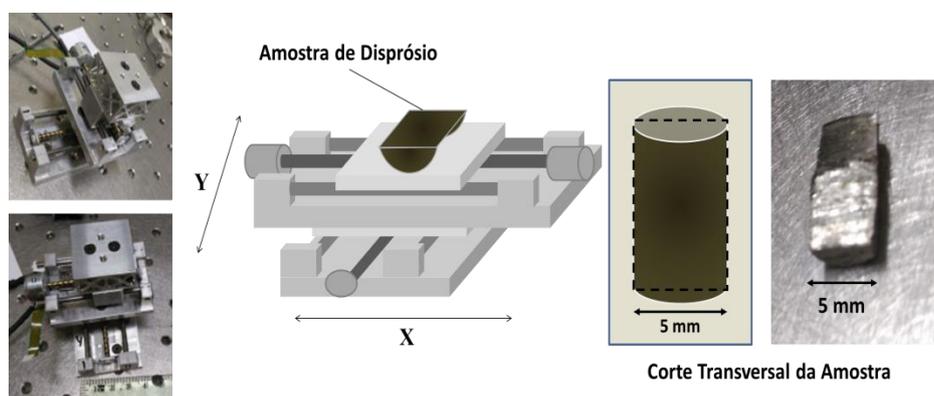


Figura 3.16. Corte transversal da amostra cilíndrica de disprósio e mesa de translação XY para ablação da amostra.

Neste experimento também se fez uso de uma nova câmara de ablação que, assim como a anterior, foi desenvolvida no IEAv. Esta câmara foi elaborada para a realização das duas técnicas de espectroscopia realizadas em vácuo: a espectroscopia LIBS e a espectroscopia LIF em vapor atômico. A nova câmara é dividida em duas partes. A parte inferior da câmara conta com três orifícios utilizados para passagem de fiação para controle da mesa XY, ligação com a bomba de vácuo e ligação com a válvula para injeção de gases. As janelas de quartzo para a coleta da emissão do PIL são fixadas nos orifícios na parte superior. Esta câmara possui quatro janelas laterais, no entanto, apenas uma será usada nesse experimento. A câmara tem uma cobertura de acrílico com um orifício para a janela de quartzo onde o feixe do laser de ablação incide. Durante os experimentos a

câmara era mantida sobre pressão de aproximadamente $2,4 \times 10^{-3}$ mbar. A representação gráfica e fotos da câmara são exibidas na Figura 3.17.

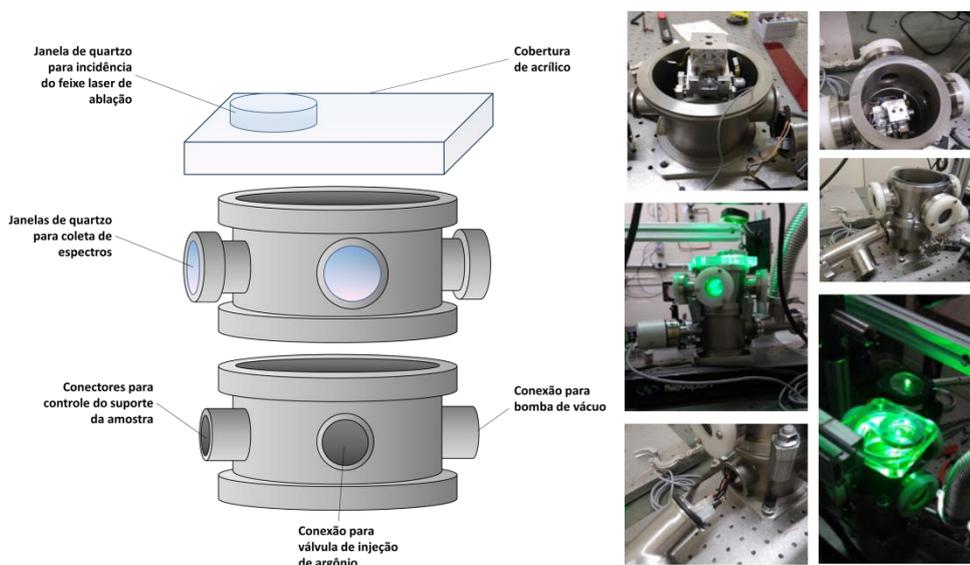


Figura 3.17. Câmara de ablação para aplicação das técnicas LIBS e LIF em vapor atômico de disprósio.

A coleta de radiação emitida pelo PIL foi feita através de um sistema contendo uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 928 (200-900 nm) e câmara ICCD Dicam-Pro DP-25-SVGA-P46 (280-1000) acopladas ao monocromador Jobin Yvon, modelo TRIAX 550. O monocromador é configurado para cobrir comprimentos de onda de 200 nm a 1700 nm utilizando três grades de difração. Nestes experimentos, visando o estudo do espectro de disprósio entre 400 a 900 nm, foram utilizadas as grades de 1200 g/mm (centrada de 250 nm) e de 2400 g/mm (centrada em 500 nm) com resoluções de 0,025 nm e 0,012 nm, respectivamente. O sistema tem tempo de integração variável, possibilitando uma análise temporal da evolução do plasma.

Durante os experimentos verificou-se que a reflexão do laser de ablação, na amostra e nas paredes da câmara, prejudicava a coleta dos espectros de emissão do PIL, devido à baixa intensidade destes espectros. A intensidade da radiação do Nd: YAG (532 nm) saturava a câmara ICCD e, por este motivo, um filtro óptico específico para bloquear a radiação em 532 nm foi utilizado entre a lente de 40 nm e a fibra óptica acoplada ao monocromador, conforme o esquema do arranjo experimental (Figura 3.18). O filtro NF533 - 17, fornecido pela Thorlabs tem seu comprimento de onda central em 533 nm e 17 nm de largura de banda.

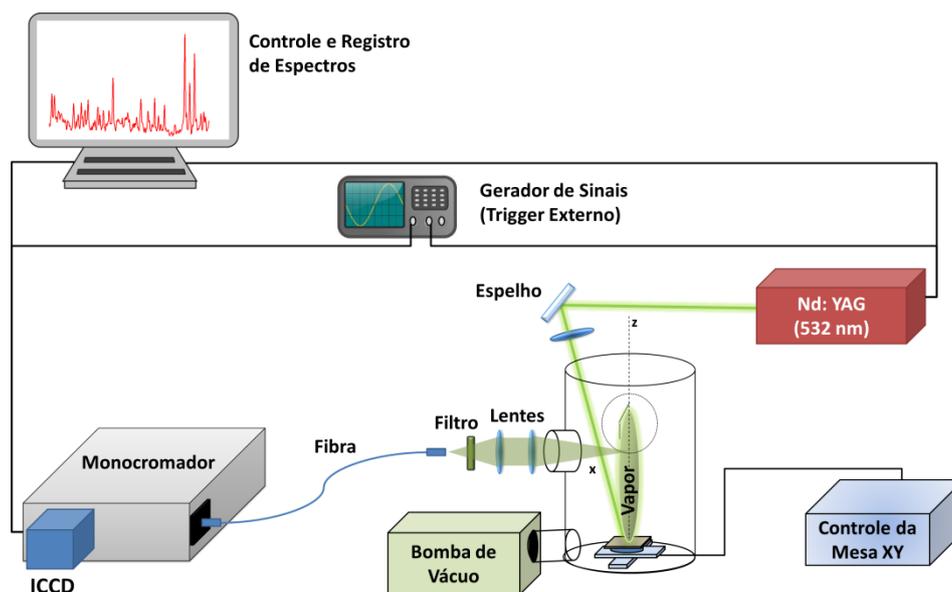


Figura 3.18. Arranjo experimental para técnica LIBS em vácuo.

3.5.2 Resultados e Discussões

Nesta secção são apresentadas as análises dos espectros do PIL coletados fixando o tempo de integração do espectrômetro em 10 ms, desta forma, como a frequência de operação de laser e ablação é de 1 kHz, os espectros coletados são resultantes da interação do material com aproximadamente 10 pulsos de laser. Os espectros são coletados com o intuito de analisar a evolução espacial do plasma no vácuo, sempre com relação ao eixo axial de propagação do mesmo. Os procedimentos e o posicionamento do sistema óptico seguem os parâmetros definidos anteriormente na secção 3.4.5.1, quanto o estudo da evolução espacial do plasma foi feito com a presença de argônio.

Nos capítulos anteriores a complexidade do estudo de um plasma gerado por um pulso foi citada e a interação do plasma com vários pulsos torna-se ainda mais complexa. Contudo, o estudo do espectro resultante dessas interações pode ser tratado como um plasma em ET. Desde que este PIL seja validado pelos critérios do ETL.

Os resultados apresentados nesta secção são obtidos dentro dos parâmetros experimentais descritos na secção anterior e os espectros utilizados são resultantes de uma média de 10 espectros para cada posição de captura do espectrômetro (Figura 3.11). Admitindo-se que em 10 ms de tempo de interação é coletado o resultado da interação de 10 pulsos do feixe laser e que o tempo de integração da fotomultiplicadora é proporcional a intensidade dos espectros obtidos, todos os resultados foram normalizados para um tempo de 1 ms visando uma aproximação para o estudo da interação de um único pulso com a superfícies da amostra. A identificação das linhas de disprósio (Tabela 3.2) e a

calibração dos espectros foram feitas seguindo o modelo da secção 3.4.2. Com o TRIAX550 foram coletados os espectros da lâmpada de calibração com as grades de difração de 1200 e 2400 grades/nm. Trabalhos realizados no IEAv [22], mostram que a relação entre as intensidades das grades é de aproximadamente 0,5 e este fator deve ser levado em consideração nas correções de intensidade (Equação (3.18)). A Figura 3.19, a seguir, mostra a emissão no segundo harmônico do laser Nd: YAG (532 nm) coletado utilizando as grades de difração citadas. Nas mesmas condições, a relação entre as intensidades medidas é próxima de 0,5 e ajustando perfis gaussianos na linha de emissão do laser também foi possível determinar a resolução do sistema óptico utilizando cada uma das grades. As resoluções calculadas foram de $0,127 \pm 0,002$ nm para grade de 1200 g/mm e $0,046 \pm 0,001$ nm para grade de 2400 g/mm.

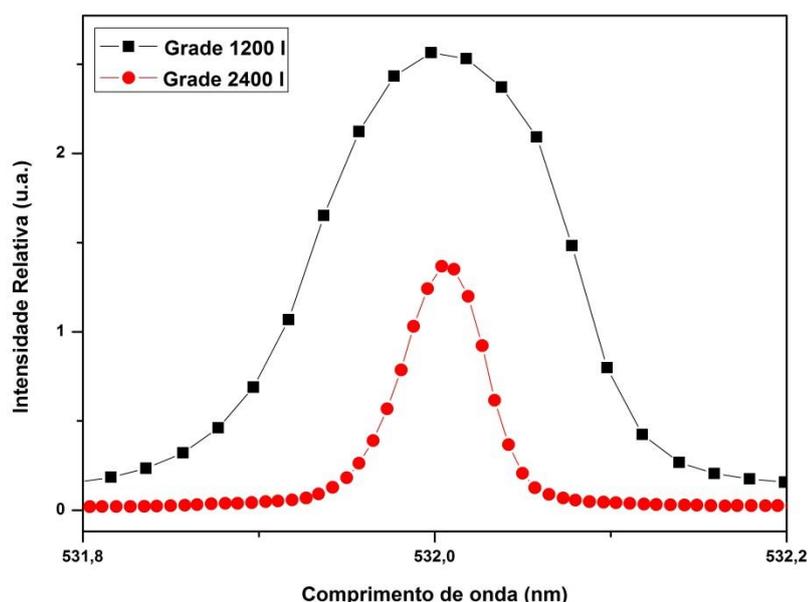


Figura 3.19. Linha de emissão do laser Nd: YAG (532 nm) coletada pelas grades de difração de 1200 g/mm e 2400g/mm TRIAX 550.

As linhas 616,84 nm (Dy I) e 757,75 nm (Dy II) foram selecionadas novamente como referência para construção dos gráficos de Boltzmann das respectivas espécies, de acordo com o método IRSAC. Com a aplicação do método de Saha-Boltzmann, mostrado na Figura 3.20(B), foi obtida a temperatura eletrônica de 6835 ± 101 K e densidade de elétrons de $(4,5 \pm 0,8) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para a posição de coleta mais próxima do plasma. Posição ilustrada como “0” na Figura 3.11. Os critérios de validade para este ponto do plasma foram legitimados e a análise revelou concentrações de 21 ± 4 % de átomos neutros e 79 ± 4 % de átomos uma vez ionizados. Como visto anteriormente, a relação

entre os valores dos coeficientes lineares dos gráficos de Boltzmann, exibidos na Figura 3.20(A), é o índice que define a espécie com maior concentração. Neste caso, a espécie predominante é o átomo Dy II.

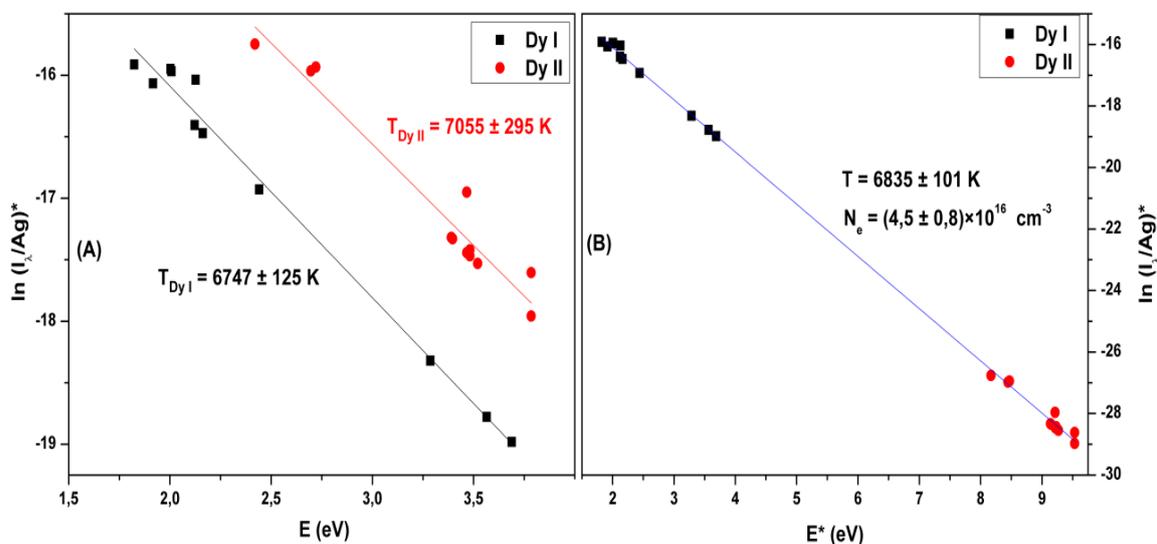


Figura 3.20. Gráficos de caracterização do PIL no vácuo próximo a superfície da amostra. (A) Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (B) Gráficos de Saha-Boltzmann para as linhas de emissão dos átomos Dy I e Dy II.

Apesar de várias tentativas não foi possível refazer o estudo completo da evolução espacial com a câmara mantida no vácuo. Em ambientes de baixa pressão (próximos de 10^{-3} mbar) a superfície da amostra e os suportes atingem altas temperaturas, pois não há troca de calor com o ambiente. Deste modo, o calor gerado pela interação do feixe laser e o material é distribuído por todo suporte, danificando os motores da mesa de translação XY. Contudo, além da posição inicial, foi possível coletar espectros entre 400 e 900 nm, na posição de 2,0 mm acima da superfície de coleta, e os espectros de 590 a 605 nm para todas as posições entre 0,0 e 2,5 mm (em intervalos de 0,5 mm).

Na posição “3”, marca de 1,5 mm da amostra, as linhas de emissão dos átomos ionizados de disprósio são muito baixas e apenas três transições foram identificadas nos espectros entre 400 e 900 nm. As transições identificadas são: 440,94 nm; 444,97 nm; 495,73 nm; sendo que a primeira foi utilizada como referência para correção do método IRSAC. Teoricamente, essas transições não são boas escolhas de referências como linhas ausentes de autoabsorção [97, 101], pois são linhas ressonantes com o estado fundamental. A falta de dados neste ponto exige a escolha da linha com menor probabilidade de transição e maior nível de energia superior, ou seja, a linha 440,94 nm.

Entre as linhas espectrais de disprósio neutro a linha de referência escolhida ainda será a 616,84 nm.

Os gráficos de Boltzmann e Saha-Boltzmann na Figura 3.21 apontam uma boa correlação e validam os critérios de ETL desta posição. Através dos gráficos foi obtida uma temperatura de 5173 ± 35 K e densidade de elétrons de $(7,9 \pm 7,1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. O valor de erro menor que 1 % na temperatura está relacionado aos baixos valores de erro para os coeficientes de probabilidade de transição A_{ji} . Entretanto, o baixo número de linhas do gráfico reflete na determinação do erro da densidade de elétrons, aproximadamente 90 %.

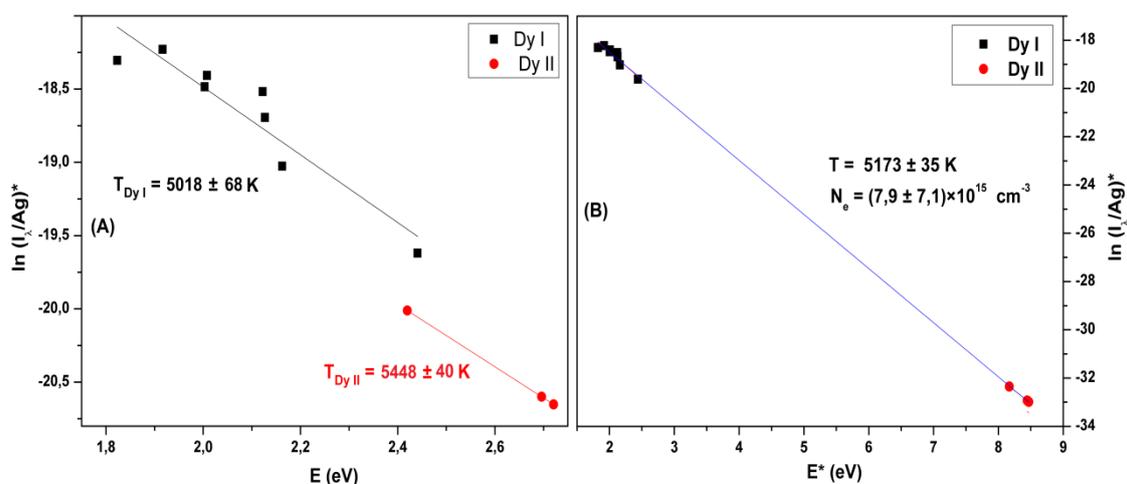


Figura 3.21. Gráficos de caracterização do PIL no vácuo para a distância de 1,5 mm da superfície da amostra. (A) Gráficos de Boltzmann para as linhas de emissão do átomo de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II). (B) Gráficos de Saha-Boltzmann para as linhas de emissão dos átomos Dy I e Dy II.

Um dos objetivos do trabalho é determinar a variação de concentração do plasma e com estes resultados só foi possível estimar a densidade dos espectros nas posições “0” e “3” do experimento. Porém, é possível estimar uma relação entre a densidade de elétrons utilizando as intensidades de duas transições: uma de Dy I e outra de Dy II. Com os espectros de 590 a 605 nm obtidos em todas as posições calculou-se a razão entre a intensidade da linha 598,85 nm de Dy I e da linha 591,68 nm de Dy II. O decaimento da curva na Figura 3.22, que representa a razão entre as intensidades, mostra o comportamento aparente das densidades das espécies e, neste caso, a densidade de íons diminui exponencialmente com a expansão do plasma. Enquanto, na posição “0” a porcentagem de átomos neutros é de 21 %, na posição “3” (a 1,5 mm da superfície da amostra) o método indica uma concentração de 57 ± 22 %.

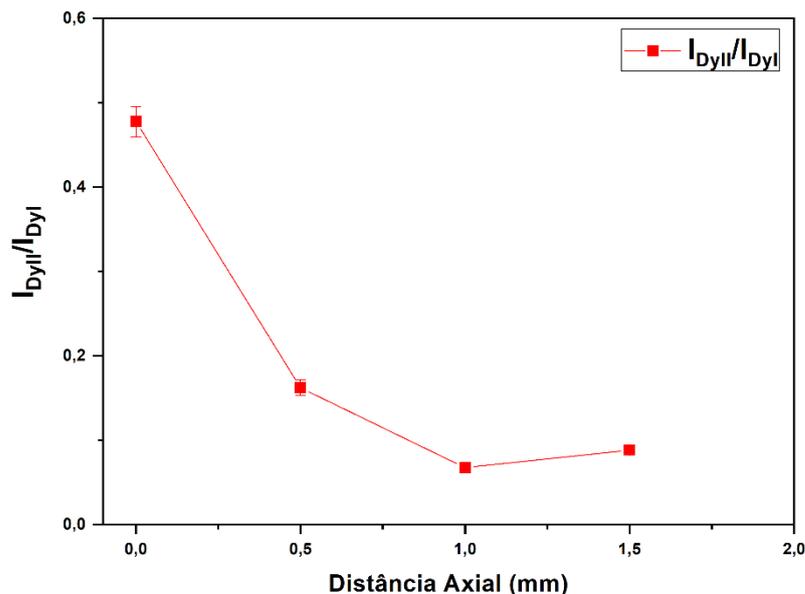


Figura 3.22. Relação entre as intensidades da linha 591,68 nm do íon de disprósio e da linha 598,85 nm do átomo neutro.

3.6 O Alargamento Stark e o Parâmetro de Impacto de Elétrons das Linhas de Dy I

Após a aplicação da metodologia descrita neste trabalho destacou-se outro fator importante de sua aplicação, a determinação do alargamento Stark e do parâmetro de impacto de elétrons w das transições do átomo neutro de disprósio.

A técnica de alargamento Stark é uma ferramenta extremamente funcional para a análise de espectros de PIL, pois, o efeito Stark é o mecanismo de alargamento dominante das linhas desses espectros [63]. No entanto, para determinar a densidade de elétrons através deste método é necessário conhecer o parâmetro de impacto de elétrons w de uma transição do elemento sobre estudo. O conhecimento deste parâmetro ainda é restrito para vários elementos, como é o caso dos TR. Em alguns casos, este problema pode ser solucionado utilizando ligas contendo elementos com o w bem estabelecido, como o alumínio e o manganês [114, 115]. Do ponto de vista do processo que visa o enriquecimento isotópico, não é conveniente o uso das linhas de outros elementos considerados contaminantes.

As amostras de disprósio puras (99,9%) e a abordagem adotada nas aplicações do método CF-LIBS/IRSAC possibilitaram o estudo dos parâmetros de impacto w de algumas linhas do átomo de disprósio nas condições experimentais deste trabalho.

Os mecanismos de alargamento, descritos anteriormente na seção 2.3, mostram que o alargamento total de uma linha é a composição de vários alargamentos. Contudo, em espectros de emissão de PIL o predomínio do alargamento Stark reduz o estudo do alargamento total de uma linha ($\Delta\lambda_{\text{obs.}}$, alargamento observado) a uma composição mais simples entre o alargamento instrumental ($\Delta\lambda_{\text{inst.}}$) e o alargamento Stark ($\Delta\lambda_{\text{Stark}}$) [116]. Desta forma pode-se escrever que:

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = \Delta\lambda_{\text{obs.}} - \Delta\lambda_{\text{inst.}} \quad (3.42)$$

O alargamento instrumental de cada um dos espectrômetros foi estimado pela linha de emissão (532 nm) do laser Nd: YAG operando no regime contínuo. Determinou-se um alargamento de $0,140 \pm 0,001$ nm para o LIBS2500 plus e, como já mencionado, alargamentos de $0,127 \pm 0,002$ nm (para grade de 1200 g/mm) e $0,046 \pm 0,001$ nm (para grade de 2400 g/mm) do TRIAX550. Os alargamentos de linha experimentais do disprósio são corrigidos com relação ao fenômeno de autoabsorção das linhas espectrais de acordo com a Equação (3.29).

Com a densidade N_e e os valores de $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ pode-se calcular os parâmetros de impacto de elétrons w de cada linha de Dy I selecionada (Tabela 3.2) reescrevendo a Equação (2.20):

$$w = \frac{10^{16}}{2 N_e} \Delta\lambda_{\text{Stark}} \quad (4.26)$$

Os parâmetros w das linhas de emissão de Dy I foram calculados para cada uma das condições experimentais, com ou sem a presença de argônio. A Tabela 3.3 apresenta apenas os resultados obtidos para as emissões do PIL em vácuo, nas proximidades da amostra. Todos os resultados experimentais obtidos são apresentados no final do trabalho no Apêndice B.

Entre as linhas indicadas na Tabela 3.3 se destacam as linhas ausentes de autoabsorção (indicadas pelo asterisco “*”), pois estas são linhas que não necessitam de correções de suas intensidades e nem de suas larguras de linha. Nestes casos, o alargamento Stark dessas linhas pode determinar os valores de densidades de elétrons de um plasma.

