



UFRR

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM FÍSICA**

KAYLENS LEE JHONSON LIRA DE SOUZA

**ANÁLISE REVISADA DO Br IV, CÁLCULO DA DENSIDADE E
TEMPERATURA ELETRÔNICA DE PLASMAS USANDO PERFIS DE
LINHAS**

Boa Vista - RR

2013

KAYLENS LEE JHONSON LIRA DE SOUZA

**ANÁLISE REVISADA DO Br IV, CÁLCULO DA DENSIDADE E
TEMPERATURA ELETRÔNICA DE PLASMAS USANDO PERFIS DE
LINHAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física de Plasmas.

Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio de Oliveira Borges.

Boa Vista - RR
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

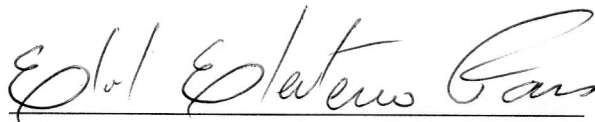
S729a Souza, Kaylens Lee Jhonson Lira de.
Análise revisada do Br IV, cálculo da densidade e temperatura eletrônica de plasma usando perfis de linhas / Kaylens Lee Jhonson Lira de Souza. – Boa Vista, 2013.
91 f.: il.
Orientador: Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio de Oliveira Borges.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Física.

1 – Spectroscopia. 2 – Bromo IV. 3 – Hidrogênio. 4 – *Theta-pinch* 5 – Plasma. Laser. I - Título. II – Farias, Eliel Eleutério. (orientador). III. Borges, Fábio de Oliveira. (co-orientador)

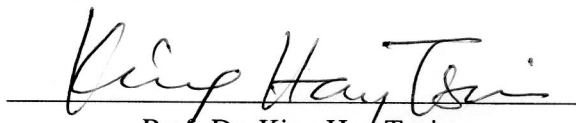
KAYLENS LEE JHONSON LIRA DE SOUZA

**ANÁLISE REVISADA DO Br IV, CÁLCULO DA DENSIDADE E TEMPERATURA
ELETRÔNICA DE PLASMAS USANDO PERFIS DE LINHAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física de Plasmas. Defendida em 27 de agosto de 2013 e avaliada pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias.
(Presidente) Departamento de Física-UFRR



Prof. Dr. King Hay Tsui.
(Membro) Instituto de Física - UFF



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Borges.
(Membro) Instituto de Física - UFF

*Esta dissertação é dedicada
à minha Mãe Juvenira “Jú”, meu Pai Ilamar “Brutos”,
às minhas irmãs Kellen e Kayenne, ao meu irmão Kaynan e
à minha amada Silvana “Lee”!*

AGRADECIMENTO

À Deus, por me conceder força de vontade, confiança e perseverança para que eu galgasse mais essa conquista em minha vida.

À minha Família por sempre estar ao meu lado apoiando-me nos momentos difíceis que passei.

À minha namorada Silvana Menezes da Silva, por me ajudar sempre nas correções de meus textos, suportar minhas constantes ausências e por consequência não atendê-la.

Aos meus colegas de sala, Eronildo Castro, pela contribuição de seu conhecimento na área de ensino de Física, Emerson Lopes, pela força e incentivo nos momentos difíceis, Jucilene oliveira, também pelo incentivo e contribuição a respeito dos assuntos relacionados ao curso, Melanie Kaline, pelos conselhos, Rochelle Gomes, pelas brincadeiras nos momentos de descontração em sala e ao Luis Carlos, praticamente por ter me adotado como filho na casa de seus familiares, quando mais precisei. Agradeço também à Dona Evanir “Fia” pelos lanches, “paparicos”, preocupação e carinho dedicados em especial a mim.

Ao pessoal do laboratório de Plasma do IF-UFF, David Vaz Teixeira, pela valiosa contribuição com seus conhecimentos diversos, Alexandre Carvalho Pontes, por sua contribuição nas realizações de meus experimentos no Laboratório, Marcos Robba, pelo auxílio em Eletrônica e seu incentivo em continuar a estudar, agradeço também pelo “curso de comunicação avançada” que aprendi.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias, pela incumbência de orientar um leigo em física e que por isso, tornou a tarefa mais difícil, precisando de mais paciência e dedicação de ambos, sem falar do incentivo na pós-graduação em Física.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Fábio de Oliveira, por me receber no Laboratório de Plasma do IF-UFF e compartilhar seu valioso conhecimento.

Ao Prof. Dr. Gildo de Holanda, por sua valiosa contribuição no estudo da análise da estrutura atômica do Bromo três vezes ionizado, mesmo não tendo obrigação nenhuma de me ensinar.

Aos meus Ex-professores da Universidade Estadual de Roraima, em especial o Prof. Dr. Oscar Tintorer, Prof. Msc. Deives Duarte, Prof. Msc. Salomé Fontão e Prof. Msc. Walter Parente, por todos os incentivos.

À “minha família” do Rio de Janeiro que me “adotou”, Mirian Rodrigues “Mãe”, primeiro por sua confiança em cuidar de uma pessoa que nem conhecia e por último pelos conselhos, Geraldo Silva “Pai”, por todo apoio em momentos difíceis e por sua confiança, Rachel Martins,

por sua atenção e confiança depositada apesar de minhas chateações, Isabela Martins, pelo carinho e atenção em poucos momentos de aprendizado em matemática com minha pessoa e Sarah Martins que nem ao menos conheceu-me, por bem agradeço todos vocês.

Ao empresário Paulo Ítalo e família, pela consideração e incentivo, mesmo não gostando da ideia de que naquele momento havia um simples funcionário que estava indo embora por ter passado para o Mestrado em Física. Meu amigo e ex-colega de trabalho Téc. em Eletrônica e Eletrotécnico Franklin Nascimento, pelos votos de confiança depositado, Leandro pela amizade e incentivo no aeromodelismo, mesmo eu não tendo tempo para me dedicar ao aeromodelismo e Letícia, pela amizade e incentivo.

Ao Engenheiro Mecânico da Norte frio Auto refrigeração, Fábio pelos conselhos e apoio. Ao amigo de infância, compadre e “irmão” Hugo César, pela compreensão quanto à minhas constantes ausências.

Meus sinceros agradecimentos ao amigo Jeferson Costa, pelo auxílio em linguagens de programação.

Também gostaria de agradecer ao amigo Andson de Lima Gomes pelo tempo de dedicação em me ajudar em linguagens de programação mesmo não sendo pago para isso, e sim, pelo simples interesse de ajudar pessoas.

Ao apoio financeiro, da CAPES, que foi fundamental para meu empenho nas atividades da Pós-Graduação, possibilitando a dedicação exclusiva no Programa, e não sendo necessário a realização de “bicos” para conseguir dinheiro.

E à Universidade Federal de Roraima - UFRR, em especial o departamento de Física da Pós-Graduação, Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio, nosso coordenador, Prof. Dr. Ijanílio Gabriel de Araújo, Prof. Dr. José Carlos Teixeira de Oliveira, Profa. Dra. Josefa Teixeira de Mendonça Pacobahya, Prof. Dr. Miguel Gustavo de Campos Batista, Prof. Dr. Roberto Câmara de Araújo e ao Prof. Dr. Sérgio Benites Legoas.

Enfim, agradeço a todos!

RESUMO

Nesta dissertação estudamos o espectro atômico em duas etapas, na primeira: realizamos uma análise espectroscópica utilizada a mais de 40 anos, já na segunda etapa utilizamos uma técnica espectroscópica mais recente que permite aferir parâmetros de plasma utilizando linhas espectrais de elementos conhecidos. A primeira parte da dissertação baseia-se na análise do espectro atômico de emissão integrada para o $Br IV$. Neste sentido apresentamos os resultados das análises da sequência isoeletrônica para as configurações $4s^2 4p 4d$ e $4s^2 4p 5p$. Também realizamos comparações entre os cálculos teóricos e valores de níveis de energia já publicados. As previsões teóricas dos níveis de energia foram utilizados os programas desenvolvidos pelo Dr. Robert D. Cowan (COWAN, 1979). Observamos valores atípicos para diversos níveis de energia das configurações estudadas, bem como indicadores de configurações que necessitam de completa revisão experimental. Na segunda etapa desta dissertação nos dedicamos a determinar parâmetros de plasma gerado por laser, neste sentido utilizamos a “teoria padrão” de H. R. Griem (GRIEM, 1964), que trata o alargamento Stark para linhas H_α e H_β , linhas estas frequentemente usadas em “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - (LIBS)”, para avaliar a densidade eletrônica do plasma. Neste experimento utilizamos um laser Nd:YAG (Modelo NG24, fabricante Quantel). Os resultados dessa análise foram concluídos com as comparações das linhas H_α e H_β da série de Balmer (GRIEM et al., 2005). Esta segunda etapa da dissertação foi realizada no Laboratório de Plasma do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (IF - UFF) sob a supervisão do Dr. Fábio de Oliveira Borges, este projeto faz parte das ações previstas no Projeto 552498/2011 - 4 PROCAD/CNPq, que permitiu duas visitas ao IF - UFF totalizando 123 dias.

Palavras-chave: Spectroscopia. Bromo IV. Hidrogênio. *Theta – pinch*. Plasma. Laser.

ABSTRACT

In this thesis we study the atomic spectrum in two parts. The first one was performed a spectroscopic analysis used for more than 70 years ago, while and the second step one was used a spectroscopic technique that allows assessing newer plasma parameters using spectral lines of known elements. The first part of this thesis is based on analyzing the atomic emission spectra for the ion $BrIV$. In this sense we present the results of analysis of the isoelectronic sequence for the configurations $4s^24p4d$ e $4s^24p5p$. We also conducted compared between theoretical calculations and values of energy levels already published. To the theoretical predictions of energy levels were used programs developed by Dr. Robert D. Cowan (COWAN, 1919). Observe any outliers for various energy levels of the configurations studied, as well as indicators of settings that need complete overhaul experimental. In the second stage of this thesis are dedicated to determining plasma parameters generated by laser, in this sense we use the standard theory of H. R. Griem (GRIEM, 1964), which is in stark enlargement and H_α H_β lines, these lines frequently used in “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)” for evaluating the electron density of the plasma. In this experiment we use an Nd: YAG laser (Model NG24, manufacturer Quantel). The results of this analysis were completed with the comparisons of the H_α and H_β lines of the Balmer series (GRIEM et al., 2005). This second stage of the dissertation was conducted at the Laboratory of Plasma Physics Institute of Universidade Federal Fluminense (IF - UFF) under the supervision of Dr. Fábio de Oliveira Borges, this project is part of the actions envisaged in the Project 552498 / 2011-4 PROCAD / CNPq, which allowed two visits to IF - UFF totaling 123 days.

Keywords: Spectroscopy. Bromine IV. Hydrogen. *Theta – pinch*. Plasma. Laser.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática para as distribuições dos níveis de energia para a configuração $4s^24p4d$ seguindo a regra de Hund.	21
Figura 2 – Transições possíveis por regra de seleção para exemplo entre alguns níveis. .	22
Figura 3 – Arquivo de entrada para o programa <i>RCN</i>	26
Figura 4 – Arquivo para o ajuste das integrais de Slater.	27
Figura 5 – Fluxograma de cálculo do programa <i>RCN</i>	28
Figura 6 – Esquemático da fonte espectral, <i>Theta – Pinch</i>	30
Figura 7 – Detalhes da fonte espectral utilizada, <i>Theta – pinch</i>	30
Figura 8 – Esquema do processo de geração de plasma	31
Figura 9 – Resultados de uma leitura realizada no microfotodensitômetro.	32
Figura 10 – Espectrógrafo de incidência normal 3m de diâmetro no círculo de Rowland	33
Figura 11 – Intervalos de energia que compreendem as configurações.	37
Figura 12 – O processo de busca	39
Figura 13 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise da discrepância do nível 1D_2 da configuração $4s^24p4d$ do <i>BrIV</i>	41
Figura 14 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise da discrepância do nível 1P_1 da configuração $4s^24p4d$ do <i>BrIV</i>	42
Figura 15 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise da discrepância do nível 3P_1 da configuração $4s^24p4d$ do <i>BrIV</i>	42
Figura 16 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise da discrepância do nível 3F_2 da configuração $4s^24p4d$ do <i>BrIV</i>	43
Figura 17 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise do nível esperado 3D_3 da configuração $4s^24p5p$ do <i>BrIV</i>	44
Figura 18 – Sequência isoeletrônica do <i>GeI</i> para análise do nível esperado 3P_2 da configuração $4s^24p5p$ do <i>BrIV</i>	45
Figura 19 – Níveis com momento angular total $J = 0$ para as configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	46
Figura 20 – Níveis com momento angular total $J = 1$ para as configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	46
Figura 21 – Níveis com momento angular total $J = 2$ para as configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	47

Figura 22 – Níveis com momento angular total $J = 2$ dispostos em ordem crescente para as configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	47
Figura 23 – Níveis com momento angular total $J = 3$ para as configurações $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5d$, e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	48
Figura 24 – Níveis com momento angular total $J = 4$ para as configurações $4s^24p4d$, $4s^24p5d$, e $4s^24p6d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	48
Figura 25 – Níveis com momento angular total $J = 0, 1, 2, 3$ para a configuração $4s4p^3$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	49
Figura 26 – Níveis com momento angular total $J = 0, 1, 2, 3, 4$ para a configuração $4s^24p4d$ do <i>BrIV</i> para valores experimentais e teóricos.	49
Figura 27 – Representação das características do FWHM.	51
Figura 28 – Representação do perfil voigt.	56
Figura 29 – Sistema que mostra o aparato do laser Nd-YAG, com comprimento de onda de 1064nm e energia que pode chegar até 4,5J.	61
Figura 30 – Monocromador utilizado para capturar o espectro das linhas H_α e H_β do plasma formado	62
Figura 31 – Detalhes do circuito para disparo automático do laser, em seu aspecto final.	62
Figura 32 – Detalhes do diagrama esquemático do processo Experimental	63
Figura 33 – Conjunto experimental, mostrando a forma do plasma produzido por laser, com comprimento de onda 1064nm.	64
Figura 34 – Perfil gaussiano para a linha laser He-Ne	65
Figura 35 – Perfil voigt para a linha H_α	66
Figura 36 – Evolução temporal da linha H_α para o plasma produzido à pressão atmosférica (100mJ).	67
Figura 37 – Evolução temporal da linha H_β para o plasma produzido à pressão atmosférica (100mJ).	67
Figura 38 – Evolução temporal da linha H_α para o plasma produzido à pressão atmosférica (150mJ).	68
Figura 39 – Evolução temporal da linha H_β para o plasma produzido à pressão atmosférica (150mJ).	68
Figura 40 – Evolução temporal da linha H_α para o plasma produzido à pressão atmosférica (200mJ).	69
Figura 41 – Evolução temporal da linha H_β para o plasma produzido à pressão atmosférica (200mJ).	69
Figura 42 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.	70
Figura 43 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.	70
Figura 44 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.	71

Figura 45 – Comparação entre as densidade obtidas pelo alargamento das linhas H_{α} e H_{β} para o plasma de (100mJ) lado esquerdo e (150mJ) lado direito.	71
Figura 46 – Comparação entre as densidade obtidas pelo alargamento das linhas H_{α} e H_{β} para o plasma de (200mJ).	72
Figura 47 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 100mJ.	73
Figura 48 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 150mJ.	73
Figura 49 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 200mJ.	73
Figura 50 – Diagrama esquemático do circuito para disparo do LASER.	83

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
SUMÁRIO	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 Métodos e Formalismos na Espectroscopia	17
2.1 O Hamiltoniano	17
2.2 Acoplamento LS	19
2.3 Regras de seleção	21
2.4 Método Hartree-Fock	24
2.5 O Código Computacional Cowan	25
2.5.1 Os arquivos de entrada	25
2.5.2 O programa <i>RCN</i> e <i>RCN2</i>	27
2.5.3 O programa <i>RCG</i> e <i>RCE</i>	28
3 Experimento com Bromo	29
3.1 Fonte Espectral	29
3.2 Efeito Pinch	30
3.3 Fotodensitômetro	31
3.4 Espectrógrafo	32
4 Breve revisão espectral do <i>BrIV</i>	35
4.1 Histórico das investigações acerca do <i>BrIV</i>	35
4.2 Metodologia para busca dos níveis de energia	36
4.2.1 Tabela espectral <i>versus</i> Faixa espectral de configurações	36
4.2.2 O processo de busca na tabela	38
4.3 Sequência isoeletrônica	40
4.3.1 Análise da configuração $4s^24p4d$	40
4.3.2 Análise da configuração $4s^24p5p$	43
4.4 Análise dos dados da literatura <i>versus</i> teórico	45
5 Largura e forma das linhas espectrais	50
5.1 Alargamento Natural	50
5.2 Alargamento Doppler	51
5.3 Alargamento Stark	52
5.4 Alargamento Instrumental	54

5.5	Convolução das linhas espectrais	54
6	Estudo quantitativo do plasma	57
6.1	Equilíbrio Termodinâmico Local	57
6.2	Temperatura do plasma	58
6.3	Densidade eletrônica	59
7	Dispositivos experimentais e processo experimental	60
7.1	Laser Nd-YAG	60
7.2	Monocromador	61
7.3	Projeto para disparo automático do laser	61
7.4	Experimento	63
8	Análise gráfica e numérica	65
8.1	Análises das linhas espectrais	65
8.2	Evolução temporal da densidade	70
8.3	Comparação das densidades	71
8.4	Evolução da temperatura eletrônica	72
8.5	Análise numérica	74
9	Conclusões gerais e perspectivas	79
	REFERÊNCIAS	81
A	Diagrama eletrônico	83
B	Informações das constantes $H_{\alpha_{1/2}}$	84

1 INTRODUÇÃO

A análise de espectros atômicos têm sido de grande relevância para a Ciência, pois nos permite conhecer sistemas atômicos, entender dinâmicas de sistemas quânticos, descrever fenômenos microscópicos, identificar composição elementar, entre outros. A aplicabilidade da espectroscopia é incontestável em diversas áreas da ciência, por exemplo, na Física e química quando caracterizamos as transições de elementos químicos da tabela periódica, na Biologia quando aplicada à microbiologia. Nosso trabalho está voltado para o estudo espectroscópico utilizando o plasma produzido por acoplamento indutivo ou por laser como fonte espectral.

Esta dissertação está dedicada a duas vertentes, uma ligada a espectroscopia integrada no tempo, desenvolvida nos capítulos 2, 3 e 4 fazendo uso dos programas Cowan (COWAN, 1919) para calcular níveis de energia do Bromo IV. A análise de sequências isoeletrônica e a espectroscopia resolvida no tempo foi utilizada nos capítulos de 5 a 8, os quais é feita uma análise do alargamento stark das linhas de hidrogênio H_α e H_β , para calcular a densidade e temperatura do plasma gerado por laser à pressão atmosférica. A espectroscopia resolvida no tempo possibilita um estudo com mais rapidez. Sendo os dados obtidos com esta técnica quase simultâneos. A espectroscópica integrada precisa fazer uma análise com mais cautela e dedicação, além de ser analisado juntamente com dados da literatura. Esta dissertação contém nove capítulos, nas quais, descreveremos os seus conteúdos brevemente, a seguir:

No capítulo 2, fazemos uma abordagem sucinta do Hamiltoniano, também apresentamos a adição de momento angular por meio do acoplamento **LS** e descrevemos sucessivamente suas energias pela regra de Hund. Realizamos uma discussão sobre as regras de seleção e uma descrição do modelo para o cálculo de Hartree-Fock. Apresentamos o código computacional do Dr. Robert D. Cowan (COWAN, 1919), descrevendo seus programas bem como seu arquivo de entrada para as configurações em estudo.

No capítulo 3 descrevemos o aparato experimental utilizado para a obtenção do espectro do bromo na região do ultravioleta de vácuo. Nesta oportunidade descrevemos o *Theta – pinch*, utilizado como fonte de luz, e o espectrógrafo de incidência normal, utilizado para o registro do espectro. Descrevemos também o processo de leitura das placas de emulsão espectral para a produção da tabela contendo as transições espectrais.

No capítulo 4, mostramos um breve histórico das análises realizadas sobre o *BrIV*, o procedimento de busca dos comprimentos de onda na tabela, a descrição da sequência isoeletrônica para as configuração $4s^24p4d$ e $4s^24p5p$, em seguida descrevemos os resultados das investigações realizadas confrontando as energias dos níveis das configurações $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$ entre os dados coletados na literatura e os obti-

dos do programa cowan.

No capítulo 5 apresentamos um estudo com base em discussões do livro Spectrophysics (A. Thorne et al., 1999). Nosso objetivo é discutir o estudo dos alargamentos de linha. Neste capítulo fazemos uma breve discussão sobre o assunto nas quais os alargamentos de linha acontecem.

No capítulo 6 abordamos um estudo qualitativo do plasma utilizando a teoria de Griem (GRIEM, 1964) quando estamos tratando estudos sobre plasma gerado por laser. Nele discutimos a questão do equilíbrio termodinâmico local conhecido como LTE. Também mostramos as equações nas quais foram utilizadas para fazer esta análise qualitativa do plasma em relação à temperatura e densidade eletrônica.

No capítulo 7 descrevemos o aparato experimental, bem como a metodologia utilizada na determinação dos parâmetros de plasma por meio das linhas H_{α} e H_{β} do hidrogênio. Fazemos também uma breve descrição do laser utilizado, do monocromador, do projeto para disparo automático do laser, e do procedimento experimental desenvolvido no laboratório de espectroscopia atômica da Universidade Federal Fluminense - UFF.

No capítulo 8 é apresentada e analisado os resultados obtidos a partir dos experimentos descritos no capítulo anterior. São mostradas também algumas tabelas com as descrições dos valores que obtivemos para o alargamento stark, das linhas H_{α} e H_{β} do Hidrogênio, assim como seus valores para densidade e temperatura eletrônica. Por último apresentamos, no capítulo 9, a conclusão deste projeto e perspectivas futuras.

2 Métodos e Formalismos na Espectroscopia

Neste capítulo será feita uma breve apresentação da teoria que norteará o estudo das configurações do Bromo três vezes ionizado $BrIV$, obedecendo a seguinte ordem descritiva: a constituição do Hamiltoniano que representa a energia do sistema em estudo; o acoplamento eletrônico na forma **LS**; a regra de Hund; as regras de seleção para as possibilidades de ocorrência das transições radiativas; o método aproximativo de Hartree-Fock e o código computacional Cowan (COWAN, 1919).

2.1 O Hamiltoniano

As diversas formas de energia presentes em um sistema físico são comumente representadas por um operador Hamiltoniano. Esse operador pode ser representado por um somatório de todas as energias presentes, cuja representação é do tipo,

$$H = \sum_{s=1}^n H_s, \quad (2.1)$$

onde H é a energia total das interações do sistema, e H_s é a energia de uma determinada interação independente, com s variando $s = 1, 2, \dots, n$. Para um sistema com átomos do tipo hidrogenóides, ou seja, que contêm apenas um elétron, o Hamiltoniano da equação 2.1 pode ser escrito na forma,

$$H = H_1 + H_2. \quad (2.2)$$

Na equação 2.2, H é a energia particular para sistemas de átomos com apenas um elétron, que por sua vez, é constituída por duas partes: a primeira refere-se á energia cinética do elétron e a segunda a energia potencial de interação do elétron com o núcleo. Deve-se observar que ao aplicar a equação 2.2 na equação de Schrodinger (**ES**), obtêm-se soluções analíticas (COWAN, 1919).

Em geral estamos interessados em analisar o caso para átomos ou íons com mais de um elétron, cuja dificuldade de tratamento do sistema é o surgimento de muitas interações atômicas, aumentando os termos da energia representada na equação 2.2. Iremos utilizar nos cálculos da estrutura atômica a mesma energia expressa na equação 2.2 e adicionar o termo de interação elétron-elétron,

$$H_{el-el} = \sum_{(i<j)=1}^Z \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Para encontramos um hamiltoniano que descreva a energia total dos átomos multieletrônicos, utilizamos a equação 2.2 e 2.3 que se torna,

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - bZe^2 \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + be^2 \sum_{(i<j)=1}^Z \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

Na equação 2.4 o primeiro e o segundo termo recebem alterações para se adequar aos átomos multieletrônicos e o terceiro termo é adicionado pelo fato das interações elétron-elétron aparecerem, quando há vários elétrons. O termo r_i representa o módulo da distância entre o elétron e o núcleo e r_{ij} representa o módulo $|r_i - r_j|$ da distância entre os pares de elétrons envolvidos. O hamiltoniano da equação 2.4 pode ser aplicado na **(ES)**, podendo ser utilizada para encontrar os autos Ψ do hamiltoniano, no entanto, para átomos cujo valor do número atômico Z seja superior à N elétrons, devemos buscar a equação de Dirac **(ED)** para sua solução, uma vez que ela leva em consideração os efeitos relativísticos. Ao expandirmos a **(ED)** em termos de (v/c) e desprezarmos os termos de ordem $(v/c)^2$ obtemos o mesmo hamiltoniano utilizado na equação 2.4, acrescido de três termos, a saber: o termo de spin-órbita, o termo massa-velocidade e o termo de Darwin.

O termo Spin-órbita pode ser escritos da seguinte forma,

$$H_{so} = \sum_i \xi_i(r_i)(l_i \cdot s_i). \quad (2.5)$$

O termo da equação 2.5 só é válido para o momento angular do átomo ($l_i \neq 0$) e é a expressão do termo spin-órbita, pode ser entendido como sendo o resultado da interação entre o momento magnético de spin do elétron (s_i) interagindo com o campo magnético produzido pelo movimento “aparente” do núcleo, ou seja, orbital do núcleo.

Para o termo massa-velocidade escrevemos a equação 2.6,

$$H_{mv} = -\frac{1}{2mc^2}(E - V), \quad (2.6)$$

e assim temos uma correção para massa m do elétron, que por sua vez ajusta a energia cinética do elétron no primeiro termo do Hamiltoniano da equação 2.4. O termo de Darwin,

$$H_D = -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left(\frac{dV}{dr} \right) \frac{\partial}{\partial r}. \quad (2.7)$$

Este termo de Darwin da equação 2.7 somente é válido para quando o momento angular do átomo ($l_i = 0$) e pode ser tratado como uma questão da possibilidade de localização não-relativística de encontrar o elétron. Desta forma, podemos descrever a somatória de todas as energias, presentes no sistema atômico, como sendo o hamiltoniano total, da seguinte forma,

$$H_{total} = H_{cin} + H_{el-nc} + H_{el-el} + H_{so} + H_{mv} + H_D. \quad (2.8)$$

A equação 2.8 pode ser utilizada para resolver a (ES), pelo método de aproximação Hartree-Fock, sendo necessário considerarmos os termos massa-velocidade, Darwin e Spin-Órbita como componentes externos. Este método (HF) baseia-se na aproximação de campo central, a qual descreve que cada elétron move-se de forma independente e interagem apenas com o potencial gerado pelo núcleo e núcleo-elétron. Ao considerarmos que este elétron move-se sozinho, sem a interferência dos demais, o elétron move-se com um potencial que varia com o inverso da distância, e que a função de onda total deve seguir o princípio de anti-simetria de Pauli que diz que ao trocarmos as coordenadas de spin dos elétrons a função de onda deve ser anti-simétrica.