Tabela 3.3. Parâmetros de impacto de elétrons w das linhas de Dy I para a temperatura de 6835 ± 101 K e densidade N_e de $(4,5 \pm 0,8) \times 10^{16}$ cm⁻³.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (Å)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (Å)	w (10^{-1}Å)
*563,95	0,49 (8%)	2,13	19	$1,00 \pm 0,09$	$1,45 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,15$	$1,11 \pm 0,26$
*565,20	0,45 (5%)	2,12	15	$1,00 \pm 0,12$	$1,44 \pm 0,17$	$0,98 \pm 0,17$	$1,09 \pm 0,27$
574,55	1,49 (6%)	3,29	19	$0,82 \pm 0,08$	$1,36 \pm 0,15$	$0,90 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,24$
594,58	4,21 (5%)	3,56	21	$0,63 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,12$
*597,45	0,42 (8%)	2,00	17	$1,00 \pm 0,09$	$1,33 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,13$	$0,97 \pm 0,23$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,22$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,12$	$1,00 \pm 0,12$	$1,11 \pm 0,24$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,99 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,10$	$0,86 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,20$
657,94	0,77 (10%)	1,82	15	$0,87 \pm 0,10$	$1,02 \pm 0,13$	$0,56 \pm 0,13$	$0,62 \pm 0,18$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

3.7 Conclusão

Neste capítulo foi apresentada uma nova abordagem para caracterização de PIL baseada no método espectroscópico CF-LIBS. O método consiste em determinar a temperatura, a densidade de elétrons e a concentração das espécies no sistema através das intensidades das linhas do espectro de emissão do plasma.

Na metodologia defendida, a autoabsorção das linhas espectrais são corrigidas utilizando um método baseado em referências internas e este novo approach reuni os métodos de Boltzmann e Saha-Boltzmann para caracterização do plasma em qualquer ambiente. Além da análise qualitativa e quantitativa do plasma, a reunião de diferentes métodos favorece a validade dos critérios de ETL para plasmas não estacionários.

Para testar a veracidade do método, este foi aplicado inicialmente em plasma gerados em ambientes com pressão de argônio de 50 e 100 mbar. Os parâmetros do PIL foram investigados em posições distintas do eixo de propagação do plasma com relação superfície da amostra. Nas análises foram obtidas densidades de elétrons na ordem de 10^{18}cm^{-3} e temperaturas em torno de 10 000 K. Com a pressão de argônio de 50 mbar foram obtidas concentrações em torno de 40 % e 60 %, para os átomos neutros e uma vez ionizados, respectivamente. Enquanto, as análises feitas com plasmas gerados com pressão de 100 mbar registraram concentrações próximas de 50 % para cada umas das espécies (Dy I e Dy II). Outros fatores de destaque nos resultados são a dependência direta entre a pressão de argônio no ambiente e a densidade de elétrons no plasma, e a quebra do ETL em posições específicas dos PIL com estes valores de pressão, que possivelmente indica a região das bordas do plasma.

Posteriormente, a metodologia defendida neste trabalho foi aplicada em ambientes de baixa pressão ($\sim 10^{-3}$ mbar), exigidos para aplicação da técnica de fotoionização

seletiva, já que essa técnica de seleção exige uma alta precisão de todos os seus processos e o ambiente não pode conter contaminantes. Investigando a expansão do plasma gerados neste ambiente de baixa pressão, com relação a superfície da amostra, determinou-se densidades de elétrons no plasma na ordem de 10^{16} cm⁻³ e temperaturas próximas de 6 000 K. Um ponto importante na análise deste PIL em vácuo foi a variação das concentrações com relação a posição da amostra. Os resultados mostram que a concentração de neutro, por exemplo, passou de aproximadamente 20 %, na superfície da amostra, para cerca de 60% em apenas 2 mm de evolução espacial do plasma. Este resultado, em específico, é de vital importância para a eficiência do processo de fotoionização, já que para este se espera ter a maior densidade possível de átomos neutros para realização do processo.

No final do capítulo, verificou-se uma última utilidade para a aplicação do método desenvolvido. A literatura mostra que o alargamento Stark proporciona a rápida determinação da densidade de elétrons e, a ausência do parâmetro de impacto de elétrons de diversos elementos faz com que o uso de métodos alternativos, como o apresentado aqui, seja necessário para caracterização do plasma. Com este ponto de vista e a aplicação da chamada “engenharia reversa”, o método defendido neste trabalho torna-se uma ferramenta para determinação destes parâmetros de impacto de elétrons e pode ser aplicado em qualquer material com ablações realizadas em qualquer ambiente. Vale ressaltar que a abordagem de caracterização defendida e os resultados inéditos dos parâmetros de impacto das linhas de emissão do Dy I, para os experimentos feitos com pressão de argônio de 100 mbar, foram publicados recentemente na revista *Applied Spectroscopy* [41].

4 Espectroscopia Atômica de Fluorescência Induzida por Laser

Este capítulo apresenta um breve resumo sobre a técnica de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (ou simplesmente, LIF, do inglês *Laser Induced Fluorescence*), de alta resolução, que foi aplicada neste trabalho. O capítulo traz inicialmente a descrição dos conceitos básicos da técnica LIF aplicada em átomos, além da definição de conceitos importantes para realizar a espectroscopia de alta resolução necessária para o primeiro passo do processo de fotoionização seletiva. Posteriormente, este capítulo apresenta o arranjo experimental desenvolvido e os resultados preliminares da espectroscopia LIF, a espectroscopia de alta resolução aplicada em jatos de vapor atômicos de disprósio gerados por ablação a laser.

4.1 Técnica de Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser

O processo de fluorescência atômica é definido basicamente por duas etapas. A primeira etapa está relacionada à excitação dos átomos por meio de uma fonte de energia. Na segunda etapa os átomos excitados retornam ao estado fundamental (ou um estado de menor energia) emitindo radiação espontaneamente. Na técnica atômica de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIF) a fonte de excitação é a radiação proveniente de um laser com comprimento de onda sintonizável [117]. A intensidade da fluorescência depende criticamente da quantidade de átomos que serão excitados além da intensidade e sintonia (comprimento de onda) da fonte de excitação. Segundo Winefordner [118], em seu trabalho pioneiro sobre a técnica, as transições de fluorescência atômica são geralmente categorizadas como: ressonantes, diretas ou passo a passo, de acordo com a Figura 4.1.

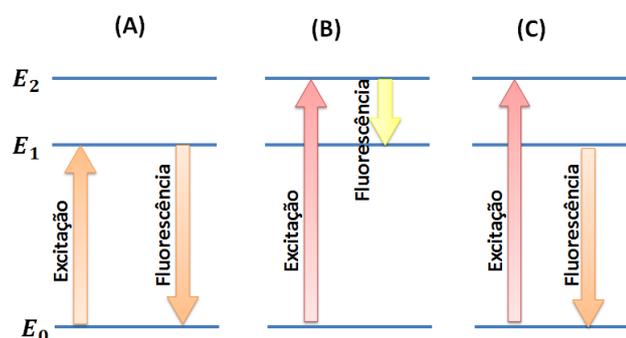


Figura 4.1. Tipos de transições de fluorescência: (A) transição ressonante; (B) transição direta e; (C) transição passo a passo. No diagrama E_0 é o nível de energia mais baixo (geralmente o estado fundamental), E_1 é o nível intermediário, e o estado de maior energia é o estado excitado E_2 .

Este trabalho, como já foi descrito anteriormente, apresenta os primeiros trabalhos com estudos espectroscópicos do vapor atômico gerado por ablação e, nestes estudos da técnica LIF de alta resolução, não será levado em conta o estudo das intensidades das linhas espectrais geradas pelo fenômeno de fluorescência. O intuito aqui é definir o desvio isotópico de determinadas transições do átomo de disprósio. Apesar disso, um pequeno relato sobre a intensidade das transições é válido.

Para os estudos relacionados ao fenômeno de fluorescência considera-se um átomo que possua dois níveis de energia, ou seja, um estado fundamental E_1 e um estado excitado E_2 . Outras considerações com relação ao sistema estudado também devem ser feitas. Os átomos são uniformemente distribuídos no vapor atômico, às espécies no vapor estão em ETL e, por este motivo, possuem a mesma temperatura. A fonte de radiação incidente no vapor não afeta a distribuição de energia, a distribuição de velocidade e a temperatura das espécies atômicas no vapor. A densidade de radiação da fonte é espacialmente uniforme e constante na região de interação com o vapor atômico. Além disso, os efeitos causados pela polarização e pela coerência da radiação são negligenciados. Dentro dessas considerações Winefordner [118] define que a fluorescência radiante (em W/m^2sr) é dada por:

$$B_F = \left(\frac{l}{4\pi}\right) Y_{21} \varepsilon_{\nu 12} \int_0^\infty \kappa_\nu d\nu \quad (4.1)$$

onde l é o comprimento do percurso da radiação do sistema de detecção; Y_{21} é a eficiência energética da fluorescência entre a intensidade da fluorescência e da absorção ($I_{Flour.}/I_{Abs.}$); $\varepsilon_{\nu 12}$ é a irradiância espectral de radiação excitante da transição de absorção entre os estados 1 e 2. A integral do coeficiente de absorção sobre a linha de absorção estudada (em Hz/m) é dada por:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu d\nu = N_1 \left(\frac{h \nu_{12}}{c}\right) B_{12} \left[1 - \frac{g_1 N_2}{g_2 N_1}\right]. \quad (4.2)$$

As variáveis da Equação (4.2) já foram descritas anteriormente nas seções 2.1 e 3.1.1. Com a abordagem de estados estacionários, onde a taxa de excitação é igual à de relaxação é possível escrever que:

$$\left(\kappa_{12} + \frac{B_{12} \cdot \varepsilon_{\nu 12}}{c}\right) N_1 = \left(A_{21} + \kappa_{21} + \frac{B_{21} \cdot \varepsilon_{\nu 12}}{c}\right) N_2, \quad (4.3)$$

onde as constantes κ_{12} e κ_{21} são, respectivamente, a taxa de excitação e de relaxação colisional (em s^{-1}).

Combinando as expressões (4.2) e (4.3) pode-se reescrever a Equação (4.1) para os dois níveis atômicos como:

$$B_F = \left(\frac{l}{4\pi}\right) Y_{21} \varepsilon_{\nu 12} \left[N_1 \left(\frac{h \nu_{12}}{c}\right) B_{12} \left(\frac{\varepsilon_{\nu 12}^*}{\varepsilon_{\nu 12}^* + \varepsilon_{\nu 12}}\right) \right], \quad (4.4)$$

onde:

$$\varepsilon_{\nu 12}^* = \frac{c A_{21}}{B_{21} Y_{21}}, \quad (4.5)$$

e a eficiência de fluorescência é definida como:

$$Y_{21} = \frac{A_{21}}{A_{21} + \kappa_{21}}. \quad (4.6)$$

Nessa abordagem de dois níveis, sugerida por Winefordner [118], a fonte irradiante resulta na fluorescência radiante de 50% do valor máximo, desta forma, a irradiação espectral de saturação $\varepsilon_{\nu 12}^S$ é dada por:

$$\varepsilon_{\nu 12}^S = \varepsilon_{\nu 12}^* \left(\frac{g_1}{g_1 + g_2}\right). \quad (4.7)$$

Considerando agora que a densidade total de átomos N_T está no estado fundamental N_1 , a fluorescência radiante B_F pode ser escrita como:

$$B_F = \left(\frac{l}{4\pi}\right) Y_{21} E_{\nu 12} N_T \left(\frac{h \nu_{12}}{c}\right) \left[B_{12} \left(\frac{B_{12}}{1 + E_{\nu 12}/E_{\nu 12}^S}\right) \right]. \quad (4.8)$$

Neste trabalho a radiação usada como fonte de excitação para a fluorescência é estreita, na ordem de 20 MHz. Para esses casos, a Equação (4.8) da intensidade da fluorescência B_F se torna mais complexa. Embora a fluorescência ainda seja proporcional a N_T , a irradiância absorvida agora é determinada pela largura e perfil da transição de excitação, da distribuição de velocidade, e dos mecanismos de alargamento dos átomos absorvedores da radiação [119, 120].

4.2 Espectroscopia Atômica a Laser de Alta Resolução

Como mencionado, no início deste capítulo, o processo de separação isotópica a laser em vapor atômico (AVLIS) requer um estudo prévio de conceitos básicos de

espectroscopia atômica de alta resolução. Neste capítulo será apresentado um breve discurso sobre estes conceitos e simulações.

4.2.1 Conceitos

Nesta secção são definidos os conceitos de desvio isotópico e estrutura hiperfina importantes para as simulações e interpretação dos resultados obtidos experimentalmente.

4.2.1.1 Desvio Isotópico

No início deste trabalho foram descritos os processos de interação entre a radiação e a matéria (seção 2.1). No processo de emissão espontânea a transição radiativa entre dois níveis de energia resulta na emissão de um fóton com energia definida pela Equação (2.1). Para facilitar a escrita dos termos, neste capítulo a equação de frequência é reescrita na seguinte forma:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu, \quad (4.9)$$

onde os níveis de energia superior e inferior da transição eletrônica são, respectivamente, E' e E'' . A frequência emitida na transição é característica de um elemento químico e, até mesmo, para um determinado isótopo do elemento, ou seja, cada transição (linha espectral) é única para cada elemento e para cada isótopo. O desvio isotópico pode ser definido como as pequenas diferenças nos níveis de energia que fazem com que as linhas espectrais sejam ligeiramente deslocadas no espectro [15, 121, 122] e esta variação dos níveis de energia é causada pela estrutura e volume nuclear.

Considerando dois isótopos, um leve (índice L) e um pesado (índice P), podemos reescrever a relação (4.9) para cada isótopo como:

$$\Delta E_P = E_P' - E_P'' = h\nu_P. \quad (4.10)$$

e:

$$\Delta E_L = E_L' - E_L'' = h\nu_L. \quad (4.11)$$

O desvio entre os isótopos L e P é dado por [122]:

$$\Delta E_P - \Delta E_L = (E_P' - E_P'') - (E_L' - E_L'') = h(\nu_P - \nu_L) = h\delta\nu_{IS}. \quad (4.12)$$

O desvio isotópico (IS - *Isotopic Shift*) absoluto ($\delta\nu_{IS}$) é o desvio resultante provocado pelo desvio de massa (MS - *Mass Shift*) e desvio de campo (FS - *Field Shift*), ou seja:

$$\delta\nu_{IS} = \delta\nu_{MS} + \delta\nu_{FS}. \quad (4.13)$$

Em átomos leves ($Z < 40$) o desvio de massa é predominante, enquanto nos átomos pesados ($Z > 60$) predomina o desvio de campo [122, 123, 124].

4.2.1.2 Desvio de Massa

O desvio de massa ($MS - Mass Shift$) surge diretamente da conservação do momento angular nos níveis atômicos. Segundo a mecânica quântica, cada nível atômico pode ser descrito por uma autofunção com autovalores de energia e momento angular. O momento angular de um nível atômico é sempre conservado, mesmo que a massa do núcleo atômico mude, com o acréscimo ou decréscimo de nêutrons. Dessa forma, para que o momento se conserve, a energia do nível é modificada na variação de massa. Para átomos complexos, como o átomo de disprósio, a adição de nêutrons ao núcleo altera o raio nuclear além da massa do átomo, gerando um deslocamento dos níveis. Como a energia de ligação de elétrons é menor para o isótopo de maior massa os níveis de isótopos mais pesados são deslocados para cima [15, 122].

O desvio de massa é a composição de outros dois tipos de desvio chamados de desvio de massa normal (*Normal Mass Shift*, NMS) e o desvio de massa específico (*Specific Mass Shift*, SMS). O NMS é a quantia do desvio de massa causada pelas composições quadráticas dos momentos individuais dos elétrons. O desvio específico SMS, por sua vez, é formado pelas interações entre os diversos pares de elétrons e definida pelo produto escalar dos momentos desses elétrons.

O tratamento matemático que dá origem as duas componentes do desvio de massa é descrito detalhadamente por King [122]. Nesta descrição o centro de massa do átomo, o momento nuclear (\vec{P}) e o momento de cada elétron (\vec{p}_i) estão conectados pela equação a seguir:

$$\vec{P} + \sum_i \vec{p}_i = \vec{0}. \quad (4.14)$$

Desse modo, a energia cinética do núcleo atômico é definida como:

$$E_{C(núcleo)} = \frac{1}{2M} (\vec{P})^2 = \frac{1}{2M} \left(\sum_i \vec{p}_i \right)^2 = \frac{1}{2M} \left(\sum_i \vec{p}_i^2 + 2 \sum_{i>j} \vec{p}_i \vec{p}_j \right) \quad (4.15)$$

onde M é a massa nuclear.

Com dois núcleos de massas distintas M_P e M_L tem-se uma diferença de energia cinética igual a:

$$E_{C(\text{núcleo})} = E_{CP} - E_{CL} = \left(\frac{1}{2M_P} - \frac{1}{2M_L} \right) \left(\sum_i \vec{p}_i^2 + 2 \sum_{i>j} \vec{p}_i \vec{p}_j \right). \quad (4.16)$$

A Equação (4.16) pode ser reescrita na forma:

$$E_{C(\text{núcleo})} = E_{CP} - E_{CL} = \left(\frac{M_L - M_P}{2M_P M_L} \right) \left(\sum_i \vec{p}_i^2 + 2 \sum_{i>j} \vec{p}_i \vec{p}_j \right). \quad (4.17)$$

Na Equação (4.17) a primeira somatória corresponde ao NMS e a segunda corresponde ao desvio SMS. Desse modo, o desvio de massa entre os dois isótopos (leve e pesado) pode ser escrito como:

$$MS = NMS + SMS = \left(\frac{M_L - M_P}{M_P M_L} \right) \left(\frac{\sum_i \vec{p}_i^2}{2} + 2 \sum_{i>j} \vec{p}_i \vec{p}_j \right) = \left(\frac{M_L - M_P}{M_P M_L} \right) K. \quad (4.18)$$

As somatórias dos momentos eletrônicos é a parte do desvio que não depende das massas dos isótopos e é definida como K . Pela relação de Planck ($E = h\nu$), a Equação (4.18) pode ser reescrita em função dos desvios de frequência:

$$\delta\nu_{MS} = \delta\nu_{NMS} + \delta\nu_{SMS}. \quad (4.19)$$

4.2.1.3 Desvio de Campo

A energia de níveis atômicos depende do tamanho do núcleo e da distribuição das cargas sobre ele. Por mais que o número de prótons não mude, temos que a variação no número de nêutrons altera o raio (ou volume) do núcleo e então a distribuição de cargas sobre ele. A variação da distribuição de cargas altera o campo elétrico no núcleo atômico, causando o que chamamos de desvio de campo (FS – *Field Shift*) [42, 122].

A Equação (4.20), a seguir, descreve o desvio de campo $\delta\nu_{FS}$ [42, 122]:

$$FS = (\delta\nu_{FS})_{ij} = \Delta E_{ij} \cdot f(Z) \cdot \Lambda = \frac{\pi a_0^3}{Z} \Delta |\Psi_{ij}(0)|^2 \cdot f(Z) \cdot \Lambda, \quad (4.20)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, $\Delta |\Psi_{ij}(0)|^2$ é a diferença de densidade eletrônica no núcleo para a transição entre os níveis de energia i e j , enquanto, $f(Z)$ é um fator de correção relativística dependente do número atômico Z . O parâmetro nuclear Λ é dado por:

$$\Lambda = \delta \langle r^2 \rangle + \frac{C_2}{C_1} \delta \langle r^4 \rangle + \frac{C_3}{C_1} \delta \langle r^6 \rangle + \dots, \quad (4.21)$$

onde $\delta\langle r^2 \rangle$ é a mudança quadrática média da distribuição de carga do núcleo, $\delta\langle r^4 \rangle$ e $\delta\langle r^6 \rangle$ são momentos de ordem superior. C_1 , C_2 e C_3 são as constantes da equação do parâmetro nuclear [122].

4.2.2 Método Gráfico de King

O método gráfico estabelecido por King [123] permite verificar a consistência dos dados experimentais obtidos para o desvio isotópico entre isótopos distintos em uma mesma transição eletrônica [28, 123, 125]. Nas secções anteriores demonstrou-se que o desvio isotópico é dado pela soma das contribuições do desvio de massa e de campo. Assim, o desvio isotópico para o par de isótopos leve (L) e pesado (P) pode ser escrito através das Equações (4.17) e (4.20):

$$IS_{PL} = MS_{PL} + FS_{PL} = K \cdot \frac{M_L - M_P}{M_P M_L} + \bar{F} \cdot \Lambda. \quad (4.22)$$

O fator \bar{F} na Equação (4.22) é utilizado para simplificação da equação e é definido como:

$$\bar{F} = \frac{\pi a_0^3}{Z} \Delta |\Psi_{ij}(0)|^2 \cdot f(Z). \quad (4.23)$$

No método gráfico de King, os desvios isotópicos de uma mesma transição são multiplicados por um fator de modificação μ_{PL} definido por:

$$\mu_{PL} = \frac{M_P M_L}{M_P - M_L} \frac{(M_S - M_T)}{M_S M_T}, \quad (4.24)$$

os índices S e T correspondem a um par de isótopos escolhidos como padrão. O desvio isotópico modificado é dado por:

$$\mu_{PL} IS_{PL} = \mu_{PL} MS_{PL} + \mu_{PL} FS_{PL} = K \cdot \frac{M_S - M_T}{M_S M_T} + \mu_{PL} \bar{F} \cdot \Lambda = MS_{ST} + \mu_{PL} FS_{PL}, \quad (4.25)$$

e todos os desvios de massa modificados (MS_{ST}) se tornam iguais.

Como exemplo de aplicação do método, tomam-se duas transições eletrônicas distintas a e b , e então, traça-se o desvio isotópico modificado para os isótopos da transição a versus o desvio da modificado para a transição b . A reta obtida pela relação entre as transições tem coeficiente angular dado por FS^a/FS^b e tem como solução o ponto (MS_{ST}^a, MS_{ST}^b) que é definido pelos desvios de massa modificados para as linhas espectrais a e b [122]. Quando os dados experimentais permitem a obtenção de uma reta

similar a que é mostrada na Figura 4.2, isso indica que os dados experimentais são consistentes.

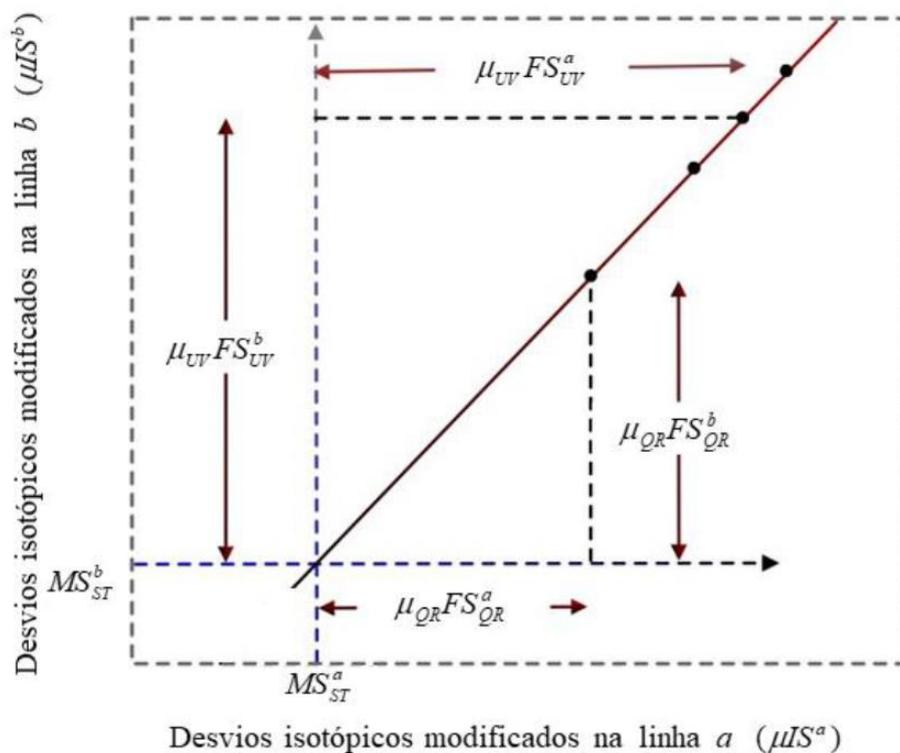


Figura 4.2. Gráfico de King modificado a partir de [122], construído a partir do desvio modificado em uma linha espectral b contra a linha a. Os resultados de quatro pares de isótopos são indicados por (•), enquanto são apresentadas as relações dos desvios de campo e a intersecção para os desvios de massa.

4.2.3 Desdobramento da Estrutura Hiperfina

Anteriormente, descreveu-se o momento angular \vec{J} como a somatória vetorial do momento angular orbital \vec{L} e do momento angular de spin \vec{S} do elétron, ou seja, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ [46]. No entanto, em analogia ao momento de spin eletrônico \vec{S} assume-se um novo momento angular relacionado ao spin nuclear \vec{I} . O número quântico de spin nuclear I assume valores semi-inteiros ($n/2 \because n \in \mathbb{N}$) para números de massa ímpar e valores inteiros n para núcleos de massa par [126]. Com o acréscimo do momento \vec{I} ao momento angular \vec{J} define-se o momento angular total \vec{F} que representa a soma dos momentos angulares do átomo ($\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} = \vec{J} + \vec{I}$) e é o responsável pelo desdobramento da estrutura hiperfina [126]. A Figura 4.3 mostra a soma vetorial \vec{F} entre os momentos angulares atômicos.

O desdobramento da estrutura hiperfina (HFS) é característico de isótopos ímpares e surge devido a dois efeitos simultâneos. O primeiro efeito está relacionado à interação entre o momento de dipolo magnético intrínseco do núcleo e o momento magnético produzido pelos elétrons de valência. Este último efeito promove um pequeno desvio de energia entre os níveis de energia do átomo, que contribuem fortemente para o desdobramento da estrutura hiperfina [127, 128]. O segundo efeito ocorre devido à interação entre uma distribuição de carga no núcleo não esfericamente simétrica e um campo elétrico, também assimétrico esfericamente, produzido pelos elétrons no átomo. Essa interação é comum em átomos multieletrônicos devido à interação mútua entre os vários elétrons.

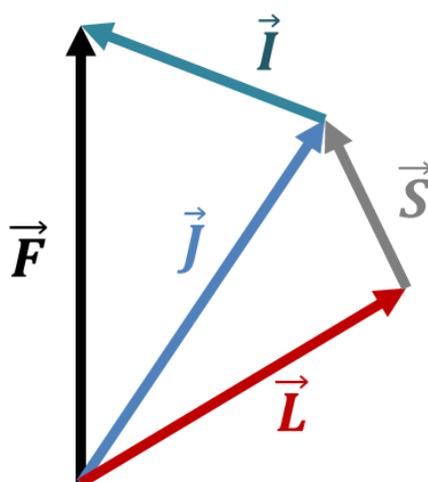


Figura 4.3. Diagrama da soma vetorial do momento angular orbital \vec{L} e do momento angular de spin \vec{S} do elétron originando o momento angular \vec{J} . Este último vetor, por sua vez, ao ser somado com o vetor momento nuclear de spin nuclear \vec{I} resulta no vetor momento angular total \vec{F} responsável pelo desdobramento da estrutura hiperfina.

Em resumo, a interação magnética e elétrica entre os núcleos e os elétrons orbitais desdobra um dado nível 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 $J \leq I$ [126].

De acordo com a abordagem semiclassical, o spin nuclear está fracamente acoplado ao sistema eletrônico, de modo que a radiação total de um átomo em um estado com J definido, não é afetada. Contudo, o spin nuclear obriga o momento angular eletrônico \vec{J} a ocupar determinadas orientações em relação ao momento angular total \vec{F} , afetando o peso estatístico do nível que induz uma distribuição da radiação entre as

componentes de estrutura hiperfina. O momento angular total pode assumir os valores definidos na Equação (4.26) a seguir:

$$F = |J - I|, |J - I + 1|, \dots, |J + I|. \quad (4.26)$$

As regras de momento angular também se aplicam ao momento F e, desta forma, só existem transições onde [15]:

$$\begin{cases} \Delta F = 0, \pm 1; & F \neq 0 \\ \Delta F = +1; & F = 0 \end{cases} \quad (4.27)$$

As intensidades teóricas de cada componente são dadas pelo conjunto de equações a seguir [129, 130]:

1) Intensidades das transições $J - 1 \rightarrow J$

$$I_{rel}(F - 1 \rightarrow F) = \frac{B(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F} \quad (4.28)$$

$$I_{rel}(F \rightarrow F) = \frac{B(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{F(F + 1)} \quad (4.29)$$

$$I_{rel}(F + 1 \rightarrow F) = \frac{B(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1} \quad (4.30)$$

2) Intensidades das transições $J \rightarrow J$

$$I_{rel}(F - 1 \rightarrow F) = \frac{A(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I + 1)(J - F - I)}{F} \quad (4.31)$$

$$I_{rel}(F \rightarrow F) = \frac{A[J(J + 1) + F(F + 1) - I(I + 1)]^2(2F + 1)}{F(F + 1)} \quad (4.32)$$

$$I_{rel}(F + 1 \rightarrow F) = \frac{A(J + F + I + 2)(J + F - I + 1)(J - F + I)(J - F - I - 1)}{F + 1} \quad (4.33)$$

3) Intensidades das transições $J \rightarrow J - 1$

$$I_{rel}(F \rightarrow F - 1) = \frac{B(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F} \quad (4.34)$$

$$I_{rel}(F \rightarrow F) = \frac{B(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + I)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{F(F + 1)} \quad (4.35)$$

$$I_{rel}(F \rightarrow F + 1) = \frac{B(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1} \quad (4.36)$$

Além dos cálculos das intensidades das linhas de desdobramento de estrutura hiperfina, através das Equações (4.28) a (4.36), é possível obter as posições dessas linhas relativas ao centro da transição, por meio da Equação de Casimir [131, 132, 133].

$$W_F = W_J + \frac{C''}{2} A_J + \frac{3C''(C'' + 1) - 4I(I + 1)J(J + 1)}{8I(2I - 1)J(2J - 1)} B_J, \quad (4.37)$$

onde:

$$C'' = F(F + 1) - J(J + 1) - I(I + 1) \quad (4.38)$$

e W_J é definido como o centro de massa da transição. Nos casos em que se deseja obter a estrutura hiperfina com relação ao centro de massa da transição pode-se considerar o centro de massa nulo ($W_J = 0$). A posição de cada uma das linhas da estrutura hiperfina com relação ao centro de massa é definida por W_F e as condições de F na Equação (4.38) são dadas pela Equação (4.39) a seguir:

$$|I - J| \leq F \leq I + J \quad (4.39)$$

O cálculo da equação de Casimir (4.37) depende ainda das constantes A_J e B_J conhecidas, respectivamente, como constante de acoplamento de momento de dipolo magnético e de momento de quadrupolo elétrico. As constantes A_J e B_J são específicas de cada transição e o seu conhecimento prévio permite a simulação do desdobramento hiperfino da transição em estudo [21, 22].

4.2.4 Simulação de Desvio Isotópico e Estrutura Hiperfina

Trabalhos recentes do projeto PASIL apresentam um forte estudo no desenvolvimento de códigos computacionais para simulações do desvio isotópico e da estrutura hiperfina dos átomos de interesse [10, 22, 21].

Neste trabalho as simulações serão feitas a partir de um código desenvolvido em trabalhos anteriores do próprio grupo [20, 21]. Os programas de simulações de desvio isotópico e desdobramento de estrutura hiperfina foram escritos em *Scilab* [134], *Octave* [135] e *Python* [136]. Para obter os espectros simulados das linhas estudadas foram utilizados os desvios isotópicos da literatura [20, 25, 25, 42, 137]. As posições relativas dos desdobramentos de estrutura hiperfina foram determinadas pela equação de Casimir

[131-133], apresentada na Equação (4.37), na seção anterior. As intensidades de cada linha foram obtidas utilizando as Equações de (4.28) à (4.36).

O código computacional permite simular os espectros considerando a relação entre as abundâncias isotópicas e as intensidades de cada linha, além de possibilitar a simulação do alargamento de linha causado pelo efeito Doppler e do alargamento de linha por pressão. No caso das estruturas hiperfinas, as abundâncias foram corrigidas pelas intensidades relativas de cada uma das linhas de desdobramento da estrutura hiperfina. Essas intensidades relativas das linhas de desdobramento de estrutura hiperfina foram obtidas pelas equações da regra de multipletos [130]. A abundância natural dos sete isótopos de disprósio, indicada no início do trabalho na Tabela 1.2, é de: 0,056% (^{156}Dy); 0,095% (^{158}Dy); 2,329% (^{160}Dy); 18,889% (^{161}Dy); 25,475% (^{162}Dy), 24,896% (^{163}Dy); 28,260% (^{164}Dy) [38].

Nas simulações os perfis das linhas são simulados de acordo com o modelo de colisões fortes. Neste modelo as linhas são descritas pela equação a seguir:

$$S = S_0 \left\{ \frac{\gamma^2/4}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4} + C' \cdot \exp \left[-\frac{4 \ln(2) (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu_D)^2} \right] \right\} \exp \left[-\frac{4 \ln(2) (\nu - \nu_0)^2}{(\Delta\nu_D)^2} \right] \quad (4.40)$$

onde S_0 é proporcional a intensidade da linha de cada isótopo, γ é a largura de linha FWHM da componente lorentziana que descreve o alargamento de caráter homogêneo, ν_0 é a frequência central da linha de cada isótopo, C' é o parâmetro de relaxação cruzada que corresponde ao pedestal gaussiano, e $\Delta\nu_D$ é o alargamento devido ao efeito Doppler [21]. O perfil definido pela Equação (4.40) é conhecido como Pseudo-Voigt[‡].

As simulações realizadas com os dados da literatura têm como intuito reproduzir os dados experimentais. O objetivo das simulações é verificar a consistência dos dados obtidos experimentalmente. Logo, os parâmetros utilizados na Equação (4.40) não reproduzem necessariamente os parâmetros reais. Contudo, as simulações permitem a observação da superposição dos picos dos vários isótopos, desdobramento da estrutura hiperfina e a contribuição do efeito Doppler no alargamento.

O código desenvolvido para determinação do espectro de estrutura hiperfina também permite calcular as intensidades relativas das linhas do desdobramento de

[‡] O perfil pseudo-Voigt é uma aproximação do perfil Voigt. Enquanto o perfil Voigt é o resultado da convolução dos perfis de distribuição de Lorentz e Gauss, o perfil pseudo-Voigt é definido pela combinação linear entre esses dois perfis de distribuição. Este perfil pode ser descrito pela Equação (5.32).

estrutura hiperfina, para as transições estudadas: 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$). Para os cálculos de intensidade foi necessário utilizar o número quântico de spin nuclear I para os isótopos de disprósio. Com base na literatura [138], têm-se que $I = 5/2$ para os isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy , e $I = 0$ para os demais isótopos. As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram os valores de intensidades relativas dos desdobramentos de estrutura hiperfina calculadas para as transições 598,859 nm e 597,452 nm, ambas ressonantes com o estado fundamental. Estas tabelas já foram apresentadas em trabalhos anteriores [20, 21]

Tabela 4.1. Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) dos isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy , $J = 8 \rightarrow J = 7$, $I = 5/2$.

J = 7; F'	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2	19/2
J = 8; F						
11/2	51,52	2,97	0,06			
13/2		58,85	4,70	0,09		
15/2			67,36	5,28	0,08	
17/2				77,05	4,73	0,04
19/2					87,92	2,99
21/2						100,00

Tabela 4.2. Intensidades teóricas relativas das componentes da estrutura hiperfina da transição 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) dos isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy , $J = 8 \rightarrow J = 8$, $I = 5/2$.

$J = 7;$ F'	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$	$19/2$	$21/2$
$J = 8; F$						
$11/2$	53,33	2,69				
$13/2$	2,69	58,4	4,27			
$15/2$		4,27	65,62	4,8		
$17/2$			4,8	74,93	4,3	
$19/2$				4,3	86,36	2,72
$21/2$					2,72	100,00

O código computacional é exibido integralmente no Apêndice C. Os espectros simulados pelo código serão apresentados junto aos espectros experimentais na seção de resultados do capítulo seguinte.

4.2.5 Simulação do espectro da molécula iodo (I_2)

A molécula de iodo (I_2) apresenta um espectro rico com transições bem definidas pela literatura na região do visível. Por esse motivo, o espectro de I_2 se torna uma importante ferramenta de calibração de comprimento de onda para a espectroscopia atômica de alta resolução [139].

Os espectros sintéticos de I_2 que serão utilizados na calibração dos espectros de alta resolução de disprósio foram simulados pelo software *Iodine Spec 5*. O programa foi desenvolvido pela universidade de Leibniz [140] e os direitos de uso foram cedidos ao IEAv. A alta resolução dos espectros experimentais de disprósio torna a calibração de comprimentos, com a molécula de iodo, indispensável para o processo de enriquecimento isotópico por fotoionização.

Os espectros experimentais de iodo e de disprósio são obtidos simultaneamente como descritos a seguir na seção de Resultados e Discussões deste capítulo.

4.3 Arranjo Experimental

O arranjo experimental para obtenção de espectros através da técnica LIF em vapor atômico, utilizado em nossos trabalhos, está representado no esquema da Figura 4.4. O arranjo conta com dois processos independentes, o primeiro é o processo de ablação a laser e o segundo envolve a coleta e registro dos espectros atômicos.

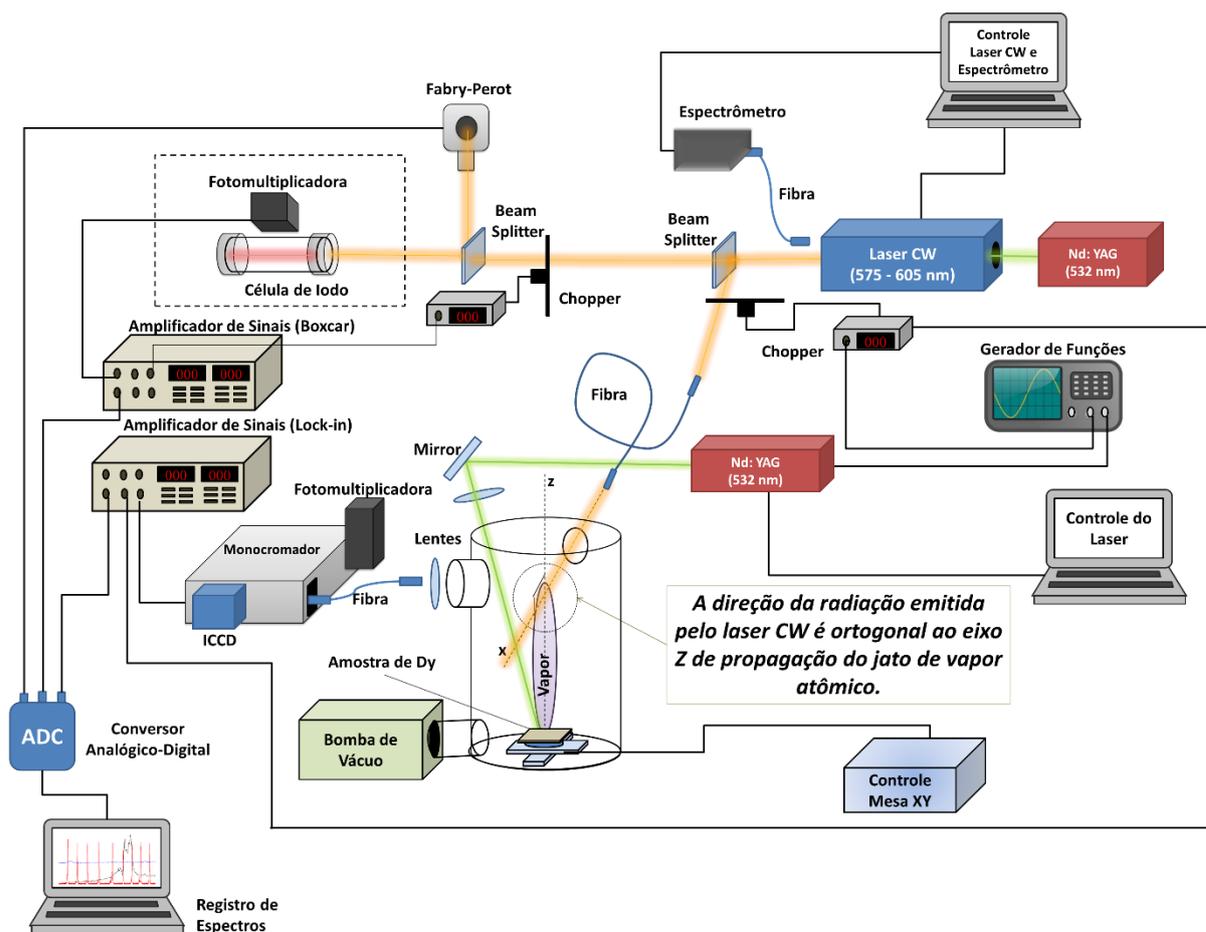


Figura 4.4. Arranjo experimental da técnica LIF em vapor atômico de disprósio.

A ablação do material é feita de forma semelhante ao descrito anteriormente na técnica LIBS (seção 3.4.1). A ablação é provocada novamente pela radiação de um laser Nd: YAG com 20 mJ de energia por pulso e comprimento de onda de 532 nm. Para gerar uma densidade de vapor atômico suficiente para a aplicação da técnica LIF a frequência de repetição do laser de ablação foi alterada para 5 KHz. O aumento de frequência gera o aumento de energia dissipada na forma de calor, devido a interação entre a radiação e a amostra. A ausência de ar ambiente na câmara dificulta o processo de resfriamento da amostra e o calor é dissipado no próprio suporte. A dilatação dos eixos do suporte prejudica a rotação dos motores de passo e estes param de funcionar após poucos minutos experimento. Por esse motivo, o suporte da amostra (Figura 3.16) foi adaptado para este experimento. O novo suporte foi desenvolvido a partir da combinação dos suportes de translação XY e de rotação descritos nos experimentos de LIBS em argônio e vácuo, respectivamente, seção 3.4.1 e seção 3.5.1. Após alguns testes verificou-se que este arranjo seria o mais adequado. O suporte giratório, de dimensões maiores, permite a maior

dissipação de calor e preserva o motor de passo da mesa de translação que, por sua vez, estaria fixado na parte inferior do suporte como ilustra a Figura 4.5.

Durante os experimentos de LIF as amostras cilíndricas foram cortadas novamente como ilustra a Figura 3.16. Contudo, duas amostras eram colocadas juntas e prensadas com a finalidade de produzir uma amostra com maior superfície para ablação. Outro problema que precisou ser solucionado foi à limpeza constante da janela superior da câmara de ablação. A alta frequência do laser de ablação e o aumento da densidade beneficiaram a observação da fluorescência do vapor, contudo, a alta divergência e alta densidade do vapor atômico ocasionavam na deposição de disprósio metálico na janela superior da câmara. O filme depositado bloqueava a passagem do laser de ablação impedindo o progresso do experimento. Esse problema não foi totalmente solucionado, mas o uso de orifícios para o controle da divergência do vapor atômico impedia que o feixe de ablação fosse bloqueado pela deposição do metal na janela. Após vários testes concluiu-se que o uso de uma lâmina de vidro, com uma fenda para passagem do laser de ablação e um orifício de 5 mm de diâmetro, seria o artifício mais adequado para o controle da divergência do vapor. A Figura 4.5 ilustra a descrição acima.

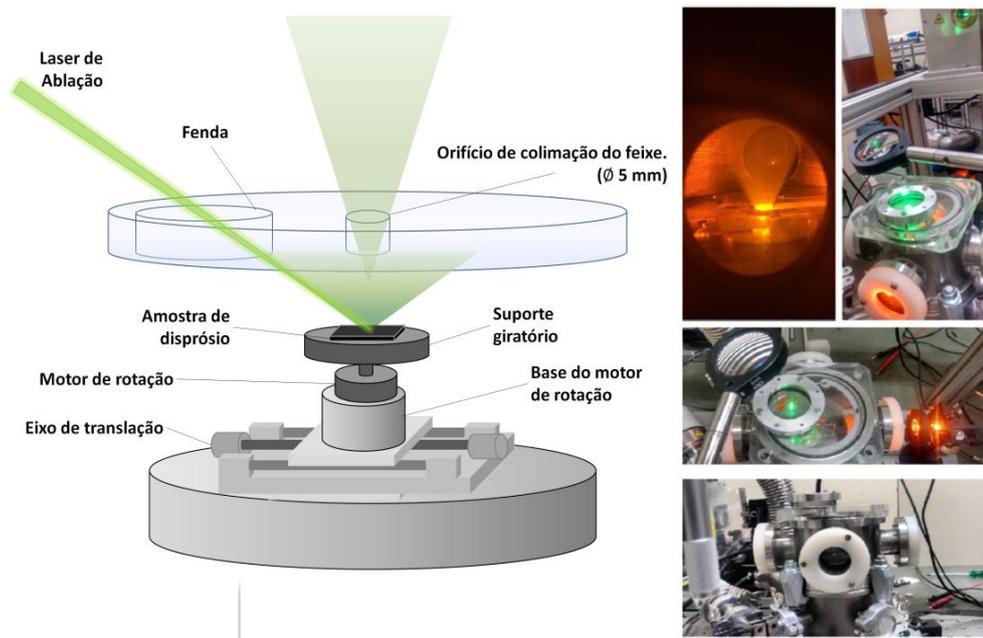


Figura 4.5. Fotografias da câmara durante a aplicação da técnica LIF e esquema ilustrativo do suporte para ablação da amostra e colimação do feixe atômico.

Para a aplicação da técnica LIF no vapor atômico utiliza-se as janelas laterais da câmara de ablação (Figura 3.17). Os átomos de disprósio no vapor atômico foram excitados pela radiação de um laser de corante contínuo (CW) em anel (Spectra Physics

Sirah Matisse DR) com 1 W de potência de saída e largura de linha de aproximadamente 20 MHz. Para que a emissão do laser compreendesse a região entre 580 e 610 nm utilizou-se como corante uma combinação de Rhodamina 6G ($0,7 \text{ g.L}^{-1}$) e Kiton-Red ($0,06 \text{ g.L}^{-1}$) diluídos em etilenoglicol. O laser de corante foi bombeado por um laser Nd-YAG (Spectra physics Millennia Pro 15s J) com a frequência fundamental dobrada em 532 nm e potência de saída de 10 W. O comprimento de onda aproximado da emissão do laser de corante era monitorado pelo espectrômetro *Ocean Optics* HR4000, com resolução de aproximadamente $2,7 \text{ \AA}$. A radiação do laser de corante foi modulada inicialmente por um chopper mecânico (chopper 1, na Figura 4.4) e posteriormente substituída por um modulador eletro-óptico (modelo 327-100, fabricado pela Quantum Thecnology, Inc.). A radiação, então, era direcionada até uma das janelas laterais da câmara de vácuo com o auxílio de uma fibra óptica, de maneira que o feixe de radiação incidente fosse ortogonal ao eixo de propagação da pluma do vapor metálico. A radiação emitida durante o processo de fluorescência dos átomos excitados era coletada por uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 928 (200-900 nm) acoplada ao monocromador Jobin Yvon, modelo TRIAX550. O sinal obtido era tratado por um amplificador de sinais Lock-in e convertido para registro. A radiação do laser de corante também foi redirecionada para um interferômetro Fabry-Perot (Com *Free Spectral Range*, FSR, de 1,5GHz), para uma calibração relativa do espectro de disprósio, e para uma célula contendo a molécula de iodo (I_2) onde a técnica LIF também era aplicada. Como mencionado anteriormente, o espectro de emissão do iodo é bem conhecido e pode, por este motivo, ser utilizado para a calibração absoluta dos espectros de alta resolução. Todo o sistema foi sincronizado através de um gerador de funções externo.

4.4 Tratamento de Erros do Desvio Isotópico

Antes da apresentação dos resultados experimentais obtidos é importante realizar o tratamento de erros adequados sobre estes dados. Nos trabalhos realizados no IEAV [10, 22, 21] a mesma conduta no tratamento de erros foi aplicada, e esta conduta será descrita brevemente nesta seção.

Considerando que n é o número de medidas realizadas para um desvio isotópico pode-se determinar a incerteza padrão do tipo A (u_A) dessas medidas (x_i) como a média do desvio padrão conforme a Equação (4.41) a seguir:

$$u_A = \left(\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{1/2}. \quad (4.41)$$

onde \bar{x} é a média das mediadas do desvio isotópico.

A incerteza do tipo B (u_B), ou incerteza instrumental, foi obtida individualmente para cada desvio isotópico, de cada transição estudada. A estimativa da incerteza instrumental é definida como a metade da menor diferença entre cada medida de desvio isotópico realizado para uma mesma transição estudada, conforme mostra a equação a seguir:

$$u_B = \frac{1}{2} \cdot \text{mín.}(|x_i - x_j|)_{i \neq j}. \quad (4.42)$$

A incerteza combinada (u_C) foi calculada por meio da raiz da soma dos quadrados das incertezas do tipo A e do tipo B, como mostra a Equação (4.43):

$$u_C = \sqrt{(u_A)^2 + (u_B)^2}. \quad (4.43)$$

As equações das incertezas u_A e u_C são descritas na literatura [141]. A incerteza total das medidas de desvio isotópico pode ser definida pela Equação (4.44):

$$u_E = k \cdot u_C \quad (4.44)$$

O valor de k da expressão foi dado pela tabela T de Student, considerando $(n - 1)$ graus de liberdade e um intervalo de confiança de 95,45%. Neste trabalho foram feitas 10 medidas do desvio entre os isótopos 164-162 para a linha 598,859 nm. Para a linha 597,452 nm foram feitas 6 medidas deste mesmo desvio isotópico.

4.5 Resultados e Discussões

Com o arranjo experimental descrito foram coletados os espectros de alta resolução das transições 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) de disprósio. Os espectros experimentais da fluorescência de disprósio foram calibrados a partir dos picos do espectrômetro de Fabry-Perot (com *Free Spectral Range* de 1,5 GHz) e das linhas do espectro de fluorescência da molécula de iodo. A calibração de espectros foi automatizada a partir de um código computacional desenvolvido no software *Matlab* [10, 22]. A Tabela 4.3 lista as informações dessas transições de acordo com informações da literatura [42, 93]. Como pode ser observado, as transições estudadas

neste trabalho são ressonantes com o estado fundamental e apresentam níveis de transição superior com a mesma configuração eletrônica ($4f^{10}6s6p$). Segundo Ross [27], Griffin [28], Miller e Ross [142], transições desse tipo, para o átomo de disprósio, apresentam desvios isotópicos positivos.

Tabela 4.3. Informações das transições eletrônicas estudadas neste trabalho.

Comprimento de onda (nm)	Nível Inferior				Nível Superior			
	Energia (cm^{-1})	Configuração	Termo	Spin (J)	Energia (cm^{-1})	Configuração	Termo	Spin (J)
598,859	0,00	$4f^{10}6s^2$	5I	8	16693,87	$4f^{10}6s6p$	$(8,1)^\circ$	7
597,452	0,00	$4f^{10}6s^2$	5I	8	16733,20	$4f^{10}6s6p$	$(8,1)^\circ$	8

As Figura 4.6 e Figura 4.7 a seguir apresentam, respectivamente, os espectros experimentais das transições 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) e 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) de disprósio utilizando a técnica LIF no vapor atômico gerado pela ablação da amostra metálica.