2.2 Acoplamento LS

No tratamento de soluções do tipo Hartree-Fock em átomos multieletrônicos, geralmente tratam os elétrons como sendo estados que podem ser representados pelos números quânticos n, l, m, s, m_s e j . Onde:

- n é o número quântico principal que indica em qual camada o elétron se encontra, pode ser $K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, \dots$, podemos dizer que este número quântico tem influência sobre a energia do orbital.
- l é o momento angular do orbital dos elétrons, indica o subnível em que o elétron se encontra, dentro de uma dada camada n , cujos valores são $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots, n-1$. Podemos representá-los assim: para $l = 0$ o resultado é um subnível s , para $l = 1 \rightarrow p$, para $l = 2 \rightarrow d$, para $l = 3 \rightarrow f$, e assim sucessivamente em ordem alfabética.
- s é o momento de spin do elétron podendo assumir valores de $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, chamados de “spin up” e “spin down”.
- m é o número quântico de projeção do momento angular que pode assumir valores de $-l, \dots, 0, \dots, l$.
- m_s é a projeção de spin cuja orientação é a mesma do momento angular m .
- j é o momento angular total do átomo.

Considerando, átomos com (N) elétrons, teremos (N) momentos angulares orbitais l_i . Geralmente, as interações mais fortes que ocorrem em um átomo são suas repulsões coulombianas que afetam somente o momento angular orbital e não os de spins (VIANNA, 2004), e portanto, devemos somar todos os momentos angular orbital, para obter o momento angular total como

sendo L , da seguinte forma (ORLOSKI, 2000),

$$L = \sum_i l_i. \quad (2.9)$$

Para N momentos de spin do elétron s_i , de maneira análoga, somamos todos para resultar em um momento angular de spin total S , assim,

$$S = \sum_i s_i. \quad (2.10)$$

Agora que temos o momento angular total e o momento angular de spin total, podemos acoplar \mathbf{L} e \mathbf{S} para obter o esquema de acoplamento de Russel-Saunders,

$$J = S + L, \quad (2.11)$$

e os valores para \mathbf{J} podem variar entre a soma até a diferença, da seguinte maneira,

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|, \quad (2.12)$$

de modo que possamos representar o estado eletrônico do átomo, por meio da seguinte notação (VIANNA, 2004),

$$^{2S+1}[L]_J, \quad (2.13)$$

na qual, a multiplicidade de spin é $2S+1$, o \mathbf{L} juntamente com a multiplicidade formarão um termo e ao acrescentar o \mathbf{J} como índice de \mathbf{L} , representará a forma legal de um nível de energia, de determinada configuração eletrônica, assim descrita, $nl n'l n''l$ como um caso particular. Por exemplo: para uma dada configuração do tipo $np n'p n''p$, devemos somar os primeiros elétrons da camada $np n'p$ que irão resultar em alguns termos: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$. Somando cada um destes termos com o elétron que faltou da camada $n''p$, da seguinte maneira,

$$\begin{aligned} ^1S + n''p &= ^2P; \\ ^1P + n''p &= ^2S, ^2P, ^2D; \\ ^1D + n''p &= ^2P, ^2D, ^2F; \\ ^3S + n''p &= ^4P, ^2P; \\ ^3P + n''p &= ^4S, ^4P, ^4D, ^2S, ^2P, ^2F; \\ ^3D + n''p &= ^4P, ^4D, ^4F, ^2P, ^2D, ^2F. \end{aligned} \quad (2.14)$$

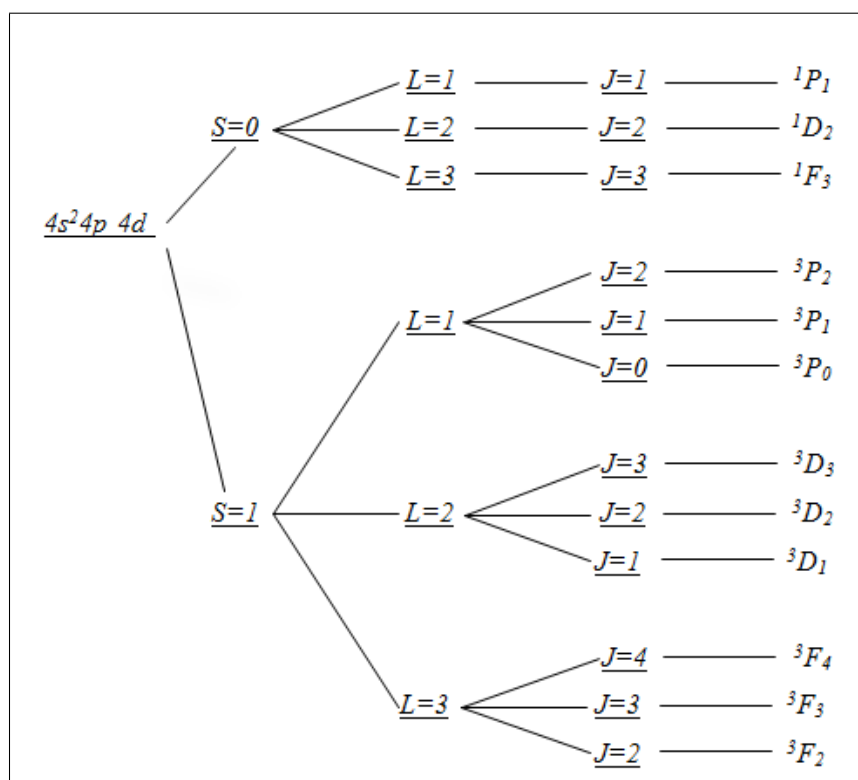
Desta forma, temos 21 termos em questão para esta configuração. Agora, só precisamos encontrar o momento angular total do átomo \mathbf{J} , e representarmos os níveis de energia.

Estes níveis podem ser organizados. da mais baixa até a mais alta energia, para essa avaliação devemos utilizar as regras de Hund, representada na sequência de passos:

1. Em primeira situação, devemos procurar qual o multipletto que contém o **S** maior que todos os envolvidos, este será o de menor energia.
2. Se no primeiro caso (1), houver dois multipletos com o mesmo **S**, devemos olhar o valor de **L**, nesse momento o multipletto de mais baixa energia será o de maior **L**.
3. Se as condições anteriores estiverem satisfeitas, devemos analisar o menor valor de **J**, e encontramos o multipletto de mais baixa energia.

Para o caso da configuração em estudo, procederemos da seguinte forma: organizaremos os níveis da configuração $4s^24p4d$, utilizando as regras de Hund para identificar e organizar os níveis de menor e maior energia como mostra a figura 1,

Figura 1 – Representação esquemática para as distribuições dos níveis de energia para a configuração $4s^24p4d$ seguindo a regra de Hund.

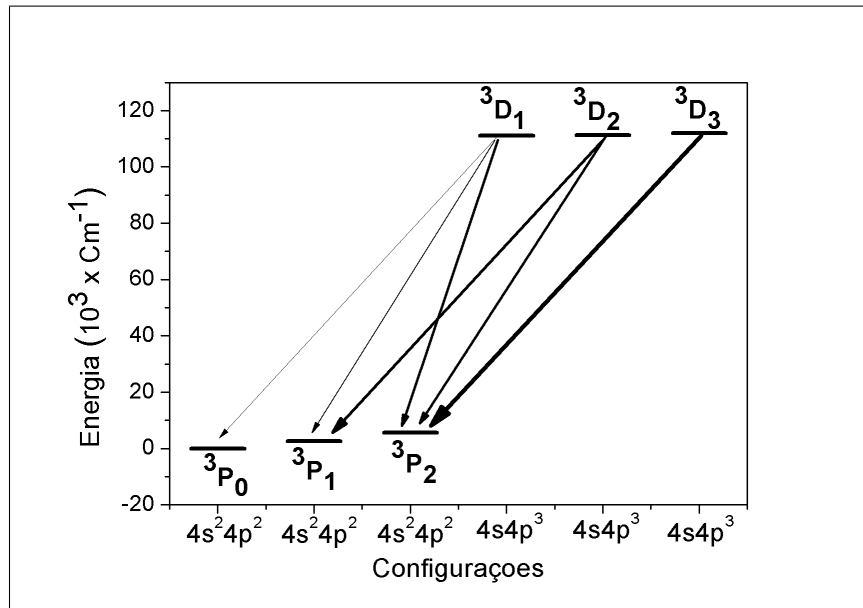


2.3 Regras de seleção

Para que uma determinada transição de dipolo elétrico entre dois níveis de energia do $BrIV$ ou de qualquer outro íon seja válida, precisamos adotar algumas regras que descrevam a transição. Essas regras estão definidas pelo acoplamento **LS** puro, e são descritas por **L**, **S** e **J**. A primeira trata da diferença entre os momentos de spin total **S**, para que seja 0. A segunda

refere-se à diferença entre o momento angular total L igual a 0 ou ± 1 , sendo uma transição proibida de $L = 0 \rightarrow L = 0$. A terceira, é a diferença do momento angular total J do átomo que precisa ser 0 ou ± 1 , também proibida às transições de $J = 0 \rightarrow J = 0$. Lembrando que estas regras, são para transições nas quais o momento de dipolo elétrico não mude, ou seja, o spin do elétron no momento da transição não pode variar. Iremos mostrar um exemplo de regra de seleção entre níveis de energia da configuração $4s4p^3 \ ^3D - 4s^24p^2 \ ^3P$.

Figura 2 – Transições possíveis por regra de seleção para exemplo entre alguns níveis.



Na figura 2, temos algumas transições proibidas por regra de seleção, por exemplo, $^3P_0 - ^3D_2$ resulta em $\Delta L = 1$, $\Delta S = 0$ e $\Delta J = 2$, então para as transições entre os termos das configurações $4s4p^3 \ ^3D - 4s^24p^2 \ ^3P$ obtemos somente seis transições possíveis e três proibidas pela regra. A largura das linhas nos mostra a transição com maior intensidade e significa que essa transição tem mais possibilidade de acontecer.

Mostraremos que alguns exemplos baseiam-se na discussão de I. M. Rae (ALASTAIR, 2002), dos quais discute as regras de seleção. Assim, considerando um átomo emitindo onda eletromagnética plana de frequência angular ω cujo vetor tem direção z , com amplitude I ,

$$I = I_0 \cos(k \cdot r - \omega t) \quad (2.15)$$

Estamos assumindo que, o comprimento de onda da radiação é maior que o raio atômico, o termo $k \cdot r_0$ é pequeno de maneira que o campo elétrico seja uniforme sobre o átomo, já que eIz é aproximadamente $eI_0 z \cos(\omega t)$ então o operador que representa a energia de interação entre o átomo e o campo eletromagnético pode ser expresso como,

$$H' = eIz \quad (2.16)$$

Considerando agora que o elemento matriz está relacionado com a perturbação que interliga dois estados, cujos números quânticos são (n_1, l_1, m_1) e (n_2, l_2, m_2) , respectivamente, e que podemos agora escrever como H''_{12} de tal maneira para expressões como funções de onda de um elétron, temos,

$$H''_{12} = eI_0 \int u^*_{n_1 l_1 m_1} z u_{n_2 l_2 m_2} d\tau \quad (2.17)$$

$$H''_{12} = eI_0 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty R^*_{n_1 l_1}(r) P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \theta) e^{-im_1 \phi} r \cos \theta R_{n_2 l_2}(r) P_{l_2}^{|m_2|}(\cos \theta) e^{im_2 \phi} r^2 dr \sin \theta d\phi \quad (2.18)$$

Fazendo as separações das integrais em relação a suas respectivas funções, a equação 2.18 se torna,

$$H''_{12} = H''_{12_a} H''_{12_b} H''_{12_c} \quad (2.19)$$

onde os termos H''_{12_a} , H''_{12_b} e H''_{12_c} da equação 2.19 são,

$$H''_{12_a} = eI_0 \int_0^\infty R^*_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(r) r^3 dr, \quad (2.20)$$

$$H''_{12_b} = \int_0^\pi P_{l_1}^{|m_1|}(\cos \theta) P_{l_2}^{|m_2|}(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (2.21)$$

$$H''_{12_c} = \int_0^{2\pi} e^{i(m_2 - m_1)\phi} d\phi. \quad (2.22)$$

Para que essa transição possa acontecer devemos seguir essas três últimas integrais, analisando-se os seus resultados. Para verificar se a transição é válida. Considerando a integral em relação a $d\phi$ resultará em zero a não ser que m_1 seja igual a m_2 . A integral que tem dependência de $d\theta$ pode ser analisada pelas propriedades das funções de Legendre associada ao $P_l^{|m|}$,

$$(2l + 1) \cos P_l^{|m|} = (l - |m| + 1) P_{l+1}^{|m|} + (l + |m|) P_{l-1}^{|m|} \quad (2.23)$$

Utilizando a equação 2.23, e considerando o caso em que $m_1 = m_2$ na integral da equação 2.21 que tem dependência de $d\theta$ se torna,

$$\frac{l_2 - |m_1| + 1}{2l_2 + 1} \int_0^\pi P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_2+1}^{|m_1|} \sin \theta d\theta + \frac{l_2 + |m_1|}{2l_2 + 1} \int_0^\pi P_{l_1}^{|m_1|} P_{l_2-1}^{|m_1|} \sin \theta d\theta \quad (2.24)$$

No entanto, as funções de Legendre que têm o mesmo valor de m , mas l diferente, são ortogonais, então, as integrais em 2.24 serão anuladas, a menos que $l_1 = l_2 \pm 1$. Até este momento discutimos um campo polarizado na direção z . Agora se considerarmos a polarização na direção x teremos o $H'' = eIx$, um argumento similar ao mostrado para as condições de l , são análogas para m , de tal maneira que temos $m_1 = m_2 \pm 1$. Desta forma as regras de seleção que regem as transições, permitidas na presença de uma onda eletromagnética de polarização arbitrária, podem ser expressas assim,

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= \pm 1, 0\end{aligned}\tag{2.25}$$

Essas diferenças de Δm e Δl expressam os valores associados a regra. Representam as diferenças entre os valores de l e m associados aos dois estados em questão.

2.4 Método Hartree-Fock

Nesta subseção abordaremos de maneira sucinta o método de Hartree-Fock, partindo do princípio do método de Hartree, para que possamos entender de um modo geral o motivo que está relacionado com o princípio da exclusão de Pauli a utilização de tal método.

Já sabemos que um sistema do tipo Hidrogenóides pode ser resolvido analiticamente, mas quando nos deparamos com sistemas com N elétrons precisamos aplicar algum método, uma vez que, só podemos resolver numericamente, este tipo de sistema.

Um trabalho publicado na revista brasileira de ensino de Física (A. ANTUNES, 1999) descreve uma maneira que este método também possa ser resolvido analiticamente.

Hartree elaborou o método para encontrar os níveis de energia para átomos com N elétrons, com o hamiltoniano descrito pela equação 2.4 e que pode ser escrita como o produto de funções de onda. Considerando as partículas uma a uma da seguinte maneira,

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2), \dots, \Psi_n(r_n),\tag{2.26}$$

em que essas funções são descritas por $\Psi_i(r_i)$, com i variando de 1 até n que devem ser soluções das equações de Schrodinger. Aplicando a equação 2.4 na (ES) e fazendo a substituição de Hartree,

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - bZe^2 \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + U(r_j).\tag{2.27}$$

Aplicando este hamiltoniano da equação 2.27 em 2.26 escrevemos,

$$H\Psi_j(r_j) = E\Psi_j(r_j).\tag{2.28}$$

O método de Hartree é auto consistente, porque resolve a equação 2.28 através de um potencial inicial $U_j^{(a)} r_j$ que é definido através de um conjunto de funções em termos de $\Psi_j^{(a)} r_j$ iniciais, obtendo novas funções $\Psi_j^{(b)} r_j$, com essas novas funções calcula-se um novo potencial $U_j^{(b)} r_j$ e assim sucessivamente, até que os valores de E_j não variem de um ciclo para outro.

Hartree não levou em consideração a antissimetria de uma função de onda, é como se ele estivesse contradizendo-se ao princípio da exclusão de Pauli, o qual diz que, ao trocar as coordenadas espaciais e de spin para um par de partículas, a função deve ser antissimétrica.

Fock modificou o método de Hartree, alterando o seu formalismo. Aplicou a uma função de onda, um determinante de Slater (S. JOANA, 2011), o qual permite que a função de onda seja antissimétrica, ao trocar as coordenadas espaciais e de spin dos elétrons. Tendo assim, o princípio da utilização do teorema variacional, em que o valor esperado do Hamiltoniano é maior ou igual a energia, matematicamente isso se torna,

$$E \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

Sendo assim, a junção de tais métodos ficou conhecida como método de Hartree-Fock, na qual a função de onda utilizada na equação 2.29 é descrita em termos de um determinante de Slater.

2.5 O Código Computacional Cowan

Nesta dissertação afirmamos que as energias calculadas para o espectro atômico referente ao *BrIV* são ainda teóricas. O código computacional desenvolvido pelo Professor Dr. Robert Cowan (COWAN, 1919), que compreende os seguintes programas: *RCN*, *RCN2*, *RCG*, *RCE*, *Elcalc* e *Strans*. Para execução destes programas são necessários arquivos de entrada, cujas características serão apresentadas pouco mais a frente. Os programas nos fornecem um arquivo de saída *outg11* com os resultados do cálculo. No arquivo de entrada são inseridas todas as configurações, em formatação rígida caso contrário haverá erros no momento de rodar o programa. Podemos fazer ajustes nas integrais de Slater para que os valores dos níveis de energia decaia até que possamos observar o percentual na diferença entre os da literatura e estes valores teóricos quando estamos ainda em procedimento de análise. Através do arquivo de saída podemos ver se as transições têm interações fortes ou fracas, obtermos os valores para níveis de energia referentes o acoplamento **LS** e **JJ**, calcularmos as probabilidades de transições, os comprimentos de onda de tais transições e outros.

2.5.1 Os arquivos de entrada

No arquivo de entrada apresentado na figura 3, nos mostra as informações organizadas para que os programas entendam sua linguagem (COWAN, 1993). A primeira linha do arquivo é enumerada de 0 a 80, para observamos onde estão nossas colunas verticais do arquivo, e de maneira análoga para horizontal, para que assim possamos nos referenciar sobre qual dos códigos expressam algo. Na primeira linha relacionada ao arquivo, linha (1), estão as informações pertinentes a configuração de como o programa irá mostrar ou calcular seus parâmetros. Na qual, nas colunas (1-9), é a variável que define se os cálculos e valores de parâmetros serão mostrados na tela. Nas colunas (21-30) é informado a variação máxima para o campo auto consistente (SCF), nas colunas (31-40) é a informação máxima para a energia de autovalor que permite concluir as interações de seus cálculos com valores próprios, na coluna (46), pode ser usado (*zero*) para cálculo relativístico ou (*um*) para não relativístico, nas colunas (47-48), o número máximo de interações (SCF) a serem executadas, caso a solução não seja atingida, mais quatro ciclos são realizados até que o programa pare de interagir, nas colunas (51-55) o coeficiente para o cálculo Hartree-Fock-Slater pode ser colocado, no presente momento estamos utilizando 1,0. Nas colunas de (71-75), trata-se dos coeficientes de correlação para o potencial teórico, se definido como negativo, envia as informações para a tela no momento que o programa é rodado.

Figura 3 – Arquivo de entrada para o programa *RCN*.

1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	
222-9	2	1.	0.2		5.e-08		1.e-11-2	190		1.0000.65	0.00	0.50		-6			1
35	4BrIV	4s24p2					3d10	4s2	4p2								2
35	4BrIV	4s24p5p					3d10	4s2	4p1	5p1							3
35	4BrIV	4s24p4f					3d10	4s2	4p1	4f1							4
35	4BrIV	4s14p25s					3d10	4s1	4p2	5s1							5
35	4BrIV	4s24p5f					3d10	4s2	4p1	5f1							6
35	4BrIV	4s14p25d					3d10	4s1	4p2	5d1							7
35	4BrIV	4s14p3					3d10	4s1	4p3								8
35	4BrIV	4s24p4d					3d10	4s2	4p1	4d1							9
35	4BrIV	4s24p5s					3d10	4s2	4p1	5s1							10
35	4BrIV	4s24p5d					3d10	4s2	4p1	5d1							11
-1																	12

Continuando agora com as linhas de (2-12), que tratam das informações pertinentes ao íon que estamos trabalhando, nas colunas (2-5) está o número atômico do íon, nas colunas (9-10) o estágio de ionização, nas colunas de (11-14), pode-se informar o nome do íon, nas colunas de (15-28), pode-se organizar a especificação das configurações que o programa irá trabalhar, nas colunas de (33) em diante, devemos informar os elétrons em seu devido subnível sendo deslocado obedecendo a suas camadas. Partindo da linha (2), a configuração fundamental e continuando com as demais excitadas, o número negativo na linha (12) expressa o fim de leitura do arquivo. Há também outro arquivo que o programa *RCN2* utiliza como entrada, este é mostrado na figura 4, onde, nas colunas de (51-60), podemos ajustar as integrais de Slater, para que os cálculos fiquem com seus valores mais próximo dos valores publicados na literatura, por

Figura 4 – Arquivo para o ajuste das integrais de Slater.

1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	

g5inp	0	1000	0.0002	111		0101111				8595858585	0.010		172290			1
	-1															2

padrão podemos inserir uma destas pré-configurações como:

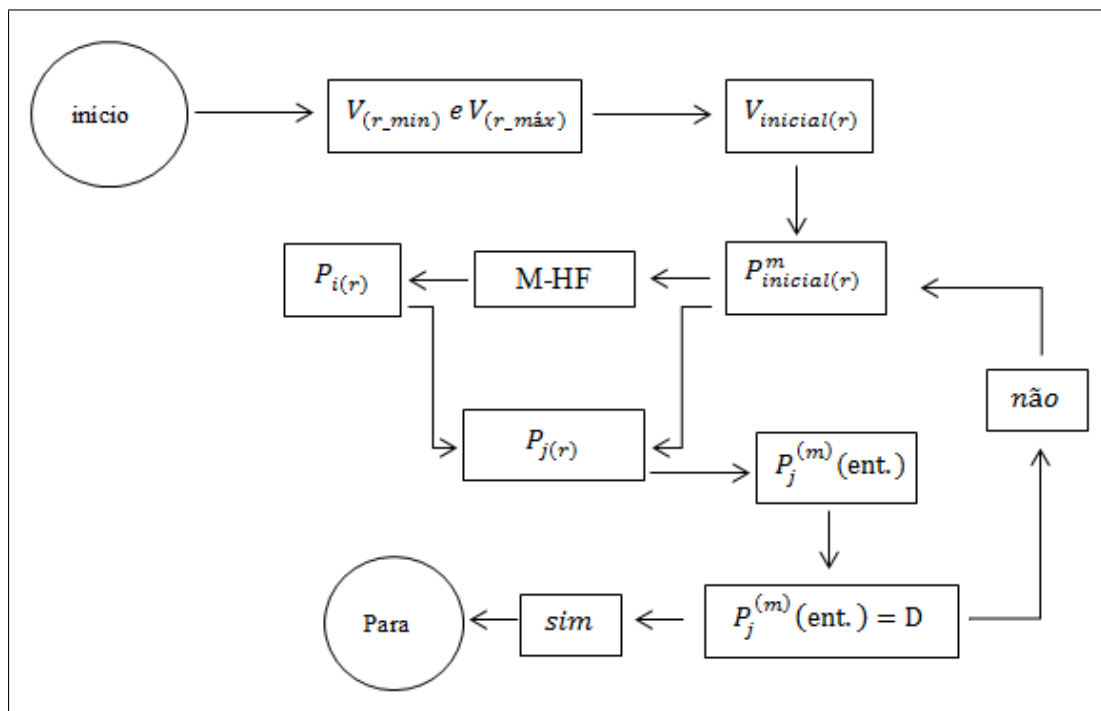
- Para um modelo padrão 8595858585
- Para átomos neutros 8099808080
- Para átomos de 5 à 10 vezes ionizados 9099909090
- Para alto grau de ionização 9499949494

Estas são apenas algumas pré-definições, mas nós podemos alterar estes valores para ficarem cada vez mais próximos dos dados experimentais (FARIAS, 2011).

2.5.2 O programa *RCN* e *RCN2*

O programa *RCN* utiliza as cartas de entrada mostrada na figura 3 para calcular as funções de onda radiais (COWAN, 1919) e integrais radiais para as configurações eletrônicas que forem inseridas neste arquivo. Estes cálculos são todos realizados utilizando o método de Hartree-Fock. Este programa quando executado gera um arquivo: out36, que será uma das cartas de entrada para o *RCN2* utilizar, juntamente com a carta da figura 4. O *RCN2* utiliza as funções de onda radiais para gerar os resultados das energias de centro de gravidade para as configurações em questão, calcula também as integrais de Slater e de spin-órbita. O procedimento de cálculo fornecido pelo *RCN* é mostrado em forma de fluxograma como mostra a figura 5.

Os cálculos são iniciados com auxílio de uma função de energia potencial apropriada V_0 para r mínimo $-2z/r$ e para r máximo $-2(z - N + 1)$, o programa *RCN* supõe um potencial inicial $V_{inicial}(r)$, calcula uma função de onda de prova $P_{inicial}^m(r)$ iniciando o cálculo Hartree-Fock com esta função a procura de uma função auto consistente, em seguida, temos um resultado do tipo $P_{i(r)}$, esta função juntamente com a função $P_{inicial}^m(r)$ de partida, é feita uma combinação para encontrar uma nova função $P_{j(r)}$, depois do terceiro ciclo de interação, o programa testa se $P_j^m(ent.) = c_j P_j^{(m-1)}(saida) + (1 - c_j) c_j P_j^{(m-1)} = D$ é válido, caso seja verdadeiro, o programa calcula as integrais de Coulomb F^k e G^k , as integrais spin-órbita ζ_i como já definido na seção 2.1 deste capítulo, e as energias de centro de gravidade E_{av} , para maiores detalhes verificar na página do Livro Robert D. Cowan (COWAN, 1919, p. 214). Estes

Figura 5 – Fluxograma de cálculo do programa *RCN*.

parâmetros são salvos em um arquivo de saída chamado *Tape2n* para ser utilizado futuramente com o programa *RCG*, o arquivo da figura 4, é a carta de entrada para o programa *RCN2* que, por sua vez, calcula utilizando as funções de onda geradas pelo programa *RCN* e calcula as integrais de Coulomb R^k com as quais fazem interações com as configurações, calcula também as integrais radiais de dipolo e quadrupolo elétrico E_1 e E_2 entre as configurações em estudo, além disso, as integrais de Slater na qual podemos ajustá-las através de percentuais no arquivo como mostrado na seção 2.5.1. Este programa gera um arquivo chamado *ing11* para ser usado como arquivo de entrada para o programa *RCG*.

2.5.3 O programa *RCG* e *RCE*

O programa *RCG* utiliza o arquivo *ing11 + tape2n* como carta de entrada para calcular a parte angular da (**ES**) (BORGES, 2007), calcula também os demais parâmetros para as funções de base para os níveis das configurações, calcula gf (força de oscilador), sua base teórica para calcular as matrizes da teoria do espectro atômico é a álgebra de Racah (CALLEGARI, 2000), em sua carta de entrada podemos alterar sua unidade de saída para seus resultados, além disso, nos mostra o percentual de pureza dos níveis em questão. Já o programa *RCE* só pode ser utilizado quando o cálculo de todos estes programas já estiver sido efetuado e analisado, sua base é fazer os ajustes através do cálculo dos mínimos quadrados, devemos inserir e (ou) modificar parâmetros em sua carta de entrada, dados que já foram publicados na literatura para que seja feito o mais aproximado possível o cálculo em relação aos níveis teóricos que foram calculados com os programas Cowan (COWAN, 1919).

3 Experimento com Bromo

Neste Capítulo descrevemos o aparato experimental utilizado no registro do espectro do Bromo. A região do espectro observada foi entre $224 - 911\text{\AA}$. A fonte espectral utilizada foi um Theta-Pinch de aproximadamente $2,8\text{KJ}$. Foram registrados espectros de diferentes estágios de excitação do Bromo, para o registro do espectro foi utilizado um espectrógrafo de incidência normal de 3m . Na leitura das placas foi utilizado um fotodensitômetro adaptado para a observação das linhas espectrais registradas nas placas de emulsão.