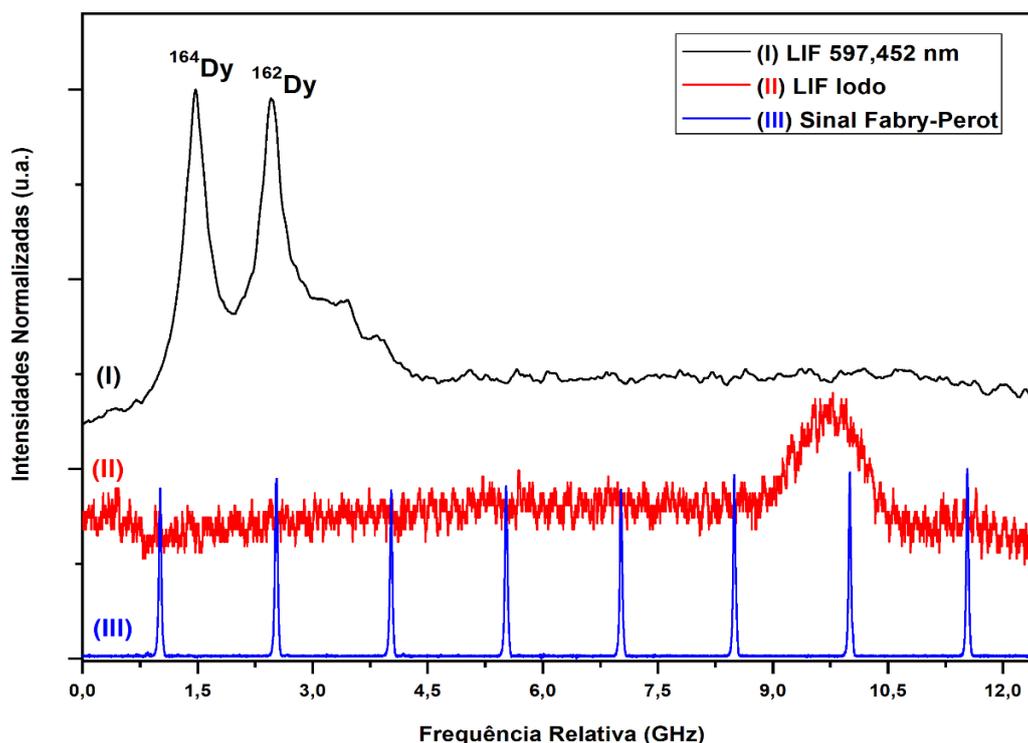


Figura 4.6. Espectro experimental calibrado para transição 597,452 nm de disprósio. (I) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF em vapor atômico. (II) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF para calibração absoluta do espectro. (III) Sinal do interferômetro Fraby-Perot (FSR de 1,5 GHz) para calibração relativa do espectro experimental.

No espectro da transição 597,452 nm (Figura 4.6. Espectro experimental calibrado para transição 597,452 nm de disprósio. (I) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF em vapor atômico. (II) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF para calibração absoluta do espectro. (III) Sinal do interferômetro Fraby-Perot (FSR de 1,5 GHz) para calibração relativa do espectro experimental. Figura 4.6) é possível identificar os picos dos isótopos pares mais abundantes, o ^{162}Dy e ^{164}Dy . Já no espectro da transição 598,859 nm (Figura 4.7) é possível identificar, além dos isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy , uma banda do isótopo ^{163}Dy , causada pela convolução de linhas da estrutura hiperfina deste isótopo ímpar.

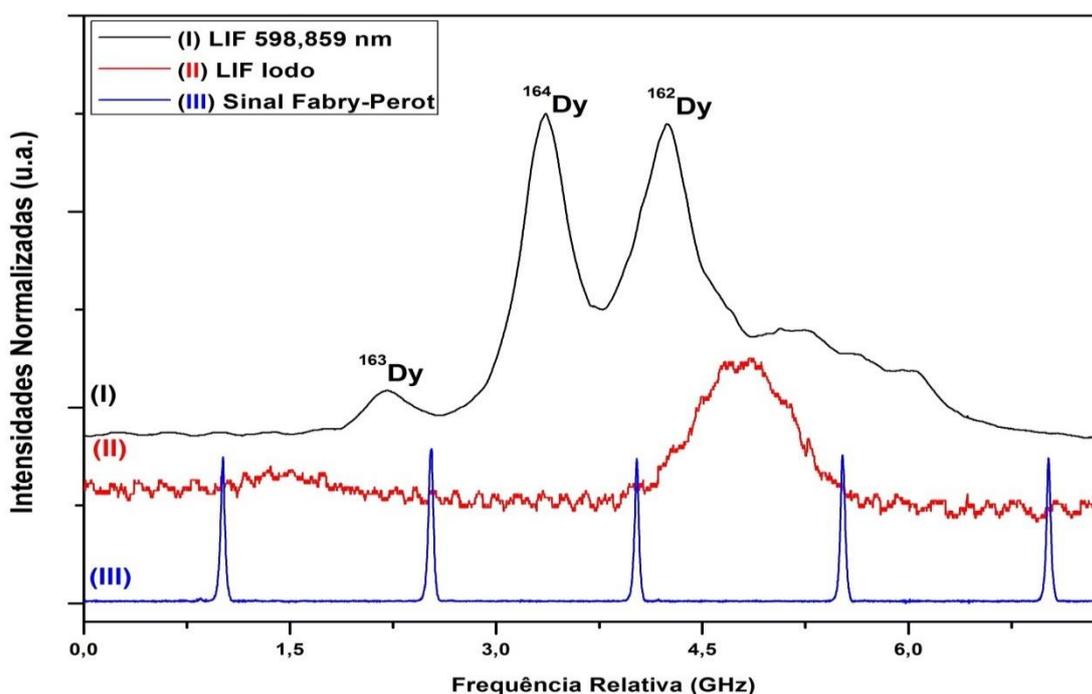


Figura 4.7. Espectro experimental calibrado para transição 598,859 nm de disprósio. (I) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF em vapor atômico. (II) Espectro de emissão obtido pela técnica LIF para calibração absoluta do espectro. (III) Sinal do interferômetro Fraby-Perot (FSR de 1,5 GHz) para calibração relativa do espectro experimental.

A Figura 4.8, mencionada anteriormente, apresenta a comparação entre os espectros experimentais e simulados para a linha 597,452 nm. Com as simulações fica mais evidente a contribuição dos picos dos isótopos ^{160}Dy , ^{161}Dy e ^{163}Dy na formação da banda de superposição com frequências mais altas que o pico característico do isótopo ^{162}Dy . As simulações foram feitas de acordo com a descrição da seção 4.2.4. Na Figura, a linha I representa uma simulação de alta resolução com parâmetro $\gamma = 1 \text{ MHz}$ da

contribuição lorentziana e parâmetro $C' = 0$ para eliminar o pedestal gaussiano da simulação. A linha I é usada como referência na identificação das posições relativas dos isótopos no espectro. A linha II apresenta o espectro experimental da transição 597,452 nm, enquanto, a linha III mostra uma tentativa de simulação com perfil próximo do espectro experimental. Para esta simulação os parâmetros da Equação (4.40) foram de $\gamma = 20 \text{ MHz}$, $C' = 1,5$ e $T = 500 \text{ K}$.

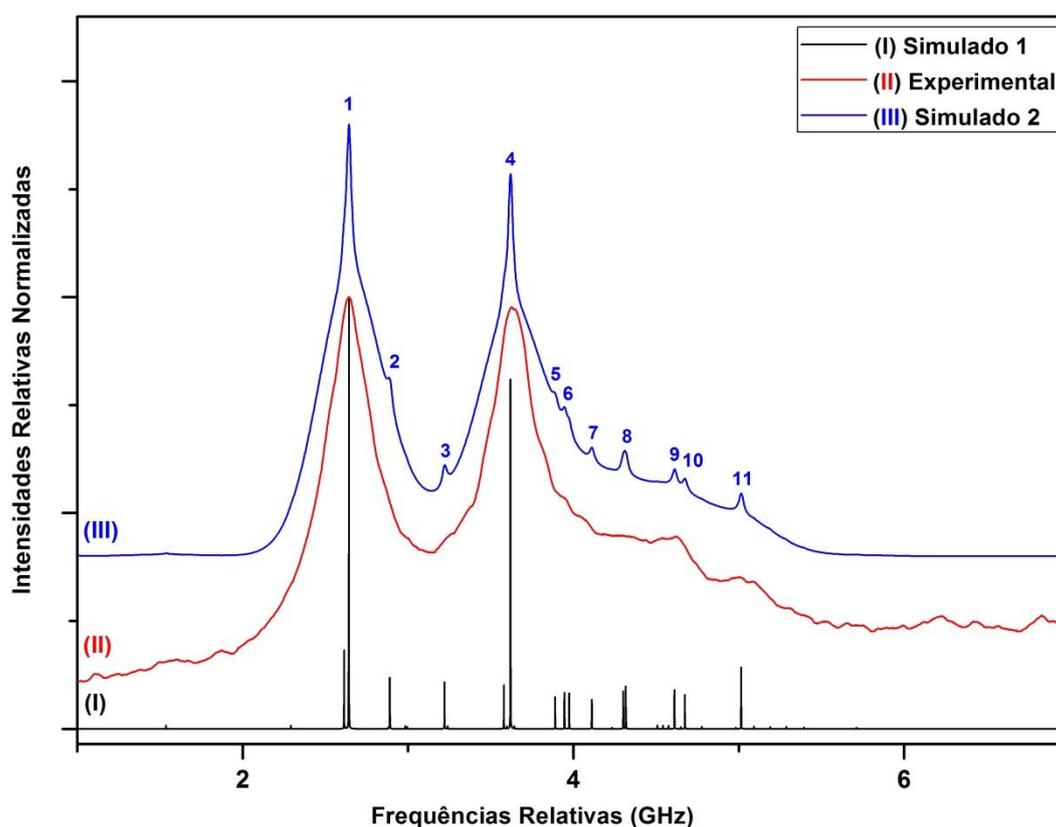


Figura 4.8. Comparação entre o espectro experimental de emissão da transição 597,452 nm do disprósio e os espectros simulados a partir de dados da literatura [93, 125]. Simulado (I): Espectro de referência para identificação de picos dos isótopos na transição. (II) Espectro experimental. Simulado (III): Espectro simulado com alargamentos Doppler e instrumental. Transições identificadas nos picos numerados: (1) ^{164}Dy ; (2) ^{163}Dy 9,5-9,5; (3) ^{163}Dy 8,5-8,5; (4) ^{162}Dy ; (5) ^{163}Dy 5,5-5,5; (6) ^{163}Dy 6,5-6,5 e ^{161}Dy 6,5-6,5; (7) ^{161}Dy 7,5-7,5; (8) ^{163}Dy 5,5-5,5 e ^{161}Dy 8,5-8,5; (9) ^{161}Dy 9,5-9,5; (10) ^{160}Dy ; (11) ^{163}Dy 10,5-10,5.

As simulações da transição 598,859 nm, mostradas na Figura 4.9, seguem os mesmos padrões aplicados para a transição 597,452 nm. Com o auxílio das simulações da Figura 4.9, pode-se atribuir aos picos dos isótopos suas respectivas transições eletrônicas. Além das transições ^{162}Dy , ^{164}Dy e o pico mais deslocado da estrutura hiperfina do ^{163}Dy (a “esquerda” do pico ^{164}Dy), são identificados os picos que formam

uma banda espectral com frequências maiores que a linha do isótopo ^{162}Dy . Esta banda é formada pela superposição do pico do isótopo ^{160}Dy e dos múltiplos picos da estrutura hiperfina do isótopo ^{161}Dy e do isótopo ^{163}Dy . Em resumo, a simulação mostra que os resultados obtidos estão de acordo com os resultados observados por Waksugi [42] e por Zaal [125]. Nas simulações, os valores de A_J e B_J da equação de Casimir, para os isótopos ^{161}Dy e ^{163}Dy foram retirados da literatura [26, 30, 143]

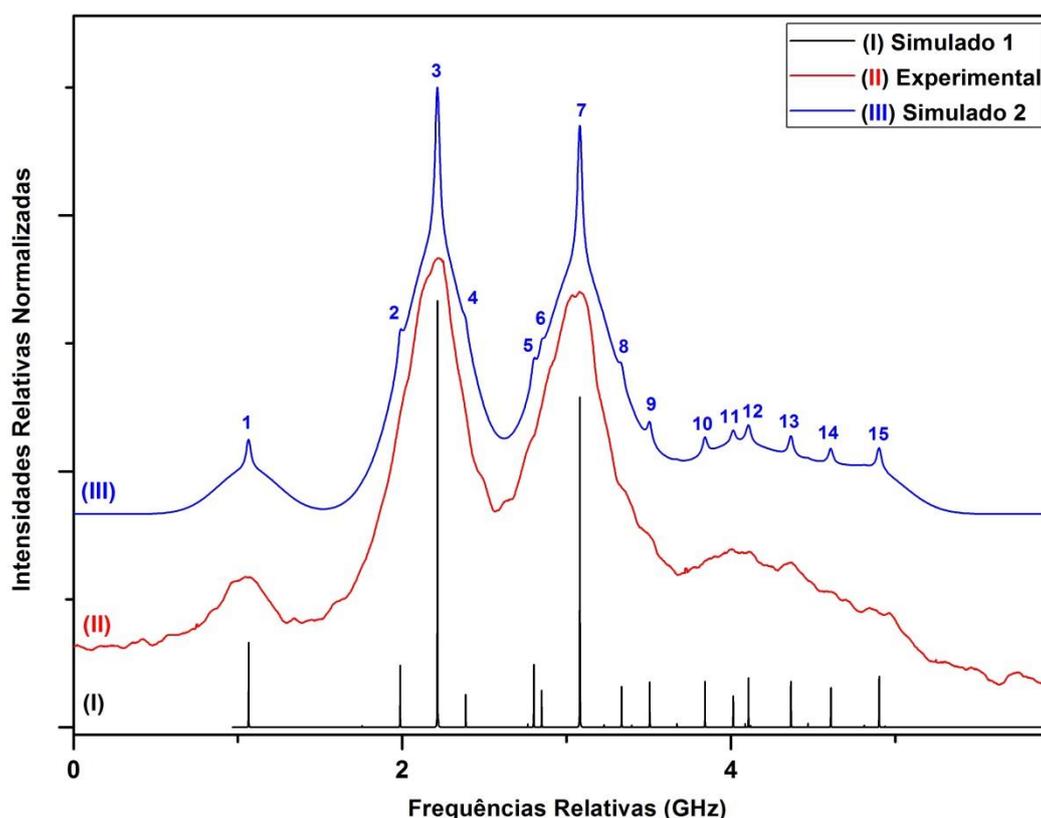


Figura 4.9. Comparação entre o espectro experimental de emissão da transição 597,452 nm do disprósio e os espectros simulados a partir de dados da literatura [93, 125]. Simulado (I): Espectro de referência para identificação de picos dos isótopos na transição. (II) Espectro experimental. Simulado (III): Espectro simulado com alargamentos Doppler e instrumental. Transições identificadas nos picos numerados: (1) ^{163}Dy 10,5-9,5; (2) ^{163}Dy 9,5-8,5; (3) ^{164}Dy ; (4) ^{161}Dy 5,5-4,5; (5): ^{163}Dy 8,5-7,5; (6) ^{161}Dy 6,5-5,5; (7) ^{162}Dy ; (8) ^{161}Dy 7,5-6,5; (9) ^{163}Dy 7,5-6,5; (10) ^{161}Dy 8,5-7,5; (11) ^{160}Dy ; (12) ^{163}Dy 6,5-5,5; (13) ^{161}Dy 9,5-8,5; (14) ^{163}Dy 5,5-4,5; (15) ^{161}Dy 10,5-9,5.

A partir dos dados experimentais e simulações foi possível determinar o desvio isotópico entre os isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy para as duas transições de disprósio estudadas. A Tabela 4.4 exhibe os resultados experimentais deste trabalho em comparação com os resultados da literatura [42, 137] e, também, com os resultados obtidos em trabalhos

anteriores utilizando a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada em uma descarga de catodo oco [20].

Com relação aos estudos de desvios isotópicos desenvolvidos no IEAv, pode-se definir os valores absolutos em número de onda (em cm^{-1}) para os picos dos isótopos pares ^{164}Dy e ^{162}Dy de cada uma das transições estudadas como mostra a Tabela 4.5. Estes valores absolutos não estão disponíveis na literatura, contudo, a Tabela 4.6 exhibe uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos utilizando a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada [21].

Tabela 4.4. Valores observados de desvios entre os isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy .

λ (nm)	Energia (cm^{-1}) 1) [93]	Desvios Isotópicos (MHz)		
		162-164 (Literatura) [42]	162-164 (EOGI) ^A [20]	162-164 (LIF) ^B
597,452	16733,20	$-977,2 \pm 1,4$	$-971,0 \pm 65$	-965 ± 45
598,859	16693,87	$-866,9 \pm 1,2$	$-856,9 \pm 9,7$	-870 ± 11

A: Resultados obtidos através da espectroscopia optogalvânica intermodulada (EOGI) [20].

B: Resultado obtido neste trabalho utilizando a técnica LIF em vapor atômico.

Tabela 4.5. Valores absolutos das posições dos picos dos isótopos 164 e 162 do disprósio para as transições estudadas. A incerteza dos valores é definida pelo desvio padrão.

λ (nm)	E (cm^{-1}) [93]	Número de onda (cm^{-1})	
		^{162}Dy	^{164}Dy
597,452	16733,20	$16733,203 \pm 0,004$	$16733,171 \pm 0,004$
598,859	16693,87	$16693,871 \pm 0,002$	$16693,842 \pm 0,002$

Tabela 4.6. Comparação entre os valores absolutos dos picos dos isótopos 164 e 162 do disprósio para as transições estudadas.

E (cm^{-1}) [93]	Número de onda (cm^{-1})			
	EOGI [20] (Dados de trabalhos anteriores)		LIF (Dados deste trabalho)	
	^{162}Dy	^{164}Dy	^{162}Dy	^{164}Dy
16733,20	$16733,203 \pm 0,002$	$16733,171 \pm 0,002$	$16733,203 \pm 0,004$	$16733,171 \pm 0,004$
16693,87	$16693,872 \pm 0,001$	$16693,843 \pm 0,001$	$16693,871 \pm 0,002$	$16693,842 \pm 0,002$

Com o intuito de verificar a veracidade dos resultados obtidos neste trabalho, estes resultados foram comparados com os dados reportados por Wakasugi et. al. [42] através da construção do gráfico de King [123, 130]. A Figura 4.10 mostra o gráfico de King traçado com estes dados. Observa-se no gráfico que os desvios obtidos, para ambas as transições estudadas, coincidem com os dados de Wakasugi et. al. [42]. Apesar disso, não é possível traçar o gráfico de King apenas com os dados obtidos neste trabalho. Aqui são apresentados os dados de apenas um desvio isotópico (entre os isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy) e para traçar este gráfico são necessários, pelo menos, dois valores de desvios isotópicos para uma mesma transição.

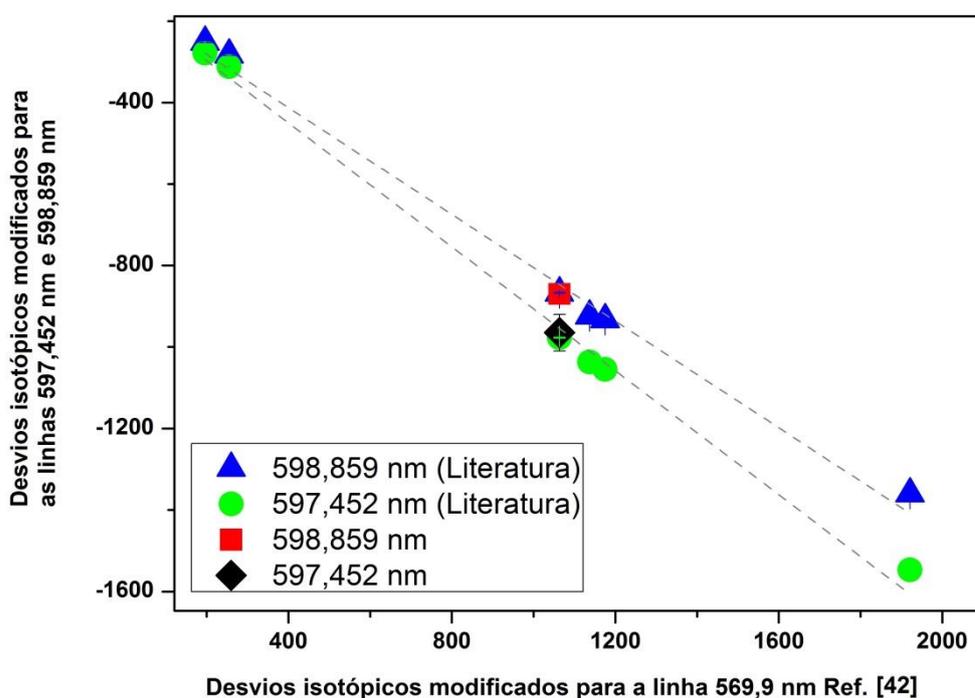


Figura 4.10. Gráficos de King para as transições 597,452 nm e 598,859 nm do disprósio, obtidos com os dados publicados por Wakasugi et. al [42]. Os resultados obtidos neste trabalho estão inseridos no mesmo gráfico. No gráfico as ordenadas indicam os desvios isotópicos modificados para as linhas estudadas, enquanto, as abscissas apresentam os desvios isotópicos modificados para a linhas 569,9 nm segundo dados da mesma referência [42].

As Tabelas 4.4 e 4.6 também permitiu uma comparação importante entre os trabalhos de desvio isotópico desenvolvidos no IEAV para as transições 597,452 nm e 598,859 nm do disprósio. A primeira vista, dentro dos erros experimentais, verificou-se a compatibilidade dos valores utilizando a técnica EOGI [20, 21] e a técnica LIF (deste trabalho). Fica claro, também, que as incertezas calculadas neste trabalho são maiores

devido ao baixo número de espectros coletados e analisados aqui (10 espectros para transição 598,859 nm e 6 espectros para transição 597,452 nm). Contudo, o grande objetivo desta etapa do trabalho foi gerar espectros com maior resolução espectral, ou seja, reduzir o alargamento Doppler que causa a superposição dos picos dos isótopos e dificulta a identificação destes picos isoladamente. A Figura 4.11 ilustra os espectros da transição 598,859 nm utilizando a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada em descargas de catodo oco, obtida em trabalhos anteriores [20, 21], com a técnica de fluorescência induzida por laser, realizadas neste trabalho. A observação do gráfico deixa bem nítida a melhora da resolução do espectro usando a técnica LIF. Na mesma figura é possível verificar também o comportamento da resolução espectral nas variações do arranjo experimental feitas neste trabalho. Através das simulações com perfil Pseudo-Voigt, descritas anteriormente na secção 4.2.4, verificou-se no espectro (I) da Figura 4.11, que o perfil tem componente de alargamento Doppler de aproximadamente 1100 MHz e alargamento lorentziano de 20 MHz, valor próximo a largura de linha do laser CW. Já no espectro (II) obtido pela técnica LIF, modulando a frequência do laser CW com um chopper mecânico com rotação próxima a 250 Hz, a componente gaussiana do perfil é reduzida em aproximadamente 45 %. Contudo a componente lorentziana aumenta consideravelmente, em torno de 250 MHz.

A explicação para o decréscimo do alargamento Doppler está relacionada a geometria da técnica LIF em vapor atômico. Alinhando a direção da radiação do laser sintonizável de forma ortogonal ao eixo de propagação do vapor atômico minimiza o efeito Doppler causado pela interação do feixe de radiação com partículas com velocidades paralelas a sua direção. Todavia, o arranjo apresentado não conseguiu eliminar o alargamento Doppler, como era esperado. A divergência do vapor atômico gerado faz com que existam átomos com componentes de velocidade na direção de propagação do feixe gerando o alargamento Doppler observado. O considerável aumento no alargamento lorentziano pode ser explicado pela alta densidade de partículas no vapor atômico, densidades que podem ser até 6 ordens de grandeza maiores que a densidade de partículas em descargas. Na secção 2.3.4, verificou-se que este tipo alargamento está ligado a processos colisionais, que é dominante nos PIL.

Com um intuito de diminuir o número de interações entre a radiação do laser sintonizável e os átomos do vapor, o chopper mecânico foi substituído por um modulador eletro-óptico (MEO) que possibilitava modulações na ordem de dezenas de GHz.

Nas linhas (III) e (IV) da Figura 4.11 são apresentados os espectros da transição 598,859 nm com modulações de 10 MHz e 10 GHz. O decréscimo de interações diminui o alargamento lorentziano, entretanto, a intensidade do sinal LIF cai drasticamente aumentando a relação entre sinal e ruído. Este estudo também foi feito para a transição 597,452 nm, mas a intensidade de emissão da linha não possibilitava a sua observação utilizando o MEO.