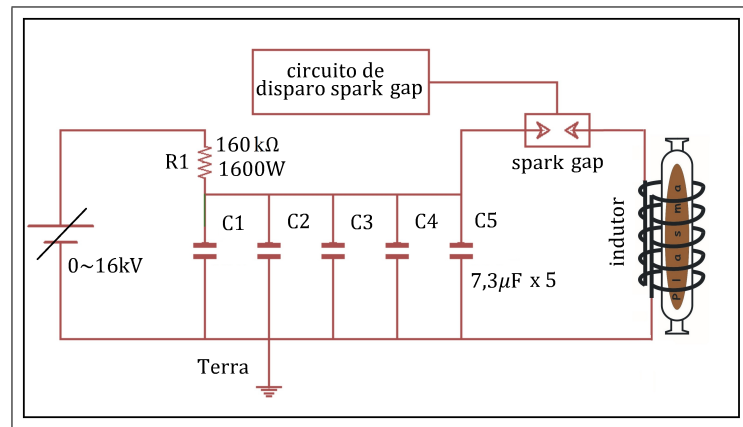
3.1 Fonte Espectral

A fonte espectral consiste basicamente em um circuito elétrico padrão RLC (HONDA, 1980), que produz plasma em um tubo de vidro de pirex, por acoplamento indutivo. A energia é transferida do banco de capacitores para o bromo, através do indutor. Este sistema é conhecido como Tetha-pinch. Seus componentes são:

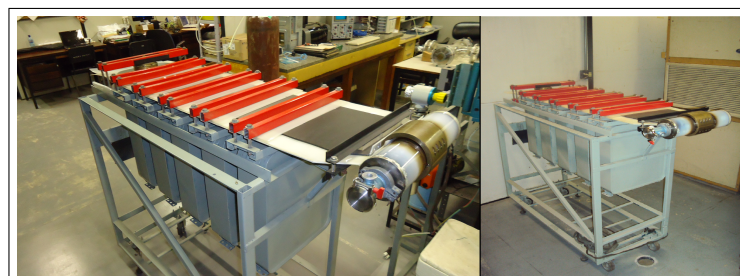
- Uma fonte de corrente contínua ajustável manualmente ($0 - 16\text{kV}$);
- Um banco de capacitor de $38\mu\text{F} \pm 5\%$;
- Um indutor;
- Linha de transmissão constituída de placas metálicas;
- Tubo de vidro pirex;
- Sistema de vácuo;
- Chave spark gap;

A figura 6, nos mostra de uma maneira mais clara o diagrama esquemático do Tetha-pinch do IF-UFF. A linha de transmissão foi montada de maneira que a indutância do sistema seja minimizada, e que interfira pouco no experimento. A energia máxima do sistema é de $3,5\text{KJ}$, e produz oscilações amortecidas em torno de 100KHz (FARIAS, 2011).

Na figura, 6 a fonte de tensão DC é ajustada para um valor pré-determinado a fim de se obter a energia necessária para o experimento. O valor de r_1 é calculado para carregar o capacitor, fazendo com que não se exceda a capacidade máxima de fornecimento de corrente da fonte, que é de 100mA , o que dá um Δt_{max} de aproximadamente 11s . Assim este tempo de carga

Figura 6 – Esquemático da fonte espectral, *Theta – Pinch*.

depende da tensão aplicada. Um compressor fornece o ar necessário sob pressão no “spark gap”. Conectado a este compressor, há um cilindro de gás, que é utilizado como reservatório do gás, com um regulador de pressão. Através do ar sob pressão no interior do Spark gap, controlamos a tensão de disparo, segundo a curva de Paschen. O Spark gap foi construído com materiais resistentes ao desgaste. Os dois eletrodos são feitos com uma liga metálica de cobre e tungstênio, chamada de eukonite. O Spark gap, assim como todo *Theta – pinch*, como mostrado na figura 7, foi projetado no IF-UFF de maneira que o mesmo ar comprimido serve também para refrigerar e limpá-lo internamente. Uma válvula magnética na saída do sistema controla a saída e a retenção do gás no interior do Spark gap. O circuito de disparo foi desenvolvido para que se tenha as seguintes funcionalidades: proteger a fonte, através de um circuito comparador, de eventuais danos que podem ocorrer devido a falhas do sistema em geral; selecionar a tensão de disparo; e através de um segundo comparador, a tensão do banco de capacitores é comparada com a tensão selecionada de disparo dando assim, início ao processo de acionamento da válvula magnética. A válvula magnética ao ser acionada, faz cair à pressão dentro do Spark gap, causando a ruptura da rigidez dielétrica do ar no interior do mesmo.

Figura 7 – Detalhes da fonte espectral utilizada, *Theta – pinch*

3.2 Efeito Pinch

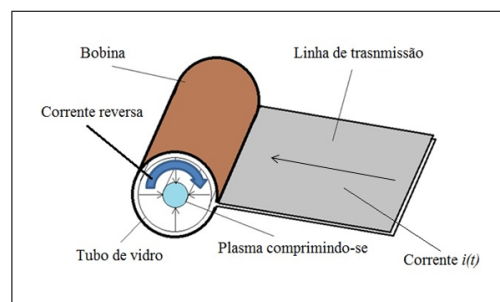
Qualquer gás confinado ou não, no ambiente, está sujeito á ionização natural. Chamamos

de ionização natural, à ionização de algumas moléculas do gás devido à radiação provinda do espaço exterior, ou de algum ponto do ambiente em que nos encontramos. Essa ionização residual pode ser facilitada também devido à temperatura em que o gás se encontra. Como vimos, no *Theta – pinch* exposto anteriormente, com o rompimento da rigidez dielétrica do ar dentro do Spark-gap, a energia dos capacitores é transferida para a bobina e desta bobina é transferida para o gás. A corrente, da ordem de kilo ampère, ao passar pela bobina gera um campo magnético variável no tempo na direção do eixo de simetria do tubo de pirex mostrado na figura 7. Esse campo magnético variável induz um campo elétrico no interior do tubo de pirex, de sentido contrário ao campo elétrico da bobina. Sob o efeito deste campo elétrico, no interior do tubo de pirex, as partículas ionizadas naturalmente começam a se movimentar, e ao se chocar com outros átomos do gás, geram mais partículas ionizadas.

A geração do plasma, assim como a eficiência de energia, depende de um parâmetro chamado livre caminho médio na qual depende da pressão. O livre caminho médio é a distância média entre as partículas do gás. Se a distância for muito grande não haverá choques. Se a distância for muito pequena, a energia transferida pelo campo elétrico para a partícula é muito pequena para causar ionização em outras partículas, devido ao pequeno tempo de aceleração. A interação do campo magnético oscilante que têm duração média de $60\mu s$, gerado pela corrente elétrica na bobina, com a corrente reversa no plasma, dá início a uma força magnética \vec{F} apontada para o centro da espira, comprimindo o plasma. Esse aperto sofrido pelo plasma é conhecido como efeito pinch (BITTENCOURT, 2010), esse processo pode ser observado na figura 8.

O processo de compressão do plasma é interrompido quando a pressão magnética é igual à pressão cinética dos íons. As perdas de energia do sistema podem ser computadas como: por efeito Joule, principalmente no Spark gap e por emissão de ondas eletromagnéticas através da bobina.

Figura 8 – Esquema do processo de geração de plasma



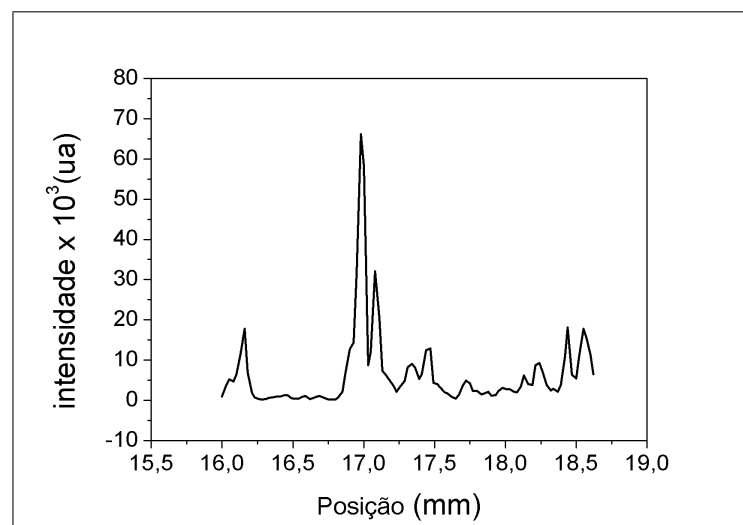
3.3 Fotodensitômetro

O fotodensitômetro Nalumi, originalmente dedicado a experimentos de energia nuclear, foi adaptado para leitura de placa fotográfica espectral. Para trabalhar com placas de emulsão

fotográfica o aparelho foi ajustado para dez vezes mais que sua capacidade, e foi feita uma interface com um conversor analógico digital a introduzir os dados em um computador pelo mestrando do Instituto de Física da UFF David Vaz Teixeira. Uma placa desliza com velocidade constante sobre um feixe de luz que depois de passar pela placa fotográfica atinge uma fotomultiplicadora. Selecionando os filtros de luz adequadamente evitamos a saturação do sistema e por consequência os erros decorrentes a isso.

O processo de captura dos dados foi obtido pelos integrantes do Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica do IF-UFF da seguinte maneira: uma lâmpada alógena incide luz na placa de emulsão e através de uma fenda, a placa é movimentada com velocidade constante conforme falado anteriormente e através de uma fotomultiplicadora, este sinal de luz que fica variando sua intensidade conforme a posição da placa é digitalizada e arquivada em um computador facilitando a leitura dos dados. Na figura 9 fizemos um exemplo na qual mostramos um gráfico sobre a posição das linhas na placa de emulsão versus sua respectiva intensidade. Através desses resultados obtidos no microdensitômetro, como mostra o exemplo da figura 9, é que pode ser construída a tabela que rege o espectro do bromo em uma faixa de ionização de até seis vezes ionizado.

Figura 9 – Resultados de uma leitura realizada no microfotodensitômetro.



3.4 Espectrógrafo

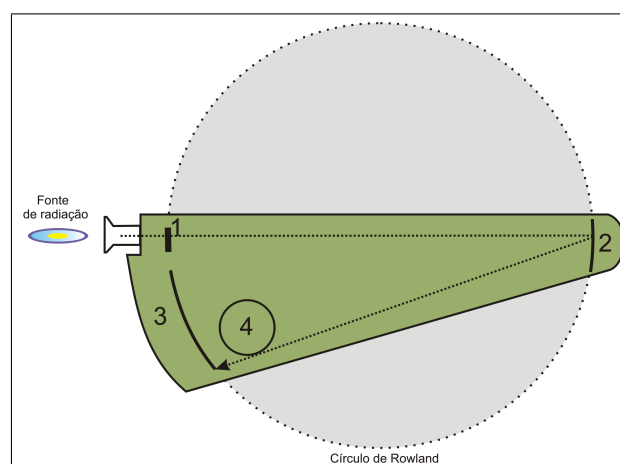
O espectrógrafo é um instrumento na qual utilizamos para registrar o espectro emitido por qualquer fonte espectral, em nosso caso o *Theta – pinch*, de um modo geral os comprimentos de onda emitidos pela radiação, pode ser entendido como, uma espécie de impressão digital do elemento, na qual podemos estudá-las e definir algumas de suas principais características. Uma maneira de conseguirmos visualizar este espectro é utilizando todo este aparato que compreende o *Theta – pinch* e o espectrógrafo. O espectrógrafo consiste basicamente em um gabinete

hermeticamente fechado, para que possamos através de uma bomba de vácuo, baixar a pressão dentro do mesmo, tendo no seu interior vácuo, isso se faz necessário pelo motivo da faixa de radiação ser absorvida pelo ar facilmente. Desenhado de modo estratégico para que a radiação provinda do *Theta – pinch* percorra a fenda, rede de difração e por fim gravar a placa no anteparo do espectrógrafo. Essas placas de emulsão fotográficas são de $5\text{cm} \times 25\text{cm}$ e podem coletar oito espectrogramas pelo fato do espectrógrafo ter um recurso para variar a altura em sua caixa de acomodação da placa, variando de 0 à 40mm . O espectrógrafo contém os seguintes componentes:

- Uma fenda na qual podemos ajustá-la de acordo com a necessidade,
- Uma rede de difração para que possamos decompor este espectro,
- Placa de emulsão fotográfica,
- Um gabinete em vácuo para que a radiação envolvida não seja absorvida pelo ar,
- Entrada para acoplamento do sistema de vácuo.

A figura 10, nos mostra com mais detalhes o espectrógrafo, em (1) temos a fenda, (2) a rede de difração côncava de 1200 linhas/ mm , (3) a gaveta para acomodar a placa de emulsão fotográfica e em (4) temos a bomba de vácuo que faz todo o processo de vácuo para o gabinete do espectrógrafo.

Figura 10 – Espectrógrafo de incidência normal 3m de diâmetro no círculo de Rowland



O espectrógrafo é de 3m , pelo fato de o círculo de Rowland ser de 3m de diâmetro, cuja circunferência acomoda a placa de emulsão fotográfica em um lado e a rede de difração do outro, ou seja, no mesmo eixo de simetria do diâmetro do círculo. O espectrógrafo é de incidência normal, porque o feixe de ondas eletromagnéticas ao passar pela fenda, de aproximadamente $15\mu\text{m}$

de largura, incide sobre a rede de difração côncava, em um ângulo próximo de 90° . A fenda do espectrógrafo é calibrada com um Laser de He-Ne, de maneira a facilitar a visualização do centro do eixo do *Theta – pinch* com a fenda e a rede de difração. Devido ao fato da ranhura da fenda ser muito pequena, para garantir que uma grande quantidade de luz passe por ela e incida sobre a rede de difração, o eixo do tubo de pirex do *Theta – pinch* tem que estar alinhado com a reta que passa pela fenda e o centro da rede (LUNA, 1998). E para que possamos nos orientar em relação a estes parâmetros devemos utilizar este laser.

4 Breve revisão espectral do $BrIV$

Neste capítulo será realizada uma breve revisão bibliográfica acerca dos dados espectrais do $BrIV$. Será discutido, o processo de construção da sequência isoeletrônica para as configurações $4s^24p4d$ e $4s^24p5p$ deste íon, bem como, a sua importância para nossos estudos. Será apresentado ainda, o processo de busca dos níveis de energia a partir do arquivo de saída dos programas Cowan (COWAN, 1919) e, finalmente, será confrontado os dados experimentais apontados pela literatura (TAUHEED, et al., 2008) com os resultados teóricos obtidos neste trabalho.

4.1 Histórico das investigações acerca do $BrIV$

O primeiro registro do espectro do bromo $BrIV$ foi realizado em 1927 por L. Bloch e E Bloch (BLOCH, 1927), no qual, foram determinadas 34 transições atômicas na faixa de 2300 à 3261Å, onde utilizou-se uma fonte espectral constituída por uma descarga elétrica em vapor de Bromo. Já em 1930 S. C. Deb (DEB, et al., 1930), identificou algumas linhas em multipletos decorrentes de transições $5p - 5s$, utilizando a mesma fonte espectral.

No trabalho publicado por A. S. Rao (RAO e RAO, 1934) e colaboradores em 1934 (RAO, et al., 1934), obteve-se indícios de que a classificação de S. C. Deb estava inconsistente. Aplicando uma nova metodologia experimental onde utilizou-se uma fonte espectral sem eletrodos, foi possível observar várias transições envolvendo tripletos e singletos das configurações, $4s^24p5s$, $4s^24p4d$, $4s4p^3$ e $4s^24p5p$.

Em uma de suas análises, A. S. Rao nos mostra que realmente o trabalho com os resultados publicados por Deb ficaram abaixo dos valores do Germânio neutro. Sua pesquisa se resume em mostrar que os resultados proposto por Deb estava equivocado, e reclassificou 47 linhas para o espectro do Bromo IV. Depois de um exame realizado nas placas dos experimentos, essas linhas foram selecionadas entre 430 – 1500Å (RAO e RAO, 1934). Em 1970, Y. N. Joshi e C. J. Budhiraja (JOSHI, et al., 1971) analisaram de forma ampliada o espectro do $BrIV$, com base em novos dados obtidos na região compreendida entre 310 – 2420Å, obtendo classificação para 136 linhas, das quais 104 eram novas, e encontraram um novo valor 36339.5 cm^{-1} para o potencial de ionização do $BrIV$.

Em 2008 A. Tauheed, Y. N. Joshi e S. Jabeen (TAUHEED, et al., 2008) fizeram uma análise revisada e estendida para o bromo três vezes ionizado com o espectro na região de comprimento de onda 320 – 1290Å, com base nas leituras do espectro obtidas por um espectrógrafo de incidência $3m$ normal no Laboratório em Antigonish, no Canadá, e em um espectrógrafo de incidência de $6, 65m$ no laboratório Zeeman, Amsterdam, onde as fontes de luz utilizadas

foram “atriggered spark” e “sliding spark”. A análise anterior foi revista e ampliada consideravelmente. Um valor do nível 1S_0 da configuração fundamental $4s^24p^2$ foi encontrado em $33575,5cm^{-1}$. 142 linhas foram classificadas para estabelecer 61 níveis de energia, nos quais 43 são novos. Na oportunidade, foi revisado também o potencial de ionização do $BrIV$, e encontrou-se $(385400 \pm 250)cm^{-1}$. A fonte utilizada foi uma descarga elétrica aplicada a pó de $NaBr$ com elevada pureza, cujos eletrodos contidos no tubo eram de Al . Esta fonte espectral era alimentada por uma capacitância de $14,5 \mu F$, e a uma tensão variável entre $2 - 6kV$.

A motivação para estudarmos o bromo três vezes ionizado, surgiu pelo fato de existirem poucos dados publicados sobre este íon na literatura, de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada inicialmente neste trabalho. Outro aspecto que motivou este estudo, foi o fato de possuímos uma tabela rica em transições atômicas pertencentes a este íon.

Fernando Luna (LUNA, 1998) mostra que níveis de energia pertencentes a configuração $4s^24p4d$ para o $BrIV$, estão em desconformidade com os valores esperados pela sequência isoeletrônica. Dessa forma, surgiu a curiosidade em analisarmos a sequência isoeletrônica para níveis referentes ao $BrIV$. Além destas motivações, observamos que o íon $BrIV$ só possui duas configurações par conhecida, o que sugere buscar novas configurações.

Para iniciarmos o estudo da sequência isoeletrônica foi realizado um levantamento de todos os artigos encontrados na literatura. Na determinação dos parâmetros atômicos, utilizamos os programas do Prof. Robert Cowan (COWAN, 1919). Além das configurações conhecidas, inserimos as configurações $4s^24p5f$, $4s^24p4f$, $4s^4p25p$, $4s^24p6p$, $4s^24p7d$ e optamos ainda, por estudar as configurações $4p^4$ e $4s^24p5p$. A configuração $4p^4$ ainda não havia sido estudada por nenhum outro autor, já a configuração $4s^24p5p$ foi estudada por Joshi, porém em artigo Tauheed, esta configuração não pode ser determinada, e sugere revisão para a mesma. As integrais de configuração de Slater foram ajustadas de forma que as diferenças entre o valor calculado dos níveis de energia conhecidos fossem inferiores a 3% dos valores conhecidos na literatura.

4.2 Metodologia para busca dos níveis de energia

Nesta seção, será abordado o processo utilizado na análise das possibilidades de transições entre as configurações estudadas. Aborda-se também, a metodologia aplicada na busca de níveis.

4.2.1 Tabela espectral *versus* Faixa espectral de configurações

A tabela 1 apresentamos uma amostra, dos comprimentos de onda com suas respectivas intensidades, que foi obtida no Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica da Universidade

Federal Fluminense, utilizando uma fonte espectral do tipo *Theta – pinch*, cuja faixa espectral cobre a região entre 224 – 911(Å),

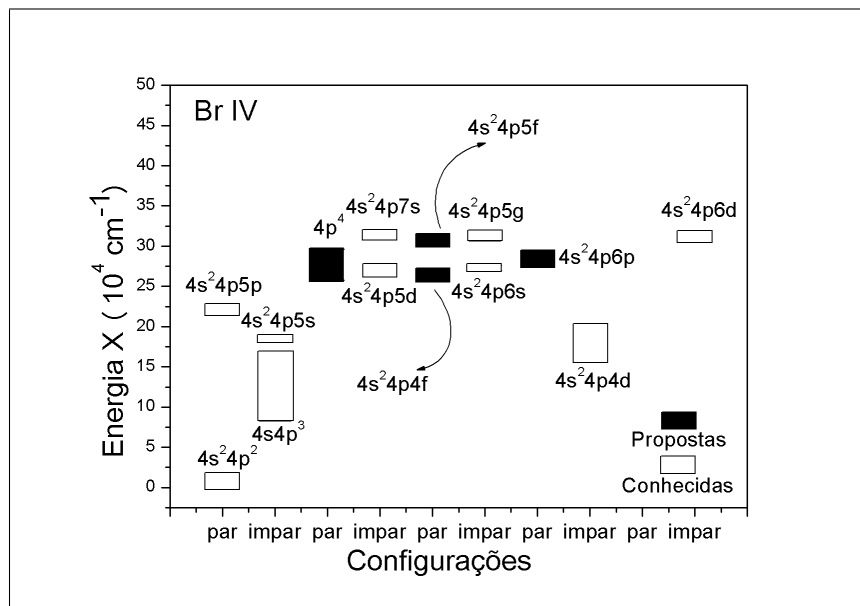
Tabela 1 – Amostra da tabela contendo as transições experimentais do Bromo.

Ordem	Posição (mm)	λ (Å)	Intens. (ua)	$\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1})
1	0.1665	224.463	38	445507,72
2	0.6919	225.123	05	444201,61
3	⋮	⋮	⋮	⋮
4	549.2012	911.677	42	109687,97
5	549.2948	911.793	00	109674,01

O arquivo de saída *Outg11* do programa Cowan (COWAN, 1919), fornece os valores teóricos dos níveis de energia pertinentes as configurações em estudo, nas quais, estes dados foram separados e organizados em uma planilha, para detalhar os mínimos $E_{<}$ e máximos $E_{>}$ de energia de cada configuração.

Na figura 11, estão organizados os intervalos de energia que compreende as configurações conhecidas, $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p5p$, $4s^24p5d$, $4s^24p6s$, $4s^24p7s$, $4s^24p5g$, $4s^24p6d$, representadas pelos retângulos brancos, e as configurações propostas $4p^4$, $4s^24p6s$, $4s^24p6p$, $4s^24p5f$ representadas pelos retângulos pretos. Todas as configurações da figura 11 foram calculadas utilizando os programas Cowan (COWAN, 1919). Esta figura nos auxilia na previsão da faixa de energia na qual pode-se encontrar determinados comprimentos de onda na tabela 1.

Figura 11 – Intervalos de energia que compreendem as configurações.



Uma maneira que utilizamos para detectarmos se a faixa espectral das transições está entre as obtidas experimentalmente, conforme a tabela 1, é feita da seguinte maneira: fazemos a

diferença de energias de acordo com a equação 4.1,

$$E_{>}^{CI} - E_{<}^{CP} = \Delta E_{>} = \frac{1}{\Delta E_{>}} = \lambda_{<}, \quad (4.1)$$

onde, $E_{>}^{CI}$ é a maior energia do nível para uma configuração “A” ímpar, $E_{<}^{CP}$ é a menor energia do nível para uma configuração “B” par, que corresponde a um comprimento de onda $\lambda_{<}$.

De maneira análoga repetimos o processo utilizando a equação 4.2,

$$E_{<}^{CI} - E_{>}^{CP} = \Delta E_{<} = \frac{1}{\Delta E_{<}} = \lambda_{>}, \quad (4.2)$$

onde, $E_{<}^{CI}$ é a menor energia do nível para uma configuração “A” ímpar, $E_{>}^{CP}$ é a maior energia do nível para uma configuração “B” par, e que corresponde a um comprimento de onda $\lambda_{>}$ dado em (Å). Utilizando os comprimentos de onda $\lambda_{<}$ e $\lambda_{>}$, podemos ter uma previsão se as transições em estudo estarão entre os valores de nossa tabela.

Por exemplo, utilizando o nível de maior energia da configuração $4s4p^3$ ímpar de valor 181551cm^{-1} , e o de menor energia para a configuração $4s^24p^2$ par de valor 0cm^{-1} , aplicados à equação 4.1 encontramos o seguinte comprimento de onda menor,

$$\lambda_{<} = 181551(\text{cm}^{-1}) - 0(\text{cm}^{-1}) = 181551(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{181551(\text{cm}^{-1})} = 550,8(\text{Å}). \quad (4.3)$$

Aplicando também, a equação 4.2 para o nível de menor energia da configuração $4s4p^3$ ímpar de valor 80793cm^{-1} , e o de maior energia para a configuração $4s^24p^2$ par de valor 28392cm^{-1} obtemos o comprimento de onda maior,

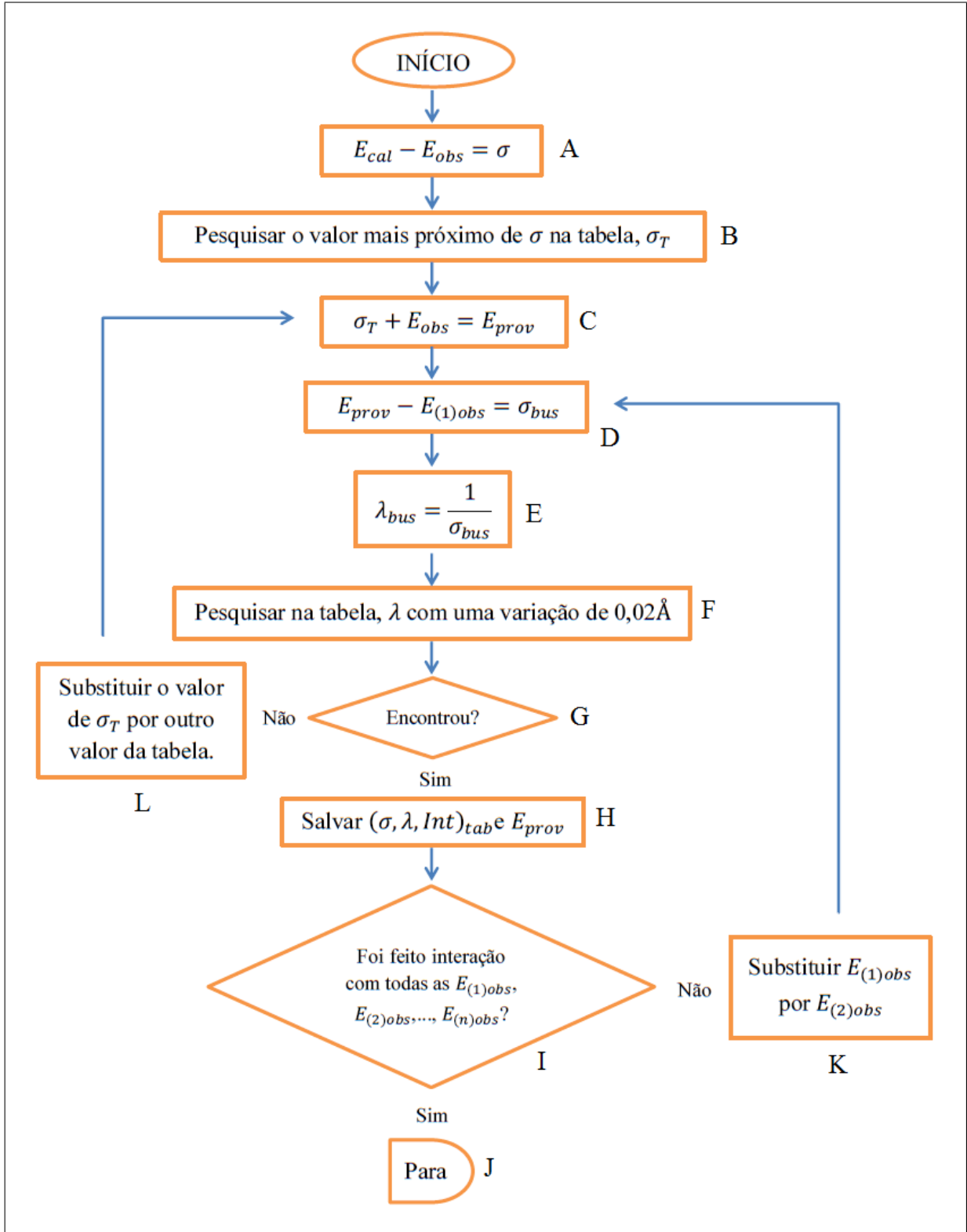
$$\lambda_{>} = 80793(\text{cm}^{-1}) - 28392(\text{cm}^{-1}) = 52401(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{52401(\text{cm}^{-1})} = 1908,4(\text{Å}). \quad (4.4)$$

Desta forma, podemos ver que o comprimento de onda para $\lambda_{<} = 550,8(\text{Å})$ e $\lambda_{>} = 1908,4(\text{Å})$, calculado nas equações 4.3 e 4.4. Nota-se que estes valores compreende apenas parte dos valores da tabela 1, já que estes valores estão compreendidos no intervalo de $224(\text{Å}) \leq \lambda \leq 911(\text{Å})$.

4.2.2 O processo de busca na tabela

Para buscar um nível na tabela 1 da seção 4.2.1, devemos organizar todas as transições possíveis e definidas por regra de seleção. Por exemplo, para a configuração $4p^4$ do Br IV, os níveis são: 3P_0 , 1S_0 , 3P_1 , 3P_2 e 1D_2 , retirados do arquivo de saída *Outg11* do programa Cowan (COWAN, 1919), é representado no fluxograma da figura 12 como E_{cal} . A configuração $4s4p^3$ com os níveis 3D_3 , 1D_2 , 3P_2 , 3D_2 , 5S_2 , 1P_1 , 3S_1 , 3P_1 , 3D_1 , 3P_0 , retirados da literatura

Figura 12 – O processo de busca



(TAUHEED, et al., 2008), são representados na figura 12 como $(E_{obs}), E_{(1)obs}, \dots, E_{(n)obs}$. Podemos escolher um dos cinco níveis da configuração $4p^4$ e iniciar o procedimento descrito na figura 12, de início fazemos a subtração da $(E_{cal} - E_{obs} = \sigma)$ no bloco A levando em consideração as regras de seleção, (σ) é o número de onda que devemos pesquisar na tabela, o mais próximo encontrado chamaremos de (σ_T) . Em C, fazemos a soma $(\sigma_T + E_{obs} = E_{prov})$, E_{prov} é o provável nível para a configuração $4p^4$ que estamos procurando. Em D, realizamos a subtração $(E_{prov} - E_{(1)obs} = \sigma_{bus})$ para encontrarmos um valor para o número de onda de busca (σ_{bus}) , que está diretamente relacionado com o comprimento de onda de busca (λ_{bus}) desta transição entre o nível provável (E_{prov}) e o observado $(E_{(1)obs})$. Agora que já obtemos o comprimento de onda de busca (λ_{bus}) calculando o inverso do número de onda de busca (σ_{bus}) em E, podemos pesquisar na tabela (λ) , com uma variação de $0,02\text{\AA}$. Caso encontrarmos, devemos salvar (o número de onda σ , o comprimento de onda λ a intensidade Int e a qual íon pertence esta linha (comprimento de onda λ) caso esta já se encontre classificada. Todos estes detalhes referentes à tabela 1). Caso não seja encontrado devemos substituir o valor de (σ_T) por outro valor da tabela (não excedendo o limite de $\pm 10\%$) e realizar novamente o procedimento desde o passo C. Quando realizado estes procedimentos com todas as possíveis energias observadas $(E_{obs}), E_{(1)obs}, \dots, E_{(n)obs}$ o processo de busca para um nível da configuração $4p^4$ já estará terminado.

4.3 Sequência isoeletrônica

A sequência isoeletrônica é de grande importância para o estudo de sistemas atômicos. Esta sequência é caracterizada por possuir átomos com mesmo número de elétrons e , e diferentes números atômicos Z . Nesta seção, descreve-se o processo de construção e aplicações para a sequência isoeletrônica do Germânio neutro, GeI , para estudar níveis de energia pertencentes as configurações $4p4d$ e $4p5p$ do íon $BrIV$.

Dentre as utilidades dessas sequências, neste estudo, pode-se destacar tanto o cálculo de níveis de energia esperados, quanto verificar possíveis discrepâncias quando comparado o nível de energia de íons pertencentes à sequência isoeletrônica. O estudo realizado neste trabalho para as sequências mencionadas será apresentado em dois casos. No primeiro, analisa-se as discrepâncias relacionadas à configuração $4p4d$ para a diferença entre os níveis de energia observados e calculados $\Delta_{Obs-Cal}$ versus carga líquida ζ pertencentes a sequência isoeletrônica do Ge I, e no segundo, calcula-se níveis esperados com base em dados apresentados na literatura (NIST, 2010).

4.3.1 Análise da configuração $4s^24p4d$

Uma vez que se tem acesso aos níveis de energia experimentais disponíveis na literatura (NIST, 2012) para os íons apresentados nas figuras de 13 à 16, calcula-se a diferença destes

com os obtidos através do código computacional Cowan (COWAN, 1919). Nos gráficos das figuras 13, 14, 15 e 16, $\Delta_{Obs-Cal}$ representa a diferença entre os valores de níveis de energia observados na literatura (NIST, 2010) com os calculados através do código Cowan (COWAN, 1919), e ζ representa a carga líquida dos íons pertencentes a sequência isoeletrônica do GeI . Em estudos recentes, Tauheed (TAUHEED, et al., 2008) fez uma análise revidada e estendida para o bromo três vezes ionizado.

Esperava-se inicialmente, que os valores relacionados à diferença $\Delta_{Obs-Cal}$ concordasse com a distribuição da sequência isoeletrônica como mostra a figura 15. No entanto, nota-se que o valor relacionado ao íon $BrIV$, apresentou uma discrepância notável, em relação aos demais íons da sequência. Tais discrepâncias observadas são também apontadas por Fernando Luna (LUNA, 1998) que faz menção em estudos referentes a sequência isoeletrônica com transições para multipletos da configuração $4p4d$ do $BrIV$.

Os valores para os níveis referente ao íon de $BrIV$ foram subtraídos de outros níveis da configuração fundamental e não encontramos ainda, uma boa sustentação para os comprimentos de onda encontrados, o que resulta em uma classificação inconsistente para essa configuração.

Figura 13 – Sequência isoeletrônica do GeI para análise da discrepância do nível 1D_2 da configuração $4s^24p4d$ do $BrIV$

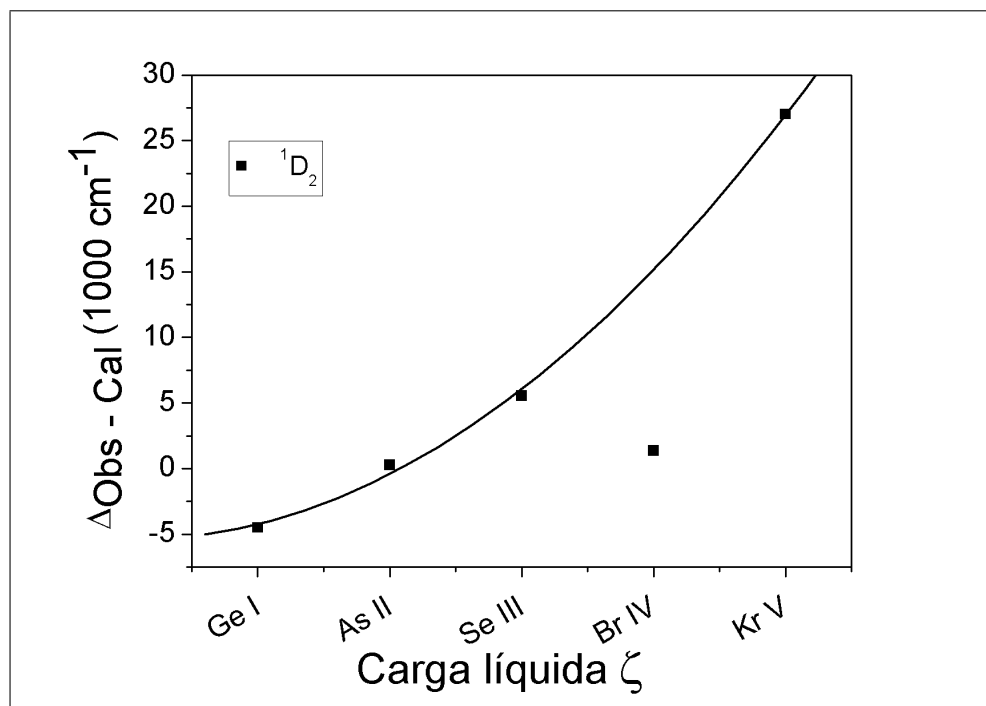


Figura 14 – Sequência isoeletrônica do *GeI* para análise da discrepância do nível 1P_1 da configuração $4s^24p4d$ do *BrIV*

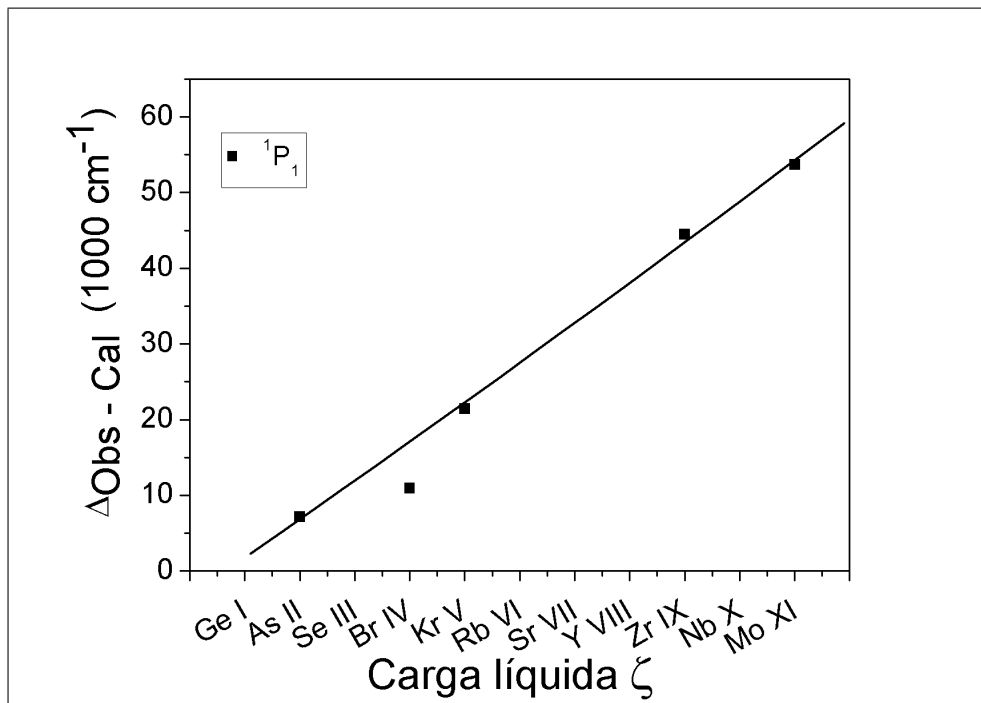


Figura 15 – Sequência isoeletrônica do *GeI* para análise da discrepância do nível 3P_1 da configuração $4s^24p4d$ do *BrIV*

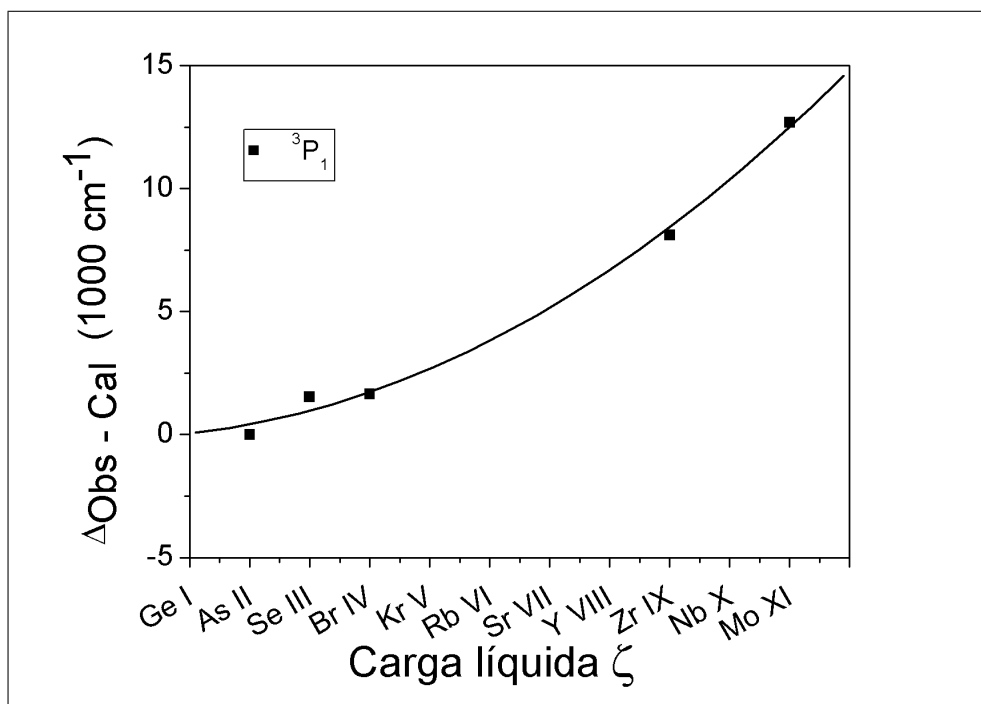
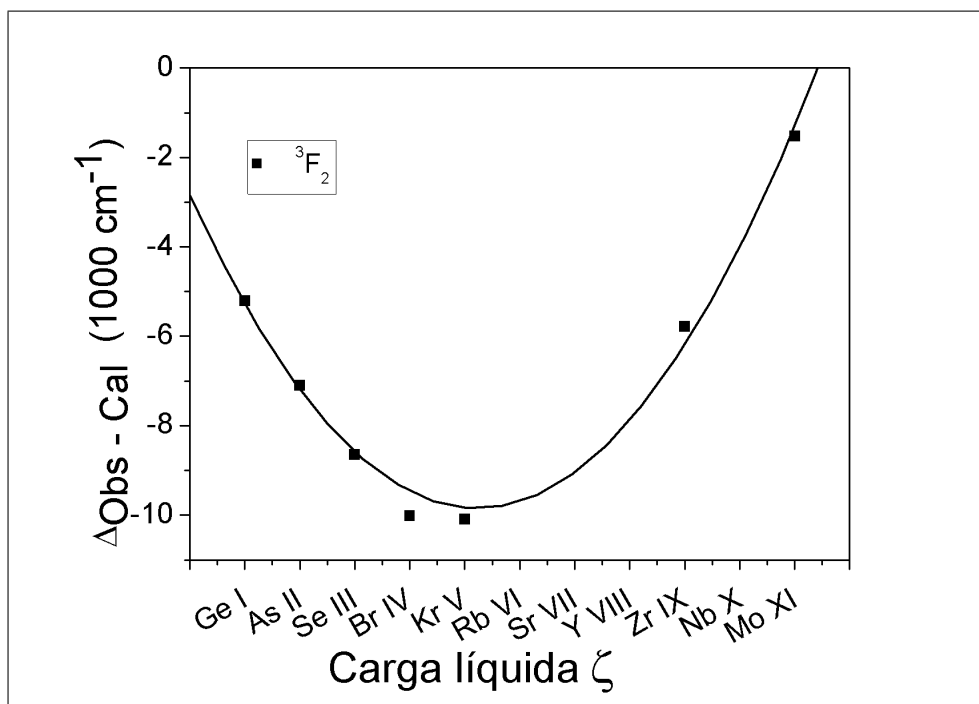


Figura 16 – Sequência isoeletrônica do *GeI* para análise da discrepância do nível 3F_2 da configuração $4s^24p4d$ do *BrIV*



4.3.2 Análise da configuração $4s^24p5p$

Fazendo uso da seqência isoeletrônica, também podemos encontrar o valor de um nível esperado de uma determinada configuração. Este nível pode ser encontrado através do modelo por extrapolação ou interpolação. No caso do modelo por extrapolação, podemos pensar em, por exemplo, uma seqência do *GeI* que só tivesse os valores dos níveis até o *SeIII*, significando que o valor esperado para o *BrIV* seria dado pelo modelo por extrapolação e o modelo por interpolação, é aquele que o valor do nível esperado se encontra entre os valores dos demais níveis para os íons da seqência isoeletrônica. Este valor de nível esperado que descrevemos, é adquirido fazendo uso da equação que descreve o polinômio de grau dois ou mesmo uma equação linear. Através da equação polinomial fornecida pela seqência isoeletrônica da configuração $4s^24p5p$, podemos calcular um provável nível para o Bromo IV. Os níveis destacados nas figuras 17 e 18, são prováveis níveis calculados para esta seqência. A tabela 2 apresenta o procedimento matemático para o cálculo dos comprimentos de onda λ_{prov} prováveis encontrados a partir das transições entre o nível provável N_{prov} e os experimentais N_{exp} .

As transições entre os níveis de energia na tabela 2, obedecem a regra de seleção conforme foi explicado na seção 2.3, onde, as transições permitidas são representadas por “sim” e transições proibidas por “não”. Após analisarmos as transições permitidas, as quais estão

Tabela 2 – Procedimento matemático para o cálculo de λ_{prov}

N_{exp}	N_{prov}	λ_{prov}
	$4s^2 4p 5p$	
	3D_3	
$4s^2 4p^2$		
3P_0	✓	não
1S_0	✓	não
3P_1	✓	não
3P_2	✓	sim λ_1
1D_2	✓	sim λ_2

relacionas com o comprimento de onda λ_1 dado por,

$$\lambda_1 = \frac{1}{N_{prov} - N_{exp}}, \tag{4.5}$$

devemos buscar λ_1 na tabela 1 com uma incerteza de 0,030Å. Caso este valor seja encontrado, devemos verificar se este comprimento de onda é realmente do íon Br IV, se tem intensidade alta, entre outros fatores. Quando existir demais níveis experimentais realiza-se o mesmo procedimento para as demais transições permitidas, referente a outras configurações de paridade oposta a configuração em estudo.

Figura 17 – Sequência isoeletrônica do GeI para análise do nível esperado 3D_3 da configuração $4s^2 4p 5p$ do BrIV

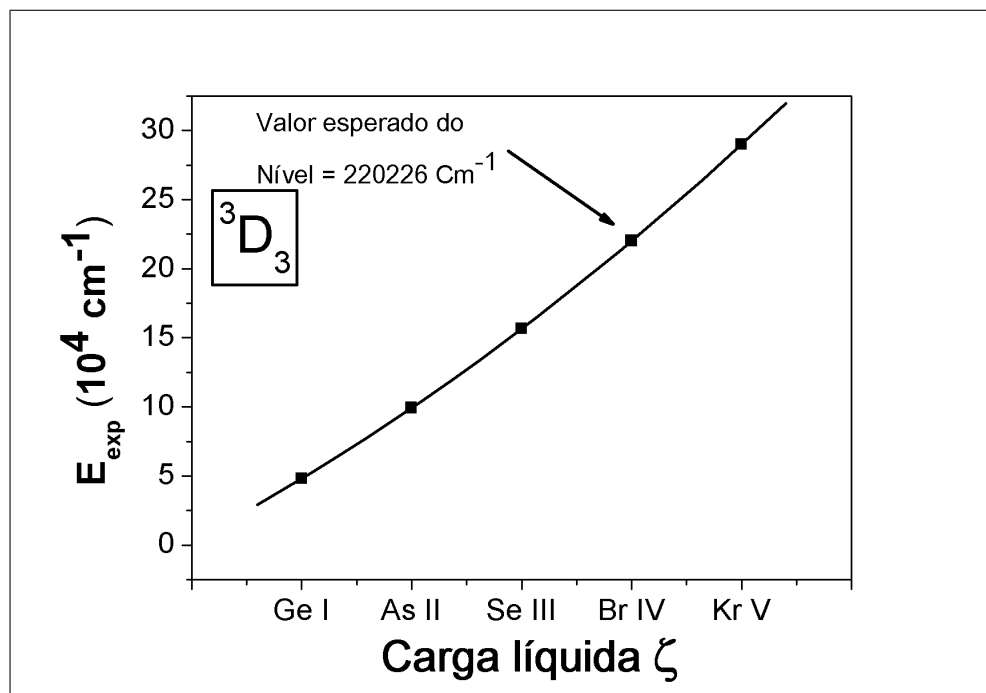
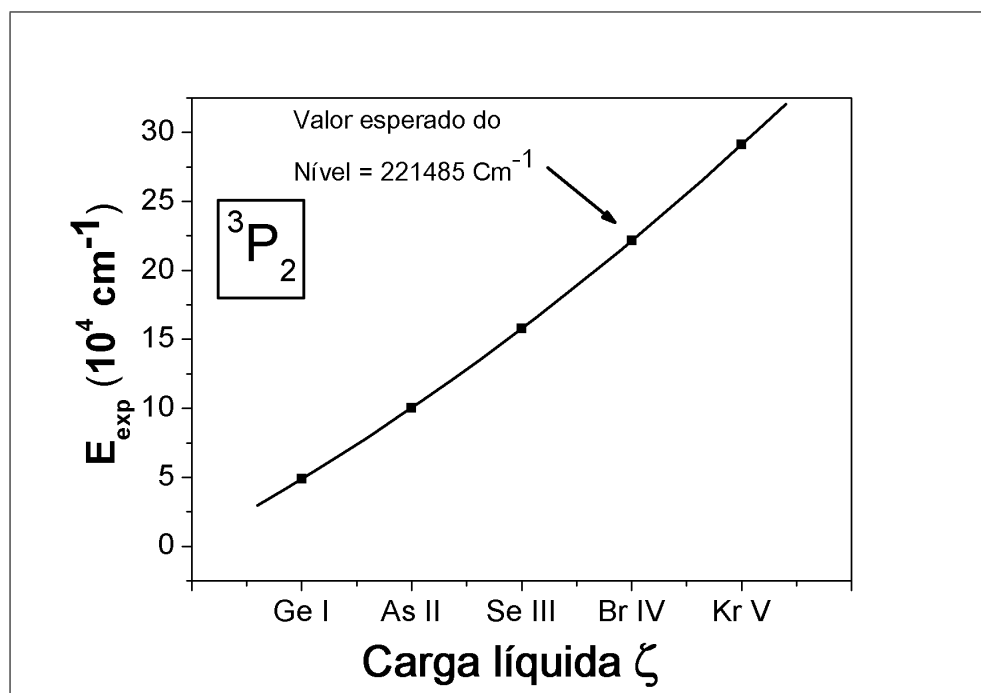


Figura 18 – Sequência isoeletrônica do GeI para análise do nível esperado 3P_2 da configuração $4s^24p5p$ do BrIV

4.4 Análise dos dados da literatura *versus* teórico

Vimos na seção anterior, que o nível provável foi obtido através da análise feita com a sequência isoeletrônica para a configuração $4s^24p5p$ e que este nível, precisa ainda ser confirmado diante da tabela experimental do Bromo 1. Antes de procurarmos os níveis prováveis para as transições, foi necessário realizar uma revisão, cujo objetivo, é obter as configurações da literatura, afim de tentar reproduzir o mais próximo possível os resultados obtidos por Tauheed (TAUHEED, et al., 2008). Então fizemos o confronto entre os níveis das configurações para o momento angular total $J = 0$, $J = 1$, $J = 2$, $J = 3$ e $J = 4$, independentemente para as configurações: $4s^24p^2$, $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5s$, $4s^24p6s$, $4s^24p5d$, $4s^24p7s$ e $4s^24p6d$, experimentais (literatura) *versus* as configurações teóricas (rodadas no programa Cowan) e, através destes resultados, percebemos que parte dos valores para os níveis publicados, estão com uma certa discrepância em relação aos valores teóricos.

Através desta análise, nota-se que os resultados reproduzidos neste trabalho são satisfatórios, pois, de todos os pontos dos níveis plotados no gráfico das figura 19 e 20 para $J = 0$ e $J = 1$ se comportaram linearmente. Isso nos mostra que os dados que obtivemos através do programa Cowan (COWAN, 1919), ficaram em conformidade com os da literatura. Porém, o gráfico da figura 21, não se comportou de maneira esperada, uma vez que aparecem pontos fora da reta, o que mostra inicialmente problemas de linearidade.

Na figura 22, ocorre um fato curioso, pois, os mesmos níveis que se mostraram fora de linearidade na figura 21, quando organizados em uma sequência crescente de níveis de energia

se ajustam perfeitamente à reta. Uma possível explicação para o ocorrido nas figuras 21 e 22, é a inversão dos nomes para as funções de base LS do programa Cowan. Seguindo, para o gráfico da figura 23, para $J = 3$ surge apenas um ponto em desconformidade, que também precisa ser verificado. O gráfico da figura 24, para $J = 4$, têm poucos níveis com apenas três pontos para análise, mas devemos verificar estes pontos “fora das retas” e pesquisarmos na tabela 1, buscando corrigir estes problemas.