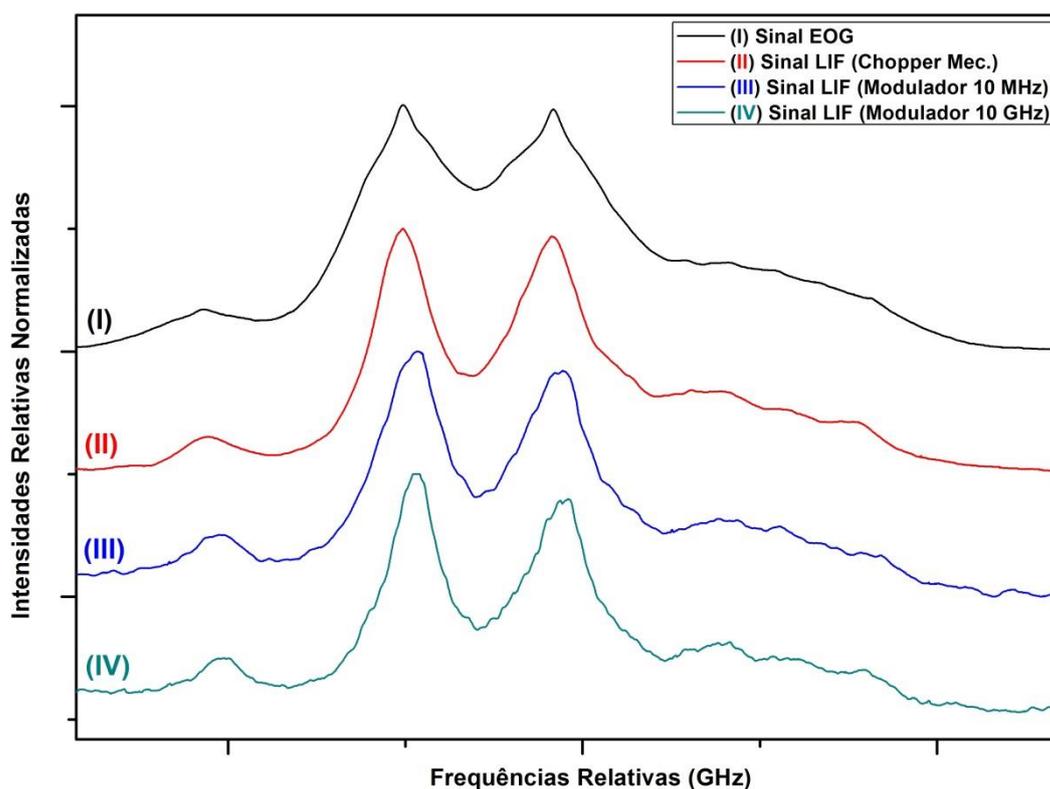


Figura 4.11. Comparação da resolução espectral dos sinais da transição 598,859 nm obtidos por diferentes técnicas espectroscópicas. (I) Espectro obtido utilizando técnica espectroscopia optogalvânica intermodulada em descargas de catodo oco. Espectro obtido pela técnica LIF em vapor atômico de disprósio modulando a radiação do laser de corante com: (II) chopper mecânico; (III) MEO com frequências de 10 MHz; e (IV) MEO com frequências de 10 GHz.

4.6 Conclusão

Nestes capítulo foram apresentados os resultados obtidos aplicando a técnica de espectroscopia LIF em vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser. Com os arranjos experimentais desenvolvidos foram obtidos os espectros de alta resolução para as transições 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) de disprósio, transições que já foram estudadas em trabalhos a técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada aplicada em descargas elétricas de catodo oco. Contudo, a

geometria do arranjo experimental apresentado neste trabalho possibilitou a obtenção de espectros de melhor resolução, se comparados com a espectroscopia optogalvânica. Com a técnica LIF foi possível determinar os desvios entre os isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy para as duas transições estudadas, -965 ± 45 MHz para a transição 597,452 nm e 870 ± 11 MHz para a transição 598,895 nm. Valores compatíveis com a literatura. Além dos desvios foi possível confirmar os valores absolutos em número de ondas (cm^{-1}) das transições específicas dos isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy , valores estratégicos e fundamentais para o processo de fotoionização destes isótopos. Entretanto, mesmo com a melhoria da resolução espectral a alta densidade de partículas no vapor atômico e sua divergência do provocam alargamentos das linhas do espectro que prejudicam um possível isolamento de todos os picos da estrutura hiperfina dos isótopos ímpares e os demais isótopos pares de disprósio (^{158}Dy e ^{160}Dy) de menor abundância.

Apesar de não alcançar o objetivo esperado no início do trabalho, com relação a resolução dos espectros, a contribuição deste trabalho para o projeto PASIL é de extrema importância, já que aqui foram apresentadas as primeiras câmaras de ablação e os primeiros arranjos experimentais aplicados em vapores gerados por ablação a laser.

5 Conclusões Gerais

Para gerar o vapor atômico de disprósio e possibilitar seus estudos foram elaborados arranjos experimentais que permitissem abordagens específicas para cada fase do trabalho. Durante a primeira fase deste trabalho, foi apresentada uma nova metodologia que permitiu caracterizar o plasma gerado pela ablação a laser através de uma abordagem não invasiva. A metodologia defendida reuni três métodos de análise consistentes em um único método, que tem como base o método CF-LIBS atrelada ao metodologia IRSAC de tratamento da autoabsorção das linhas espectrais, que permitiu determinar a densidade de elétrons, temperatura e concentração das espécies no PIL em qualquer ambiente.

A metodologia de caracterização de plasma, sugerida neste trabalho, possibilitou a caracterização do PIL de disprósio gerados com a presença de argônio e, posteriormente, no vácuo ($\sim 10^{-3}$ mbar). Os estudos priorizaram a evolução espacial dos parâmetros do plasma com relação ao eixo axial de propagação do vapor atômico, pois, o conhecimento prévio das concentrações das espécies no vapor é crucial para o aumento da eficiência do processo de fotoionização seletiva, que é o principal objetivo do projeto PASIL. As análises dos espectros de emissão dos PIL em vácuo forneceram densidades eletrônicas na ordem de 10^{16} cm⁻³ até os primeiros 2,0 mm de propagação do plasma (com relação a superfície da amostra) e evidenciaram o aumento da concentração de átomos neutros no sistema à medida que o plasma se expande, garantindo, desta forma, a eficiência da fotoionização dos átomos neutros no vapor atômico.

Outro fator importante desta nova abordagem são as análises dos alargamentos Stark das linhas espectrais de disprósio previamente selecionadas para a aplicação do método. Com os valores de alargamento Stark das linhas e a densidade de elétrons, obtidas com o método, permitiram calcular os parâmetros de impacto de elétrons destas linhas, valores, estes, que são inéditos na literatura. O conhecimento prévio destes parâmetros possibilita uma posterior caracterização do PIL apenas pela análise do alargamento Stark das linhas de disprósio.

A consistência desta metodologia foi comprovada com a validação de importantes critérios de ETL para plasmas quase estacionários, incluindo a igualdade entre a distribuição atômica dos níveis de energia calculados pelo método de Boltzmann e pelo método de Saha. O decréscimo dos valores de desvios de temperatura e densidade de elétrons também são destaques desta nova abordagem e s benefícios trazidos pelo método geraram uma publicação na revista científica *Applied Spectroscopy*.

Na etapa final do trabalho, todo arranjo experimental foi adaptado para a realização da técnica LIF de alta resolução no vapor atômico de disprósio gerado pela ablação. Nesta fase, o principal objetivo foi determinar os desvios isotópicos das transições 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) de disprósio. Os desvios isotópicos destas linhas são conhecidos pela literatura e já foram investigados em trabalhos anteriores, com descargas elétricas, realizados no próprio IEAv. Entretanto, a fotoionização seletiva não pode ser feita em descargas elétricas e este trabalho foi o primeiro a realizar estes estudos de desvio isotópico em vapores gerados por ablação a laser.

A espectroscopia optogalvânica em descargas elétricas permitiu estimar o desvio entre os isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy , de cada transição estudada. Contudo, os estudos em descargas possuem alargamento de linha Doppler característico, devido às velocidades relativas dos átomos que interagem com a radiação. Quando a investigação destes desvios foi feita em vapores gerados por ablação, o alargamento Doppler foi reduzido devido ao alinhamento do feixe de radiação sintonizável direcionado ortogonalmente a direção do eixo de propagação do vapor. Com a aplicação da técnica LIF no vapor atômico de disprósio foi possível obter os desvios entre os isótopos ^{162}Dy e ^{164}Dy , que são compatíveis com os obtidos em trabalhos anteriores.

A melhora na resolução espectral obtida utilizando o vapor atômico foi evidente, de acordo com as simulações realizadas o alargamento Doppler foi reduzido em aproximadamente 45%, mas, em contrapartida, o alargamento lorentizano sofreu um aumento considerável se comparado aos espectros obtidos em descargas, cerca de 12 vezes maior. Isso ocorre porque este perfil de alargamento homogêneo está relacionado aos processos colisionais do sistema e a densidade de partículas no vapor pode ser até seis ordens de grandeza superior a densidade de partículas na descarga.

A resolução espectral ainda não foi a resolução esperada no início do projeto. Como a emissão investigada pela técnica LIF provem da interação do vapor com a radiação de um laser de corante com largura de linha de aproximadamente 20 MHz, esperavam-se espectros mais resolvidos. Contudo, a complexidade deste experimento não se resumiu somente ao controle do feixe do laser. A divergência da pluma gerada pela ablação também contribuiu para o alargamento espectral e as dificuldades técnicas encontradas no decorrer dos experimentos prejudicaram o progresso destes estudos na melhoria da resolução espectral.

Apesar de todas as dificuldades e das possíveis melhorias, este trabalho apresentou os primeiros resultados de espectros de alta resolução em vapor atômico gerado por ablação a laser realizados no Brasil pelo IEAv.

6 Sugestão de Trabalhos Futuros

Nos últimos anos, o Grupo de Lasers e Aplicações do IEAv vem trabalhando em uma série de estudos voltados para a separação isotópica de terras-raras utilizando a técnica de separação isotópica a laser em vapor atômico, também conhecida como AVLIS.

Os primeiros trabalhos apresentados pelo grupo visavam estudar rotas para a fotoionização e determinar os desvios isotópicos de transições dos átomos de neodímio [10, 18], érbio [22, 23] e disprósio [19, 20, 21], utilizando descargas elétricas em catodo oco. Contudo, a técnica AVLIS exige a aplicação destes estudos de rotas e desvios em vapores atômicos.

Os estudos de plasmas induzidos por laser tem se mostrado cada vez mais importantes em diversas áreas de pesquisas [75, 82]. Contudo, no Brasil, poucos são os estudos relacionados a plasmas gerados por ablação a laser e as técnicas de espectroscopia para caracterização destes plasmas. Neste trabalho são apresentados os primeiros resultados de espectroscopia em vapor atômico realizados pelo grupo.

A metodologia CF-LIBS para a caracterização de PIL, defendida aqui, produziu bons resultados, incluindo a publicação de resultados inéditos do parâmetro de impacto de elétrons para algumas transições eletrônicas do disprósio. O segundo fator relevante neste trabalho, é a aplicação da técnica LIF em vapor atômico gerado pela ablação a laser. A técnica possibilitou a determinação dos desvios entre os isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy para as transições 598,859 nm e 597,452 nm do átomo, e se mostrou mais eficaz em termos de resolução de espectros.

Com base nos resultados divulgados neste trabalho é possível vislumbrar uma gama de trabalhos que podem ser realizados até o objetivo final do projeto PASIL, o enriquecimento isotópico de terras raras. Dentro deste escopo seguem algumas sugestões de trabalhos para os próximos anos de projeto:

- Aplicar a metodologia CF-LIBS em vapor atômico de TR com diferentes parâmetros de laser com o objetivo de verificar a concentração do vapor atômico em sua evolução temporal e espacial;
- Realizar a convolução da metodologia CF-LIBS com técnicas como a técnica *shadowgraph* [144] para estudar o comportamento de equilíbrio nas bordas do plasma, validando assim, os resultados obtidos neste trabalho;
- Estudar a divergência dos jatos de vapor gerados pela ablação a laser aplicando estudos hidrodinâmicos na propagação deste feixe com o objetivo de diminuir a

divergência do vapor atômico e, possivelmente, melhorar a resolução dos espectros atômicos;

- Melhorar o sistema óptico de coleta de espectros de emissão obtidos pela técnica LIF no vapor, aumentando as intensidades dos espectros coletados;
- Aplicar a técnica LIF em vapor de disprósio para determinar o desvio isotópico de linhas ainda não estudadas na literatura, visando novas rotas para fotoionização seletiva deste elemento;
- Realizar estudos sobre a técnica LIF, relacionando as intensidades das linhas de emissão com a densidade de partículas que sofrem fluorescência no vapor atômico;
- Realizar a técnica LIF de segundo passo para o átomo de disprósio visando a fotoionização do isótopo ^{164}Dy .

Este trabalho também gerou interesse em certos trabalhos fora do escopo do projeto PASIL e da separação isotópica via laser. Como o método desenvolvido neste trabalho para os estudos de PIL possibilita a determinação de concentrações de amostras, este poderia ser aplicado em outros ramos como na determinação da concentração de contaminantes em ligas metálicas, minérios ou até mesmo no solo.

Referências Bibliográficas

- [1] NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte 1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos/ISSN 1809-8797**, v. 1, n. 1, 01-11, 2006.
- [2] SANDVIK COROMANT, **A Materials Revolution: How New Materials Are Changing the Manufacturing Industry**. Disponível em: <<https://www.sandvik.coromant.com/pt-pt/aboutus/lookingahead/articles>>. Acesso em: 06 Nov. 2018.
- [3] NAUMOV, A. V. Review of the World Market of Rare-Earth Metals. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 49, n. 1, p. 14-22, 1 feb. 2008.
- [4] LIMA, P. C. R. **Terras-Raras: Elementos Estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legista - Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos, 2012.
- [5] FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 04, p. 753-760, mar. 2014.
- [6] LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras, CETEM/MCTI**: Rio de Janeiro, 2013.
- [7] PAVLOV, A.V.; BORISEVICH, A.D. Market of Stable Isotopes Produced by Gas Centrifuges: Status and Prospects. **The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases**. September 18-21, Beijing, China, 2006.
- [8] VASILIEV, P. **Buy Isotope**. Stockholm University. Disponível em: <<http://www.buyisotope.com>>. Acesso em: 14 Out. 2015.
- [9] HEFA. **Rare Earth Canada Co. Ltd**. Disponível em: <<http://mineralprices.com/>>. Acesso em: 10 Fev. 2017.
- [10] VICTOR, A. R. **Investigação e determinação de desvio isotópico para o átomo de neodímio**. 2015. 121f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [11] 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.
- [12] CAUDILL, H. H. Conversion of enriched isotopes of sulfur from SF₆ to suitable compound for feed to the electromagnetic calutron separators. **Separation Science and Technology**, v. 25, n. 13-15, p. 1931-1940, nov. 1990.
- [13] National Research Council. 1991. **Alternative Applications of Atomic Vapor Laser Isotope Separation Technology**. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/9553>.
- [14] RADZIEMSKI, L. J.; SOLARZ, R. W.; Chapter 3. In: PAISNER, J. A. (Eds.). **Laser Spectroscopy and its Applications**. New York, Marcel Dekker, 1987.
- [15] DESTRO, M. G. **Espectroscopia a Laser em Vapor Metálico de Urânio**. 1993. 163p. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [16] SCHWAB, C. *et al.* Laser Techniques Applied to Isotope Separation Of Uranium. **Progress in Nuclear Energy Special Issue Reviews of The Enfir III Enam Brazilian Joint Nuclear Conference**, v. 33, n.1, p. 217-264, 1998.
- [17] SMIRNOV, B. M. Chap. 8 - The Autoionization States of Atoms and Ions. In: SMIRNOV, B. M. **Physics of Atoms and Ions**. 1th Ed. New York: Springer-Verlag, 2003. p. 206-228.
- [18] VICTOR, A. R.; DESTRO, M. G. Neodymium Two-step Optogalvanic Spectroscopy in a Hollow Cathode Lamp. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, n. 9-10, p. 748-753, sep. 2011.

- [19] SANTOS, J. R. **Espectroscopia Atômica de Disprósio Visando ao Enriquecimento Isotópico a Laser**. 2015. 131p. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [20] BARRETA, L. F. N. et al. 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.
- [21] BARRETA, L. F. N. **Determinação de desvios isotópicos para o átomo de disprósio para aplicação em fotoionização seletiva a laser**. 2016. 121p. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [22] BUENO, P. **Espectroscopia Optogalvânica de Érbio Visando à Separação Isotópica a Laser**. 2012. 138f. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [23] 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**, v. 118, p. 14-19, 2016.
- [24] CONWAY, J. G.; WORDEN, E. F. Preliminary Level Analysis of the First and Second Spectra of Dysprosium, Dy I and Dy II. **Journal of the Optical Society of America**, v. 61, n. 6, p. 704, 1 jun. 1971.
- [25] ZAAL, G. J.; HOGERVORST, W.; ELIEL, E. R.; LEEUWEN, K. A. H. van; BLOK, J. A Study of the Spectrum of Natural Dysprosium with the Laser-Atomic-Beam Technique. I. Isotope Shifts. **Journal of Physics B**, v. 13, n. 11, p. 2185-2194, 14 jun. 1980.
- [26] ELIEL, E. R.; HOGERVORST, W.; ZAAL, G. J.; LEEUWEN, K. A. H. van; BLOK, J. A Study of the Spectrum of Natural Dysprosium with the Laser-Atomic-Beam Technique. II. Hyperfine Structure. **Journal of Physics B**, v. 13, n. 11, p. 2195-2203, 14 jun. 1980.
- [27] ROSS, J. S. Isotope Shifts in the Spectra of Dy I and Er I. **Journal of the Optical Society of America**, v. 62, n. 4, p. 548, 1 apr. 1972.
- [28] GRIFFIN, D. C.; ROSS, J. S.; COWAN, R. D. Configurations $4f106s6p$ and $4f95d6s2$ in Neutral Dysprosium. **Journal of the Optical Society of America**, v. 62, n. 4, p. 571, 1 apr. 1972.
- [29] GRUNDEVIK, P.; GUSTAVSSON, M.; SVANBERG, S. Isotope shifts in dysprosium measured by high resolution laser spectroscopy. **Physics Letters A**, v. 56, n. 1, p. 25-26, fev.1976.
- [30] CHILDS, W. J.; GOODMAN, L. S. Hyperfine-Structure and Isotope-Shift Measurements on Dy I λ 5988.562 Using High-Resolution Laser Spectroscopy and an Atomic Beam. **Journal of the Optical Society of America**, v. 67, n. 6, p. 747, 1 jun. 1977.
- [31] CLARK, D. L.; CAGE, M. E.; GREENLEES, G. W. The hyperfine structure and hyperfine anomaly of ^{161}Dy and ^{163}Dy . **Physics Letters A**, v. 62, n. 6, p. 439-442, sep. 1977.
- [32] HOGERVORST, W.; ZAAL, G. J.; BOUMA, J.; BLOK, J. Isotope shifts and hyperfine structure of natural dysprosium. **Physics Letters A**, v. 65, n. 3, p. 220-222, mar. 1978.
- [33] LIPERT, R. J.; LEE, S. C. Isotope shifts and hyperfine structure of erbium, dysprosium, and gadolinium by atomic-beam diode-laser spectroscopy. **Applied Physics B**, v. 57, n. 6, p. 373-379, dec. 1993.
- [34] HUMPHIES, M. **Rare Earth Elements: The Global Supply Chain**. Congressional Research Service, 2010, 18p.
- [35] WINTER, M. J. **WebElements Periodic Table**. 1993-2011. Disponível em: <http://www.webelements.com>. Acesso em: 11 nov. 2014.
- [36] MARATHE, A. P. PRADHAN, S. RAY, A. MANOHAR, K.G. VENUGOPALAN, A. JAGATAP, B.N. Separation of isotopes with overlapping spectra, **In Proceedings of The 9th**

International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, pp 66-69, Sep 18-21, 2006, Beijing, China

[37] TRACE SCIENCE INTERNATIONAL. **Dysprosium Isotopes**. Disponível em: <http://www.tracesciences.com/dy.htm>. Acessado em: 29 nov. 2018.

[38] HAYNES, W. M. Table of the Isotopes. In: Haynes, W. M. (Ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 94th edition (Internet Version 2014). 94th. ed. Boca raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2013, p. 2668.

[39] McWHIRTER, R.W.P. Chapter 5. In: R.H. Huddleston, S.L. Leonard (Eds.). **Plasma Diagnostic Techniques**. New York, Academic Press, 1965. p. 201–264.

[40] CIUCCI, A.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; SALVETTI, A.; TOGNOMI, E. New procedure for quantitative elemental analysis by laser induced plasma spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n. 8, p. 960-964, 1 aug. 1999.

[41] DOS SANTOS, J. R.; NETO, J. J.; RODRIGUES, N. A. S.; DESTRO, M. G.; et al. Measurement of dysprosium stark width and the electron Impact width parameter. **Applied Spectroscopy**. First published online, nov. 2018.

[42] WAKASUGI, M.; HORIGUCHI, T.; JIN, W. G.; SAKATA, H.; YOSHIZAWA, Y. Changes of the Nuclear Charge Distribution of Nd, Sm, Gd and Dy from Optical Isotope Shifts. **Journal of the Physics Society Japan**, v. 59, n. 8, p. 2700-2713, 1 aug. 1990.

[43] MUSAZZI, S.; PERINI, U. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications**. Berlin: Springer, 2014. 554 p.

[44] ANABETARTE, E.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications and Challenges. **ISRN Spectroscopy**, v. 2012, 12p, 1 oct. 2012.

[45] DEMTRÖDER, W. **Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation**. 3ed. New York: Springer, 2003, 987p.

[46] DRAKE, G. W. F. **Atomic Molecular and Optical Physics Handbook: Atomic Spectroscopy**. 2nd ed. Springer, 2006. 1506p.

[47] EISBERG, R. M. **Fundamentals of Modern Physics**. 3rd ed. New York. John Wiley & Sons. 1963. 746p.

[48] COOPER J. Plasma Spectroscopy. **Reports on Progress in Physics**, v. 29. p. 35-130. 1966.

[49] CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. **Theory of Atomic Spectra**. London: Cambridge University Press, 1935. 458p.

[50] SANTOS, A. M.; SBAMPATO, M. E.; SANTOS, L. R.; JUNIOR D. C. Capítulo IV - Espectroscopia de Absorção e Emissão. In: **Métodos Experimentais de Análise Aplicados à Combustão**. LACAVA, P. T.; MARTINS, C. A. 1 ed. Papel Brasil, 2010.

[51] DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules and Photons**. 1th Ed. New York: Springer, 2006. 578p.

[52] SARKAR. A; SINGH M. Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the Saha–Boltzmann equation. **Plasma Science and Technology**, v. 19, n. 2, 19 jan. 2017.

[53] GRIEM, H. R. Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. **Physics Review**, v. 131, p. 1170–1176, 1 aug. 1963.

[54] HANIF, M.; SALIK, M. Optical Emission Studies of Molybdenum plasma produced by Nd: YAG laser. **Journal of Russian Laser Research**, v. 35, n. 3, p. 230-238, may 2014.

-
- [55] STERNBERG, E. M. A.; RODRIGUES, N. A. S.; AMORIM, J. Molybdenum electron impact width parameter measurement by laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Physics B**, v. 122, n. 21, jan. 2016.
- [56] HAHN, D.W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. **Applied Spectroscopy**, v. 64, n. 12, p. 335-366, dec. 2010.
- [57] HAHN, D.W.; OMENETTO, N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. **Applied Spectroscopy**, v. 66, n. 4, p. 347-419, 2012.
- [58] COLONNA, G.; CASAVOLA, A.; CAPITELLI, M. Modelling of LIBS Plasma Expansion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, n. 6, p. 567-586, 29 jun. 2001.
- [59] CRISTOFORETTI, G.; DE GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; LEGNAIOLI, S.; et al. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, n. 1, p. 86-95, jan. 2010.
- [60] SHAIKH, N. M.; RASHID, B.; HAFEEZ, S.; MAHAMOOD, S.; SALEEM, M.; BAIG, M. A. Diagnostics of Cadmium Plasma Produced by Laser Ablation. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, 6 oct. 2006.
- [61] ZHANG, S.; WANG, X.; He, M.; JIANG, Y.; ZHANG, B.; HANG, W.; HUANG, B. Laser-induced Plasma Temperature. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 97, p. 13-3, 1 jul. 2014.
- [62] SARKAR, A.; SINGH, M. Laser-Induced Plasma Electron Number Density: Stark Broadening Method versus the Saha-Boltzmann Equation. **Plasma Science and Technology**, v. 19, n. 2, 19 jan. 2017.
- [63] AMORUSO, S.; BRUZZESE, R.; SPINELLI, N.; VELOTTA, R. Characterization of Laser-Ablation Plasmas. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 32, n. 14, p. 131-172, 6 may 1999.
- [64] VAN DER MULLEN, J. A. M. Excitation equilibria in plasmas; a classification. **Physics Report**, v. 191, n. 2-3, p. 109-220, jul. 1990.
- [65] FUJIMOTO, T. **Plasma Spectroscopy**. Clarendon Press Oxford, 2004.
- [66] GOMES, P. M. **Microplasmas em Equilíbrio de Excitação**. 2011. 214p. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [67] VAN DER MULLEN, J. A. M. On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas — I. Thermodynamic equilibrium considered on the elementary level. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 44, n. 11, p. 1067-1080, 8 may 1989.
- [68] VAN DER MULLEN, J. A. M. On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas —II. The stage of local thermal equilibrium and its validity region. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 45, n. 1-2, p. 1-13, 8 may 1989.
- [69] CAPITELLI, M.; CAPITELLI, F.; ELETSKII, A. Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, n. 6, p. 559-574, 9 jun. 2000.
- [70] BATES, D.R.; KINGSTON, A.E.; McWHIRTER. Recombination between electrons and atomic ions, I. Optically thin plasmas. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 267, n. 1330, p. 297-312, 22 may 1962.
- [71] VAN REGENMORTER, H. Rate of collisional excitation in stellar atmospheres. **Astrophysics Journal**, v. 136, p. 906-915, 4 may 1962.
- [72] ELTON, R.C. Volume 9 Part A, in: **Methods in Experimental Physics**. GRIEM, H. R.; LOVBERG, R.H. (Ed.). Academic Press, New York: 1970. p. 1-463.