Figura 19 – Níveis com momento angular total $J = 0$ para as configurações $4s^2 4p^2$, $4s 4p^3$, $4s^2 4p 4d$, $4s^2 4p 5s$, $4s^2 4p 6s$, $4s^2 4p 5d$, $4s^2 4p 7s$ e $4s^2 4p 6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

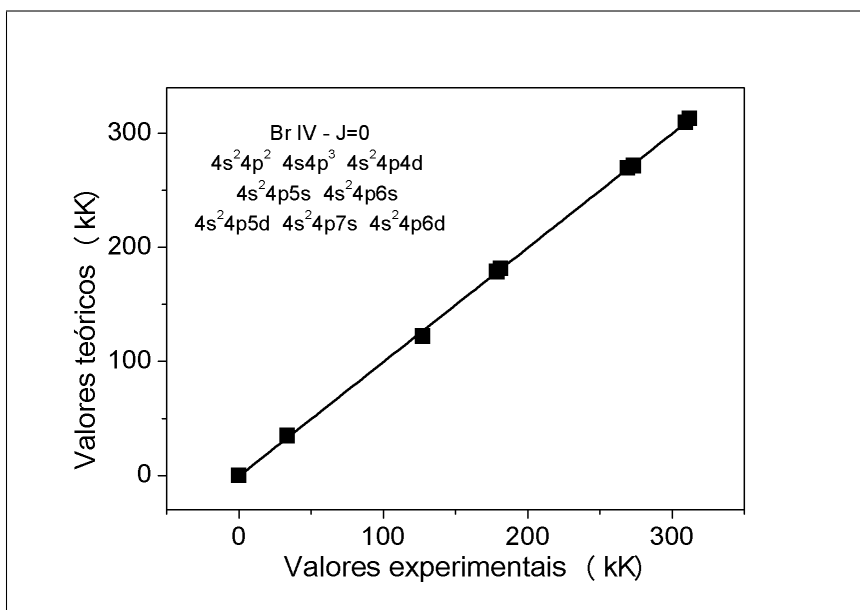


Figura 20 – Níveis com momento angular total $J = 1$ para as configurações $4s^2 4p^2$, $4s 4p^3$, $4s^2 4p 4d$, $4s^2 4p 5s$, $4s^2 4p 6s$, $4s^2 4p 5d$, $4s^2 4p 7s$ e $4s^2 4p 6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

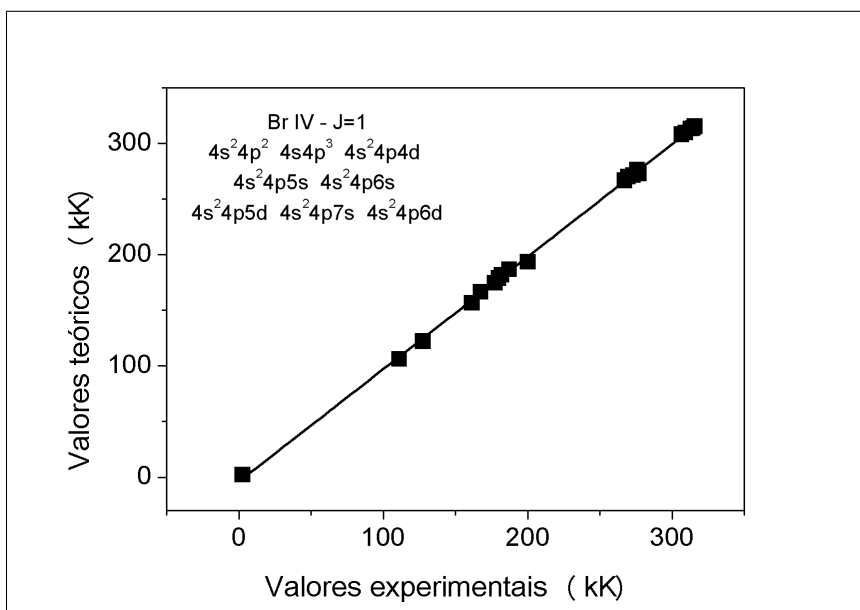


Figura 21 – Níveis com momento angular total $J = 2$ para as configurações $4s^2 4p^2$, $4s 4p^3$, $4s^2 4p 4d$, $4s^2 4p 5s$, $4s^2 4p 6s$, $4s^2 4p 5d$, $4s^2 4p 7s$ e $4s^2 4p 6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

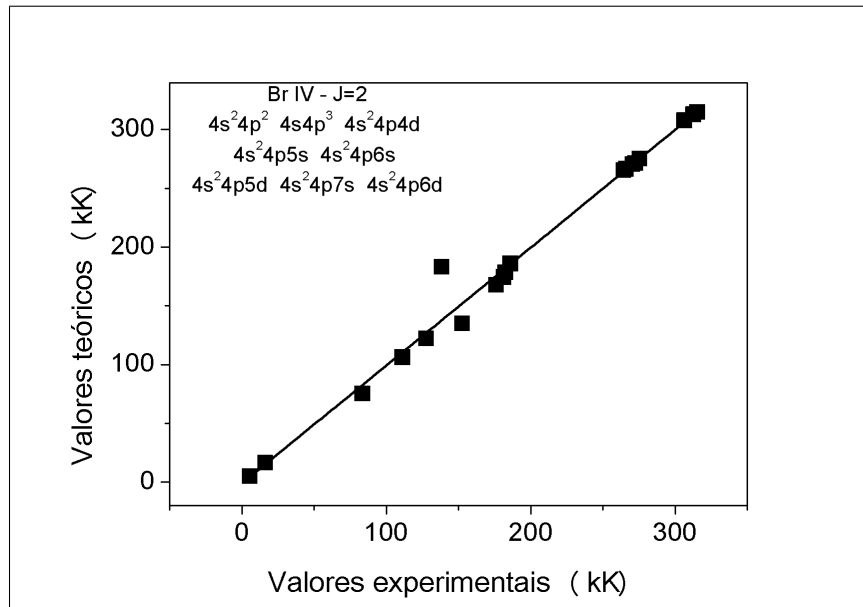


Figura 22 – Níveis com momento angular total $J = 2$ dispostos em ordem crescente para as configurações $4s^2 4p^2$, $4s 4p^3$, $4s^2 4p 4d$, $4s^2 4p 5s$, $4s^2 4p 6s$, $4s^2 4p 5d$, $4s^2 4p 7s$ e $4s^2 4p 6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

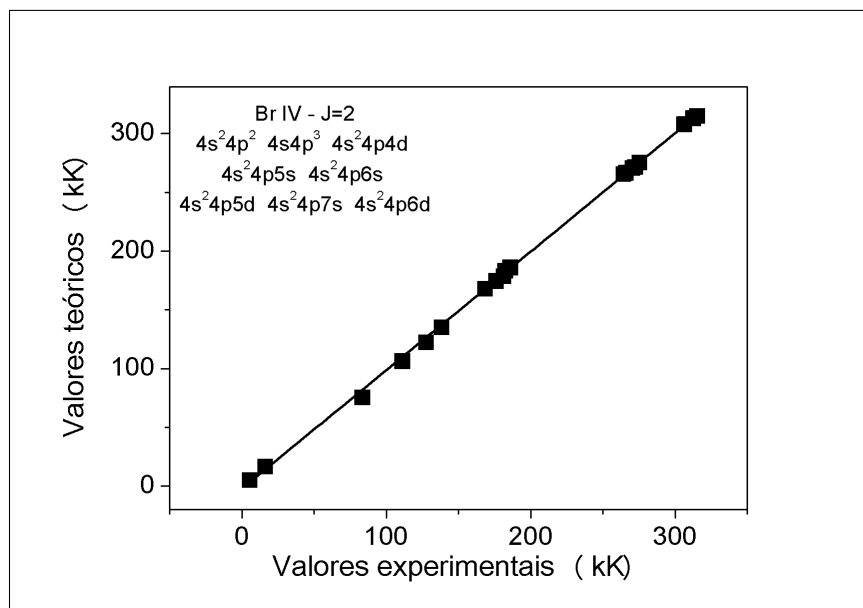


Figura 23 – Níveis com momento angular total $J = 3$ para as configurações $4s4p^3$, $4s^24p4d$, $4s^24p5d$, e $4s^24p6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

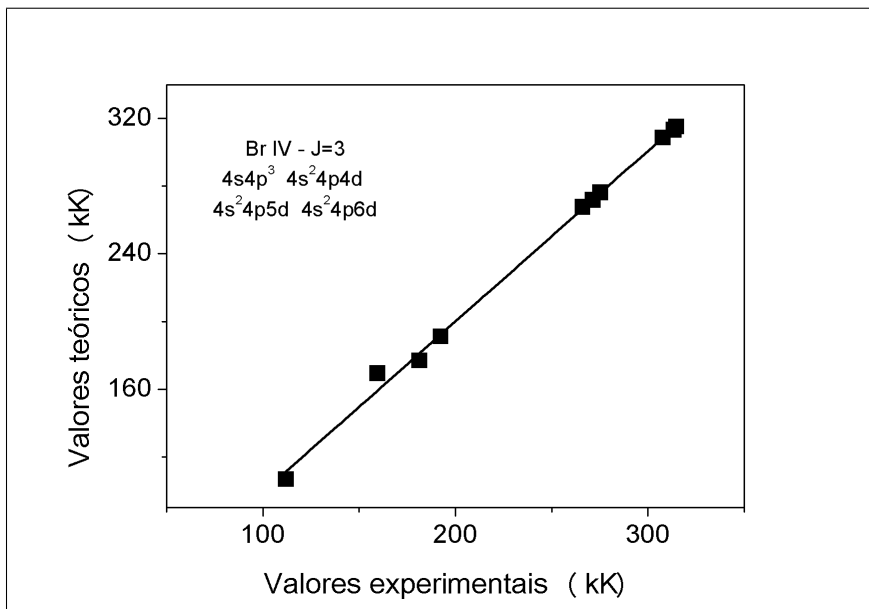


Figura 24 – Níveis com momento angular total $J = 4$ para as configurações $4s^24p4d$, $4s^24p5d$, e $4s^24p6d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

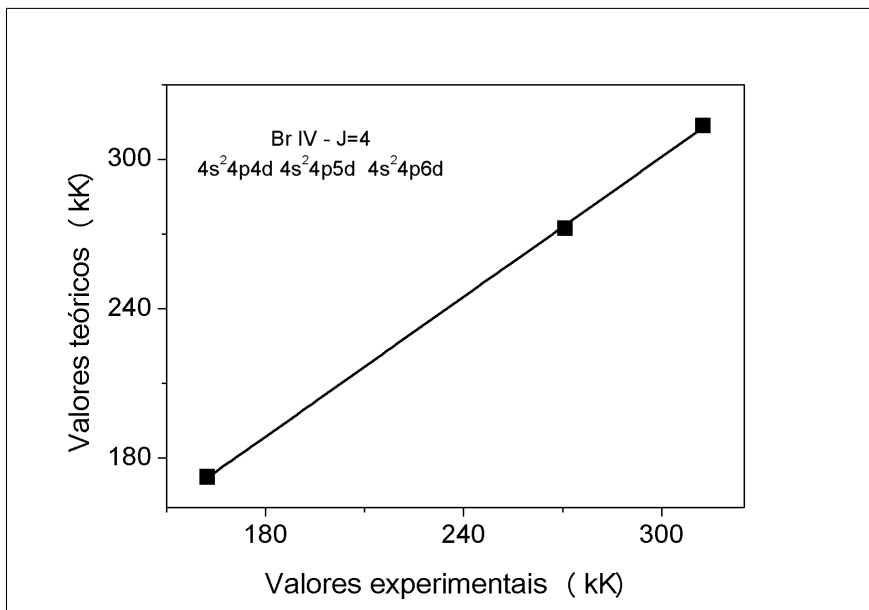


Figura 25 – Níveis com momento angular total $J = 0, 1, 2, 3$ para a configuração $4s4p^3$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.

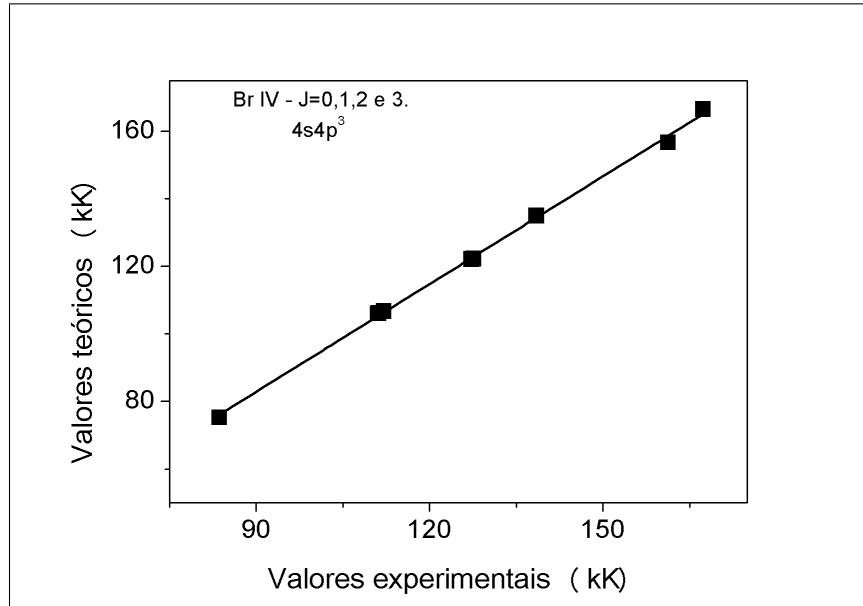
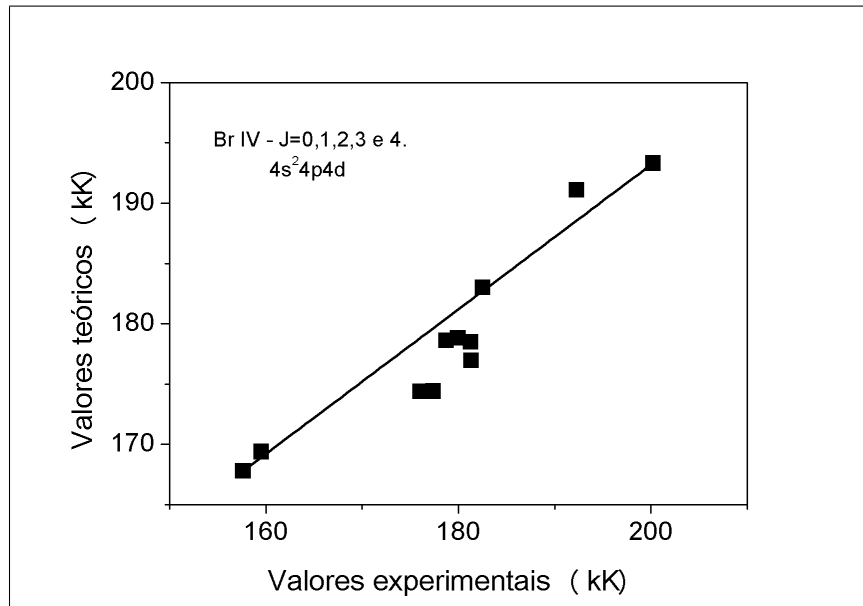


Figura 26 – Níveis com momento angular total $J = 0, 1, 2, 3, 4$ para a configuração $4s^24p4d$ do BrIV para valores experimentais e teóricos.



Nas figuras, 25 e 26 analisamos o comportamento das configurações $4s4p^3$ e $4s^24p4d$ quando submetidas a todos os valores para o momento angular total J . Nota-se que, a configuração $4s4p^3$ da figura 25 que é a primeira configuração com promoção de elétrons, comportou-se de maneira esperada. Já na figura 26, onde a configuração apresenta uma maior promoção de elétrons, ou seja, foi promovido do subnível “p” para o “d”, apresentou um conjunto pontos com problemas. Suge-se que seja verificada a pureza dos níveis e a propriedade das funções de base LS para os termos.

5 Largura e forma das linhas espectrais

Este capítulo trata sobre os principais alargamentos de linhas espectrais, que são: alargamento Natural, Doppler, Stark e Instrumental. Discutimos também o perfil de linha na qual cada um deles é representado: Lorentiziano, Gaussiano ou Voigt.

5.1 Alargamento Natural

O alargamento natural é basicamente descrito por um processo de perturbação que ocorre dentre os níveis de energia, causado por radiações naturais que estão presente na atmosfera ou em qualquer meio e pode ser descrita a partir do princípio da incerteza,

$$\Delta E \Delta t = \hbar, \quad (5.1)$$

o que nos mostra uma incerteza na energia que está relacionada com as transições que ocorrem no átomo, à incerteza na energia é inversamente proporcional à incerteza no tempo, que está associado à possibilidade de encontrar o átomo no mesmo estado de energia. Se expressarmos a largura natural em comprimentos de onda, escrevemos a expressão,

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda \hbar}{E \Delta t}. \quad (5.2)$$

Se tomarmos a vida média do estado com essa incerteza e levarmos em consideração que a vida média neste intervalo é de $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s, resultaria em larguras típicas devido a este efeito da ordem de $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Å, em torno de 4000Å, que são desprezíveis quando comparadas aos outros tipos de alargamento. O alargamento natural apresenta um perfil lorentiziano. Quando um elétron em um átomo absorve um fóton, ele ganha energia e transita de um nível de energia menor E_1 para um nível de energia maior E_2 , este agora está em seu estado excitado e espontaneamente pode decair novamente para o estado E_1 liberando um fóton. Este processo na qual há liberação de um fóton é chamado de emissão espontânea. Podemos descrever o alargamento como segue: digamos que uma quantidade de átomos N_2 em um nível de energia E_2 permaneça neste nível por um determinado tempo t , e que queremos encontrar a taxa de transição do nível E_2 para o nível E_1 , partindo da seguinte equação:

$$\frac{dN_2}{dt} = -AN_2 \quad (5.3)$$

Onde A é chamado de coeficiente de Einstein para transições radiativas. Desta forma a equação 5.3 tem a seguinte solução:

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-At} \quad (5.4)$$

A equação 5.4 nos mostra que o número de átomos, quando em níveis excitados, decai exponencialmente com uma constante de tempo τ . O alargamento natural pode ser aproximado por uma função que descreve um pico de modo que possamos calculá-lo como sendo a largura a meia altura desta função. E a forma destas linhas espectrais, podem ser Lorentziana, Gaussiana e Voigt. Quando um átomo que está em seu estado excitado em um nível E_2 tende à decair espontaneamente e libera fótons, se pode afirmar que da mesma maneira que a população de elétrons decai exponencialmente, a intensidade luminosa devido à emissão de fótons também decai exponencialmente, que de acordo com a equação 5.4 pode ser descrita na seguinte forma:

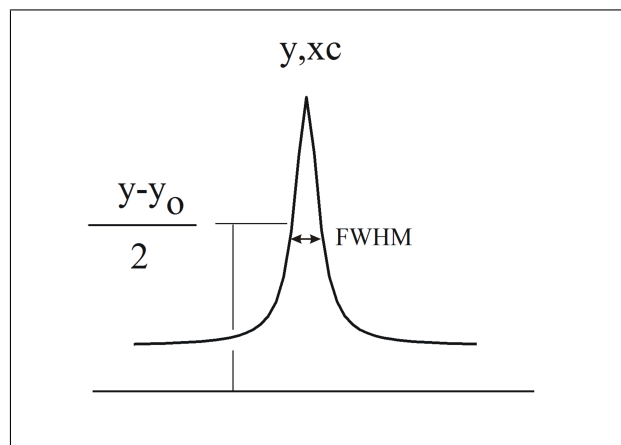
$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau} \quad (5.5)$$

Como intensidade descrita pela equação 5.5 corresponde a um campo elétrico que também decai exponencialmente ao tomarmos sua transformada de Fourier obtemos o perfil de linha do alargamento natural. Este perfil tem a forma Lorentziana e é representado pela função:

$$I(\nu) = \frac{\gamma/4\pi}{\pi(\nu - \nu_0) + (\gamma/4\pi)} \quad (5.6)$$

Onde γ é uma constante e $(\nu - \nu_0)$ é a diferença na frequência da transição, sua largura a meia altura, descrita por $\text{FWHM} = 1/2\pi\tau$ é representada na figura 5.1.

Figura 27 – Representação das características do FWHM.



5.2 Alargamento Doppler

O alargamento Doppler é causado pelo deslocamento aparente no comprimento de onda da radiação, devido à movimentação térmica dos átomos ou moléculas, o observador vê a mudança

na largura da linha provocada pelo aumento na velocidade em que estes átomos viajam. A forma da linha segue a distribuição de velocidades de átomos em um gás, para um observador com uma velocidade v_x o efeito Doppler pode ser dado, como a razão da largura da linha $\Delta\lambda$, com comprimento de onda λ_0 em função da velocidade da luz c ,

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{v_x}{c} \quad (5.7)$$

Em equilíbrio térmico T , se segue a distribuição de Maxuell, que nos diz a distribuição do número de átomos ou moléculas N em um gás,

$$\frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{(\pi)^{1/2}\alpha} e^{-(v_x^2/\alpha^2)} dv_x \quad (5.8)$$

Onde α é a velocidade mais provável. Podemos agora substituir v_x da equação 5.7 em 5.8 para encontrarmos a fração de átomos que estão emitindo com a frequência entre o intervalo de ν e $(\nu + d\nu)$,

$$\frac{dN(\nu)}{N} = \frac{c}{(\pi)^{1/2}\nu_0\alpha} e^{-[c\Delta\nu/\nu_0\alpha]^2} d\nu \quad (5.9)$$

Na expressão 5.9 a intensidade da frequência na qual os átomos são emitidos é proporcional ao $dN(\nu)$, então podemos definir o perfil da linha para o alargamento Doppler como sendo do tipo gaussiano, mas para que a expressão para essa linha fique em termos do $\Delta\lambda$ que é o FWHM da linha, a equação 5.9 se torna,

$$f(\nu) = 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \frac{1}{\Delta\lambda} e^{[-4\ln 2(\frac{\nu_0 - \nu}{\Delta\lambda})^2]} \quad (5.10)$$

A equação 5.10 representa a forma na qual o alargamento Doppler aparece.

5.3 Alargamento Stark

Em plasmas de alta densidade na qual compreende ordens de 10^{10} à 10^{12} cm^{-3} , tanto o alargamento natural como o doppler são desprezíveis, quando comparado ao alargamento Instrumental e Stark. O alargamento stark, também conhecido como alargamento por pressão, produz o deslocamento dos níveis de energia dos átomos e íons que se encontram próximos, devido à interação entre ambos. Este alargamento depende da distância média entre as partículas, ou seja, da pressão, que é uma grandeza inversamente proporcional a distância média das partículas. Este tipo de interação não afeta por igual os níveis de energia, mas depende das interações que existe internamente no átomo ou íon.

Um caso particular do alargamento stark, é o fato de que afeta de forma significativa os perfis de linha observada no plasma produzido por laser. Através de uma abordagem simples discutiremos como este tipo de fenômeno altera a largura da linha espectral. Partindo dos argumentos de probabilidades, o número de átomos que não são perturbados após um tempo de vida t , está relacionado com,

$$N(t) = N(t)e^{-t/t_0} \quad (5.11)$$

Esta expressão é a mesma utilizada para descrever o decaimento espontâneo dos átomos quando são naturalmente perturbados por: luz, temperatura, etc. Por consequência o perfil de linha também é similar com o perfil dado pelo alargamento natural, com isso é normal não conseguirmos explicar quando ocorrem larguras de linha assimétricas, que poucas vezes são observadas.

O livro texto (THORNE, 1999) descreve que há dois tipos de aproximação que contribuem para as interações entre átomos e íons, a aproximação impacto que assumem colisões instantaneamente para tempos τ_c , tempo este que corresponde ao tempo de duração da colisão (muito menor do que os tempos entre as colisões, t_0) e a aproximação quase-estática que corresponde a uma perturbação contínua. Para a linha espectral em questão é possível que o centro da linha seja descrita pela aproximação impacto, e as laterais da linha pela aproximação quase-estático.

O alargamento stark é usado no cálculo de densidade eletrônica usando perfis de linhas espectrais. Devido a radiações produzidas por átomos ou íons estarem sujeitas a constantes influências de campos elétricos devido ao próprio movimento dos mesmos, há uma perturbação que provoca o deslocamento dos níveis de energia, e que estão relacionadas às transições radiativas. Chamamos a interação do átomo com este campo elétrico de efeito Stark. No caso do átomo de hidrogênio a perturbação dos níveis de energia somente é proporcional ao campo elétrico e por consequência os leva ao efeito Stark linear. Os átomos sujeitos a perturbações proporcional ao campo elétrico ao quadrado, produz um deslocamento dos níveis, provocando um alargamento nas linhas chamado de efeito Stark quadrático. O campo elétrico que estamos discutindo pode ser escrito como,

$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (5.12)$$

Podemos ver que para grandes distâncias, r , o efeito Stark será insignificamente pequeno. Se supormos que a mudança no nível de energia do átomo que emite a radiação depende da sua energia de excitação, então, o centro da linha espectral desloca-se de ν_0 para $\nu(r)$. De modo que,

$$\Delta\nu(r) = \nu_0 - \nu_r \quad (5.13)$$

Então, esta variação pode ser dada em termos das próprias variações de energias causadas pelas perturbações dos níveis E_2 e E_1 , superior e inferior respectivamente,

$$\Delta\nu(r) = \frac{1}{\hbar}\Delta E_2(r) - \Delta E_1(r) \quad (5.14)$$

Onde podemos ver que a partir da relação acima, dependendo qual perturbação for maior, corresponderá um deslocamento do centro de linha para o vermelho ou para azul (GRIEM, 1997).

5.4 Alargamento Instrumental

Teoricamente se não houvesse perturbações nos níveis de energia de um átomo, a largura de tal linha seria zero, ou seja, não haveria alargamento algum, porém diferentemente dos outros tipos de alargamento, o alargamento instrumental é ocasionado devido o próprio sistema óptico utilizado experimentalmente. Se o dispositivo usado não produzir alterações na distribuição da energia espectral da fonte (plasma), isso resultaria do dispositivo, uma série de linhas espectrais estreitas. No entanto, as linhas produzidas por um aparelho, sempre terá uma largura de linha limitada, mesmo quando estas corresponderem à emissão monocromática. Esta largura de linha está relacionada com as seguintes circunstâncias:

- A linha espectral é a imagem da fenda de entrada, ou seja, a fenda precisa estar de acordo com a faixa espectral em estudo;
- Os fenômenos de difração dentro do aparelho ampliam a imagem geométrica;
- As deformações e os defeitos do sistema óptico provocam um alargamento maior das imagens;
- o sistema registrador, por sua vez, amplia ainda mais a imagem produzida pelo aparelho;

5.5 Convolução das linhas espectrais

Quando uma rede de difração é iluminada por uma luz monocromática, se forma um padrão de interferência em uma tela (anteparo). Para explicar esse fenômeno, podemos tratar a amplitude de cada raio proveniente de uma fonte luminosa como uma oscilação senoidal, no intervalo entre a rede e o anteparo. Cada raio de luz é representado pela equação,

$$\cos(kr) = (e^{+ikr} + e^{-ikr})/2. \quad (5.15)$$

A superposição das amplitudes de todos os raios no anteparo, resulta numa imagem de difração, demonstrando a natureza ondulatória da luz. Quando a rede é iluminada por uma luz não-monocromática, cada raio tem um conjunto de oscilações senoidais $\cos k_j r$ com diferentes (k_j). A difração na tela, conseqüentemente expõe uma configuração que revela o espectro de (k_j). Esse procedimento no laboratório de obter o espectro de $F(k)$ de um feixe de luz $f(x)$ percorrendo no espaço x antes de chegar a rede, corresponde matematicamente a transformada de Fourier,

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{+ikx} dx. \quad (5.16)$$

A transformada inversa,

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)e^{-ikx} dk, \quad (5.17)$$

corresponde a composição da função $f(x)$ no espaço real a partir da função $f(k)$ no espaço espectral, que é o princípio de holografia no laboratório. Considerando outra função $g(x)$ que por sua vez tem uma transformada de Fourier que corresponde a $G(k)$, e fazendo o deslocamento de x por u em $f(x)$, teremos $f(x - u)$. O compartilhamento entre $f(x - u)$ e $g(u)$ no intervalo de $-\infty < u < +\infty$ é representado por,

$$k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - u)g(u)du, \quad (5.18)$$

$$k(x) = f(x) \otimes g(x) = g(x) \otimes f(x), \quad (5.19)$$

que é conhecida como a integral de convolução.

A transformada de Fourier dessa convolução é,

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f \otimes g(x)e^{+ikx} dx = F(k)G(k). \quad (5.20)$$

Então com base na convolução de funções em uma rede de difração podemos discutir as linhas espectrais que surgem a partir da emissão de determinada radiação produzida por plasma, que dão origem a alargamentos de linhas tais como: natural, doppler, instrumental e stark conforme já discutido em seções anteriores. O processo que se dá pelo envolvimento de duas funções, cujo resultado é uma terceira função, será utilizada para o cálculo da densidade de elétrons do plasma. Dessa forma, será evidenciado uma função do tipo lorentiziana $l(x)$ que está relacionada com o alargamento stark e outra função com característica gaussiana $g(x)$ que está relacionada com o alargamento instrumental.

A ferramenta matemática utilizada na correlação das funções $l(x)$ e $g(x)$ é representada como sendo a convolução \otimes dessas funções,

$$l(x) \otimes g(x) = y_0 + b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{(z - t)^2 + a^2} dt, \quad (5.21)$$

de modo que,

$$a = \frac{\Delta x_L (\ln 2)^{1/2}}{\Delta x_G}, \quad (5.22)$$

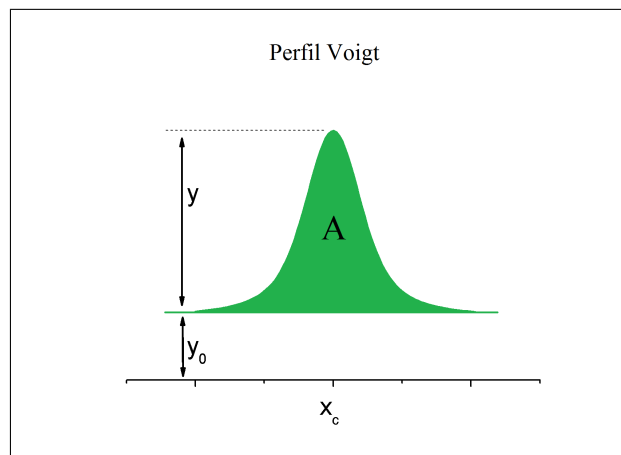
$$b = \frac{2a (\ln 2)^{1/2} A}{\pi^{3/2}}, \quad (5.23)$$

$$z = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{(x - x_c)}{\Delta x_G}, \quad (5.24)$$

onde x é o comprimento de onda que está variando, x_c é o comprimento de onda central da linha, A é a área do perfil Voigt como mostra a figura 5.2, Δx_G é o alargamento instrumental dado por uma gaussiana, Δx_L é o alargamento stark dado por um perfil lorentiziano, y e y_0 são a altura da linha e a distância entre o eixo x e a base da linha respectivamente.

Esse tipo de integral não pode ser avaliada analiticamente (THORNE, 1999), em estudos antigos era tabelado, e com um esforço considerável foi colocado em derivação de aproximações numéricas e desdobrá-las em partes para que atualmente computadores permitem que tanto a geração de funções de voigt e mínimos quadrados, para que um “fit” voigt seja melhor.

Figura 28 – Representação do perfil voigt.



6 Estudo quantitativo do plasma

Neste capítulo vamos falar sobre o equilíbrio termodinâmico local, importante para escolher a região mais adequada para calcular a temperatura e a densidade eletrônica de um plasma que evolui no tempo.

6.1 Equilíbrio Termodinâmico Local

No modelo de equilíbrio termodinâmico local, espera-se que os processos de colisões das partículas sejam os principais determinantes das densidades de elétrons, contudo ocorrem em um tempo pequeno. Sua distribuição responde instantaneamente a qualquer alteração para as características do plasma. Em tais circunstâncias, cada processo é acompanhado por pares que ocorrem em proporções semelhantes ao princípio do estado de equilíbrio. Assim, a distribuição de densidades populacionais dos níveis de energia dos elétrons é o mesmo que seria em um sistema em equilíbrio termodinâmico completo. Vale ressaltar que a distribuição de população é determinada pela lei da mecânica estatística. Embora a densidade e temperatura do plasma possam variar no espaço e no tempo, a distribuição das densidades em qualquer instante, dependem inteiramente de valores locais sobre a densidade, temperatura e composição química do plasma. Estudos realizados por McWhiter (FUGIMOTO, 1990), nos diz que para sabermos se um plasma se aproxima do equilíbrio termodinâmico local, o mesmo deve ter uma densidade eletrônica mínima que pode ser calculada por:

$$N_e(cm^{-3}) = 1.6 \times 10^{16} (\Delta E)^3 T^{1/2} \quad (6.1)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados e T é a temperatura. Através deste princípio podemos ter um referencial para uma condição de equilíbrio termodinâmico local.

Se existe o equilíbrio termodinâmico, então, as propriedades do plasma, tais como as populações de níveis de energia, distribuição de velocidade das partículas e o equilíbrio químico, podem ser descritas por meio do conceito de temperatura.

O equilíbrio termodinâmico raramente é completo, por isso foi estabelecido para uma melhor aproximação o equilíbrio termodinâmico local (LTE), que neste caso pode ser útil. O equilíbrio ocorre em pequenas regiões do espaço, embora possa ser algo diferente de região para região. Uma aproximação útil, geralmente existe após um número suficiente de colisões terem ocorridas (DAVID e LEON, 2006).

Griem (GRIEM, 1997) descreve diversos critérios para o átomo de hidrogênio, que dependem da diferença de energia entre os níveis envolvidos. Quanto maior essa diferença, mais é difícil estabelecer o equilíbrio. O pior caso de átomos neutros (exceto para o primeiro estados

excitado de gases monoatômicos) é de 10,2 (eV) é a diferença entre o estado fundamental e primeiro estado excitado para o átomo de hidrogênio. A análise de Griem sugere que, para uma temperatura de 1 (eV) que é aproximadamente 11000(K) e sob pressão atmosférica, uma densidade eletrônica de $10^{17}/cm^3$ garantiria as condições de (LTE). As aproximações implicam que os plasmas gerados por LIBS com uma irradiância maior que $10^8 W/cm^2$, à pressão atmosférica, seria suficientemente para análise de várias centenas de nanossegundos depois do início.

6.2 Temperatura do plasma

Se a experiência determina que existe (LTE), a distribuição de várias quantidades, incluindo velocidades de elétrons e populações de níveis de energia ou estágios de íons são dependente de uma quantidade única, a temperatura. Segue daí que: a distribuição de velocidade dos elétrons e dada pela distribuição de maxwell,

$$f_M = \left(\frac{m}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} e^{(-mv^2/2k_B T_e)} \quad (6.2)$$

onde m é a massa do elétron e v a velocidade dos elétrons. As populações relativas de níveis de energia, são dadas pela distribuição de Boltzmann,

$$\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{g_j}{Z} \right) e^{[-E_j/K_B T_e]} \quad (6.3)$$

ou expressa em relação à população de dois níveis de energia,

$$\frac{N_j}{N_i} = \left(\frac{g_j}{g_i} \right) e^{[-(E_j - E_i)/K_B T_e]} \quad (6.4)$$

onde i e j refere-se a dois níveis de energia, N_0 é a população total da espécie, $N_{i,j}$ são as populações dos níveis $E_{i,j}$, $g_{i,j}$ são as degenerescência dos níveis dado por $(2J + 1)$, J é o número quântico de momento angular total do átomo, e Z é uma função de partição que é normalmente utilizada para uma descrição estatística do estado fundamental. A linha espectral em uma aproximação para plasmas opticamente fino, é dado por,

$$I = \left(\frac{hc N_0 g A}{4\pi \lambda Z} \right) e^{-E/K_B T_e} \quad (6.5)$$

A equação 6.5 indica a intensidade radiante por unidade de volume da fonte. A razão das intensidades das duas linhas pode ser escrita como segue:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} \right) e^{[-(E_1 - E_2)/k_B T_e]}, \quad (6.6)$$

aplicando o logaritmo natural e reorganizando os termos temos,

$$k_B T_e = \frac{(E_2 - E_1)}{\ln(I_1 \lambda_1 g_2 A_2 / I_2 \lambda_2 g_1 A_1)}, \quad (6.7)$$

onde os termos com índice 1 e 2, são respectivamente valores pertencentes as linhas H_α e H_β , de tal maneira que a unidade de saída da equação 6.7 será em (eV), mas caso o resultado desejado seja em (K), basta passarmos o k_B para o outro lado da equação.

O cálculo do erro na temperatura eletrônica $\sigma_{K_B T}$ pode ser obtido a partir da derivada parcial da equação 6.7 em relação às intensidades I_1 e I_2 , probabilidade de transição A_1 e A_2 , comprimento de onda λ_1 e λ_2 , e a energia no nível superior E_1 e E_2 . Os erros no comprimento de onda λ_1 , λ_2 e nas energias E_1 e E_2 são desprezíveis.

$$\sigma_{K_B T} = \frac{(K_B T)^2}{(E_1 - E_2)} \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_1}}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_2}}{I_2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_1}}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_2}}{A_2}\right)^2} \quad (6.8)$$

6.3 Densidade eletrônica

O cálculo para encontrarmos a densidade eletrônica, é baseado na teoria de Griem, utilizando o alargamento stark das linhas espectrais. O alargamento se deve pelas interações entre as colisões das partículas carregadas, bem como elétrons ou íons, na qual se define, como sendo um perfil do tipo lorentziano, com uma largura a meia altura proporcional a densidade de elétrons e quase independente da temperatura. Esta expressão foi determinada por Griem (GRIEM, 1964).

$$N_e (cm^{-3}) = 8,02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (6.9)$$

Através da equação 6.9, onde $\Delta\lambda_{1/2}$ é o alargamento stark para linha considerada, $\alpha_{1/2}$ é um parâmetro depende fracamente da temperatura, mas é tabelado também por Griem (GRIEM, 1964), (ver apêndice B).

O cálculo do erro na densidade σ_{N_e} pode ser obtido a partir da derivada parcial da equação 6.9 em relação ao alargamento stark $\Delta\lambda_{1/2}$,

$$\sigma_{N_e} = 12,03 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}^3} \right)^{1/2} \sigma_{\Delta\lambda}, \quad (6.10)$$

onde $\sigma_{\Delta\lambda}$ é o erro no alargamento stark.

7 Dispositivos experimentais e processo experimental

Neste capítulo descrevemos as informações pertinentes ao aparato experimental bem como o procedimento adotado na obtenção das linhas H_α e H_β do plasma gerado por laser.

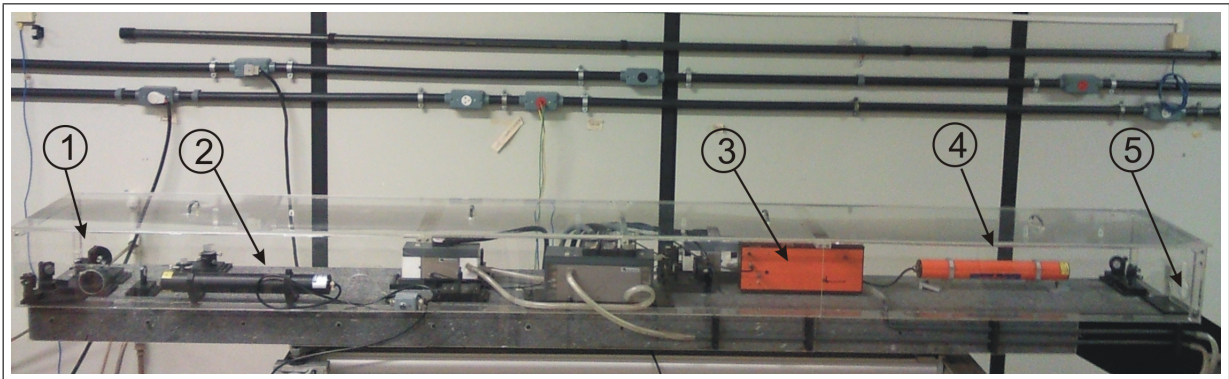
7.1 Laser Nd-YAG

O Laser utilizado neste trabalho foi fabricado pela empresa Quantel, modelo Ng 24, no ano 1982, é de família dos denominados lasers de estado sólido do tipo Nd:YAG, pulsado (Q-switch). Este laser pode atingir energia de até $4,5J$, podendo ser ajustado para energias de $100mJ$, $150mJ$ e $200mJ$ e possui dois osciladores, se o feixe passar apenas em um oscilador a largura do pulso é de $7ns$, caso passe pelo segundo oscilados a largura é de $3ns$. A estrutura cristalina mais comum para o neodímio é um cristal sintético conhecido pela sigla YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*). É um material rígido e quebradiço, que apresenta propriedades ópticas, mecânicas e, sobre tudo térmica, adequadas para um feixe de alta qualidade em uma pequena fração de segundos, à temperatura ambiente. A quantidade aproximada na qual é dopada com neodímio, é de 1% em massa, o que origina uma concentração da ordem de 10^{20} átomos por cm^3 , considerada como ótima para a ação do laser. O elemento de Neodímio é um investimento óptico triplamente ionizado por lâmpadas de flash, como mostra a figura 29 na parte por trás da caixa é onde fica a célula pockell, que é ativada por uma alta tensão, ela permite fazer rápidas comutações da ordem de nanosegundo e é responsável pela comutação do feixe laser. Esta célula pockell funciona como um polarizador do feixe na mesma direção do sinal laser (MEOS, 1999). Os elementos principais do laser são:

- Um oscilador YAG - SF 405;
- Um amplificador de dupla passagem YAG - SF 410;
- Um amplificador de 15,8mm de diâmetro de Nd:Glass - SF 320;
- Uma célula pockell;
- Fonte de alta tensão;

A figura 29, nos mostra os detalhes dos dispositivos do laser utilizado no laboratório do IF-UFF. Os principais componentes do laser encontram-se destacado na figura 29, onde (1) representa um conjunto de componentes óptico, (2) e (4) representam os lasers que são utilizados para realizar alinhamento do laser Nd-YAG, em (3), é onde se localiza um conjunto de

Figura 29 – Sistema que mostra o aparato do laser Nd-YAG, com comprimento de onda de 1064nm e energia que pode chegar até 4,5J.



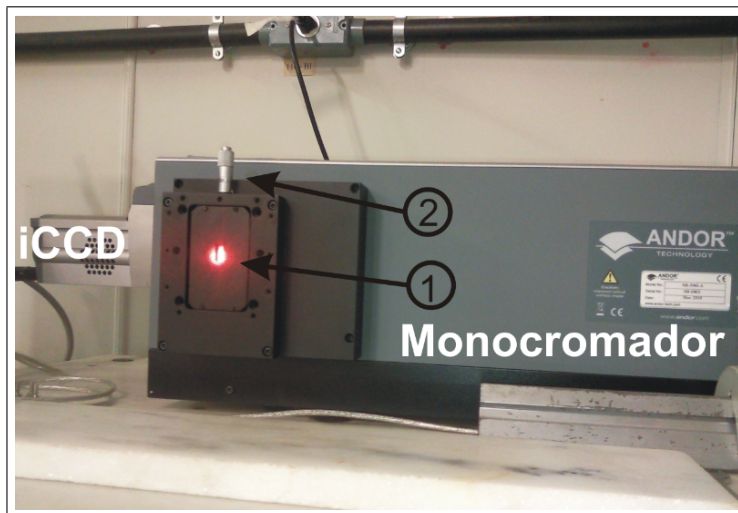
circuitos eletrônicos que recebe sinal TTL, mas com lógica 24V invertida, ou seja, o sinal que vem do gabinete de potência (não mostrado) fica em nível alto (24V), quando baixa (0V) ocorre o disparo da célula pockel, que se localiza por trás desta caixa, e em (5), é o orifício na qual o feixe laser passa. Existe também uma bomba de água usada para refrigerar todo o sistema de alta potência do Laser Nd:YAG, que quando está em funcionamento libera bastante calor. Como procedimento de segurança, em todo o período de experimento é necessário à utilização de óculos de proteção.

7.2 Monocromador

O espectrômetro utilizado foi um monocromador Andor de modelo SR-500i-A, fabricado em março de 2010, com configuração de abertura da fenda de aproximadamente $50\mu\text{m}$. Possui três redes de difração, com 600linhas/mm, 1200linhas/mm e 2400linhas/mm, quanto maior o número de linhas da rede, maior seu poder de resolução, pois consegue discretizar melhor o espectro. Na figura 30 mostramos o equipamento utilizado. Em (1), mostramos onde se localiza a fenda do equipamento, a radiação emitida pelo plasma deve incidir sobre a fenda. Em (2), uma pequena haste vertical acima da fenda na figura 30, se encontra um regulador da largura da fenda, este, depois de ajustado não pode ser alterado, porque sua largura está diretamente relaciona com a faixa espectral em estudo. A câmera iCCD que está acoplada ao monocromador tem resolução de nanosegundo, ou seja, podemos regular uma janela temporal de visualização desde uma escala de nanosegundos até milisegundos. No momento do disparo do laser, é enviado um sinal para o “trigger da iCCD” e a câmera toma este sinal como referência, desta forma podemos atrasar o disparo da iCCD através do software Andor e acompanhar a emissão do plasma.

7.3 Projeto para disparo automático do laser

Quando iniciamos nossos estudos no IF-UFF, desenvolvemos um circuito para realizar os

Figura 30 – Monocromador utilizado para capturar o espectro das linhas H_{α} e H_{β} do plasma formado

disparos automáticos do Laser (Nd: YAG laser Modelo Ng24, Quantel). O projeto do disparador precisava ser simples e funcional, então desenvolvemos o circuito e instalamos o “software” que tem recursos para incrementarmos o número de acumulações desejadas e controle de motor de passo. Segue a descrição do seu funcionamento: Um sinal é enviado pelo programa, o circuito recebe este sinal e envia dois sinais. Um para o laser e outro para o monocromador, na figura 31, é mostrado com mais detalhes a montagem final do circuito embutido na caixa com conectores para os cabos de comunicação e alimentação, o diagrama do circuito é mostrado no anexo 01, o circuito foi elaborado no próprio laboratório da IFF-UFF.

Figura 31 – Detalhes do circuito para disparo automático do laser, em seu aspecto final.

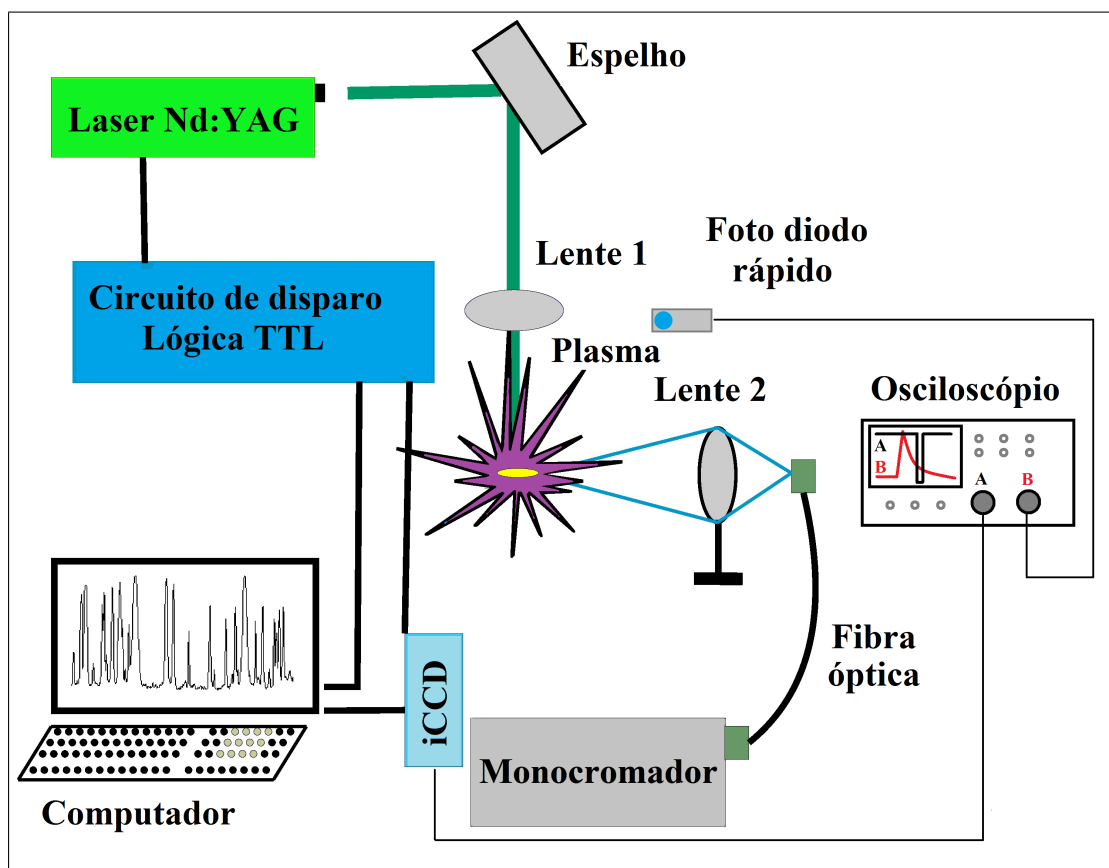


O circuito tem capacidade de comandar também um motor de passo para girar a amostra durante os experimentos, em nosso caso, não foi necessária a utilização do motor de passo, pelo fato de não utilizarmos amostras e sim coletarmos o espectro emitido pelo plasma formado no ar.

7.4 Experimento

A radiação luminosa produzida pelo plasma foi recolhida através de uma lente de quartzo com distância focal de 100mm, como mostra a figura 8.4. Esta lente foi utilizada para formar uma imagem do plasma sobre a fenda de entrada de um espectrômetro do tipo Cerny-Turner (Shamrock SR-500i, com distância focal 0,5 m, rede de difração de 1200linhas/mm, a largura da fenda foi ajustada para $50\mu\text{m}$). O espectrômetro foi equipado com detector tipo (iCCD iStar-DH734-18F-03, tecnologia Andor). A faixa de comprimento de onda do espectro registrada foi 200 - 700nm com resolução espectral de 0,030nm a 632,800nm. O diagrama esquemático do conjunto experimental é mostrado na figura 32.

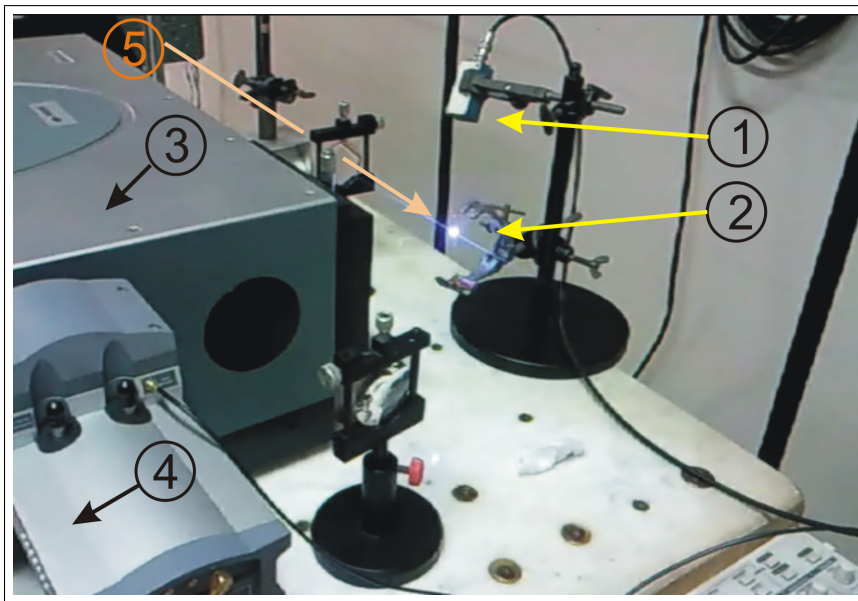
Figura 32 – Detalhes do diagrama esquemático do processo Experimental



O tempo de atraso entre um ponto de partida para produzir o plasma e fazer o ajuste do detector pode ser feito através do software Andor. Um fotodiodo rápido foi empregado para monitorizar os sinais do início do plasma, na qual o sinal do foto diodo é conectado ao canal 2 do osciloscópio, e o canal 2 fica restrito a capturar o sinal de disparo da iCCD, com isso podemos selecionar diferentes tempos de atraso e “andar” progressivamente na evolução do plasma. A dimensão do plasma é cerca de 3mm de diâmetro. O sinal adquirido com um atraso no tempo de 500ns, foi suficiente para suprimir os sinais de fundo da radiação contínua do plasma (BORGES, 2007). Um tempo curto, 50ns, foi escolhido para evitar fortes mudanças na temper-

atura do plasma e na densidade eletrônica durante as medições e garantir os sinais bem visíveis de emissão para as linhas em estudo. Em cada medição, a emissão do plasma foi medida em média por 100 disparos do laser. Todas as operações foram controladas pelo computador e realizadas no ar, à pressão atmosférica. Os detalhes do plasma gerado por laser, usando comprimento de onda de 1064nm, estão mostrados na figura 33, podemos ver o fotodiodo, na qual compreende resolução de nanosegundo, e as lentes utilizadas para focalizar o espectro.

Figura 33 – Conjunto experimental, mostrando a forma do plasma produzido por laser, com comprimento de onda 1064nm.



Continuando a explanação da figura 8.5, em (1) temos o fotodiodo com tempo de resposta de 1ns, em (2) o plasma formado somente com a focalização do feixe que vem de (5) passando pela lente convergente, distância focal de 100mm, em (4) podemos ver a câmera iCCD que está acoplada ao monocromador em (3).

8 Análise gráfica e numérica

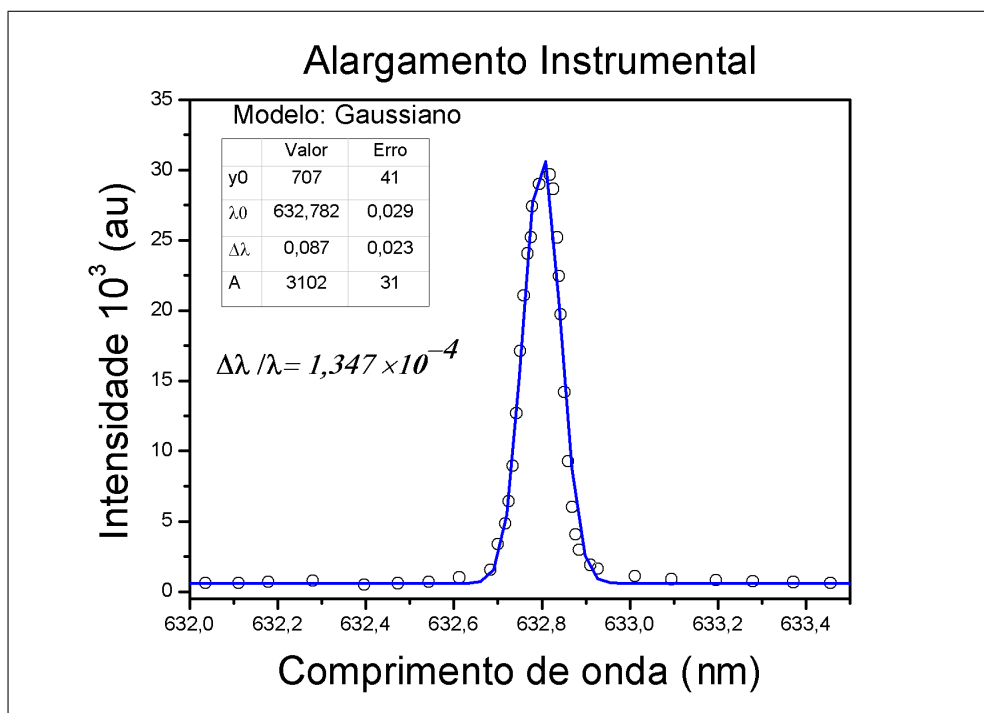
Neste capítulo, será apresentada uma análise dos resultados obtidos na observação das linhas H_α e H_β do hidrogênio. O objetivo aqui, é determinar a densidade e temperatura eletrônica do plasma. Nas seções 8.1, 8.2, 8.3, 8.4 serão apresentados os resultados para as linhas espectrais e na seção 8.5 mostraremos as tabelas relacionadas aos resultados. As grandezas que serão analisadas foram obtidas através de produção de plasma usando o laser Nd:YAG ajustado para as energias $100mJ$, $150mJ$ e $200mJ$.

8.1 Análises das linhas espectrais

Com base no livro do Griem (GRIEM, 1964), montamos o procedimento para a análise abaixo:

1º) Obter o valor do alargamento instrumental do monocromador utilizando um laser He-Ne com comprimento de onda $632,820nm$. Usando o modelo gaussiano para linha laser (este modelo é o que mais se aproxima da característica da linha). Através do “FWHM” desta linha foi possível determinar a constante que nos permite calcular o alargamento instrumental para as linhas H_α e H_β . como mostra a figura 34.

Figura 34 – Perfil gaussiano para a linha laser He-Ne .



Na figura 34 as bolinhas pretas representa os dados experimentais e a linha de azul o perfil

gaussiano. O valor encontrado para a constante de alargamento nesta dissertação foi de:

$$C_{inst} = \frac{\Delta\lambda_{laser}}{\lambda_{laser}} = 1,34 \times 10^{-4}. \quad (8.1)$$

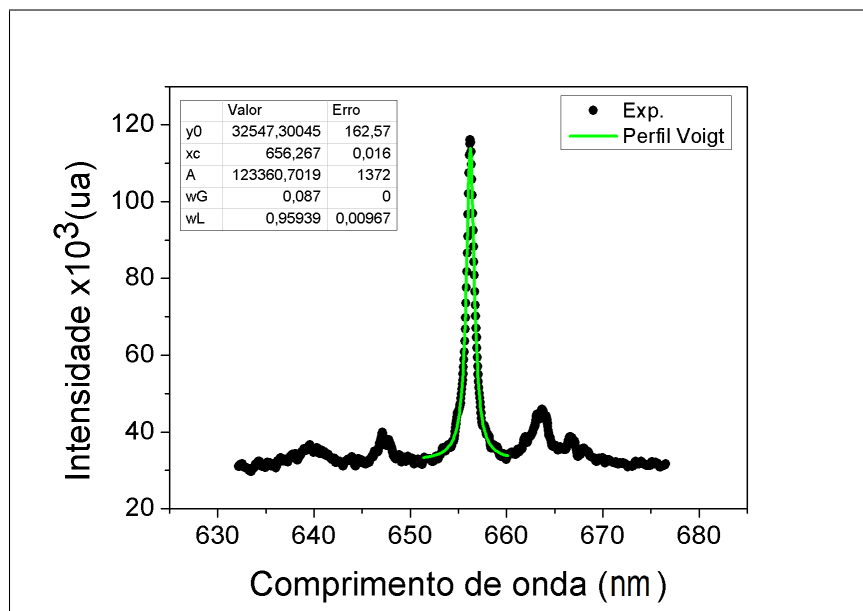
2º) Uma vez calculada a constante, podemos utilizá-la para toda e qualquer linha a ser analisada pelo espectrômetro que estamos utilizando. Em seguida podemos estimar o alargamento instrumental para a linha H_{α} , este alargamento foi obtido ao multiplicarmos a constante da equação 8.1 pelo comprimento de onda da linha H_{α} e H_{β} do hidrogênio de forma que,

$$\Delta\lambda_{H_{\alpha}} = C_{inst}\lambda_{H_{\alpha}} = 0,087nm, \quad (8.2)$$

$$\Delta\lambda_{H_{\beta}} = C_{inst}\lambda_{H_{\beta}} = 0,065nm. \quad (8.3)$$

3º) Ajustamos as linhas espectrais observadas através de um modelo voigt (convolução do perfil gaussiano com o lorentiziano). Alteramos o valor do alargamento instrumental (perfil gaussiano) wG para o valor que foi calculado usando as equações 8.2 e 8.3, estes parâmetros ficaram fixos durante o ajuste. Após o ajuste obtemos dois valores importantes, o alargamento lorentiziano wL que é o valor do alargamento stark (ou também chamado de alargamento colisional) que está ligado com a densidade eletrônica, e a área da curva A que é proporcional a intensidade da linha, como mostra a figura 35.

Figura 35 – Perfil voigt para a linha H_{α} .



As formas das linhas e sua evolução temporal obtidas experimentalmente para energias de $100mJ$, $150mJ$ e $200mJ$ referente às linhas H_{α} e H_{β} são mostradas a seguir nas figuras de 36 à 41.

Figura 36 – Evolução temporal da linha H_{α} para o plasma produzido à pressão atmosférica (100mJ).

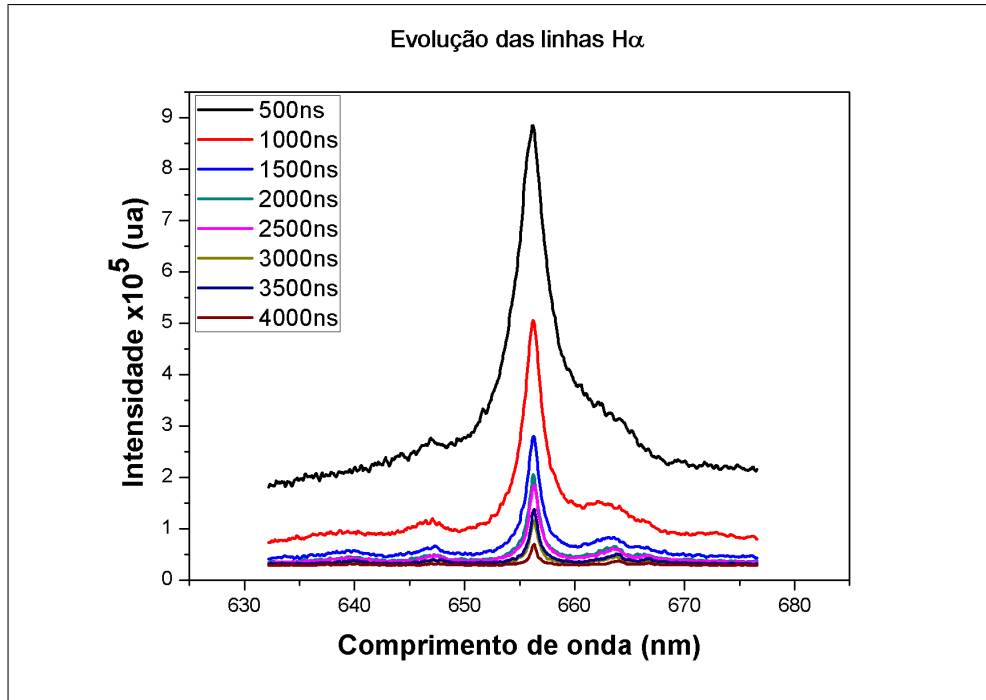


Figura 37 – Evolução temporal da linha H_{β} para o plasma produzido à pressão atmosférica (100mJ).

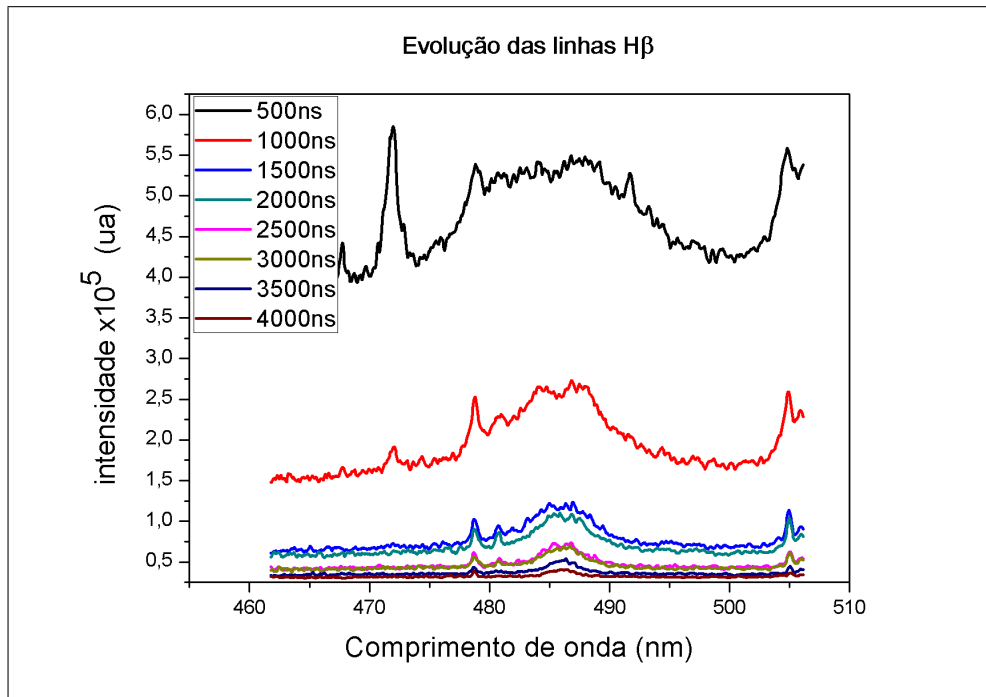


Figura 38 – Evolução temporal da linha H_{α} para o plasma produzido à pressão atmosférica (150mJ).

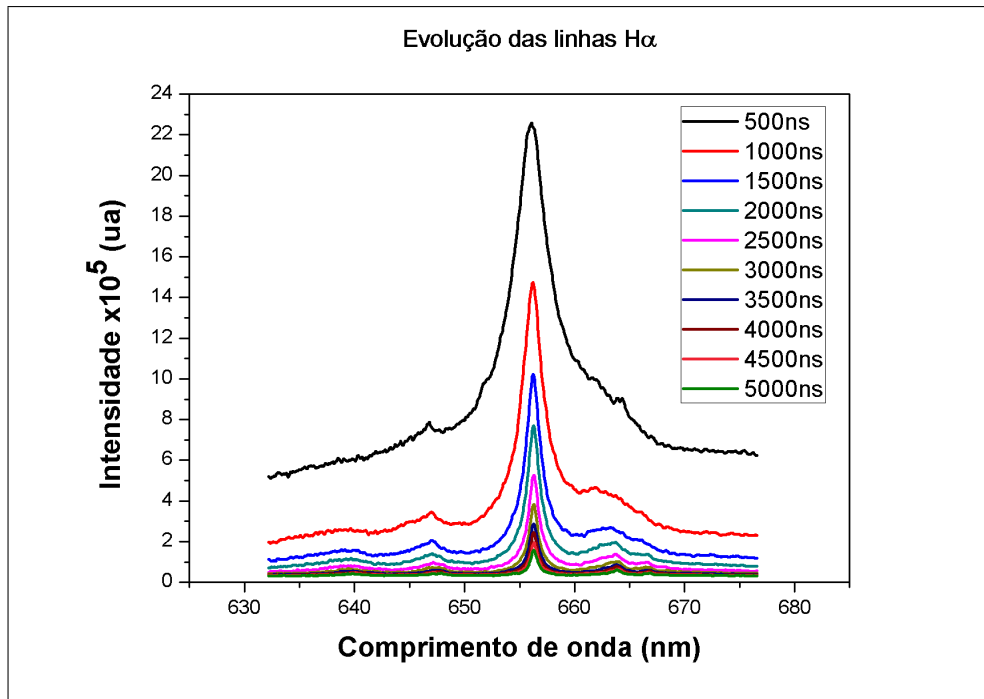


Figura 39 – Evolução temporal da linha H_{β} para o plasma produzido à pressão atmosférica (150mJ).

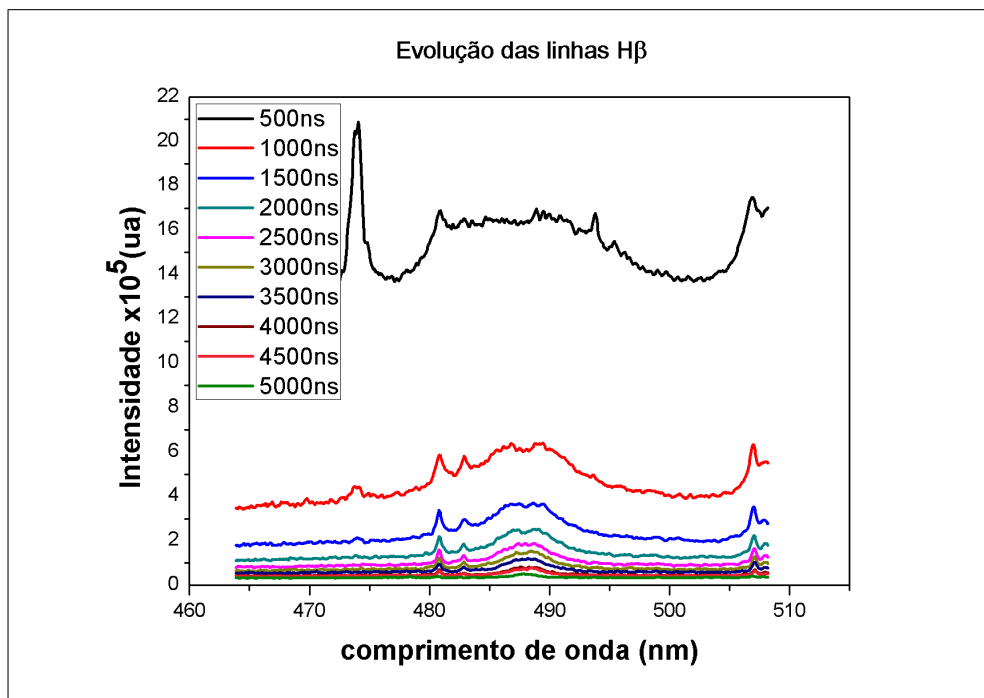


Figura 40 – Evolução temporal da linha H_{α} para o plasma produzido à pressão atmosférica (200mJ).

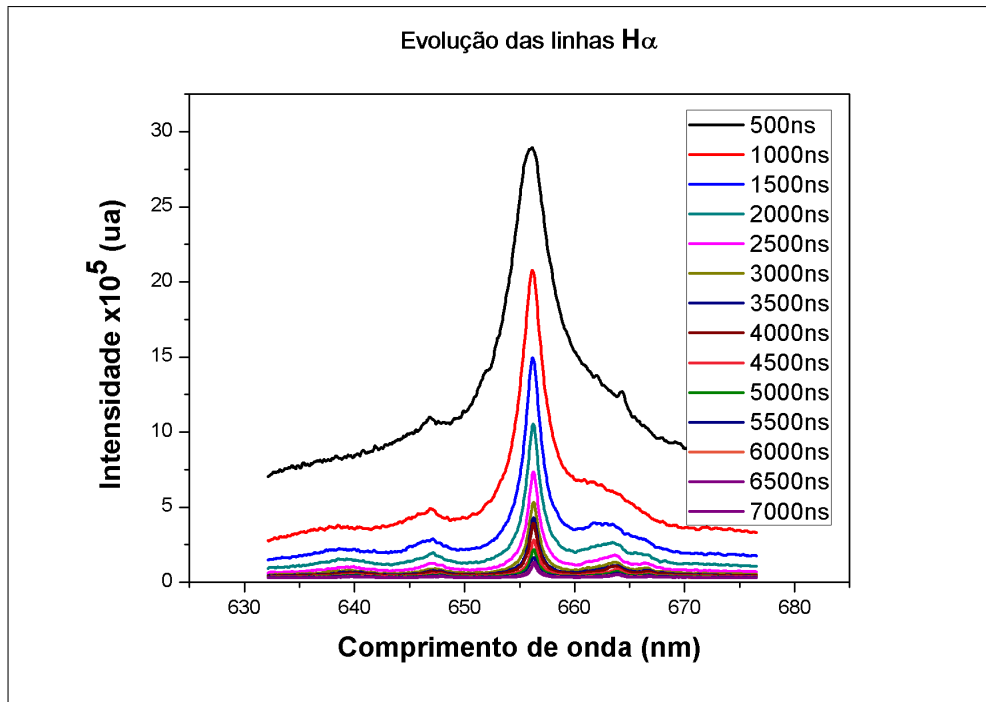
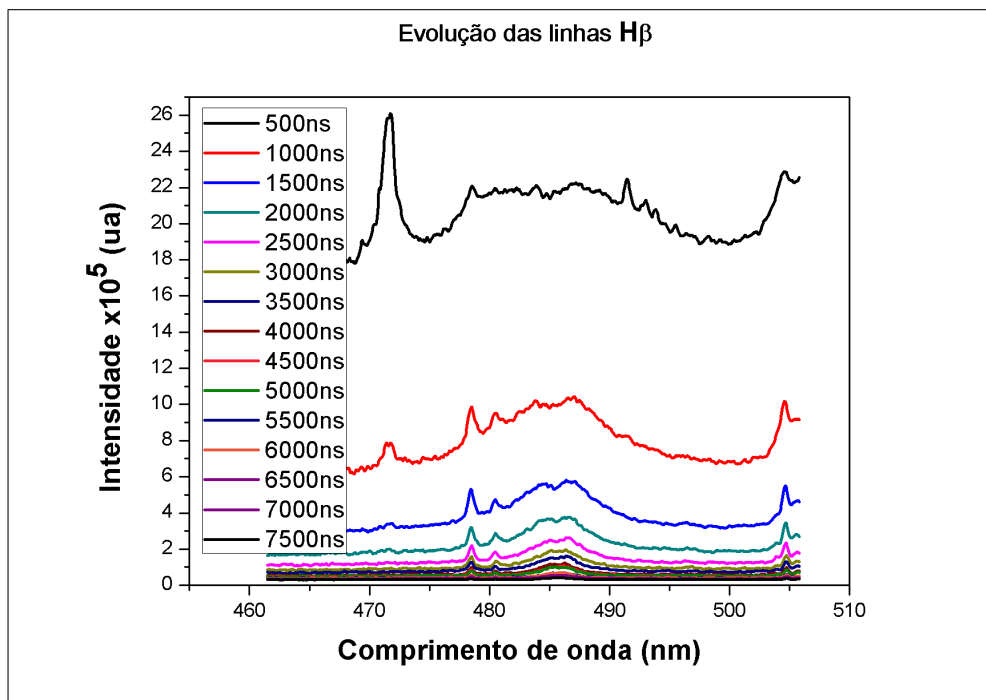


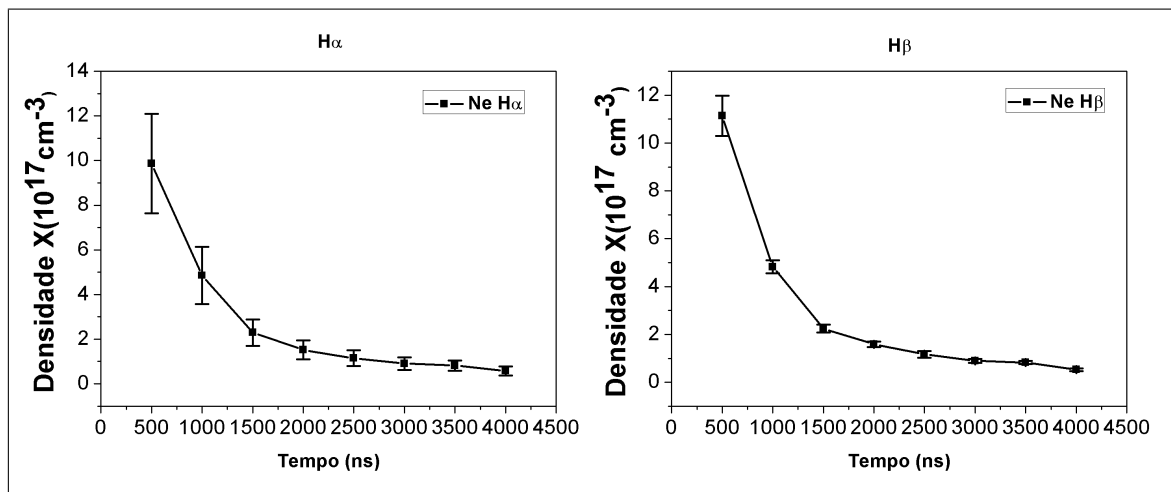
Figura 41 – Evolução temporal da linha H_{β} para o plasma produzido à pressão atmosférica (200mJ).



8.2 Evolução temporal da densidade

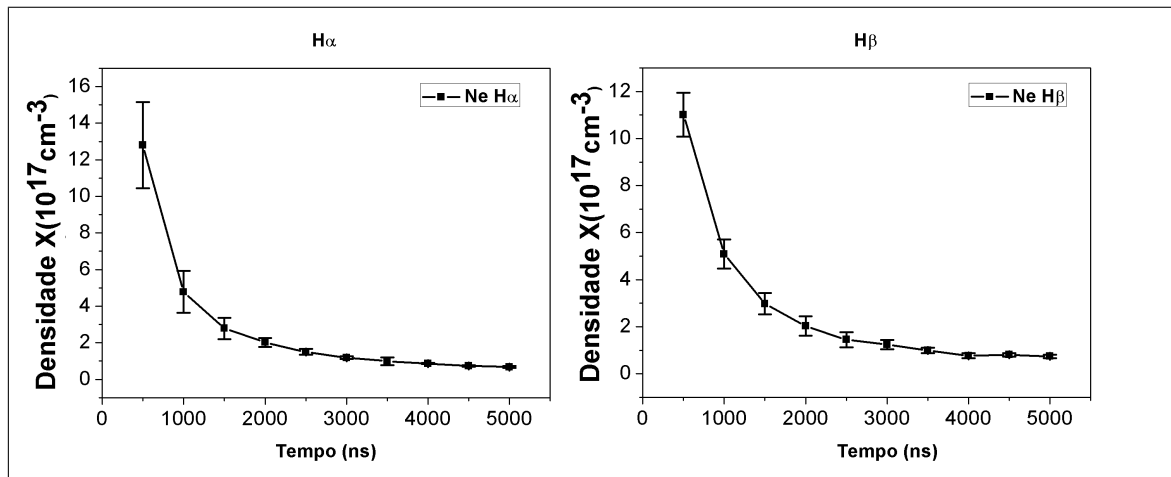
Com base nas figuras de 36 à 41 da seção 8.1, podemos observar que a largura a meia altura diminui com o tempo, mas percebemos que quando se chega a um determinado valor na escala temporal, em torno de 4500ns, a largura a meia altura não diminuía mais. Constatamos que isto ocorreu pelo motivo da própria resolução da rede de difração utilizada no monocromador, com base nisto, calculamos a densidade eletrônica para energia de 100mJ, para um intervalo de tempo de 00-4000ns, 150mJ até 5000ns e 200mJ até 6000ns. Utilizando a equação 6.9, calculamos a densidade eletrônica do plasma, obtendo sua evolução temporal. Nas figuras de 42 à 44 são mostrados os resultados obtidos para a densidade eletrônica em função do tempo.

Figura 42 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.



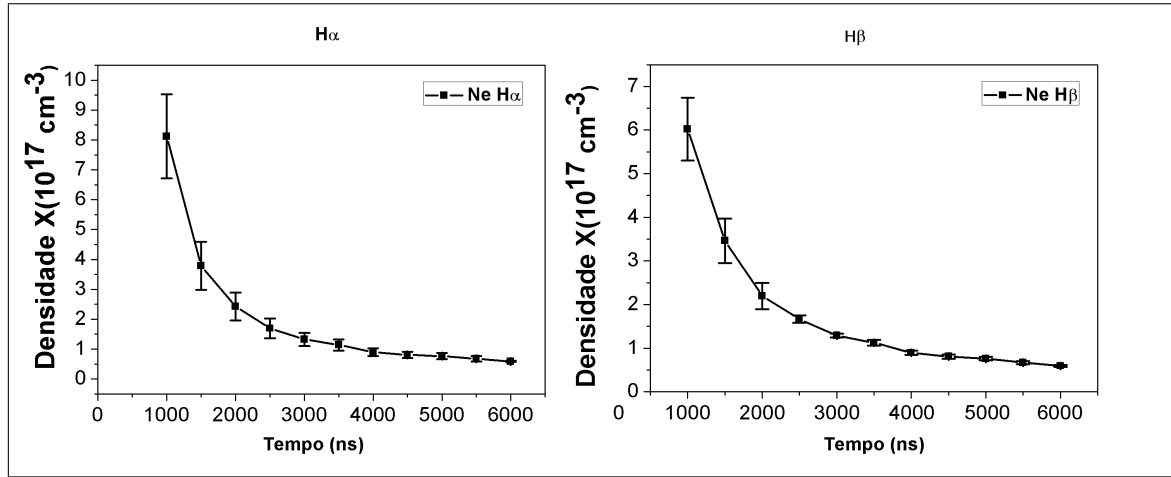
Estes valores foram obtidos do alargamento Stark da linha H α (lado esquerdo) e linha H β (lado direito) emitida por um plasma gerado por um pulso laser de 100mJ.

Figura 43 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.



Estes valores foram obtidos do alargamento Stark da linha H_{α} (lado esquerdo) e linha H_{β} (lado direito) emitida por um plasma gerado por um pulso laser de $150mJ$.

Figura 44 – Decaimento da densidade eletrônica em função do tempo.



Estes valores foram obtidos do alargamento Stark da linha H_{α} (lado esquerdo) e linha H_{β} (lado direito) emitida por um plasma gerado por um pulso laser de $200mJ$.

8.3 Comparação das densidades

Com base nos resultados obtidos na seção 8.2, realizamos comparações entre as densidades. Confrontamos os dados obtidos para as densidades do plasma calculado através das linhas H_{α} e H_{β} , como mostram as figuras 45 e 46. Os gráficos nos mostram os resultados para cada uma das análises realizadas. A linha H_{α} tem maior probabilidade de transição, por consequência terá maior probabilidade de absorção. Uma maneira de vermos isto no gráfico é quando o ponto referente à intersecção dos resultados das densidades do plasma fica plotado muito afastado da reta.

Figura 45 – Comparação entre as densidade obtidas pelo alargamento das linhas H_{α} e H_{β} para o plasma de ($100mJ$) lado esquerdo e ($150mJ$) lado direito.

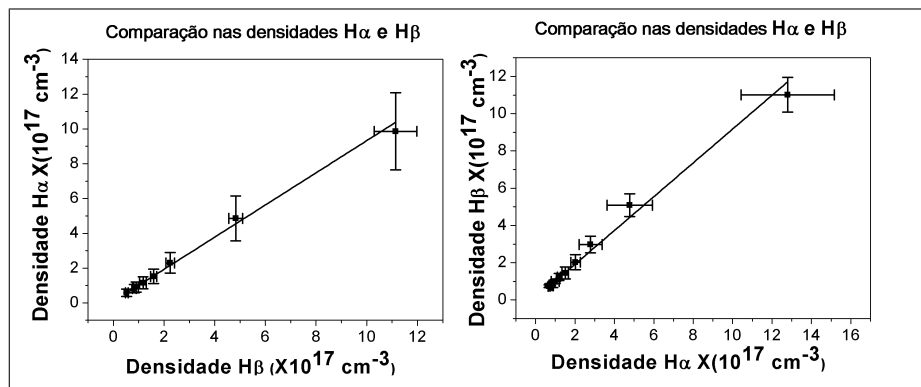
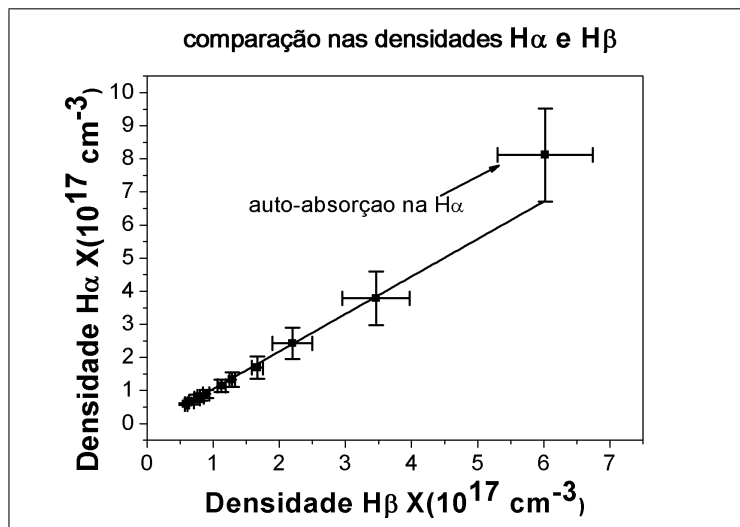


Figura 46 – Comparação entre as densidade obtidas pelo alargamento das linhas H_α e H_β para o plasma de (200mJ).



Nas figuras 45 e 46, apresenta-se uma comparação das densidades calculadas com as linhas H_α e H_β do hidrogênio para um mesmo intervalo de tempo. Esse confronto de informações é realizado com intuito de observar o grau de coerência dos resultados calculados. Na figura 45 lado esquerdo, e 45 lado direito, para as energias de 100mJ e 150mJ respectivamente, nota-se que as densidades calculadas estão de acordo com o esperado, uma vez que, dentro do erro o gráfico é linear. A figura 46, na qual a energia foi elevada para 200mJ observa-se que o ponto em 500ns, que marca o início de formação do plasma, possui uma maior absorção e por isso apresenta um maior desvio.

8.4 Evolução da temperatura eletrônica

Utilizando a equação 6.7 do capítulo 6, para calcular a temperatura, apresentando o seu decaimento da temperatura em função do tempo. Podemos observar que nas figuras 47,48 e 49, a temperatura eletrônica também decai em função do tempo e é diretamente proporcional às densidades de elétrons. Na figura 47, só foi possível calcular a temperatura até o tempo de 4000ns, para a figura 48 alcançou-se um tempo de até 5000ns, já para a figura 49, foi alcançado um tempo maior de 7000ns, mas ficou bem evidente que pelo fato de não conseguirmos calcular a densidade para este nível de energia em 200mJ, por consequência também não conseguimos calcular a temperatura já que esta depende exclusivamente das características tanto da linha H_α quanto da H_β .

Os resultados foram obtidos variando a energia do laser para: 100mJ, 150mJ e 200mJ respectivamente.

Figura 47 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 100mJ.

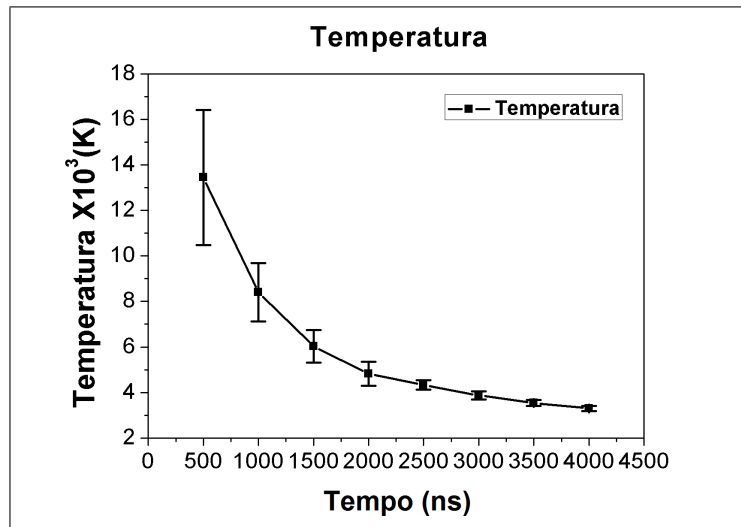


Figura 48 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 150mJ.

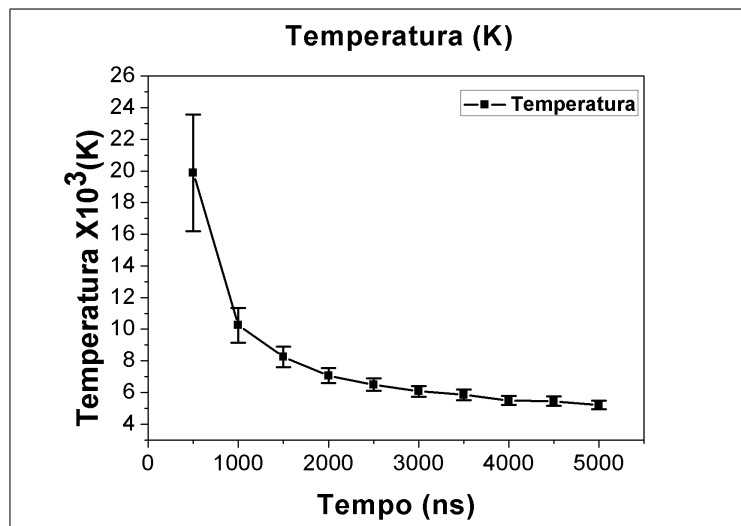
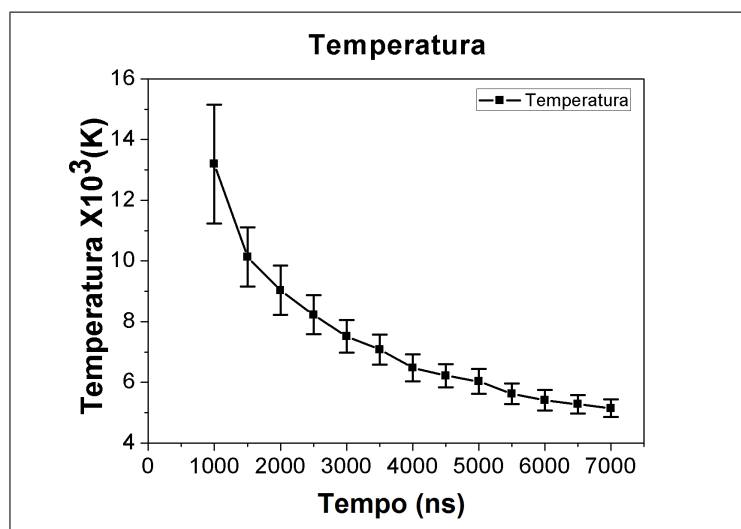


Figura 49 – Decaimento da temperatura eletrônica em função do tempo para o plasma de 200mJ.



8.5 Análise numérica

Com intuito de proporcionar um melhor entendimento da análise realizada para as figuras apresentadas nas seções 8.1, 8.2, 8.3 e 8.4, será apresentada uma sequência de tabelas de 18 a 14, que mostram numericamente a evolução temporal dos resultados obtidos para as grandezas em análise, ou seja, o alargamento Stark, a densidade do plasma, a temperatura do plasma e a intensidade das linhas, bem como os respectivos erros.

Tabela 3 – Decaimento do alargamento stark das linhas H_α e H_β para $100mJ$ energia.

Tempo (ns)	$W_s(\text{Å}) H_\alpha$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\alpha$	$W_s(\text{Å}) H_\beta$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\beta$
500	44,9	6,7	235,4	11,8
1000	28,7	5,0	127,1	4,7
1500	17,6	3,0	72,5	3,6
2000	13,4	2,4	55,7	2,7
2500	11,2	2,2	44,7	3,4
3000	9,6	2,0	36,8	2,4
3500	8,9	1,6	34,4	1,9
4000	7,1	1,6	25,2	1,7

Tabela 4 – Decaimento do alargamento stark das linhas H_α e H_β para $150mJ$ energia.

Tempo (ns)	$W_s(\text{Å}) H_\alpha$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\alpha$	$W_s(\text{Å}) H_\beta$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\beta$
500	51,7	6,3	241,2	13,6
1000	28,1	4,5	135,3	10,8
1500	19,8	2,7	91,8	9,2
2000	16,1	1,2	69,5	9,3
2500	13,2	0,9	54,8	8,0
3000	11,3	0,4	48,9	5,0
3500	10,0	1,4	41,9	3,2
4000	9,2	0,2	34,9	3,1
4500	8,2	0,3	36,0	2,2
5000	7,8	0,3	33,9	2,3

Tabela 5 – Decaimento do alargamento stark das linhas H_α e H_β para $200mJ$ energia.

Tempo (ns)	$W_s(\text{Å}) H_\alpha$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\alpha$	$W_s(\text{Å}) H_\beta$	Erro $W_s(\text{Å}) H_\beta$
500	58,2	5,7	–	–
1000	39,5	4,5	155,9	12,4
1500	24,1	3,4	104,4	10,2
2000	18,0	2,3	75,9	6,9
2500	14,2	1,8	62,3	2,0
3000	12,1	1,3	51,8	1,1
3500	11,0	1,2	46,9	1,7
4000	9,4	0,8	39,7	1,4
4500	8,7	0,7	36,8	1,5
5000	8,4	0,7	35,2	1,3
5500	7,8	0,6	32,0	1,1
6000	7,1	0,1	29,3	0,6

Tabela 6 – Decaimento da densidade do plasma à pressão atmosférica para $100mJ$ energia.

Tempo (ns)	$N_e(10^{17}cm^{-3}) H_\alpha$	Erro $N_e H_\alpha$	$N_e(10^{17}cm^{-3}) H_\beta$	Erro $N_e H_\beta$
500	9,8	2,2	11,1	0,8
1000	4,8	1,2	4,8	0,2
1500	2,2	0,5	2,2	0,1
2000	1,5	0,4	1,5	0,1
2500	1,1	0,3	1,1	0,1
3000	0,9	0,2	0,8	0,08
3500	0,8	0,2	0,8	0,07
4000	0,5	0,2	0,5	0,05

Tabela 7 – Decaimento da densidade do plasma à pressão atmosférica para $150mJ$ energia.

Tempo (ns)	$N_e(10^{17}cm^{-3}) H_\alpha$	Erro $N_e H_\alpha$	$N_e(10^{17}cm^{-3}) H_\beta$	Erro $N_e H_\beta$
500	12,8	2,3	11,0	70,9
1000	4,7	1,1	5,0	0,6
1500	2,7	0,5	2,9	0,4
2000	2,0	0,2	2,0	0,4
2500	1,4	0,1	1,4	0,3
3000	1,1	0,0	1,2	0,1
3500	0,9	0,2	0,9	0,1
4000	0,8	0,03	0,7	0,1
4500	0,7	0,04	0,8	0,07
5000	0,6	0,05	0,7	0,07

Tabela 8 – Decaimento da densidade do plasma à pressão atmosférica para 200mJ energia.

Tempo (ns)	$N_e(10^{17} cm^{-3}) H_\alpha$	Erro $N_e H_\alpha$	$N_e(10^{17} cm^{-3}) H_\beta$	Erro $N_e H_\beta$
500	–	–	–	–
1000	1,4	0,01	6,0	0,7
1500	0,8	0,01	3,4	0,5
2000	0,4	0,01	2,1	0,3
2500	0,3	0,01	1,6	0,08
3000	0,2	0,01	1,2	0,04
3500	0,1	0,01	1,1	0,06
4000	0,1	0,01	0,8	0,04
4500	0,1	0,01	0,8	0,05
5000	0,1	0,01	0,7	0,04
5500	0,0	0,01	0,6	0,03
6000	0,0	0,01	0,5	0,02

Tabela 9 – Decaimento da temperatura do plasma à pressão atmosférica para 100mJ energia.

Tempo (ns)	Temperatura (K)	Erro(Er±)	Temperatura (eV)	Erro(Er±)
500	13452,3	2966,6	1,1	0,2
1000	8400,1	1280,4	0,7	0,1
1500	6029,5	707,1	0,5	0,06
2000	4824,8	524,7	0,4	0,04
2500	4331,5	216,5	0,3	0,01
3000	3872,6	176,7	0,3	0,01
3500	3537,6	130,9	0,3	0,01
4000	3297,6	108,9	0,2	0,009

Tabela 10 – Decaimento da temperatura do plasma à pressão atmosférica para 150mJ energia.

Tempo (ns)	Temperatura (K)	Erro(Er±)	Temperatura (eV)	Erro(Er±)
500	19877,4	3681,3	1,7	0,3
1000	10243,3	1106,1	0,8	0,09
1500	8246,1	645,7	0,7	0,05
2000	7066,1	472,2	0,6	0,04
2500	6497,9	402,1	0,5	0,03
3000	6074,9	345,9	0,5	0,02
3500	5845,8	330,8	0,5	0,02
4000	5499,8	295,2	0,4	0,02
4500	5451,0	290,9	0,4	0,02
5000	5211,0	265,6	0,4	0,02

Tabela 11 – Decaimento da temperatura do plasma à pressão atmosférica para 200mJ energia.

Tempo (ns)	Temperatura (K)	Erro(Er±)	Temperatura (eV)	Erro(Er±)
500	-----	-----	-----	-----
1000	13199,0	1959,8	1,1	0,1
1500	10135,1	981,6	0,8	0,08
2000	9036,9	813,9	0,7	0,06
2500	8228,9	648,2	0,7	0,05
3000	7513,7	541,3	0,6	0,04
3500	7078,7	491,02	0,6	0,04
4000	7078,7	443,6	0,5	0,03
4500	6216,6	380,3	0,5	0,03
5000	6029,2	413,6	0,5	0,03
5500	5621,0	337,6	0,4	0,02
6000	5410,4	341,1	0,4	0,02
6500	5277,9	299,2	0,4	0,02
7000	5145,5	287,4	0,4	0,02

Tabela 12 – Decaimento na intensidade das linhas em sua evolução temporal para energia de 100mJ

Tempo (ns)	Int10 ⁵ (ua) H _α	Int10 ⁵ (ua) H _β
500	8,8	5,3
1000	5,0	2,5
1500	2,7	1,1
2000	2,0	1,0
2500	1,8	0,7
3000	1,3	0,6
3500	1,1	0,5
4000	0,6	0,3

Tabela 13 – Decaimento na intensidade das linhas em sua evolução temporal para energia de 150mJ

Tempo (ns)	Int10 ⁵ (ua) H _α	Int10 ⁵ (ua) H _β
500	22,5	16,4
1000	14,6	6,3
1500	10,1	3,6
2000	7,5	2,5
2500	5,2	1,8
3000	3,7	1,4
3500	2,8	1,1
4000	2,4	0,8
4500	1,9	0,7
5000	1,5	0,5

Tabela 14 – Decaimento na intensidade das linhas em sua evolução temporal para energia de 200mJ

Tempo (ns)	Int10 ⁵ (ua) H _α	Int10 ⁵ (ua) H _β
500ns	28,9	21,8
1000ns	20,7	10,0
1500ns	14,8	5,6
2000ns	10,5	3,7
2500ns	7,3	2,5
3000ns	5,2	1,8
3500ns	4,3	1,5
4000ns	3,8	1,1
4500ns	2,8	1,0
5000ns	2,1	0,9
5500ns	1,6	0,7
6000ns	1,4	0,6

Pode-se observar que na tabela 5 não foi possível calcular a largura a meia altura da linha H_β para energia de 200mJ, por este motivo também não foi calculado a densidade, pelo fato da equação em questão depender do alargamento Stark e temperatura eletrônica por razão de necessitar das informações tanto da H_α quanto da H_β, como mostram as tabelas 8 e 11 os dados para a densidade e temperatura eletrônica não estão presentes.

9 Conclusões gerais e perspectivas

O objetivo principal deste trabalho está dividido em duas variantes metodológicas da espectroscopia. A primeira, chamamos de integrada no tempo, na qual se faz uso de uma técnica utilizada para analisar o plasma pulsado, formado por um *Theta – pinch*, ou qualquer fonte espectral que gere baixo grau de ionização. Esta metodologia foi aplicada no capítulo 2, onde se discutiu teoricamente os programas Cowan, relacionados com cálculos da estrutura atômica do Bromo três vezes ionizado. Já a segunda, evidencia a espectroscopia resolvida no tempo, ou seja, técnica mais recente, que podemos utilizá-la para coletar informações em tempo real, ao produzir plasma gerado por laser na superfície de uma amostra, cuja aplicação neste trabalho, deu-se para analisar a densidade e temperatura de plasma formado à pressão atmosférica, utilizando-se as linhas do hidrogênio.

Em 2008, foi publicado 142 transições para o *BrIV*, com cálculo dos níveis de energia para as configurações $4s^2 4p^2 - [4s 4p^3 + 4s^2 4p(4d + 5d + 6d + 5s + 6s + 7s)]$ usando o cálculo Hartree-Fock (TAUHEED, 2008). Como já mencionamos, na primeira parte deste trabalho foi feito uma revisão destes parâmetros utilizando o programa Cowan, cujos resultados foram apresentados no capítulo 4. Ao confrontar os resultados desta dissertação para estas configurações, com aqueles publicados na literatura, observa-se uma discrepância nos resultados obtidos, de tal forma que, faz-se necessário realizar um novo estudo sobre o bromo três vezes ionizado. Os resultados referente à segunda vertente deste trabalho, estão voltados para o cálculo da densidade e temperatura eletrônica de um plasma gerado por laser. Teoricamente, quando o plasma é formado à pressão atmosférica, há emissão de vários elementos presentes na atmosfera. Nesta pesquisa, deu-se ênfase em capturar as duas primeiras linhas do hidrogênio da série de Balmer, pois, estas possibilitam o cálculo do alargamento stark, que por sua vez está diretamente relacionado com o cálculo da densidade. Já a temperatura do plasma, é obtida tendo como base parâmetros referente às duas linhas, como comprimento de onda, nível de energia, entre outros.

Os resultados para esta análise foram evidenciados no capítulo 9, onde se pode constatar através de ilustrações como gráficos e tabelas, que estes estão de acordo com a literatura (GRIEM, 2005), foi possível a captura das linhas até 4000ns, e densidade de elétrons da ordem de 10^{17}cm^{-3} , e temperaturas da ordens de 10^3K . Com base no exposto, concluímos que os objetivos foram alcançados, tendo em vista duas frentes de pesquisa, a fim de enriquecer tanto a base teórica para o Bromo três vezes ionizado como o aperfeiçoamento da técnica LIBS, para análise de plasma gerado por laser. Podemos citar agora algumas futuras investigações para dar continuidade a estas duas linhas de pesquisa, tais como:

- Revisar a base literária do *BrIV*, para que novos artigos científicos sejam publicados, pois, a base literária referente ao Bromo IV ainda está em constante crescimento.
- Utilizar a técnica LIBS, também para caracterizar rochas, terras raras entre outros minérios em boa vista - RR.
- Utilizar a técnica LIBS não só para análise qualitativa, mas também para análise quantitativa.

REFERÊNCIAS

- ALASTAIR I. M. R. **Quantum Mechanics**. 4 ed. New York: Imform, 2002. 307pg.
- ANTUNES, A. et al. **Método de Hartree-Fock: Dois exemplos analiticamente solúveis**. Revista Brasileira de ensino de Física, vol 21, 221-223, junho, 1999.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of PLASMA PHYSICS**. 3. ed. Springer: 2010. 678p.
- BORGES, F. DE O. **Contribuição para o Estudo Teórico-Experimental de Sistemas Atômicos Complexos**. 2007. 163p. Tese de doutorado em Física, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.
- BLOCH, L.; BLOCH, E., **Annalen der Phys.** 7 (1927) 205-206.
- CALLEGARI, F. A. **Espectroscopia Atômica do Silício, Argônio e Xenônio**. 2000. 83p. Tese de Doutorado em Ciências. Intituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2000.
- COWAN, R. D. **The Theory of Atomic Structure and Spectra**. California: 1919. 717p.
- DAVID, A. C. and LEON, J.; RADZIEMSKI; JOHN, W. and SOND I. **Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**, USA, 2006.
- DEB, S. C. **Proc. R. S. A.** 127, 208 (1930).
- FARIAS, E. E. **Sequência isoeletrônica do gálio e espectro do bromo abaixo de 500 angstroms**. 2011. 98p. Tese de doutorado em Física- Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.
- FUJIMOTO, R. W. P. **Whirter**, **Phys. Rev. A** 42, 6588 (1990).
- GRIEM, H. R. **Spectral Line Broadening by Plasmas**, Academic, New York, 1964.
- GRIEM, H. R. HAENKA, J. and Olchawa, W. **Comparison of hydrogen balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results**, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** 38 (2005) 975-1000.
- GRIEM, H.R. (1997). **Principles of Plasma Spectroscopy**, Cambridge University Press, New York.
- HONDA, R. Y. **Pré Ionização E Diagnóstico Espectroscópico De Plasmas Gerados E Confinados Por Campos Magnéticos**. 1980. 128P. Tese de mestrado em ciências - Intituto de física da Universidade estadual de Campinas. Campinas. 1980.

Informações sobre o programa Cowan. Disponível em: <http://www.tcd.ie/Physics/people/Cormac.McGuinness/Cowan/CowanDocumentation.tgz>. Acesso em fevereiro de 2013.

Informações sobre espectros atômicos. Disponível em: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html. Acesso em outubro de 2012.

Informações sobre Laser Nd:YAG. Disponível em: http://newton.physics.uiowa.edu/~rvogel/int_lab_2007_1/pdfs/yag_manual.pdf Acesso em março de 2013.

JOANA, S. M. **Física Quântica da Matéria. Mestrado Integrado em Engenharia Biomédica**, abril de 2011.

JOSHI, Y.N.; BUDHIRAJA, C.J., **Canadian Journal of Physics** 49 (1971) 670-677.

LUNA, F. R. T. **Níveis energéticos e Transições Atômicas no espectro do AR III**. 1994. 92p. Dissertação de mestrado em Física - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1994.

LUNA, F. R. T. **Espectroscopia atômica de emissão de gases e metais**. 1998. 120p. Tese de Doutorado em Física - Instituto de Física "Gleb Wataghin". Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1998.

ORLOSKI, R. V. **Forças de Oscilador Ponderadas e Tempos de Vida para os Espectros de Si II, Si VIII e Si IX**. 2000. 188p. Dissertação de Mestrado em Física. Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, 2000.

RAO, A. S. and RAO, K. R. **Nature**, 131, 170 (1933);

RAO, A. S. and RAO, K. R. P70C. **Phys. Soc.** 46, 163 (1934).

RAO, K. R. D.Sc., and S. GOPALA KRISHNAMURTY, M.A. 1934. **Proc. Phys. Soc.** 46 531

THORNE, A.; LITZEN, U. e JOHANSSON, S. **Spectrophysics Principles and Applications**. Springer. 434p.

TAUHEED, A.; JOSHI Y. N. and JABEEN S. 2008 **Phys. Scr.** 78 065305

VIANNA, J. D. M. **Teoria quântica de moléculas e Sólidos: simulação computacional**-são paulo: editora livraria da física, 2004.

A Diagrama eletrônico

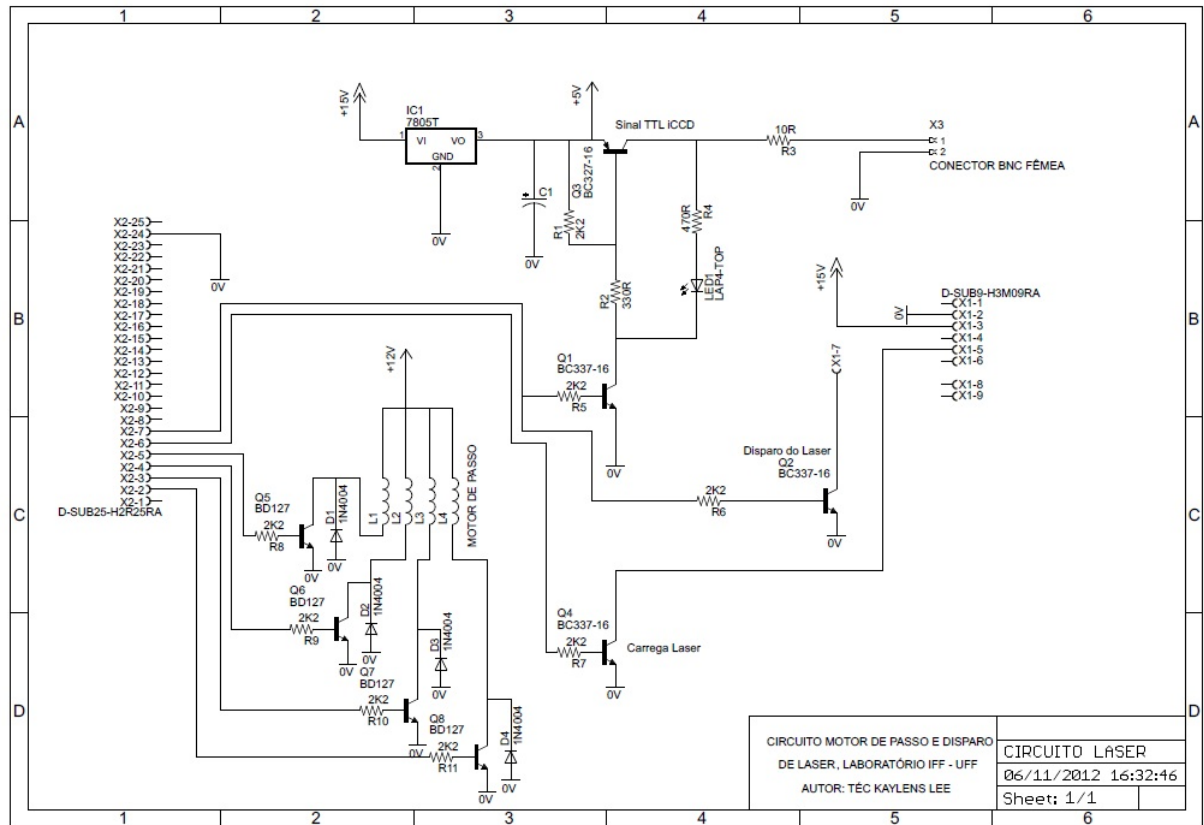


Figura 50 – Diagrama esquemático do circuito para disparo do LASER.

B Informações das constantes $H_{\alpha_{1/2}}$

Tabela 15 – Tabelas para valores de $\alpha_{1/2}$ para utilização no cálculo da densidade.

Temperatura $T_e(k)$	Densidade $N_e(cm^{-3})$	$H_{\alpha} \alpha_{1/2}$	$H_{\beta} \alpha_{1/2}$
$05X10^3$	10^{14}		$7,62X10^{-02}$
$05X10^3$	10^{15}	$9,69X10^{-03}$	$7,87X10^{-02}$
$05X10^3$	10^{16}	$1,49X10^{-02}$	$8,08X10^{-02}$
$05X10^3$	10^{17}	$1,89X10^{-02}$	$7,65X10^{-02}$

Tabela 16 – Tabelas para valores de $\alpha_{1/2}$ para utilização no cálculo da densidade.

Temperatura $T_e(k)$	Densidade $N_e(cm^{-3})$	$H_{\alpha} \alpha_{1/2}$	$H_{\beta} \alpha_{1/2}$
$10X10^3$	10^{14}		$7,74X10^{-02}$
$10X10^3$	10^{15}	$7,77X10^{-03}$	$8,03X10^{-02}$
$10X10^3$	10^{16}	$1,34X10^{-02}$	$8,40X10^{-02}$
$10X10^3$	10^{17}	$1,86X10^{-02}$	$8,51X10^{-02}$
$10X10^3$	10^{18}	$2,15X10^{-03}$	$7,81X10^{-02}$

Tabela 17 – Tabelas para valores de $\alpha_{1/2}$ para utilização no cálculo da densidade.

Temperatura $T_e(k)$	Densidade $N_e(cm^{-3})$	$H_{\alpha} \alpha_{1/2}$	$H_{\beta} \alpha_{1/2}$
$20X10^3$	10^{14}		$7,77X10^{-02}$
$20X10^3$	10^{15}	$6,01X10^{-03}$	$8,15X10^{-02}$
$20X10^3$	10^{16}	$1,14X10^{-02}$	$8,60X10^{-02}$
$20X10^3$	10^{17}	$1,75X10^{-02}$	$9,02X10^{-02}$
$20X10^3$	10^{18}	$2,26X10^{-02}$	$8,96X10^{-02}$
$20X10^3$	10^{19}	$2,35X10^{-02}$	

Tabela 18 – Tabelas para valores de $\alpha_{1/2}$ para utilização no cálculo da densidade.

Temperatura $T_e(k)$	Densidade $N_e(cm^{-3})$	$H_{\alpha} \alpha_{1/2}$	$H_{\beta} \alpha_{1/2}$
$30X10^3$	10^{14}		$7,88X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{15}	$4,98X10^{-02}$	$8,14X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{16}	$1,00X10^{-02}$	$8,60X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{17}	$1,66X10^{-02}$	$9,19X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{18}	$2,25X10^{-02}$	$9,46X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{18}	$2,25X10^{-02}$	$9,46X10^{-02}$
$30X10^3$	10^{19}	$2,57X10^{-02}$	

FONTE: GRIEM, 1964.