-
- [73] BOGAERTS, A.; CHEN, Z. Nanosecond laser ablation of Cu: modeling of the expansion in He background gas, and comparison with expansion in vacuum. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v 19, p. 1169-1176, 17 aug. 2004.
- [74] DRAWIN, H.W. Validity conditions for Local Thermodynamic Equilibrium. **Zeitschrift für Physik**, v. 228, p. 99-119, 21 apr. 1969.
- [75] MANORAVI P.; JOSEPH, M.; SIVAKUMAR, N. Pulsed Laser Ablation - Thin Film Deposition of Polyethylene Oxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 8, p. 1271-1277, 23 nov. 1998.
- [76] O'MAHONY, D.; LUNNEY, J. G.; TOBIN, G; McGLYNN, E. Pulsed Laser Deposition of Manganese Doped GaN Thin Films. **Solid-State Electronics**, v. 47, n. 3, p. 533-537, mar. 2003.
- [77] AL-SHBOUL, K. F.; HARILAL, S. S.; HASSANEIN, A. Spatio-temporal mapping of ablated species in ultrafast laser-produced graphite plasmas. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 22, may 2012.
- [78] ZIMMERMANN, K.; OKHAPKIN, M. V.; HERRERA-SANCHO, O. A.; PEIK, E. Laser Ablation Loading of a Radiofrequency Ion Trap. **Applied Physics B**, v. 107, n. 4, p. 883-889, 7 feb. 2012.
- [79] NOLL, R. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. 544p.
- [80] VANROMPAY, P. A.; ZHANG, Z.; NEES, J. A.; PRONKO, P. P. Isotope Separation and Enrichment by Ultrafast Laser Ablation. **Proceedings of SPIE**, v. 3934. . p. 43-51, 23 may 2000.
- [81] SUEN, T. W.; MAO, X.; RUSSO, R. E. Separation of Copper Isotopes in the Laser Plume. **AIP Conference Proceedings**, v. 1278, p. 629-634, 18 oct. 2010.
- [82] MATOS, J. B.; OLIVEIRA, M. L.; STERNBERG, E. M. A.; DESTRO, M. G.; 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, 22 aug. 2012.
- [83] MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, I. **Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications**. Cambridge, Cambridge University Press: 2006.
- [84] ZHANG, Y.; ZHANG, D.; WU, J.; HE, Z.; DENG, X. A thermal model for nanosecond pulsed laser ablation of aluminum. **AIP Advances**, v. 7, n. 7, 20 jul. 2012.
- [85] READY, J. F. Effects Due to Absorption of Laser Radiation. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 2, p. 462, 14 jul. 2004.
- [86] MILOSHEVSKY, A.; HARIRAL, S. S.; MILOSHEVSKY, G. V.; HASSANEIN, A. Dynamics of plasma expansion and shockwave formation in femtosecond laser-ablated aluminum plumes in argon gas at atmospheric pressures. **Physics of Plasmas**, v. 21, n. 4, 29 abr. 2014.
- [87] TORRES, J.; JONKERS, J.; VAN DE SANDE, M. J.; VAN DER MULLEN, J. J. A. M.; GAMERO, A.; SOLA, A. An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. 55-59, 18 jun. 2003.
- [88] HARILAL, S. S.; O'SHAY, B.; TAO, Y.; TILLACK, M. S. Ambient gas effects on the dynamics of laser-produced tin plume expansion. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, 28 abr. 2006.
- [89] BOGAERTS, A.; CHEN, Z. Y. Effect of laser parameters on laser ablation and laser-induced plasma formation: A numerical modeling investigation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, n. 9-10, p. 1280-1307, 26 jul. 2005.
- [90] HUTCHINSON, I. H. **Principles of Plasma Diagnostics**. New York, Cambridge University Press: 2002.

- [91] GIÃO, M. A. P. **Caracterização do Vapor Gerado por ablação de Tungstênio po laser de “Cu-HBr”**. 2006. 112p. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [92] LAZIC, V.; BARBINI, R.; COLAO, F.; FANTONI, R.; PALUCCI, A. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, n. 6, p. 807-820, 29 jun. 2001.
- [93] RALCHENKO, Y.; KRAMIDA, A. E.; READER, J. **National Institute of Standards and Technology, Nist Atomic Spectra Database**: Gaithersburg, MD. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd3>>. Acesso em: 12 março 15.
- [94] WICKLIFFE, M. E.; LAWLER, J. E.; NAVE, G. Atomic transition probabilities for Dy I and Dy II. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 66, n. 4, p. 363–404, 15 aug. 2000.
- [95] CURRY, J. J.; DEN HARTOG, E. A.; LAWLER, J. E. Radiative lifetimes of Dy I and Dy II. **Journal of Optical Society of America B**, v. 14, n. 11, p. 2788-2799, 1997.
- [96] GRIEM, H. R. **Plasma Spectroscopy**. New York, McGraw-Hill: 1964.
- [97] YANG, J.; LI, X.; XU, J.; MA, X. A Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) Quantitative Analysis Method Based on the Auto-Selection of an Internal Reference Line and Optimized Estimation of Plasma Temperature. **Applied Spectroscopy**, v. 72, n. 1, p. 129-140, 1 jan. 2018.
- [98] MITCHELL, A. C. G.; ZEMANSKY, M. W. **Resonance Radiation and Excited Atoms**. Cambridge, The University Press: 1934.
- [99] BULAJOC, D.; CORSI, M.; CRISTOFORRETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; et al. A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 2, p. 339-353, 22 feb. 2002.
- 100 CORSI, M.; CRISTOFORRETTI, G.; PALLESCHI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy. **European Physical Journal D**, v. 13, n. 3, p. 373-377, feb. 2001.
- [101] SUN, L.; YU, H. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method. **Talanta**, v. 79, n. 2, p. 388-395, 15 jul. 2009.
- [102] EL SHERBINI, A. M.; EL SHERBINI, Th. M.; HEGAZY, H.; CRISTOFORRETTI, G.; et al. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, n. 12, p. 1573-1579, dec. 2006.
- [103] GRIEM, H.R. **Spectral Line Broadening by Plasmas**. New York, Academic Press: 1974.
- [104] BYE, C.; SCHEELINE, A. Saha-Boltzmann Statistics for Determination of Electron Temperature and Density in Spark Discharges Using an echelle/CCD System. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 12, p. 2022-2030, 1 dec. 1993.
- [105] AGUILERA, J. A.; ARAGÓN, C. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions: Comparison of local and spatially integrated measurements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, n. 12, p. 1861-1876, 1 dez. 2004.
- [106] M. E. Rouffet, M. Wendt, G. Goett, R. Kozakov, K. D. Weltmann, D. Uhrlandt. "Spectroscopic Investigation of the high-current phase of pulsed GMAW process". **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 43, 14 oct. 2010.
- [107] EFFENBERGER, A. J.; SCOTT, J. R. Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. **Sensors**, v. 10, n. 5, p. 4907–4925, 14 may 2010.

-
- [108] MAHER, W. E.; HALL, R. B.; JOHNSON, R. R. Experimental study of ignition and propagation of laser-supported detonation waves. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 5, p. 2138, 6 oct. 2003.
- [109] WONG, D. M.; BOL'SHAKOV, A. A.; RUSSO, R. E. Laser-induced Breakdown Spectroscopy. In: J. Lindon (Eds). **The Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 2nd Ed. Academic Press, 2010.
- [110] SANTOS, J. R.; SBAMPATO, M. E.; BARRETA, L. F. N.; DESTRO, M. G. **ASAS Software Analysis and Simulation of Atomic Spectra, Version Beta 0.0.1.0, IEAv/DCTA**. RN BR 51 2015 000453 0, 24 may de 2016.
- [111] SANTOS, J. R.; SBAMPATO, M. E.; BARRETA, L. F. N.; DESTRO, M. G. ASAS: Computational code for Analysis and Simulation of Atomic Spectra. **Software X**, v. 6, p. 203-208. 28 jul. 2017.
- [112] ZHOU, X.; LI, Y.; WANG, J.; HUANG, Z. The Temperature measurement of the electrothermal - chemical launcher plasma by atomic emission spectroscopy. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 29, n. 2, apr. 2001.
- [113] BAI, X. **Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas**. **Plasma Physics**. 2014. 189 p. These (Doctorat in Physique et astrophysique) - Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne, France.
- [114] KONJEVIC, N.; LESAGE, A.; FUHR, J. R.; WIESEW. L. Experimental Stark Widths and Shifts for Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 Through 2000). **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 31, n. 3, p. 819-927, 12 sep. 2002.
- [115] BURGER, M.; HERMANN, J. Stark Broadening Measurements in Plasmas Produced by Laser Ablation of Hydrogen Containing Compounds. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 122, p. 118-126, 1 aug. 2016.
- [116] HANIF, M.; SALIK, M. Optical Emission Studies of Molybdenum plasma produced by Nd: YAG laser. **Journal Russian Laser Research**, v. 35, n. 3, p. 230-238, 11 jul. 2014.
- [117] MEIER, T.; SCHUESSLER, H. A. Laser-induced fluorescence line narrowing in atomic vapors. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 1, n. 2, p. 161-163, apr. 1984.
- [118] WINEFORDNER, J. D. Principles, methodologies and applications of atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Chemical Education**, V. 55, p 72 -79, 1978.
- [119] PIEPMEIER, E. H. Theory of laser saturated atomic resonance fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 27, n. 10, p. 431-443, oct. 1972.
- [120] SHARP, B. L.; GOLDWASSER, A. Some studies of the laser excited atomic fluorescence of sodium. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 31, n. 8-9, p. 431-457, 23 dec. 1976.
- [121] BREIT, G. Theory of isotope shift. **Reviews of Modern Physics**, v. 30, n. 2, 1 apr. 1958.
- [122] KING, W. H. **Isotope Shifts in Atomic Spectra**. New York: Springer, 1984. 205 p
- [123] KING, W. H. The estimation of mass shifts in optical isotope shifts. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 4, n. 3, 1971.
- [124] ACHARYULU, G. V. S. G.; SANKARI, M.; KUMAR, P. V. K.; SURYANARAYANA, M. V. Hyperfine structure and isotope shift measurements of the $4f\ 7s^2(8S_{7/2}) - 4f\ 7s6p(8P_{9/2})$ 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.
- [125] HOGERVORST, W.; ZAAL, G. J.; BOUMA, J.; BLOK, J. Isotope shifts and hyperfine structure of natural dysprosium. **Physics Letters A**, v. 65, n. 3, p. 220-222, mar. 1978.

-
- [126] KUHN, H. G. **Atomic spectra**. 2nd Ed. London and Harlow: Longmans, 1969.
- [127] CORNEY, A. **Atomic and Laser Spectroscopy**. Clarendon Press - Oxford, 1977.
- [128] EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica. 29ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, 928p.
- [129] KUHN, H.G. **Atomic Spectra**. 2nd Ed. London: Logman Group Limited, 1969.
- [130] HARRISON, G.R.; LORD, R.C.; LOOFBOUROW, J.R. **Practical Spectroscopy**. New York: Prentice-Hall, 1948.
- [131] SCHWARTZ, C. Theory of Hyperfine Structure. **Physical Review**, v. 97, n. 2, p. 380–395, 15 jan. 1955.
- [132] BÖHM, H.-D. V.; MICHAELIS, W.; WEITKAMP, C. Hyperfine structure and isotope shift measurements on ²³⁵U and laser separation of uranium isotopes by two-step photoionization. **Optics Communications**, v. 26, n. 2, p. 177-182, aug. 1978.
- [133] KOPFERMAN, H. Nuclear moments in free atoms. In: KOPFERMAN, H. (Ed.). março **Nuclear Moments**. New York: Academic Press, 1958. p. 1–188.
- [134] SCILAB. **Home - Scilab**. Disponível em: <<http://www.scilab.org/>>. Acesso em 22 out. 2018.
- [135] OCTAVE. **GNU Octave**. Disponível em: <<https://www.gnu.org/software/octave/>>. Acesso em 22 out. 2018.
- [136] PYTHON. **Welcome to Python.org**. Disponível em: <<https://www.python.org/>>. Acesso em 22 out. 2018.
- [137] ZAAL, G. J. **High resolution atomic-beam-laser spectroscopy of erbium i and dysprosium i**. 1979. Thesis (Doctor in de wiskunde en natuurwetenschappen) - Vrije University, Amsterdam, Netherlands.
- [138] SANSONETTI, J. E. Handbook of Basic Atomic Spectroscopy Data. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, n. 4, p. 1559, 2005.
- [139] CRUZ, F. C.; SCALABRIN, A; PEREIRA, D.; DESTRO, M. G.; SCHWAB, C.; MIRAGE, A. Análise de Formas de Linhas em Espectroscopia de Intermodulação de Urânio. **Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 3, p. 108-113, 1992.
- [140] KNOCKEL, H.; TIEMANN, E. **Program IodineSpec5**, [s.d].
- [141] OTOMANSKI, P.; SZLATCHA, A. The Evolution of Expanded Uncertainty of Measurement Results in Direct Measurements Using the LabVIEW Environment. **Measurement Science Review**, v. 8, n. 6, p. 147-150. 1 jan. 2008.
- [142] MILLER, G. E.; ROSS, J. S. Isotope Shifts in the Arc Spectra of Dysprosium, Erbium, and Ytterbium. **Journal of the Optical Society of America**, v. 66, n. 6, p. 585, 1 jun. 1976.
- [143] EBENHOH, W.; EHLBERS, V.J.; FERCH, J. Hyperfine-structure measurements on Dy¹⁶¹ and Dy¹⁶³. **Zeitschrift fur Physik**, v. 200, n. 1, p. 84-92, feb. 1967.
- [144] CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PARDINANI, L.; PALLESCHI, V.; et. al. Spectroscopic and shadowgraphic analysis of laser induced plasmas in the orthogonal double pulse pre-ablation configuration. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 61, pp. 340-350, 2006.

Apêndice A:

Espectros de Emissão LIBS em Pressão de Argônio de 100 mbar.

Nesta seção são apresentadas as linhas de emissão dos átomos Dy I e Dy II utilizadas para a aplicação do método CF-LIBS, dentro dos espectros de emissão do PIL de disprósio entre 450 e 900 nm. Os espectros experimentais foram coletados utilizando a técnica LIBS em um ambiente com pressão de argônio de 100 mbar. Além dos espectros experimentais são apresentadas as simulações dos espectros de disprósio neutro e disprósio uma vez ionizado utilizando o Software ASAS [110]. Todas as simulações são feitas com resolução de 0,1 nm, valor similar a resolução do espectrômetro LIBS2500plus.

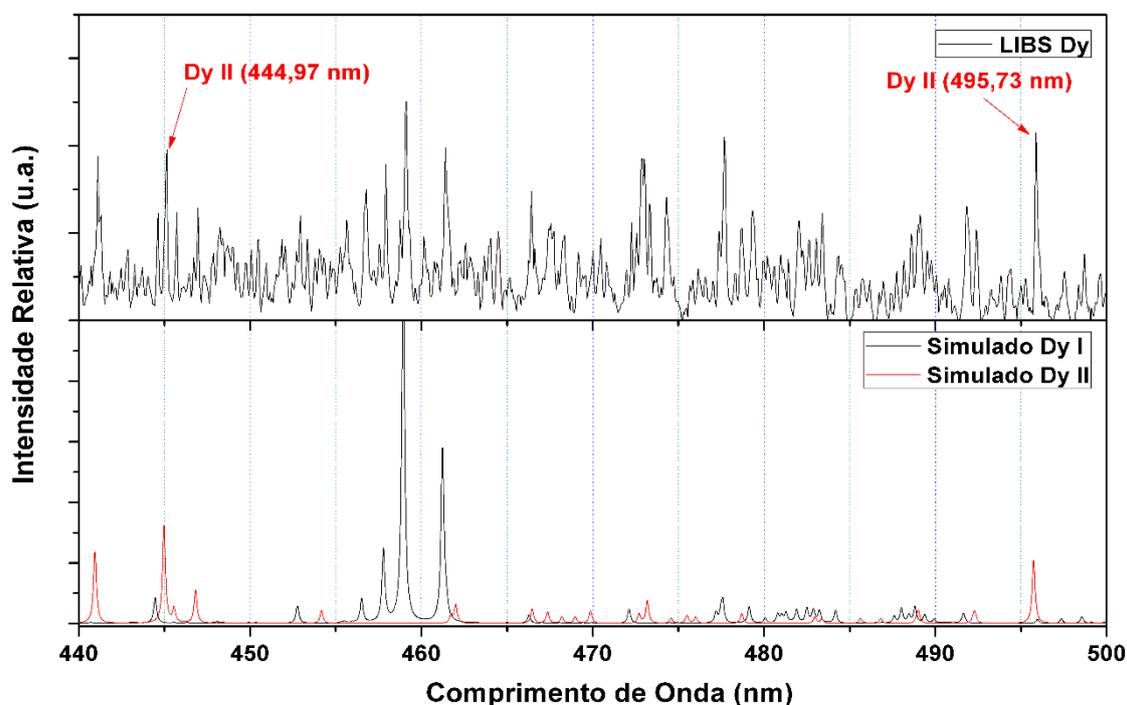


Figura A.0.1. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 440 a 500 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

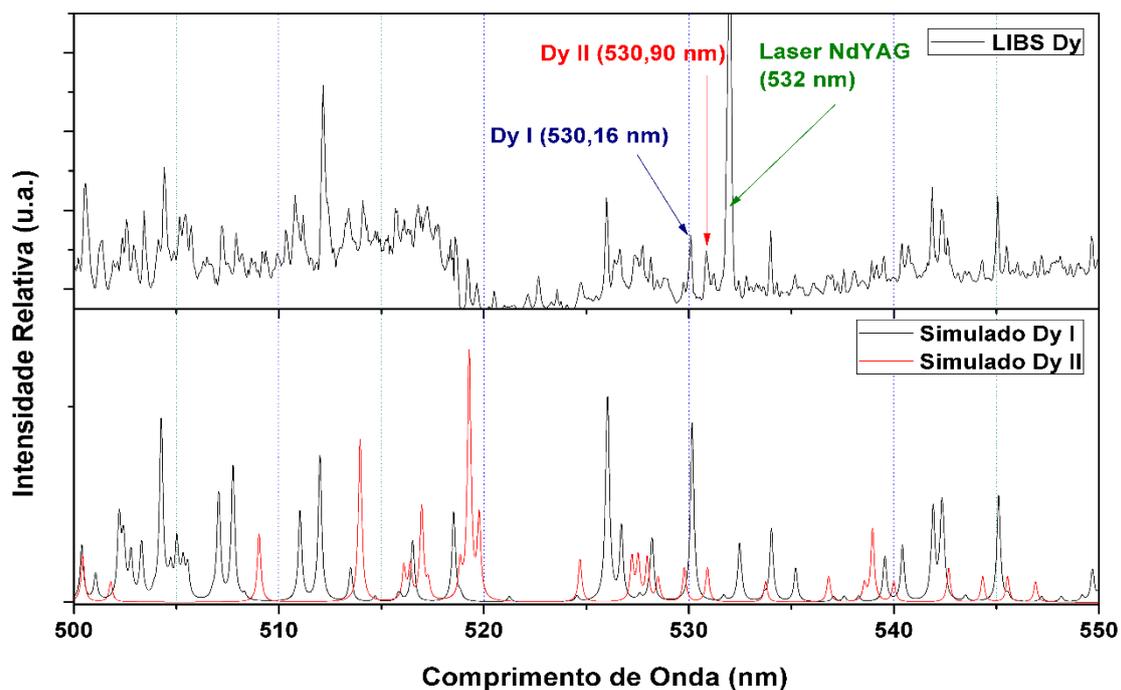


Figura A.0.2. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 500 a 550 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

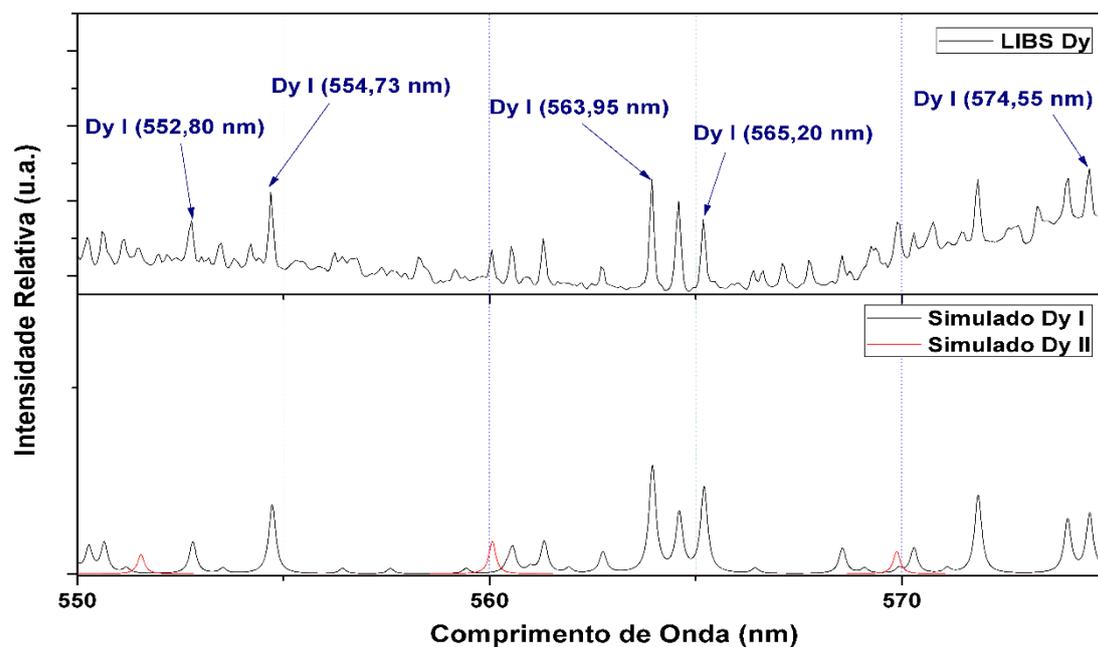


Figura A.0.3. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 550 a 575 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

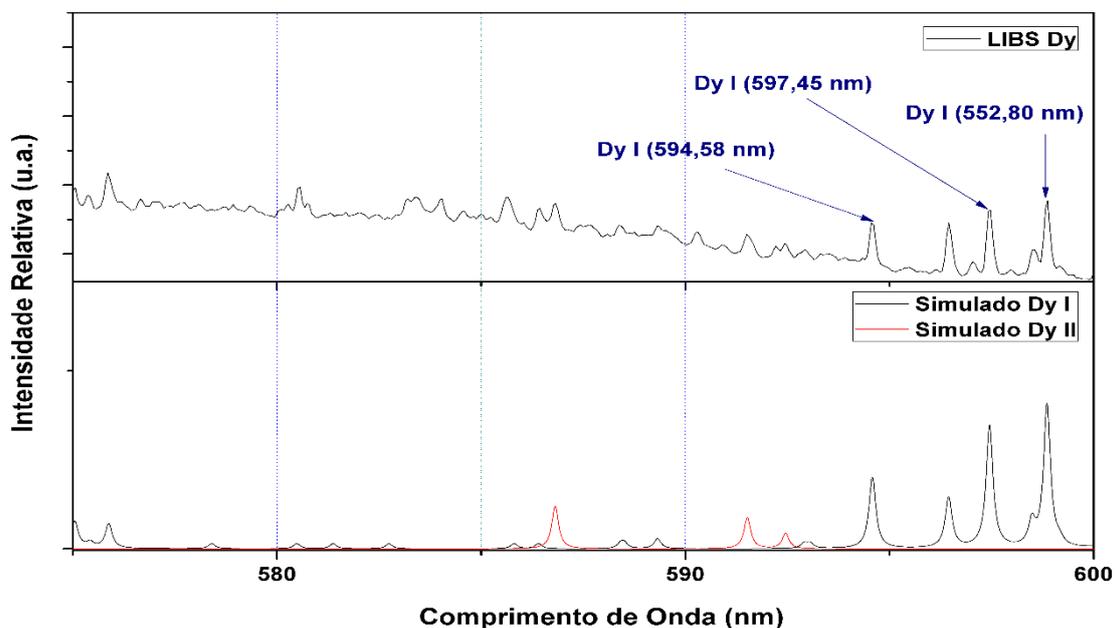


Figura A.0.4. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 575 a 600 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

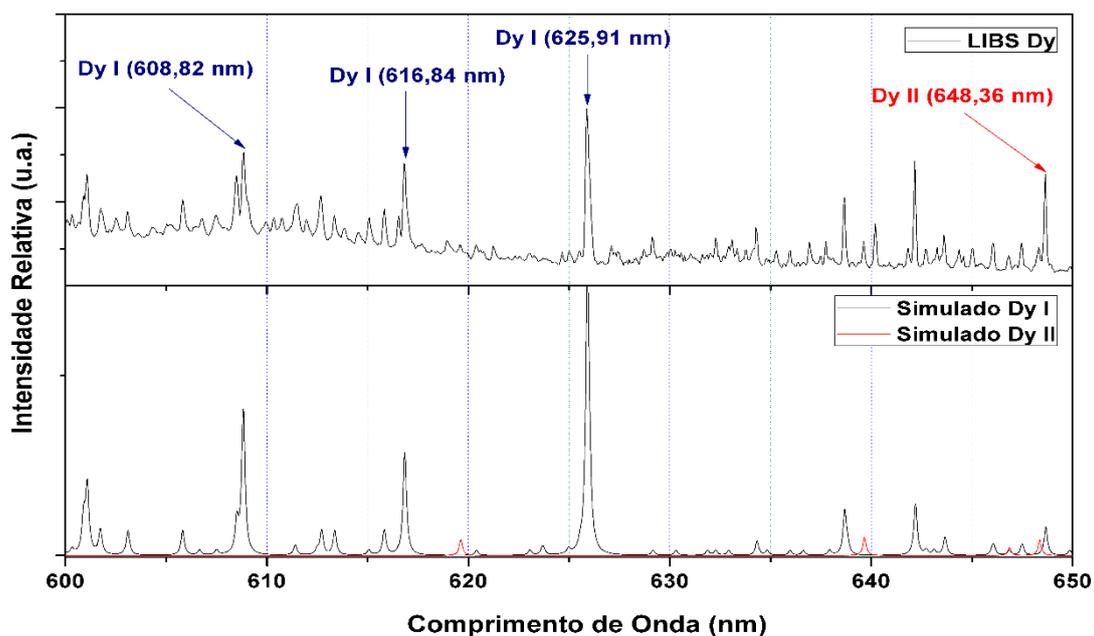


Figura A.0.5. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 600 a 650 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

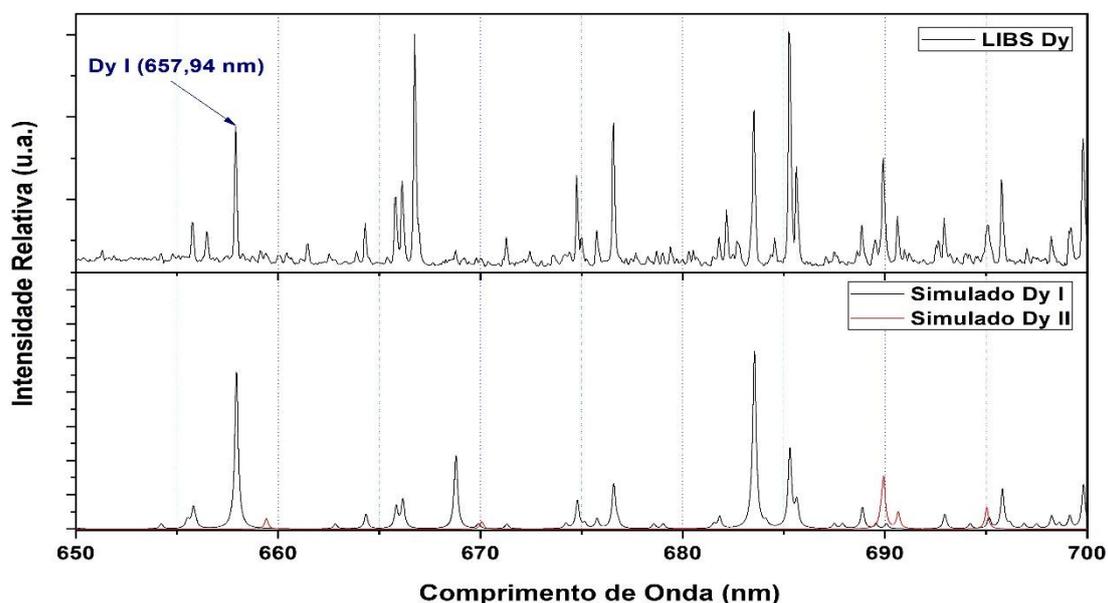


Figura A.0.6. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 650 a 700 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

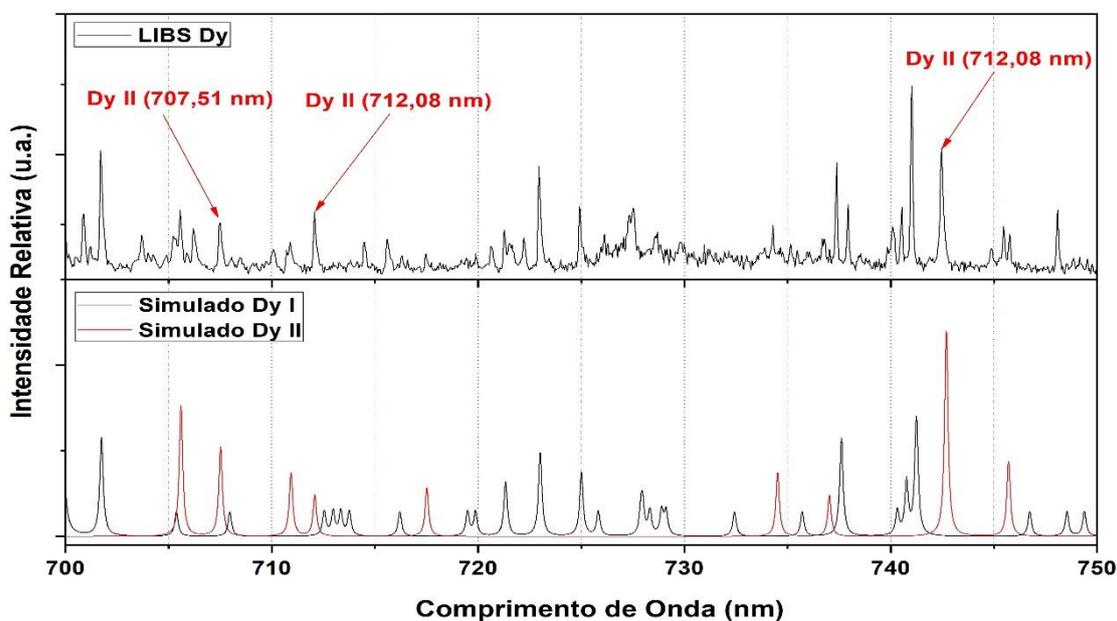


Figura A.0.7. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 700 a 750 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

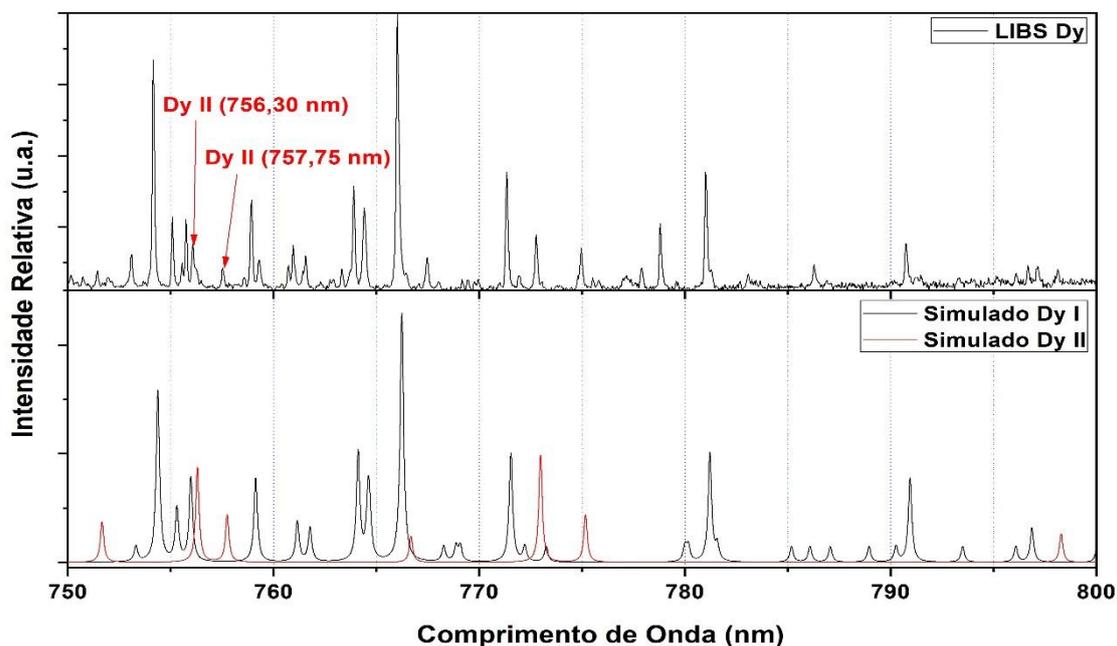


Figura A.0.8. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 750 a 800 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

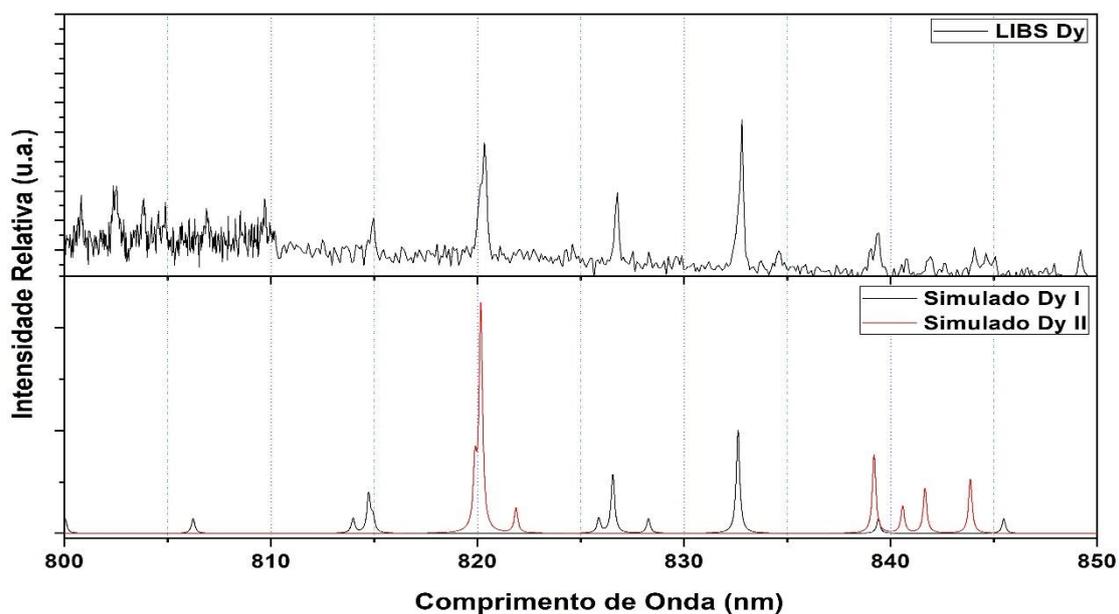


Figura A.0.9. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 800 a 850 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

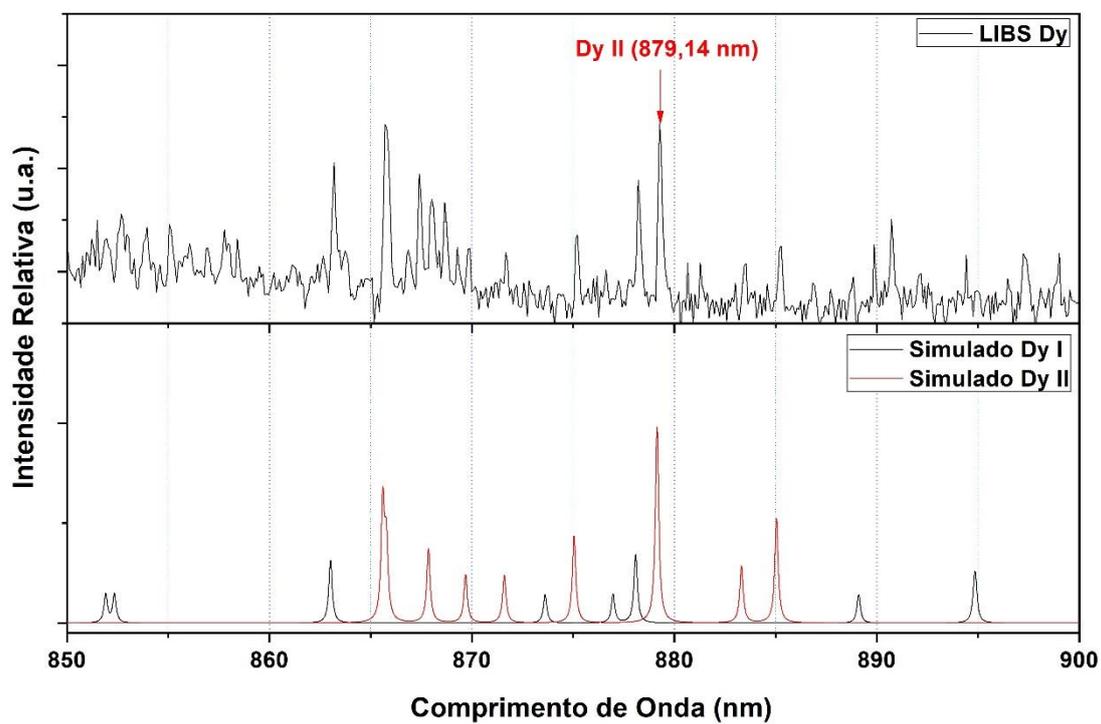


Figura A.0.10. Identificação das linhas de disprósio neutro (Dy I) e uma vez ionizado (Dy II) entre 850 a 900 nm no espectro experimental LIBS. (Acima) Espectro de emissão do PIL de disprósio com pressão de argônio de 100 mbar. (Abaixo) Espectros de Dy I e Dy II simulados utilizando o programa ASAS com FWHM de 0,1 nm.

Apêndice B:

Parâmetro de Impacto de Elétrons para Transições do Átomo de Disprósio.

Nesta seção são apresentados os valores de parâmetro de impacto de elétrons w para as transições de disprósio utilizadas para a aplicação do método CF-LIBS e, posteriormente, corrigidas pelo método IRSAC modificado. As tabelas estão divididas de acordo com os valores de densidades e temperaturas obtidos dentro das variações experimentais descritas. Além dos parâmetros de impacto w , das transições, as tabelas também apresentam os valores de: comprimento de onda da transição no ar λ_{ar} ; fator de correção de autoabsorção f_{λ}^b do método IRSAC; largura de linha experimental observada $\Delta\lambda_{obs.}$; e valor do alargamento Stark $\Delta\lambda_{Stark}$. Os valores do coeficiente A_{ij} , da energia do nível superior da transição E_i e degenerescência g_i , do mesmo nível de energia, foram retirados da base de dados do NIST [93].

Tabela B.0.1. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado na superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 9562 ± 128 K para densidade de elétrons de $(3,1 \pm 0,4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{Observed}$ (Å)	$\Delta\lambda_{Stark}$ (Å)	w (10^{-3} Å)
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,08$	$1,80 \pm 0,17$	$0,40 \pm 0,17$	$0,65 \pm 0,28$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,10$	$1,91 \pm 0,26$	$0,51 \pm 0,26$	$0,83 \pm 0,44$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,83 \pm 0,09$	$1,87 \pm 0,43$	$0,47 \pm 0,43$	$0,76 \pm 0,70$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.2. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 0,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10666 ± 258 K para densidade de elétrons de $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-3}\AA)
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,08$	$1,74 \pm 0,15$	$0,34 \pm 0,15$	$0,17 \pm 0,07$
608,83	1,46 (5%)	2,47	13	$0,81 \pm 0,08$	$1,90 \pm 0,42$	$0,50 \pm 0,42$	$0,24 \pm 0,20$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,09$	$2,05 \pm 0,26$	$0,65 \pm 0,27$	$0,32 \pm 0,13$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,87 \pm 0,08$	$2,65 \pm 0,33$	$1,25 \pm 0,33$	$0,61 \pm 0,16$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.3. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 100 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,0 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10854 ± 180 K para densidade de elétrons de $(9,9 \pm 0,9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-3}\AA)
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,08$	$1,76 \pm 0,16$	$0,36 \pm 0,16$	$0,65 \pm 0,28$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,10$	$2,03 \pm 0,28$	$0,63 \pm 0,28$	$0,32 \pm 0,14$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,86 \pm 0,09$	$1,95 \pm 0,28$	$0,55 \pm 0,28$	$0,27 \pm 0,19$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.4. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 8614 ± 142 K para densidade de elétrons de $(5,2 \pm 0,4) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-2}\AA)
530,16	0,85 (5%)	2,26	15	$0,98 \pm 0,09$	$2,21 \pm 0,25$	$0,74 \pm 0,26$	$0,72 \pm 0,26$
*552,80	2,21 (11%)	3,69	17	$1,00 \pm 0,14$	$2,00 \pm 0,35$	$0,60 \pm 0,35$	$0,58 \pm 0,34$
*574,55	1,49 (6%)	3,29	19	$1,00 \pm 0,09$	$1,68 \pm 0,29$	$0,28 \pm 0,21$	$0,27 \pm 0,20$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,08$	$2,38 \pm 0,23$	$0,98 \pm 0,23$	$0,95 \pm 0,23$
608,83	1,46 (5%)	2,47	13	$0,92 \pm 0,09$	$2,52 \pm 0,32$	$1,11 \pm 0,38$	$1,07 \pm 0,38$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,09$	$2,22 \pm 0,25$	$0,82 \pm 0,25$	$0,79 \pm 0,25$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,79 \pm 0,07$	$1,84 \pm 0,24$	$0,44 \pm 0,37$	$0,43 \pm 0,37$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.5. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 0,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10344 ± 215 K para densidade de elétrons de $(3,8 \pm 0,9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-3}\AA)
530,16	0,85 (5%)	2,26	15	$0,95 \pm 0,10$	$1,90 \pm 0,26$	$0,50 \pm 0,28$	$0,65 \pm 0,40$
*552,80	2,21 (11%)	3,69	17	$1,00 \pm 0,14$	$1,84 \pm 0,30$	$0,43 \pm 0,30$	$0,57 \pm 0,41$
*574,55	1,49 (6%)	3,29	19	$1,00 \pm 0,11$	$1,98 \pm 0,27$	$0,58 \pm 0,27$	$0,75 \pm 0,40$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,10$	$2,18 \pm 0,24$	$0,78 \pm 0,24$	$1,03 \pm 0,40$
608,83	1,46 (5%)	2,47	13	$0,84 \pm 0,09$	$2,00 \pm 0,28$	$0,60 \pm 0,39$	$0,79 \pm 0,54$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,13$	$2,07 \pm 0,35$	$0,67 \pm 0,35$	$0,87 \pm 0,51$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,84 \pm 0,12$	$2,39 \pm 0,47$	$0,99 \pm 0,47$	$1,29 \pm 0,69$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela 0.6. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,0 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10442 ± 134 K para densidade de elétrons de $(4.9 \pm 0.9) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (Å)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (Å)	w (10^{-3} Å)
*530,16	0,85 (5%)	2,26	15	$1,00 \pm 0,09$	$1,97 \pm 0,23$	$0,56 \pm 0,23$	$0,59 \pm 0,26$
*574,55	1,49 (6%)	3,29	19	$1,00 \pm 0,09$	$1,71 \pm 0,19$	$0,77 \pm 0,19$	$0,78 \pm 0,24$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,08$	$2,17 \pm 0,19$	$0,40 \pm 0,19$	$0,65 \pm 0,28$
608,83	1,46 (5%)	2,47	13	$0,91 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,32$	$0,56 \pm 0,22$	$0,81 \pm 0,37$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,09$	$1,90 \pm 0,23$	$0,50 \pm 0,23$	$0,51 \pm 0,25$
*625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$1,00 \pm 0,10$	$2,35 \pm 0,31$	$0,95 \pm 0,31$	$0,97 \pm 0,37$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.7. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro LIBS2500 plus. As medidas foram obtidas em PIL com pressão de argônio de 50 mbar e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 10147 ± 130 K para densidade de elétrons de $(3.4 \pm 0.6) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (Å)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (Å)	w (10^{-3} Å)
530,16	0,85 (5%)	2,26	15	$0,99 \pm 0,09$	$1,69 \pm 0,23$	$0,29 \pm 0,25$	$0,43 \pm 0,39$
*597,45	0,42 (8%)	1,45	15	$1,00 \pm 0,11$	$1,75 \pm 0,22$	$0,35 \pm 0,22$	$0,51 \pm 0,33$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,09$	$1,81 \pm 0,22$	$0,41 \pm 0,22$	$0,61 \pm 0,34$
*625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,99 \pm 0,09$	$2,55 \pm 0,30$	$1,15 \pm 0,30$	$1,69 \pm 0,55$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.8. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro TRIAX. As medidas foram obtidas em PIL no vácuo (10^{-3} mbar) e o sistema óptico de coleta focalizado na superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 6834 ± 110 K para densidade de elétrons de $(4.5 \pm 0.8) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-1}\AA)
*563,95	0,49 (8%)	2,13	19	$1,00 \pm 0,09$	$1,45 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,15$	$1,11 \pm 0,26$
*565,20	0,45 (5%)	2,12	15	$1,00 \pm 0,12$	$1,44 \pm 0,17$	$0,98 \pm 0,17$	$1,09 \pm 0,27$
574,55	1,49 (6%)	3,29	19	$0,82 \pm 0,08$	$1,36 \pm 0,15$	$0,90 \pm 0,15$	$1,00 \pm 0,24$
594,58	4,21 (5%)	3,56	21	$0,63 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,12$
*597,45	0,42 (8%)	2,00	17	$1,00 \pm 0,09$	$1,33 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,13$	$0,97 \pm 0,23$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,11$	$0,91 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,22$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,12$	$1,00 \pm 0,12$	$1,11 \pm 0,24$
625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$0,99 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,10$	$0,86 \pm 0,10$	$0,96 \pm 0,20$
657,94	0,77 (10%)	1,82	15	$0,87 \pm 0,10$	$1,02 \pm 0,13$	$0,56 \pm 0,13$	$0,62 \pm 0,18$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Tabela B.0.9. Alargamento Stark e parâmetro de impacto de elétrons para as linhas de emissão do Dy I coletadas com o espectrômetro TRIAX. As medidas foram obtidas em PIL no vácuo (10^{-3} mbar) e o sistema óptico de coleta focalizado a 1,5 mm da superfície da amostra. Nessas condições, a temperatura eletrônica calculada foi de 5173 ± 35 K para densidade de elétrons de $(7,9 \pm 7,2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

$\lambda_{ar}(\text{nm})$	A_{ij} (10^6 s^{-1})	E_i (eV)	g_i	f_{λ}^b	$\Delta\lambda_{\text{Observed}}$ (\AA)	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ (\AA)	w (10^{-3}\AA)
*563,95	0,49 (8%)	2,13	19	$1,00 \pm 0,08$	$1,47 \pm 0,13$	$1,01 \pm 0,13$	$6,41 \pm 5,88$
*565,20	0,45 (5%)	2,12	15	$1,00 \pm 0,09$	$1,60 \pm 0,09$	$1,14 \pm 0,10$	$7,21 \pm 6,57$
*597,45	0,42 (8%)	2,00	17	$1,00 \pm 0,09$	$1,24 \pm 0,13$	$0,78 \pm 0,11$	$4,91 \pm 4,52$
*598,86	0,56 (5%)	2,00	15	$1,00 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,12$	$0,86 \pm 0,12$	$5,42 \pm 4,98$
*616,84	0,81 (5%)	2,44	17	$1,00 \pm 0,16$	$1,45 \pm 0,24$	$0,99 \pm 0,24$	$6,24 \pm 5,87$
*625,91	0,89 (5%)	1,92	19	$1,00 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,08$	$0,75 \pm 0,08$	$4,73 \pm 4,33$

* Dy I linhas consideradas ausentes de autoabsorção.

Apêndice C:

Código Computacional para Simulação de Espectros Atômicos.

O código computacional foi desenvolvido em trabalhos anteriores para validar os resultados obtidos com a aplicação da técnica de espectroscopia optogalvânica em descargas elétricas [21]. Os códigos foram desenvolvidos e executados em ambiente Ubuntu Linux 12.04 e 14.04. O código Python foi testado com a versão 2.7.6, que é compatível com as versões 2.x do Python. Além da compatibilidade da versão do Python, são necessários alguns pacotes para que o programa seja executado corretamente. Estes são: numpy, matplotlib, scilab2py e oct2py.

Para que o programa seja compilado em ambiente Windows ou Mac algumas modificações devem ser feitas, mas nenhuma garantia sobre o funcionamento do código pode ser dada, pois o programa ainda não foi testado adequadamente em outros ambientes.

Os códigos fonte dos arquivos necessários para o funcionamento correto do programa são representados a seguir. Esses códigos foram elaborados para o disprósio e a simulação para outros elementos requer modificações no código fonte. Da mesma forma simulações para outras linhas também requerem modificações. Os arquivos que devem ser alterados para que outros elementos, ou outras linhas, sejam simuladas são os arquivos hiperfina.py e main.m. Os demais arquivos não precisam de modificações. Os códigos fontes originais podem ser acessados na página do próprio autor dentro do site do Github com o seguinte link: <<https://github.com/felipebarreta/spectrum-calculator>>.

Todos os códigos fonte disponibilizados pelo autor encontram-se sob licença GPL (GNU General Public License) versão 3. A seguir são apresentados apenas os códigos dos arquivos com parâmetros de simulação modificados para este trabalho. Os outros códigos foram usados sem qualquer modificação.

C. 1. Código Fonte do Arquivo main.m

```
function [nu, freq_cm, num_onda, num_onda_cm, perfil, s, nome_fig, M, M_from, M_to, lambda, elem, lim_perfil] =
main(h161, h163)
%%-----
%% Dados de entrada:
elem = "Dy";
# lambda = 599.022; %% lambda vacuo que é 598.9 no lambda ar / 16693.87 cm-1
lambda = 597.614; %% lambda vacuo que é 597.452 no lambda ar / 16733 cm-1
```

```

lim_perfil = 0.001;
nome_fig = ["plot_" elem "_simulado_" num2str(lambda)];

v_luz = 299792458; %% velocidade da luz (m/s) no vácuo
c_cons = 1.5; %%1.5; %%0.00000001; %%1.5; % peso do pedestal gaussiano
gama = 20; %%1; %%20; %% largura da lorentziana à meia altura em MHz (FWHM = 2 * HWHM)

T = 500; %% 500 / (4*log(2)); %% temperatura em Kelvin (influencia no pedestal gaussiano)
M = [156.0, 158.0, 160.0, 162.0, 164.0]; %% massas dos isotopos

M_from = [0.0,0.0,0.0,0.0,0.0];
M_to = [0.0,0.0,0.0,0.0,0.0];

%% s0 são as abundancias naturais dos isótopos
s0 = [
0.00056, %% 156
0.00095, %% 158
0.02329, %% 160
0.18889, %% 162
0.25475 %% 164
];
s0_impar = [
0.24896, %% 161
0.2826 %% 163
];

# h161(:,2)
# h163(:,2)
# sum(h161(:,2))
# sum(h163(:,2))

#delta_nu = 1000;

h161(:,2) = h161(:,2) .* s0_impar(1)/sum(h161(:,2));
h163(:,2) = h163(:,2) .* s0_impar(2)/sum(h163(:,2));

h161(:,2)
h163(:,2)
sum(h161(:,2))
sum(h163(:,2))

# ajustando os vetores s0 e M para comportar a parte da estrutura hiperfina.
s0 = [s0; h161(:,2); h163(:,2)];
M = [M, 161*ones(1, length(h161(:,2))), 163*ones(1, length(h163(:,2)))];

```

```

M_from = [M_from, h161(:,3)', h163(:,3)'];
M_to = [M_to, h161(:,4)', h163(:,4)'];

# %% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 599,022 nm no vacuo = 598,9 nm no ar (16693 cm-1)
# sh = [
# -1359.6, %% 156-158
# -923.6, %% 158-160
# -932.8, %% 160-162
# -866.9 %% 162-164
# ];
#
## delta_impar_163 = -1000;
## delta_impar_161 = -500;
# delta_impar_163 = 0;
# delta_impar_161 = 0;
# %% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 599,022 nm no vacuo = 598,9 nm no ar (16693 cm-1)
# sh_impar = [
# -251.4 + delta_impar_161, %% 160-161
# -282.6 + delta_impar_163 %% 162-163
# ];

%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 597,614 nm no vacuo = 597,4 nm no ar (16733 cm-1)
sh = [
-1547.1, %% 156-158
-1037.9, %% 158-160
-1055.0, %% 160-162
-977.2 %% 162-164
];

delta_impar_163 = 0;
delta_impar_161 = 0;
%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 597,614 nm no vacuo = 597,4 nm no ar (16733 cm-1)
%% Ref: Wakasugi 1990
sh_impar = [
-278.6 + delta_impar_161, %% 160-161
-311.5 + delta_impar_163 %% 162-163
];

%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 597,614 nm no vacuo = 597,4 nm no ar (16733 cm-1)
%% Ref: tese do Eliel 1979
# sh_impar = [
# 780.0 + delta_impar_161, %% 161-162
# -308.0 + delta_impar_163 %% 162-163
# ];

```

```

%% shifts isotopicos acumulados
sh_ac(1) = sh(1); %% 158
sh_ac(2) = sum(sh(1:2)); %% 160
sh_ac(3) = sum(sh(1:3)); %% 162
sh_ac(4) = sum(sh(1:4)); %% 164

sh_impar(1) = sh_ac(2) + sh_impar(1); %% 161 - Se for usar Wakasugi
# sh_impar(1) = sh_ac(3) + sh_impar(1); %% 161 - Se for usar Eliel / Zaal
sh_impar(2) = sh_ac(3) + sh_impar(2); %% 163

# Essa concatenação tem que estar abaixo dos cálculos dos shifts dos impares.
# O erro que tivemos durante mais de 1 ano foi devido a isso.
sh_ac = [0, sh_ac];

## fórmula para cálculo do centro de massa: cm = sum(perfil .* nu) / sum(perfil)
## usamos essa fórmula abaixo:
# cm161 = sum(h161(:,2) .* (h161(:,1)-h161(1, 1))) / sum(h161(:,2)); %% centro de massa da transição h161
# cm163 = sum(h163(:,2) .* (h163(:,1)-h163(1, 1))) / sum(h163(:,2)); %% centro de massa da transição h163

## Mudanças relativas ao cálculo do centro de massa:
# h161_norm = h161(:,2) / max(h161(:,2));
# h163_norm = h163(:,2) / max(h163(:,2));
#
# # Cálculos do centro de massa somente para as linhas mais relevantes.
# cm161 = sum(h161(h161_norm >= 0.2, 2) .* h161(h161_norm >= 0.2, 1)) / sum(h161(h161_norm >= 0.2, 2)); %%
centro de massa da transição h161
# cm163 = sum(h163(h163_norm >= 0.2, 2) .* h163(h163_norm >= 0.2, 1)) / sum(h163(h163_norm >= 0.2, 2)); %%
centro de massa da transição h163

# disp("size h161");
# disp(size(h161(h161_norm >= 0.1, 2)));
# disp("size h163");
# disp(size(h163(h163_norm >= 0.1, 2)));

# Cálculo completo dos centros de massa:
# cm161 = sum(h161(:,2) .* h161(:,1)) / sum(h161(:,2)); %% centro de massa da transição h161
# cm163 = sum(h163(:,2) .* h163(:,1)) / sum(h163(:,2)); %% centro de massa da transição h163
cm161 = 0;
cm163 = 0;

# disp("size h161");
# disp(size(h161));
# disp("size h163");
# disp(size(h163));

```

```

# disp("cm161:");
# printf("%.15fWn", cm161);
# disp("cm163");
# printf("%.15fWn", cm163);

h161(:,1) = h161(:,1) + sh_impar(1) - cm161;
h163(:,1) = h163(:,1) + sh_impar(2) - cm163;

# h161(:,1) = h161(:,1) + sh_impar(1);
# h163(:,1) = h163(:,1) + sh_impar(2);

# disp("sh_ac:");
# disp(sh_ac);

sh_ac = [sh_ac'; h161(:,1); h163(:,1)];
[nu, freq_cm, num_onda, num_onda_cm, perfil, s, nome_fig, M, lambda, elem, lim_perfil, cm] = shifts(elem,
lambda, lim_perfil, c_cons, gama, T, M, sh_ac, s0);
# cm161
# cm163

# disp("Shift 161:");
# disp(sh_impar(1));
# disp("Shift 163:");
# disp(sh_impar(2));
#
# disp(["freq_cm = " num2str(freq_cm)]);
# disp(["CM = " num2str(cm)]);
cm161 = sh_impar(1) + freq_cm - cm;
cm163 = sh_impar(2) + freq_cm - cm;
# disp("cm161:");
# printf("%.15fWn", cm161);
# disp("cm163");
# printf("%.15fWn", cm163);
endfunction

```

C. 2. Código Fonte do Arquivo shifts.m

```

function [nu, freq_cm, num_onda, num_onda_cm, perfil, s, nome_fig, M, lambda, elem, lim_perfil, cm] = shifts(elem,
lambda, lim_perfil, c_cons, gama, T, M, sh_ac, s0)
%% Dados de entrada:
# elem = "Dy";
# lambda = 599.022; %% lambda vacuo que é 598.9 no lambda ar
# #lambda = 597.614; %% lambda vacuo que é 597.94 no lambda ar

```

```

# lim_perfil = 0.001;
nome_fig = ["plot_" elem "_simulado_" num2str(lambda)];

v_luz = 299792458; %% velocidade da luz (m/s) no vacuo

# c_cons = 1.5;
# gama = 20; %% largura da lorentziana à meia altura em MHz (FWHM = 2 * HWHM)

# T = 500; %% temperatura em Kelvin
# M = [156, 158, 160, 162, 164, 161, 163]; %% massas dos isotopo

#delta_nu = 1000;

%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 599,022 nm no vacuo = 598,9 nm no ar
# sh = [
# -1359.616, %% 156-158
# -923.613, %% 158-160
# -932.815, %% 160-162
# -866.912 %% 162-164
# ];
# %% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 599,022 nm no vacuo = 598,9 nm no ar
# sh_impar = [
# -251.418, %% 160-161
# -282.62 %% 162-163
# ];

%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 597,614 nm no vacuo = 597,4 nm no ar
#sh = [
#-1547.124, %% 156-158
#-1037.924, %% 158-160
#-1055.02, %% 160-162
#-977.214 %% 162-164
#];

%% shifts isotopicos (MHz) para lambda = 597,614 nm no vacuo = 597,4 nm no ar
#sh_impar = [
#-278.622, %% 160-161
#-311.521 %% 162-163
#];

%% s0 são as abundancias naturais dos isótopos
# s0 = [
# 0.00056, %% 156
# 0.00095, %% 158
# 0.02329, %% 160

```

```

# 0.18889, %% 162
# 0.25475 %% 164
# 0.24896/10 %% 161
# 0.2826/10 %% 163
# ];

%%-----
freq_cm = 1000 * v_luz / lambda; %% frequência da onda em MHz do centro de massa da transição
delta_nu = 2 * 3.581e-7 * freq_cm * sqrt(T./M);

minimo = min(sh_ac)-1000*gama;
maximo = max(sh_ac)+ 1000*gama;
nu = linspace(minimo, maximo, 10000);

length(sh_ac)
s = [];
gama_hwhm = gama/2;
for i = 1:length(sh_ac)
    nu0 = sh_ac(i);

# Equação para Alargamento Doppler FWHM
    s_temp = s0(i) .* ((gama^2 / 4) ./ ((nu - nu0).^2 + gama^2 / 4) + c_cons .* exp(-4*log(2) * (nu -
nu0).^2 ./ delta_nu(i)^2)) .* exp(-4*log(2) * (nu - nu0).^2 ./ delta_nu(i)^2);

# Equação para Alargamento Doppler full width at 1/e maximum
#s_temp = s0(i) .* ((gama^2 / 4) ./ ((nu - nu0).^2 + gama^2 / 4) + c_cons .* exp(-(nu - nu0).^2 ./ delta_nu(i)^2)) .*
exp(-(nu - nu0).^2 ./ delta_nu(i)^2);

# Equação de acordo com Hansch e Smith, mas com sinal neativo na exponencial
# s_temp = s0(i) .* ((gama_hwhm^2) ./ (4*pi^2*(nu - nu0).^2 + gama_hwhm^2) + c_cons .* exp(-(nu - nu0).^2 ./
delta_nu(i)^2)) .* exp(-(nu - nu0).^2 ./ delta_nu(i)^2);
    s = [s; s_temp];
endfor

[nl,nc] = size(s);
perfil = zeros(1, nc);
for i = 1:nl
    perfil = perfil + s(i,:);
endfor

s = s./ max(perfil); %% normalização de s
perfil = perfil ./ max(perfil); %% normalização do perfil
cm = sum(perfil .* nu) / sum(perfil); %% centro de massa da transição

nu = nu + freq_cm - cm; %% calculo considerando o desvio do centro de massa e o centro da transição

```

```
num_onda = nu * 1e4 / v_luz;
num_onda_cm = freq_cm * 1e4 / v_luz;

# callpy("plot", "plot", nu, freq_cm, num_onda, num_onda_cm, perfil, s, nome_fig, M, lambda, elem, lim_perfil);

#hold on;

#plot(num_onda, s(1,:));
#plot(num_onda, s(2,:));
#plot(num_onda, s(3,:));
#plot(num_onda, s(4,:));
#plot(num_onda, perfil);
#plot(num_onda_cm, 0.5);

#hold off;
endfunction
```

Apêndice D:

Publicações e Participações em Encontros

Durante este trabalho foram apresentados trabalhos nos seguintes encontros:

- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Espectroscopia Atômica de Disprósio Visando o Enriquecimento Isotópico a Laser. In: X EFITA – 10º ENCONTRO DE FÍSICA DO ITA, 2015, São José dos Campos.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Espectroscopia Atômica de Disprósio Visando a Fotoionização Seletiva. In: I SOL – 1º SIMPÓSIO DE APLICAÇÕES DE ÓPTICA E LASERS, 2015, São José dos Campos.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Atomic Spectroscopy of Dysprosium Aiming Isotopic Enrichment via Lasers. In: XVIII BMIC – BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY AND 7TH BRAZILIAN MEETING ON RARE EARTHS, 2016, São Pedro.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Laser-induced Breakdown Spectroscopy of a Dysprosium Vapor Generated by Laser Ablation. In: XVIII BMIC – BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY AND 7TH BRAZILIAN MEETING ON RARE EARTHS, 2016, São Pedro.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Atomic Spectroscopy of Dysprosium Aiming Isotopic Enrichment via Lasers. In: SPLG 2017 - 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEPARATION PHENOMENA IN LIQUIDS AND GASES, Stresa, Itália.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Laser Breakdown Spectroscopy of Dysprosium Vapor Generated by Laser. In: SPLG 2017 - 14th INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEPARATION PHENOMENA IN LIQUIDS AND GASES, Stresa, Itália.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in Dysprosium Atomic Vapor. In: FiO + LS 2017 – OSA FRONTIERS IN OPTICS + LASER SCIENCE APS/DLS, 2017, Washington D.C., Estados Unidos.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Atomic Spectroscopy of Dysprosium Aiming Isotopic Enrichment via Lasers. In: II SOL – 2º SIMPÓSIO DE APLICAÇÕES DE ÓPTICA E LASERS, 2017, São José dos Campos.
- DOS SANTOS, J. R. *et. al.* Espectroscopia em Vapor Atômico de Disprósio Gerado por Ablação a laser Visando a Fotoionização Seletiva. In: VII SCTI –

SIMPÓSIO E CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO IEAv, 2018, São José dos Campos.

Além da participação de congressos, uma patente de software [110] foi obtida e dois artigos foram publicados [41, 111]. Os documentos relacionados à patente e as publicações são encontrados no final deste Apêndice.

D.1 Registro de Patente

SANTOS; J. R.; SBAMPATO, M. E.; BARRETA, L. F. N.; DESTRO, M. G. **ASAS Software Analysis and Simulation of Atomic Spectra, Version Beta 0.0.1.0, IEAv/DCTA**. RN BR 51 2015 000453 0, 24 maio de 2016.





REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
 MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 DIRETORIA DE CONTRATOS, INDICAÇÕES GEOGRÁFICAS E REGISTROS

**CERTIFICADO DE REGISTRO
 DE PROGRAMA DE COMPUTADOR**

Processo: BR 51 2015 000453-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL expede o presente Certificado de Registro de Programa de Computador, **válido por 50 anos** a partir de 1º de janeiro subsequente à data de criação indicada, em conformidade com o art. 3º da Lei Nº 9.609, de 19 de Fevereiro de 1998, e arts. 1º e 2º do Decreto 2.556 de 20 de Abril de 1998.

Título: ASAS SOFTWARE (BETA 1.0) ANALYSIS AND SIMULATION OF ATOMIC SPECTRA

Criação: 26 de julho de 2012

Titular(es): INSTITUTO DE ESTUDOS AVANÇADOS (00.394.429/0141-60)

Autor(es): JHONATHA RICARDO DOS SANTOS (335.226.208-01)
 LUIZ FELIPE NARDIN BARRETA (313.138.208-22)
 MARCELO GERALDO DESTRO (031.770.828-71)
 MARIA ESTHER SBAMPATO (042.333.438-77)

Linguagem: VISUAL BASIC

Aplicação: FQ-12

Tipo Prog.: TC-01

DOCUMENTAÇÃO TÉCNICA EM DEPÓSITO SOB SIGILO ATÉ 14/05/2025.

Os Direitos Patrimoniais relativos ao programa de computador objeto do presente registro foram cedidos dos Criadores para o Titular, na data de 08 de dezembro de 2014, conforme documentação

A exclusividade de comercialização deste programa de computador não tem a abrangência relativa à exclusividade de fornecimento estatuida pelo art. 25, I, da Lei nº 8.666, de 21 de Junho de 1993, para fins de inexigibilidade de licitação para compras pelo poder público.
 Expedido em 24 de maio de 2016

Assinado digitalmente por:
Breno Bello de Almeida Neves
 Diretor de Contratos, Indicações Geográficas e Registros

D.2 Artigo Publicado na Revista Software X

SANTOS, J. R.; SBAMPATO, M. E.; BARRETA, L. F. N.; DESTRO, M. G. ASAS: Computational code for Analysis and Simulation of Atomic Spectra. *Software X*, v. 6, p. 203-208. 28 jul. 2017.

SoftwareX 6 (2017) 203–208



Contents lists available at ScienceDirect

SoftwareX

journal homepage: www.elsevier.com/locate/softx



Original software publication

ASAS: Computational code for Analysis and Simulation of Atomic Spectra



Jhonatha R. dos Santos^{a,b,*}, Luiz F.N. Barreta^a, Maria E. Sbampato^b, Marcelo G. Destro^b

^a Technological Institute of Aeronautics - ITA, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brazil

^b Institute for Advanced Studies - IEAv, 122280-970, São José dos Campos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2016

Received in revised form 26 July 2017

Accepted 28 July 2017

Keywords:

Emission spectroscopy
Absorption spectroscopy
Simulations
Electronic transitions

ABSTRACT

The laser isotopic separation process is based on the selective photoionization principle and, because of this, it is necessary to know the absorption spectrum of the desired atom. Computational resource has become indispensable for the planning of experiments and analysis of the acquired data. The ASAS (Analysis and Simulation of Atomic Spectra) software presented here is a helpful tool to be used in studies involving atomic spectroscopy. The input for the simulations is friendly and essentially needs a database containing the energy levels and spectral lines of the atoms subjected to be studied.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

Software metadata

Current software version
Permanent link to executables of this version
Legal Software License
Computing platform/ Operating System
Installation requirements & dependencies
If available Link to user manual - if formally published include a reference to the publication in the reference list
Support email for questions

Beta 1.0
<https://github.com/ElsevierSoftwareX/SOFTX-D-16-00062>
GNU GPL version 3.0
Microsoft Windows (32 bits or 64 bits)
NET Framework 4.0 or superior
<https://github.com/JhonathaRicardo/ASAS/blob/master/ASAS%20MANUAL.pdf>
jhonatharicardo@gmail.com

1. Motivation and software description

Spectroscopy is the support science that allows the study of materials and processes by the observation of emission and absorption spectra of electromagnetic radiation. The atomic structure of an atom is unique, as is its emission or absorption spectrum. Thus, the knowledge of the atomic spectrum allows, for instance, the identification and measurement of an element concentration in a sample. This paper presents a tool for atomic spectra simulation, which optimizes experimental planning and helps in the analysis of experimental data. The computational code was specifically

developed to be employed in spectroscopic studies, aiming laser isotopic separation process [1–3].

This computational code is named ASAS (Analysis and Simulation of Atomic Spectra). The ASAS version presented in this paper (current version, 013.0 [4]) was developed in Visual Basic and requires the Microsoft Windows system with the .NET framework 4.5 or superior. All graphics generated by ASAS were plotted using the Gnuplot graphics software [5], that is packaged and distributed with the ASAS code. It is important to emphasize that the Gnuplot license enables its distribution together with other software. This ASAS version has four functions. (i) Transitions From a Level: this function determines the possible energy transitions between the energy levels of a specific atom. In order to do that, this method applies selection rules for angular momentum and parity rules for the electric dipole moment. This simulation is performed considering transitions from an initial desired energy level to other

* Corresponding author at: Institute for Advanced Studies - IEAv, 122280-970, São José dos Campos, SP, Brazil.
E-mail address: jhonatharicardo@gmail.com (J.R. dos Santos).

D.3 Artigo Publicado na Revista Applied Spectroscopy

DOS SANTOS, J. R.; NETO, J. J.; RODRIGUES, N. A. S.; DESTRO, M. G.; et al. Measurement of dysprosium stark width and the electron Impact width parameter. *Applied Spectroscopy*. First published online, nov. 2018.

Article



Applied Spectroscopy
0(0) 1–11
© The Author(s) 2018
Article reuse guidelines:
sagepub.com/journals-permissions
DOI: 10.1177/0003702818807923
journals.sagepub.com/home/etap



Measurement of Dysprosium Stark Width and the Electron Impact Width Parameter

Jhonatha R. dos Santos^{1,2} , Jonas Jakutis Neto², N. Rodrigues¹, M. Geraldo Destro^{1,2} , José W. Neri², Patrícia Bueno^{1,2}, and Benedito Christ²

Abstract

In this work, we suggest a methodology to determine the impact parameter for neutral dysprosium emission lines from the characterization of the plasma generated by laser ablation in a sealed chamber filled with argon. The procedure is a combination of known consistent spectroscopic methods for plasma temperature determination, electron density, and species concentration. With an electron density of $3.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and temperature close to 10^4 K , we estimated the impact electron parameter for nine spectral lines of the neutral dysprosium atom. The gaps in the impact parameter data in the literature, mainly for heavy elements, stress the importance of the proposed method.

Keywords

Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, dysprosium, electron impact width parameter, laser-induced plasma, plasma temperature, plasma electron density

Date received: 25 April 2018; accepted: 20 September 2018

Introduction

Since 2008, the Photonics Division of the Institute for Advanced Studies (IEAv) has supported the study of atomic vapor laser isotope separation (AVLIS) of rare earth elements. Among these elements, dysprosium is highlighted due to the use of ^{164}Dy in the nuclear industry, where it is utilized as a component of control rods because of its high absorption cross-section of thermal neutrons.¹ Another important use for this isotope is in the production of ^{165}Dy and ^{166}Ho for the treatment of arthritis and cancer,² respectively.

The study of atomic vapor is one of the key steps in the isotope separation process, and one of the methods for producing vapor is laser ablation. Laser ablation is a powerful tool for many different applications including thin film deposition,^{3,4} ion sources⁵ (for ion implantation and particle accelerators), analytical purposes,⁶ and as already mentioned, isotope separation.^{7–9} Plume formation is very complex and depends on the laser, material, and surrounding media parameters.¹⁰ Furthermore, any laser ablation application can benefit from a better understanding and tracking of the plasma plume properties.¹¹ Plasma temperature and electron density are two parameters usually measured to monitor the laser ablation process, as it is very convenient to measure them using remote and non-invasive spectroscopic methods.¹²

Plasma temperature is usually measured using Boltzmann or the Saha–Boltzmann plot variant method,^{13,14} while the determination of electron density can also be measured using Saha–Boltzmann (SBA) or, alternatively, by means of Stark broadening (StB).¹⁵ These two last methods are known for intrinsic errors.¹³

Stark broadening is a reliable method even in situations where the local thermodynamic equilibrium (LTE) is doubtful.¹⁶ This method is based on the fact that in plasmas generated by laser ablation, the electron densities can be as high as 10^{17} cm^{-3} . Therefore, the dominant broadening mechanism is the Stark effect,¹⁰ and the line broadening is virtually dependent only on electron density; the electron density can thus be determined simply by measuring the line width of a specific transition. However, a very important requirement for this approach is prior knowledge of the

¹ITA–Instituto Tecnológico de Aeronáutica (Technological Institute of Aeronautics), São José dos Campos/SP, Brazil

²IEAv–Instituto de Estudos Avançados (Institute for Advanced Studies), São José dos Campos/SP, Brazil

Corresponding author:

Jhonatha Ricardo dos Santos, ITA–Instituto Tecnológico de Aeronáutica (Aeronautics Institute of Technology), Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, 12228-900, São José dos Campos/SP, Brazil.
Email: jhonatharicardo@gmail.com

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 12 de março de 2019	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-004/2019	4. N° DE PÁGINAS 152
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Espectroscopia em vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser.			
6. AUTOR(ES): Jhonatha Ricardo dos Santos			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Espectroscopia atômica. 2. Disprósio. 3. Terras-raras. 4. Enriquecimento isotópico a laser.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Ablação; Enriquecimento isotópico; Processamento de materiais a laser; Elementos de terras raras; Física Nuclear; Engenharia nuclear.			
10. APRESENTAÇÃO: X Nacional Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Marcelo Geraldo Destro; coorientador: Prof. Jonas Jakutis Neto. Defesa em 20/02/2019. Publicada em 2019.			
11. RESUMO: O Grupo de Lasers e Aplicações do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) iniciou, em 2008, estudos dedicados ao processo de enriquecimento isotópico a laser envolvendo três dos elementos terras raras: o disprósio (Dy), o neodímio (Nd) e o érbio (Er). Elementos escolhidos com base nas aplicações dos isótopos desses elementos em áreas estratégicas. Este trabalho tem um papel importante no projeto de separação isotópica, pois apresenta os primeiros estudos realizados em vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser. Na primeira etapa do trabalho é apresentada uma nova metodologia para a caracterização de plasmas que possibilita determinar a temperatura, densidade de elétrons e concentrações das espécies contidas no plasma gerado por ablação a laser em qualquer ambiente. Com a abordagem utilizada foi possível estimar e acompanhar as variações das concentrações das espécies do plasma dentro da sua evolução espacial, informação de extrema importância para a eficiência do processo de fotoionização seletiva. Do ponto de vista acadêmico, o método defendido permitiu estimar dados inéditos do parâmetro de impacto de elétrons de algumas transições do disprósio através do estudo do alargamento Stark das linhas de emissão do plasma. Na segunda fase deste trabalho foi possível determinar os desvios dos isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy nas transições 598,859 nm ($0 \rightarrow 16693,87 \text{ cm}^{-1}$) e 597,452 nm ($0 \rightarrow 16733,20 \text{ cm}^{-1}$) aplicando a técnica de espectroscopia fluorescência induzida por laser de alta resolução no vapor atômico de disprósio gerado por ablação a laser. A geometria favorável da técnica permitiu diminuir o efeito Doppler de alargamento e, desta forma obter espectros mais resolvidos. Além disso, com os espectros de alta resolução foi possível determinar as posições absolutas dos isótopos ^{164}Dy e ^{162}Dy nas transições estudadas. As posições obtidas são indispensáveis para a realização do processo de fotoionização seletiva e o possível enriquecimento desses isótopos.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO			