

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

Alessandro Rogério Victor

**ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA DE NEODÍMIO EM
LÂMPADA DE CATODO OCO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Dr. Marcelo Geraldo Destro
Orientador

Dra. Maria Esther Sbampato
Coorientadora

Dr. Celso Massaki Hirata
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

Victor, Alessandro Rogério

Espectroscopia optogalvânica de neodímio em lâmpada de catodo oco / Alessandro Rogério Victor.
São José dos Campos, 2010.
129f.

Tese de mestrado – Curso de Física e área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2010. Orientadores: Dr. Marcelo Geraldo Destro e Dra. Maria Esther Sbampato.

1. Espectroscopia optogalvânica. 2. Terras-raras. 3. Neodímio. 4. Separação isotópica a laser
I. Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental. II. Título: Espectroscopia optogalvânica de neodímio em lâmpada de catodo oco

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

VICTOR, Alessandro Rogério. **Espectroscopia optogalvânica de neodímio em lâmpada de catodo oco**. 2010. 129f. Tese de Mestrado em Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Alessandro Rogério Victor

TÍTULO DO TRABALHO: Espectroscopia optogalvânica de neodímio em lâmpada de catodo oco

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de Mestrado/2010

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

Alessandro Rogério Victor
Rua Irineu Varoni, nº 331 – Jardim Ipanema
CEP: 16052-060
Araçatuba – SP – Brasil

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA DE NEODÍMIO EM LÂMPADA DE CATODO OCO

Alessandro Rogério Victor

Composição da Banca Examinadora:

- | | | |
|--------|-----------------------------|----------------------------|
| Prof. | Dr. Arnaldo Dal Pino Júnior | Presidente – ITA/DCTA |
| Prof. | Dr. Marcelo Geraldo Destro | Orientador – IEAv/DCTA |
| Profa. | Dra. Maria Esther Sbampato | Coorientadora – IEAv/DCTA |
| Prof. | Dr. Orlando Roberto Neto | Membro Interno – IEAv/DCTA |
| Prof. | Dr. Flávio Caldas da Cruz | Membro Externo – UNICAMP |

Dedicatória

*Dedico este trabalho
àqueles que sempre me apoiaram
independentemente das circunstâncias,
fontes inesgotáveis de amor, de carinho e de todas as minhas alegrias,
Amado Pai, José Fernando Victor,
Amada Mãe, Mary Suzuki Victor,
e Amados Irmãos, Marcelo, Fernando e Mary-Anne.*

Agradecimentos

Dedico estas poucas palavras para prestar as minhas homenagens e para tentar expressar o inefável, minha gratidão e meu respeito, por todos aqueles que colaboraram, diretamente ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos...

...ao Pai Celestial, por agraciar-me com o dom da vida e permeá-la com as mais diversas e encantadoras criaturas, meus familiares e meus amigos, e pelas constantes bênçãos;

...à minha Família, que sempre ensinou-me a alcançar minhas metas com o meu próprio mérito, sem o seu amor e incentivo qualquer objetivo por mim alcançado seria impossível e sem sentido;

...aos meus orientadores Dr. Marcelo Geraldo Destro e Dra. Maria Esther Sbampato, por aceitarem a orientação dessa pesquisa e conduzirem o seu desenvolvimento com sabedoria e paciência, por acreditarem no meu potencial, pelas conversas e conselhos amigáveis, exemplos de pessoas a seguir, amigos que sempre carregarei no peito;

...ao Dr. José W. Neri, não menos especial e participativo no desenvolvimento dessa pesquisa, pela constante prontidão em auxiliar-me na execução dos experimentos e, sobretudo, pela imensa simpatia, que é inerente à sua pessoa;

...aos amigos, de forma carinhosa e especial, Aline Capella, Juliana B. Matos, Kelly C. Jorge, Leandro L. Tezani, Márcio de Lima Oliveira e Thiago A. Spontoni, pelos memoráveis momentos que passamos juntos, desde a uma simples conversa ao mais iridescente olhar e cintilante sorriso, pelas dicas e conselhos, pela agradável e indispensável companhia no árduo caminho do amadurecimento profissional e pessoal;

...aos amigos distantes, mas não menos presentes em minha vida, Aline Beatriz S. Melo, Ana C. Biscalchin, Camila D. Maia, Márcio K. Yamashita, Sérgio E. Preza e Walessa Mylena M. Oliveira, pelo apoio e carinho, mesmo que estes tenham sido entregues por meio de uma conversa ao telefone ou uma carta ou, ainda, um e-mail;

...ao Dr. Antônio Carlos de Oliveira, pelo desenvolvimento do sistema digital de aquisição de dados e sua manutenção, pela amizade e simpatia;

...ao Dr. Dermeval Carinhana Junior, pela ajuda com o espectrômetro;

...aos amigos do IEAv e do ITA, Diego A. Duarte, Ellen Montinelli, Herly Brazolin, Julio C. Sagáz, Kenya A. Alves, Livia A. Ribeiro, Luiz Felipe N. Barreta, Osmar F.R. Silva, Rodrigo S. Pessoa, Sandro F. Quirino e William S. Fegadolli, pela amizade e companheirismo;

...aos funcionários do IEAv, em especial, Dr. Álvaro J. Damião, Eng. Antônio Luís Ribeiro II, Dr. Antônio Osny Toledo, MSc. Benedito Christ, Eng. Carlos A.B. Silveira, Dr. Claudio J. Rocha, Dr. Fábio D. Origo, Dr. Getúlio de Vasconcelos, MSc. Gilson C.C. Correard, MSc. José Guilherme A.B. Simões, Eng. Kam K. Yum, Dr. Luís C. Ogando Dacal,

Dr. Luiz Gilberto Barreta, Dr. Nicolau A.S. Rodrigues, Dr. Orlando R. Neto, Dr. Roberto M. Anazawa, Dr. Rudimar Riva e Dr. Walter Miyakawa, pelas variadas conversas e conselhos, e
pela proverbial obsequiosidade;

...a Maryangela, Alexandre e suas duas princesas, Virgínia e Maria, pela hospitalidade,
por me receberem em sua casa, fazendo-me sentir como se estivesse em meu próprio lar,
uma família que tenho profunda admiração e carinho;

...ao ITA, pela permissão para a realização deste trabalho;

...ao IEAv, pela infraestrutura cedida;

...ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo
suporte financeiro concedido...

... a todos vocês,

MUITO OBRIGADO!

Epígrafe

*“Nem mesmo o brilho do Sol,
a radiação que sustenta o dia,
pode dispersar o terror que reside na mente das pessoas.
Apenas a compreensão das várias manifestações naturais e
de seus mecanismos internos tem o poder de derrotar esse medo.
[...] Porque a mente quer descobrir, através do uso da razão,
o que existe no longínquo e infinito espaço, longe dos problemas desse mundo,
aquela região onde o intelecto sonha em penetrar, aonde a mente,
livre,
estende seu voo em direção ao desconhecido.”*

De Rerum Natura – Lucrécio

Resumo

O interesse em fotoionização seletiva de isótopos terras-raras tem crescido nas últimas décadas devido às suas aplicações industriais e médicas. Dentre os elementos das terras-raras o Instituto de Estudos Avançados (IEAv) tem especial interesse no neodímio que pode ser utilizado como poderoso ímã permanente, como meio laser, bem como na produção de baterias nucleares auxiliares para satélites. O processo de separação isotópica via laser do átomo de neodímio exige um conhecimento prévio dos seus níveis de energia e suas frequências de absorção. Neste trabalho foi empregada a técnica de espectroscopia optogalvânica de múltiplos passos, limitada por Doppler, em lâmpada de catodo oco comercial com descarga contínua (DC), a fim de identificar as duas primeiras frequências de absorção sequencial, partindo do estado fundamental do neodímio na região espectral entre 580 e 600 nm. As cinco transições do estado fundamental do primeiro fóton nesta região foram identificadas pela espectroscopia optogalvânica, utilizando um laser de corante bombeado por laser de Nd:YAG. A partir da base dados NIST, foram calculadas as possíveis transições de segundo fóton a partir do nível excitado pelo primeiro fóton. Dentre as possíveis transições, foram obtidas experimentalmente sete transições de segundo fóton, quatro delas não estão presentes na literatura disponível e consultada. Nesta etapa, foram empregados dois lasers de corante bombeados por dois lasers de vapor de cobre. Espectros de emissão da lâmpada de catodo oco foram previamente obtidos para a identificação das transições do neodímio e neônio (gás de preenchimento na lâmpada de catodo oco comercial). A simulação do espectro foi empregada para comparação com os dados experimentais, facilitando a interpretação de dados.

Abstract

The interest in selective photoionization of rare-earth isotopes has been increasing in the last decades due to their industrial and medical applications. Among the rare-earth elements the Instituto de Estudos Avançados (IEAv) has special interest in neodymium that can be used as a powerful permanent magnet, such as laser medium, and for the production of nuclear auxiliary batteries for satellites. The laser isotope separation process of neodymium atom requires the knowledge of their energy levels and their absorption frequencies. In this work we employed the technique of Doppler-limited multi-step optogalvanic spectroscopy, in commercial hollow cathode lamp with direct current (DC), in order to identify the first two sequential absorption frequencies, starting from the ground state of neodymium in the spectral region between 580 and 600 nm. Using a dye laser pumped by Nd: YAG, five transitions from the ground state were identified by single-step optogalvanic spectroscopy. From the NIST database, we calculated the possible transitions from these levels excited by the first photon. Among the possible transitions, seven second photon transitions were experimentally identified, four of them are not present in the available and consulted literature. In this step, we employed two dye lasers pumped by two copper vapor lasers. Emission spectra of the hollow cathode lamp were previously obtained for the identification of transitions of neodymium and neon (buffer gas in the commercial hollow cathode lamp). The theoretical spectrum was used for comparison with experimental data to facilitate data interpretation.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
1 Introdução	18
2 Princípios Básicos de Técnicas de Espectroscopia	23
2.1 Espectro Eletrônico Atômico	23
2.2 Aspectos Teóricos da Absorção e Emissão de Luz	24
2.2.1 Emissão Espontânea	25
2.2.2 Emissão Estimulada.....	26
2.2.3 Absorção.....	27
2.2.4 Relação entre os Coeficientes de Einstein e Intensidade de Saturação	28
2.3 Espectroscopia de Absorção Atômica	29
2.4 Espectroscopia de Emissão Atômica	30
2.5 Efeito Optogalvânico	30
2.6 Espectroscopia Optogalvânica.....	33
2.6.1 Formas de Detecção do Efeito Optogalvânico	36
2.6.2 Espectroscopia Optogalvânica de Múltiplos Passos.....	39
3 Considerações Gerais sobre o Átomo de Neodímio.....	41
3.1 Elementos das Terras-raras.....	41
3.2 O Átomo de Neodímio	43
3.3 Alargamentos de Linha Espectral e Simulação de Espectro	47
3.3.1 Alargamento Natural	48
3.3.2 Alargamento Doppler	49
3.3.3 Alargamento por Pressão.....	51

3.3.4 Alargamento Instrumental	52
3.3.5 Convolução de Perfis.....	52
3.3.6 Cálculo das Transições Eletrônicas e Simulação de Espectro.....	53
3.4 Probabilidade de Ocupação de Níveis Inferiores do Átomo de Neodímio.....	57
4 Espectroscopia de Emissão e Optogalvânica do Neodímio.....	59
4.1 Espectro de Emissão de Uma Lâmpada de Catodo Oco de Neodímio.....	59
4.1.1 Arranjo Experimental	59
4.1.2 Resultados e Discussões	60
4.2 Espectroscopia Optogalvânica de Um Passo.....	67
4.2.1 Arranjo Experimental	67
4.2.2 Resultados e Discussões	69
4.3 Espectroscopia Optogalvânica de Dois Passos.....	80
4.3.1 Arranjo Experimental	80
4.3.2 Resultados e Discussões	82
5 Conclusões	98
6 Propostas para Trabalhos Futuros	100
7 Referências Bibliográficas	101
Apêndice A: Código Fonte do Programa Regra de Seleção	110
Apêndice B: Código Fonte do Programa de Simulação do Perfil do Espectro de Absorção e Emissão	122
Apêndice C: Tentativa de Atribuição para as Linhas do Nd Observadas a partir da Espectroscopia de Emissão	125

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquemas de fotoionização por múltiplos passos utilizados no processo de separação isotópica via laser.	21
Figura 2.1: Ilustração do processo de emissão espontânea de um átomo.	25
Figura 2.2: Ilustração do processo de emissão estimulada de um átomo.	26
Figura 2.3: Ilustração do processo de absorção de radiação de um átomo.	27
Figura 2.4: Esquema de detecção do sinal optogalvânico. Amplificador de sinal: <i>Lock-in</i> ou <i>Boxcar Averager</i> ; C: Capacitor; L: Lente; LC: Laser de Corante; LCO: Lâmpada de Catodo Oco; R: Resistor de Lastro.	36
Figura 2.5: Representação do circuito elétrico de descarga e de detecção do sinal optogalvânico.	37
Figura 3.1: Diagrama do presente estado da atribuição de níveis do átomo de neodímio, modificada a partir de Smirnov [66].	46
Figura 3.2: Representação do perfil de linha com largura de linha $\delta\nu$ (FWHM).	48
Figura 3.3: Convolução dos perfis lorentziano e gaussiano (Doppler) resultando no perfil de Voigt [2].	53
Figura 3.4: Ilustração de uma simulação de espectros com perfis convoluídos.	56
Figura 3.5: Simulação de espectros do Nd I e Ne I como convolução do perfil lorentziano, alargamento Doppler e alargamento instrumental para região de 580 a 600 nm.	56
Figura 4.1: Arranjo experimental para espectroscopia de emissão de uma LCO Nd-Ne. FO: Fibra Óptica; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; FM: Fotomultiplicadora; ICCD: Câmara ICCD; L: Lente; LCO: Lâmpada de Catodo Oco de Nd Natural; M: Monocromador; RGE: Registrador.	60

- Figura 4.2:** Espectros de emissão na região entre 580 e 590 nm. a) obtido a partir de uma LCO Yb-Ne ($\times 30$); b) obtido a partir de uma LCO Nd-Ne ($\times 30$); c) espectro simulado para apenas as linhas que decaem para o estado fundamental do Nd; d) espectro simulado para o Nd I (NIST) e e) espectro simulado para o Ne I (NIST). 62
- Figura 4.3:** Espectros de emissão na região entre 590 e 600 nm. a) obtido a partir de uma LCO Yb-Ne ($\times 30$); b) obtido a partir de uma LCO Nd-Ne ($\times 30$); c) espectro simulado para apenas as linhas que decaem para o estado fundamental do Nd; d) espectro simulado para o Nd I (NIST) e e) espectro simulado para o Ne I (NIST). 63
- Figura 4.4:** Arranjo experimental usado na espectroscopia optogalvânica de um passo. A: Amplificador *Lock-in*; C: Capacitor; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; L: Lente; LB: Laser de Bombeio (Nd:YAG, dobrado); LC: Laser de Corante; LCO: Lâmpada de Catodo Oco de Nd Natural; OSC: Osciloscópio; R: Resistência; RGE: Computador Registrador; SIN: Sincronizador. 68
- Figura 4.5:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I na região espectral de 580 a 600 nm. 71
- Figura 4.6:** Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^3H_5^o$, $0 \rightarrow 17162,930 \text{ cm}^{-1}$ (582,651 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler. 74
- Figura 4.7:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 582 nm. 74
- Figura 4.8:** Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^7K_4^o$, $0 \rightarrow 17032,146 \text{ cm}^{-1}$ (587,125 nm), do Nd obtido por ESOG limitada por Doppler. 75
- Figura 4.9:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 587 nm. 75
- Figura 4.10:** Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^7K_3^o$, $0 \rightarrow 16979,352 \text{ cm}^{-1}$ (588,951 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler. 76
- Figura 4.11:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 588 nm. 76

- Figura 4.12:** Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^7K_5^o$, $0 \rightarrow 16844,843 \text{ cm}^{-1}$ (593,653 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler. 77
- Figura 4.13:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 593,6 nm. 77
- Figura 4.14:** Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^7H_5^o$, $0 \rightarrow 16757,037 \text{ cm}^{-1}$ (596,764 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler..... 78
- Figura 4.15:** Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 596,6 nm. 78
- Figura 4.16:** Arranjo experimental usado na espectroscopia optogalvânica de dois passos. A: Amplificador *Lock-in*; ANT: Anteparo; C: Capacitor; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; L: Lente; LB: Laser de Bombeio (Laser de Vapor de Cobre); LC (1 e 2): Laser de Corante (1 e 2); LCO: Lâmpada de Catodo Oco de Nd Natural; OSC: Osciloscópio; R: Resistência; RGE: Computador Registrador; SIN: Sincronizador. 81
- Figura 4.17:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 593,356 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler..... 87
- Figura 4.18:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 593 nm..... 87
- Figura 4.19:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 594,196 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler..... 88
- Figura 4.20:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 593 nm..... 88
- Figura 4.21:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 596,79 e 597,109 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler. 89

- Figura 4.22:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 597 nm. 89
- Figura 4.23:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 594,041 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler. 93
- Figura 4.24:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 594 nm. 93
- Figura 4.25:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 599,177 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler. 94
- Figura 4.26:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 599 nm. 94
- Figura 4.27:** Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 596,635 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125 \text{ nm}$), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler. 95
- Figura 4.28:** Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ em torno de 596,6 nm. 95
- Figura 4.29:** Síntese das absorções do átomo de Nd, obtidos a partir da ESOG de um e dois passos utilizando uma LCO Nd-Ne para a região espectral de 580 a 600 nm. 97

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Terras-raras e algumas de suas aplicações, modificada a partir de [58].	43
Tabela 3.2: Composição isotópica do átomo de neodímio.....	44
Tabela 3.3: Probabilidades de ocupação dos 10 níveis inferiores do átomo de neodímio em equilíbrio térmico a uma temperatura de 1703 K.....	58
Tabela 4.1: Linhas de emissão de Ne e Nd presentes no espectro da LCO na região entre 580 e 600 nm.	66
Tabela 4.2: Transições de níveis calculadas partindo do estado fundamental do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	70
Tabela 4.3: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de um passo, partindo do estado fundamental do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	79
Tabela 4.4: Transições de níveis calculadas partindo do estado excitado a $16979,352\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1 = 588,951\text{ nm}$) do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	84
Tabela 4.5: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de dois passos, partindo do estado excitado a $16979,352\text{ cm}^{-1}$ do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	90
Tabela 4.6: Transições de níveis calculadas partindo do estado excitado a $17032,146\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1 = 587,125\text{ nm}$) do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	92
Tabela 4.7: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de dois passos, a partir do nível excitado a $17032,146\text{ cm}^{-1}$ do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.....	96

1 Introdução

O princípio físico dos métodos de separação de isótopos por lasers difere fundamentalmente dos métodos tradicionais. Os métodos tradicionais, por difusão gasosa ou por ultracentrifugação, baseiam-se na diferença de massa existente entre as variedades isotópicas de um elemento químico. Por outro lado, os métodos de separação por lasers baseiam-se na capacidade diferenciada apresentada pelas variedades isotópicas de um átomo em absorverem radiação eletromagnética em determinadas frequências. Estas diferenças na absorção são devidas aos deslocamentos dos níveis eletrônicos causados por efeitos de volume e de spin nuclear dos diferentes isótopos [1].

O processo atômico de separação dos isótopos por lasers divide-se em dois sistemas mecanicamente independentes, o sistema de evaporação e coleta e o sistema de lasers. No sistema de evaporação e coleta ocorrem os processos de geração de vapor atômico, interações das radiações dos lasers com os isótopos, extração e coleta de íons e coleta do material depletado (rejeito). No sistema de lasers são produzidas as radiações necessárias para excitar e fotoionizar os isótopos de interesse. Neste sistema ocorrem os processos de geração de fótons, ampliações de potência dos lasers de corante utilizados, a combinação dos feixes de lasers, transporte, sintonia e controle das frequências dos lasers.

Embora o maior impulso para o desenvolvimento de novos e eficientes métodos para separação isotópica tenha sido fornecido pela necessidade da separação de urânio ^{235}U , existem crescentes demandas para uso de isótopos na medicina, biologia, geologia, hidrologia, dentre outras áreas. Independente do futuro dos reatores nucleares é, portanto, importante o desenvolvimento de técnicas eficientes para separação de isótopos em média escala. Algumas técnicas, que se baseiam na combinação de excitação seletiva de isótopo por lasers, já têm sido provadas em experimentos de laboratório. Sua extensão à escala industrial,

entretanto, ainda demanda maiores esforços e melhorias [2]. A separação, em escala industrial, por este processo requer um volume de conhecimentos científicos e de capacitação tecnológica que o Brasil ainda não possui. Entretanto, o Instituto de Estudos Avançados (IEAv) vem buscando atingir a autonomia do País desenvolvendo suas atividades de pesquisas nesta área de conhecimento.

O Grupo de Lasers e Aplicações do Instituto de Estudos Avançados (IEAv/EFO) tem conduzido experimentos de separação isotópica de urânio via lasers para ser usado como combustível nuclear, desde meados de 1982. Como o potencial de ionização do urânio é de aproximadamente 6,2 eV, são necessários, pelo menos, três lasers de corante, sintonizados na região do visível, sobre suas apropriadas transições eletrônicas para promover a fotoionização seletiva de seu isótopo ^{235}U [1, 3, 4].

Os elementos químicos das terras-raras ou da série dos lantanídeos possuem potenciais de ionização entre 4,7 e 6,6 eV, muito próximos ao do urânio, fazendo com que eles sejam ótimos candidatos para serem fotoionizados seletivamente utilizando os mesmos sistemas de lasers já implementados para o urânio, nos laboratórios do IEAv/EFO. Para tal, em princípio, basta escolher as transições dos elementos e sintonizar adequadamente os lasers de modo a promover a fotoionização seletiva [5-8]. O interesse na obtenção de alguns elementos das terras-raras e seus isótopos estáveis específicos tem aumentado nas últimas décadas devido às suas muitas aplicações industriais e médicas [9]. Dentre as aplicações dos elementos das terras-raras e seus isótopos, o IEAv tem especial interesse nos isótopos do neodímio (Nd), do itérbio (Yb), do disprósio (Dy) e do érbio (Er). Estes foram escolhidos considerando suas aplicações específicas, a saber: (i) o Nd pode ser usado tanto como meio laser, como um forte ímã permanente e, por outro lado, seu isótopo ^{146}Nd , após colidir com um nêutron, resulta no isótopo 147 do promécio (^{147}Pm) o qual pode ser utilizado para produzir baterias nucleares auxiliares para serem usadas em satélites [10-12]; (ii) o Yb, por sua vez, pode ser utilizado

como meio laser e um de seus isótopos pode ser usado para produzir aparelhos de raio X portáteis [!!!!!!!], utilizando-o em lugares remotos e (iii) Dy e Er podem ser usados como meio laser, amplificadores ópticos e alguns de seus isótopos como absorvedores de nêutrons para serem usados em aplicações de controle em usinas nucleares. Assim, estes elementos possibilitam cobrir uma vasta área de aplicações desde dispositivos optoeletrônicos, óptica integrada, moderadores de nêutrons, até o seu uso como elemento químico para a produção de baterias auxiliares de satélites, entre outras. Nas duas primeiras aplicações, pretende-se investigar se o uso de um específico isótopo estável, em vez do elemento químico na sua composição natural, resultará em mudanças significativas nas propriedades ópticas dos dispositivos que os utilizam, contribuindo assim para alterar o desempenho dos mesmos.

Atualmente, tanto para o urânio como para os elementos das terras-raras, o esquema mais promissor para o processo de separação seletiva a laser é a absorção sequencial seletiva de radiação eletromagnética a partir de três comprimentos de onda distintos no espectro visível, até um estado de Rydberg, ou até um estado autoionizante, como mostrado na Figura 1.1. No primeiro caso, os níveis de energia dos elétrons de valência estão abaixo do limite de ionização, e a ionização ocorre ao se aplicar um campo elétrico pulsado, ou por meio da absorção de mais um comprimento de onda no infravermelho. No segundo caso, o estado autoionizante, os níveis de energia dos elétrons estão acima do limite de ionização e a ionização ocorre por decaimento espontâneo para os estados de íon, num tempo muito curto [1]. Portanto, para se obter a fotoionização seletiva a laser em isótopos de neodímio, é necessário identificar as sequências de fotoionização a múltiplos passos, para cada um dos isótopos de interesse. Para cada sequência existente é necessário determinar e escolher aquela cujo desvio isotópico possibilite o uso dos sistemas de laser existentes no IEAv ou a necessidade de se alterar ou adaptar sua especificação, com a finalidade de obter um alto fator de seletividade para o isótopo desejado. Este esquema, portanto, exige o conhecimento prévio

dos níveis de energias a serem utilizados. Assim, a concepção do processo de separação depende muito de dados espectroscópicos, da física de fotoionização e da resolução do sistema de laser disponível.

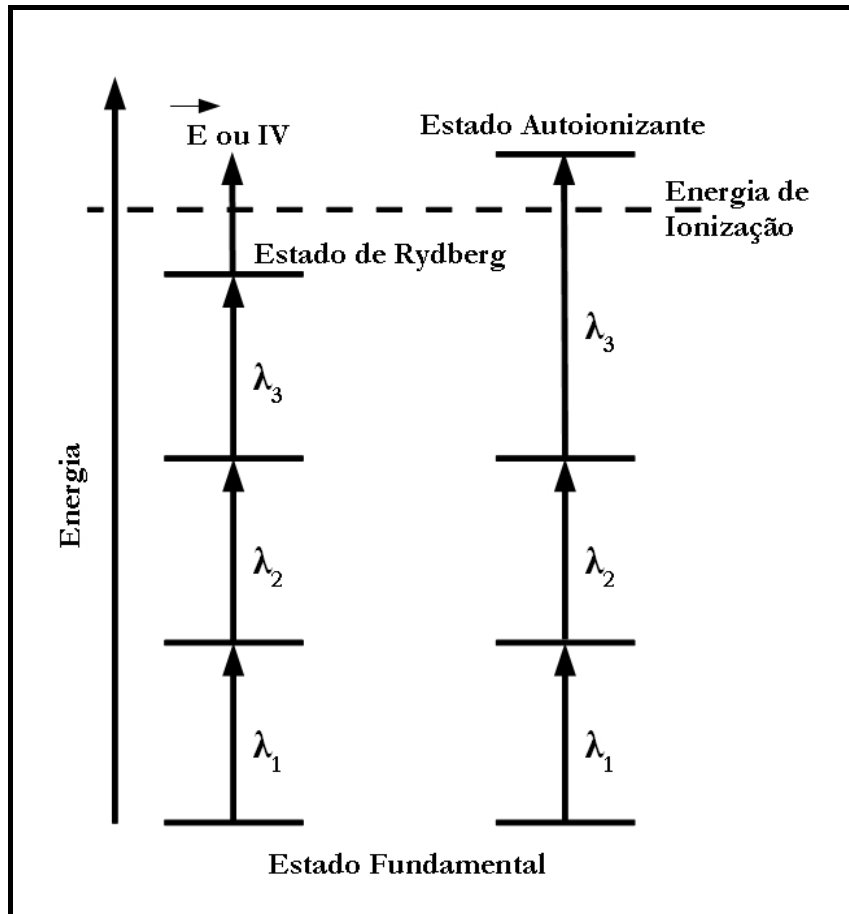


Figura 1.1: Esquemas de fotoionização por múltiplos passos utilizados no processo de separação isotópica via laser.

Devido à grande importância econômica do processo de separação de isótopos, muitos detalhes técnicos e científicos do processo não são publicados. Quando existem publicações sobre o assunto, na maioria delas os dados são insuficientes. Na maioria das patentes não existem indicações de sucesso dos métodos propostos. Em alguns casos foi constatado que o método proposto sequer garante o êxito do experimento [1]. Devido a estes fatos e à complexidade do processo de separação e dos processos físicos envolvidos, estes merecem ser estudados em profundidade, pois seu conhecimento detalhado é de importância fundamental na escolha dos parâmetros que determinam o desempenho do processo de separação. Desta

maneira, o presente trabalho dedicou-se a realizar experimentos de espectroscopia optogalvânica em lâmpada de catodo oco comercial, a fim de identificar as sequências de fotoionização (frequências de absorção) que possibilitem o processo de separação do isótopo ^{146}Nd do neodímio.

No Capítulo 2 encontra-se uma descrição geral das técnicas utilizadas neste trabalho para o estudo do átomo de neodímio. No Capítulo 3 é feita uma revisão bibliográfica apresentando o estado da arte e são descritos os programas desenvolvidos para auxiliar a investigação espectroscópica do átomo de neodímio. O Capítulo 4 destina-se à apresentação dos resultados, bem como as discussões dos mesmos. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões mais relevantes obtidas no presente trabalho. Finalizando, no Capítulo 6 são dadas algumas propostas para a continuidade dos trabalhos iniciados com esta dissertação.

2 Princípios Básicos de Técnicas de Espectroscopia

A maior parte do conhecimento sobre a estrutura de átomos e moléculas é baseada em investigações espectroscópicas, que desempenham um papel fundamental para o estado da arte da física atômica e molecular, da química e biologia molecular. Informações sobre estrutura molecular e sobre a interação de moléculas com seus vizinhos podem ser derivadas de diversos modos a partir dos espectros de emissão ou absorção gerados quando a radiação eletromagnética interage com a matéria [2].

Neste capítulo, são apresentados os princípios básicos de algumas técnicas espectroscópicas comumente utilizadas no estudo de uma ampla variedade de amostras. Para tal, também serão abordados os fenômenos físicos da interação radiação-matéria, que são utilizados para descrever os princípios básicos destas mesmas técnicas.

2.1 Espectro Eletrônico Atômico

A representação atômica é caracterizada por cinco grandezas quânticas: (1) número quântico principal ($n = 1, 2, 3, \dots$), que representa o nível ou camada principal de energia do átomo; (2) número quântico orbital ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$), que representa o momento angular do elétron em torno do núcleo e sua notação espectroscópica é, respectivamente, dada por $l = s, p, d, f, \dots$; (3) número quântico orbital magnético ($-l \leq m_l \leq +l$); (4) número quântico de *spin* eletrônico ($s = \pm 1/2$) e (5) número quântico de *spin* magnético ($m_s = \pm 1/2$). As subcamadas eletrônicas são designadas por nl sendo que, pelo princípio de exclusão de Pauli, cada subcamada possui um número máximo de elétrons dado por $2(2l + 1)$ [13].

Considerando que haja acoplamento *spin*-órbita eletrônico LS , define-se o momento angular total \vec{J} como sendo o resultado da soma do momento orbital total \vec{L} com *spin* eletrônico total \vec{S} , isto é, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Neste tipo de acoplamento *spin*-órbita, com $L = 0, 1, 2,$

3, ..., os termos eletrônicos são descritos, respectivamente, como $L = S, P, D, F...$ Para diferentes combinações de \vec{J} e \vec{L} são geradas diferentes multiplicidades de estados eletrônicos dadas pela expressão $(2S + 1)$. Por convenção, o estado eletrônico de um átomo é representado por $^{2S+1}L_J$. Quando existe o símbolo *o* (*odd*) sobrescrito no termo, a paridade do nível é ímpar, caso contrário indica paridade par [1].

As transições eletrônicas permitidas em um átomo, dentro da aproximação de dipolo elétrico, obedecem às seguintes regras de seleção [13, 14]:

$$\begin{aligned}\Delta L &= \pm 1 \text{ para qualquer } \Delta n; \\ \Delta S &= 0; \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ se } J \neq 0; \Delta J = +1 \text{ se } J = 0.\end{aligned}$$

2.2 Aspectos Teóricos da Absorção e Emissão de Luz

A interação de fótons com átomos se dá principalmente por três processos: emissão espontânea, emissão estimulada e absorção. Para descrever esses processos, será considerado um átomo com níveis de energia E_1 e E_2 , $E_2 > E_1$, em equilíbrio térmico, ou seja, com a distribuição de população entre os níveis obedecendo a distribuição de Boltzmann [2]:

$$N_i = N \frac{g_i}{Z(T)} \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right], \quad (2.1)$$

com $i = 1$ e 2 , onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, N é o número total de partículas por unidade de volume, o qual é distribuído entre os níveis de energia E_i com densidade de população N_i , tal que $\sum_i N_i = N$, $g_i = 2J_i + 1$ é o peso estatístico e

$Z(T) = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp(-E_i/k_B T)$ é a função partição.

2.2.1 Emissão Espontânea

Se o átomo encontra-se inicialmente no estado de energia superior E_2 (estado excitado), ele tenderá a decair espontaneamente para o nível de energia mais baixa E_1 (estado fundamental), liberando a diferença de energia ($E_2 - E_1$) entre os níveis na forma de onda eletromagnética. Este processo é chamado de *emissão espontânea* e está representado na Figura 2.1. A frequência dessa onda pode ser calculada a partir da equação de Planck [2, 15]

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck.

O tempo de vida médio de um átomo na maioria dos estados excitados é da ordem de 10 ns. Alguns decaimentos podem ser bem mais lentos e o tempo de vida médio pode ser da ordem de 1 ms, neste caso estes estados excitados são denominados de metaestáveis [13].

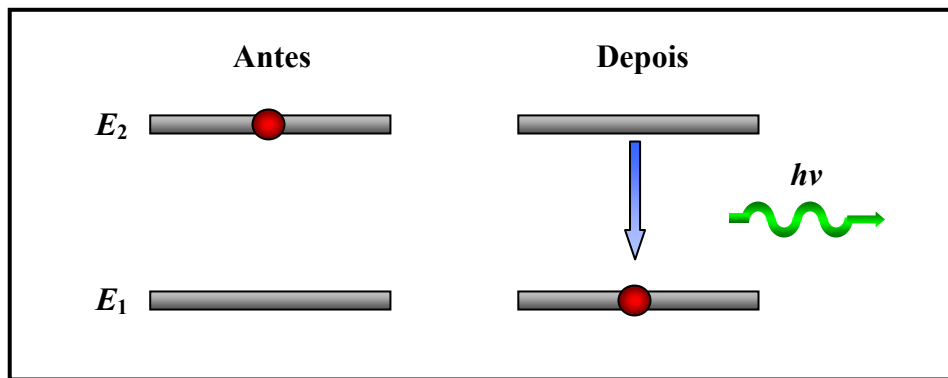


Figura 2.1: Ilustração do processo de emissão espontânea de um átomo.

O parâmetro que descreve este processo é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, A_{21} , que fornece a probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo (s), $dP_{21}^{espons.}/dt$, de um fóton com energia $h\nu = E_2 - E_1$. Este coeficiente depende da estrutura atômica e da transição considerada $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, entretanto é independente da radiação externa [2]:

$$A_{21} = \frac{dP_{21}^{espont.}}{dt}, \quad (2.3)$$

Se o nível 2 puder decair somente por um processo radiativo para o nível 1, então A_{21} é o recíproco do tempo de vida do nível 2, dado por:

$$\tau = \frac{1}{A_{21}}. \quad (2.4)$$

2.2.2 Emissão Estimulada

Supondo que o átomo encontra-se no nível de energia E_2 e uma onda eletromagnética de frequência ν , coincidente com a frequência da transição $E_2 - E_1$, dada pela Equação (2.2), interage com o mesmo, existirá uma probabilidade que ela possa estimular o decaimento do átomo do nível de energia mais alta E_2 para o nível de energia mais baixa E_1 . Neste caso, serão emitidas duas ondas eletromagnéticas de mesma frequência, direção e em fase, a incidente e a emitida, como mostrado na Figura 2.2. Este processo é chamado de *emissão estimulada* (ou *induzida*) [2, 15].

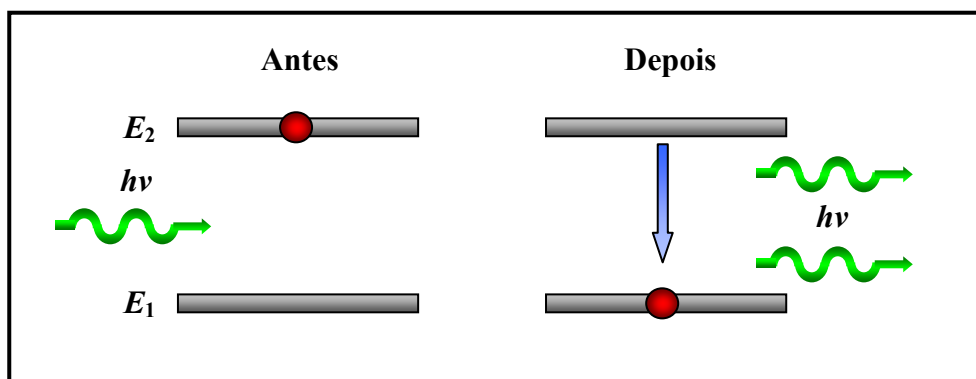


Figura 2.2: Ilustração do processo de emissão estimulada de um átomo.

A probabilidade que um átomo emita um fóton induzido de energia $h\nu$ por unidade de tempo pode ser expressa em termos da densidade de energia espectral da radiação, $\rho(\nu)$, como [2]:

$$B_{21}\rho(\nu) = \frac{dP_{21}}{dt}, \quad (2.5)$$

onde B_{21} é o coeficiente de Einstein de emissão estimulada.

2.2.3 Absorção

Se o átomo encontra-se no nível de energia mais baixa E_1 (estado fundamental), ele permanecerá neste estado a menos que um estímulo externo seja aplicado. A energia necessária para que o átomo faça a transição do nível de mais baixa energia E_1 para o nível de energia mais alta E_2 é fornecida pela absorção de um fóton incidente de energia $h\nu$ [2, 15], coincidente com a energia da transição $E_2 - E_1$. Este é o processo de *absorção*, ilustrado na Figura 2.3.

A probabilidade por unidade de tempo para que um átomo absorva um fóton é proporcional ao número de fótons de energia $h\nu$ por unidade de volume, e ela pode ser expressa analogamente à Equação (2.5) [2]:

$$B_{12}\rho(\nu) = \frac{dP_{12}}{dt}, \quad (2.6)$$

sendo B_{12} o coeficiente de Einstein de absorção induzida.

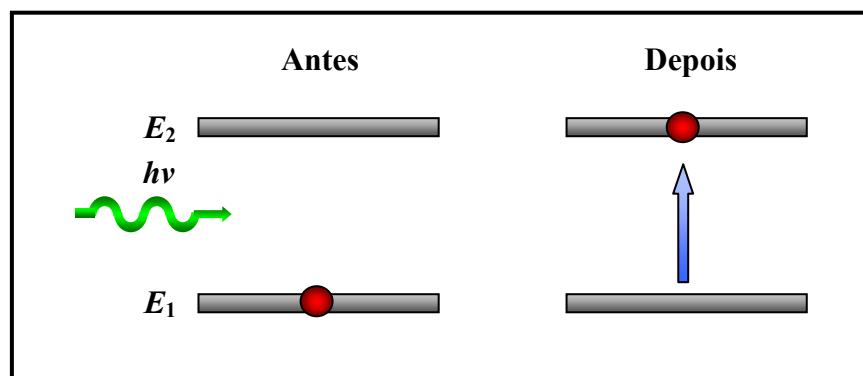


Figura 2.3: Ilustração do processo de absorção de radiação de um átomo.

2.2.4 Relação entre os Coeficientes de Einstein e Intensidade de Saturação

Existe uma relação entre os coeficientes de Einstein, que é dada por [2]

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}, \quad (2.7)$$

onde $g_{1,2} = 2J_{1,2} + 1$ são os pesos estatísticos, que fornece a degenerescência do subnível $|1\rangle$ e $|2\rangle$ com momento angular total $J_{1,2}$, e

$$A_{21} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} B_{21}, \quad (2.8)$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo.

Para o caso dos pesos estatísticos serem iguais, $g_1 = g_2$, a probabilidade de absorção induzida é igual à probabilidade de emissão induzida, isto é, $B_{12} = B_{21}$. Por outro lado, para um sistema de dois níveis, os quais estão conectados um ao outro apenas pelos processos de absorção, emissão e relaxação entre eles e nenhuma transição para outro nível, pode-se mostrar que existe uma intensidade para a qual as densidades de população dos dois níveis são iguais, $N_1 = N_2$. Esta intensidade é denominada de *intensidade de saturação* de população do meio e é dada por [2, 15]

$$I_s = \frac{h\nu A_{21}}{2\sigma} = \frac{h\nu}{2\sigma\tau}, \quad (2.9)$$

sendo σ a seção de choque de absorção da transição. Este fenômeno de saturação ocorre quando intensidades de lasers suficientemente grandes são utilizadas para excitar um sistema de dois níveis. Neste caso a taxa de bombeamento óptico sobre o nível absorvedor torna-se muito maior que a taxa de relaxação. Isso reduz o decréscimo de população no nível absorvedor.

2.3 Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*) é o método de análise para determinar qualitativamente e quantitativamente elementos em uma ampla variedade de amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres, no estado gasoso, gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral [16]. A energia necessária para promover a excitação de um átomo de um nível de menor energia para um nível de maior energia é relacionada com a Equação (2.2).

A absorção atômica, num gás, obedece a lei de Beer-Lambert, a qual afirma que a concentração de átomos irradiados por um feixe de luz absorvida varia linearmente com o logaritmo da absorção [16]:

$$A = kdC = -\log \frac{\Phi_t(\lambda)}{\Phi_i(\lambda)} \quad (2.10)$$

onde A é a absorbância, k é uma constante do sistema, d é a distância percorrida pela radiação através da amostra (caminho óptico), C é a concentração da substância absorvente no meio, Φ_i e Φ_t são a potência de radiação incidente e transmitida, respectivamente.

Utilizando-se um laser contínuo sintonizado sobre uma transição atômica, pode-se estimar o valor da intensidade de saturação por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica. Variando-se a intensidade do laser contínuo, incidida sobre um meio absorvedor, mede-se a absorção em função da intensidade I do laser até que o meio torne-se transparente, isto é, que não absorva mais a energia fornecida pelo laser [2]. Plotando-se o gráfico da intensidade de entrada versus intensidade de saída determina-se o valor da intensidade de saturação quando estas duas forem iguais.

2.4 Espectroscopia de Emissão Atômica

A espectroscopia de emissão atômica (AES, do inglês *Atomic Emission Spectroscopy*), uma das mais antigas técnicas para análise química e física, é ainda amplamente usada para identificação e análise de elementos contidos numa amostra. Assim como a AAS, a AES também fornece uma maneira qualitativa e quantitativa para determinar a concentração de elementos numa amostra. Esta técnica se baseia na medição das emissões ópticas de átomos excitados ao decaírem para níveis inferiores de energia. As amostras são atomizadas e excitadas por chama, descarga elétrica (arco ou faísca), laser ou em plasma dependendo de critérios em função de operação e medição. Com o decaimento dos átomos excitados do gás para um estado relaxado, a energia é liberada em forma de luz. A posição das linhas de emissão são específicas para cada átomo e as intensidades relativas entre as linhas dependem do átomo e da temperatura da amostra (o que é válido, também, para os espectros de absorção). Assim, resolvendo-se os comprimentos de onda de emissão da amostra com um espectrômetro, é possível a identificação dos elementos.

O tempo de vida de níveis atômicos pode ser estimado através da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF, do inglês *Laser Induced Fluorescence*), utilizando-se um laser pulsado sintonizado sobre uma transição atômica. O átomo ao decair espontaneamente para o nível inferior emitirá um quantum de fluorescência. Mede-se e plota-se o gráfico da intensidade da fluorescência emitida em função do tempo, assim, o tempo de vida do nível é determinado quando a fluorescência decair para valor igual a $1/e$ menor que o seu valor inicial [17, 18].

2.5 Efeito Optogalvânico

Quando uma descarga autossustentável, em meio gasoso, é iluminada com radiação ressonante com as transições atômicas e moleculares contidas neste meio, ocorrem alterações

nas propriedades elétricas da descarga. Essas mudanças são observadas como um aumento ou um decréscimo na impedância do meio e este fenômeno é conhecido como efeito optogalvânico [19], o qual constitui a base da espectroscopia optogalvânica.

Ao contrário do que se encontra geralmente mencionado na literatura, o efeito optogalvânico foi observado pela primeira vez [20, 21] por Foote e Mohler [22, 23], em 1925, que detectaram perturbações na distribuição espacial de cargas eletrônicas próximas de um diodo termoiônico no interior de uma célula contendo vapor de césio, iluminada por uma lâmpada de mercúrio. Em 1928 Penning, expôs a importância de átomos metaestáveis na condutividade elétrica de uma descarga, fornecendo a primeira interpretação física sobre o efeito optogalvânico. Posteriormente, outros cientistas estudaram o fenômeno responsável por este efeito, como Kenty [24], Meissner e Miller [25], Phelps e Molnar [26]. Variações na impedância em descargas elétricas também foram observadas em lasers a gás (como o de He-Ne) por Garscaden *et al.* [27], em descargas de Xe por Freiberg *et al.* [28], em lasers de CO₂ por Carswell *et al.* [29]. Contudo, o uso sistemático deste efeito como uma nova metodologia espectroscópica começou apenas em 1964 com trabalhos de pesquisadores romenos [30-33] sobre descargas de baixa potência, efetuadas com radiação de rádio frequência, em vapores de metais alcalinos, especialmente césio, aplicando, posteriormente, a mesma metodologia a gases e vapores de outros compostos. Esta técnica era chamada por eles de espectroscopia de impedância óptica. A utilização do efeito optogalvânico na análise espectroscópica tomou diferentes rumos com o surgimento do laser sintonizável. Green *et al.* [34], em 1976, irradiaram pela primeira vez um tubo de descarga elétrica com um laser de corante sintonizável e demonstraram que podiam obter os espectros das espécies presentes dentro do tubo usando o efeito optogalvânico. Desde então, esta técnica foi denominada de espectroscopia optogalvânica [20].

Os processos elementares que ocorrem dentro de uma descarga elétrica são numerosos e complexos. Os elétrons, acelerados pelo campo elétrico, possuem uma distribuição de energia que pode ser descrita por uma elevada temperatura eletrônica que, para baixas pressões, podem atingir valores tão altos quanto 50.000 K. Átomos presentes na descarga, colidindo com elétrons com esta energia, podem ser excitados ou até mesmo ionizados [19].

Os mecanismos responsáveis pela ionização direta, de átomos de uma espécie A em uma descarga elétrica, podem ser resumidos como segue [19]:

(1) Ionização por impacto de elétrons em um passo:



(2) Ionização em dois passos:



Em descargas elétricas em gases nobres, o processo (2), onde A^* está em um estado metaestável, é muito importante. Em pressões baixas o processo (1) é dominante, pois os elétrons podem adquirir energia suficiente entre duas colisões sucessivas.

Além destes dois processos, nos quais a energia cinética do elétron é transformada em energia de excitação, outros processos envolvendo dois átomos excitados competem para a formação da população dos estados excitados dentro da descarga. Os mais importantes são:

(3) Transferência de excitação entre um átomo A no estado fundamental e um átomo excitado B^* :



onde a diferença de energia ΔE é liberada como energia cinética.

(4) Ionização Penning:



Este processo, onde A^* está em um nível metaestável, é particularmente importante para descarga em gases nobres. Neste caso as seções de choque típicas são da ordem de 10^{-14} cm^2 .

(5) Ionização associativa:



(6) Colisões metaestáveis-metaestáveis:



Estas colisões são muito efetivas devido à alta energia dos estados metaestáveis.

Outros processos específicos, tais como difusão e desexcitação na parede da célula, contribuem para a perda de átomos excitados. Colisões superelásticas, nas quais a energia de excitação é transferida em energia cinética, aumentam a temperatura eletrônica. Uma descrição completa dos processos da descarga exige, também, a inclusão de outros mecanismos, como recombinações, perdas de partículas carregadas devido à difusão ambipolar e processos radiativos [19].

2.6 Espectroscopia Optogalvânica

Inicialmente, a maioria dos trabalhos que utilizavam esta técnica era realizada em metais alcalinos, pela facilidade de evaporação e baixo potencial de ionização dos átomos. A fonte de luz utilizada para excitação era uma lâmpada de espectro contínuo, separada por um monocromador e focalizada próximo ao filamento [32, 35]. Entretanto, a partir de 1970, quando foi construído o primeiro laser sintonizável, as experiências passaram a ser feitas com

este tipo de luz monocromática, que comparada às antigas fontes de excitação proporcionava evidentes vantagens [32, 36].

Variações na corrente de uma descarga elétrica podem ser observadas, quando se incide uma radiação de frequência ressonante com transições atômicas de espécies presentes na descarga. Este efeito foi detectado por Green *et al.* [34, 37] usando lâmpadas de catodo oco de bário, lítio, urânio, sódio e cálcio, iluminadas por um laser de corante sintonizável. Este tipo de espectroscopia, onde ocorrem variações nas características elétricas em componentes do circuito devido à absorção de luz monocromática, é conhecido como espectroscopia optogalvânica.

Há algum tempo a espectroscopia optogalvânica ocupa lugar de destaque dentre as técnicas de espectroscopia de absorção, entretanto, a principal objeção ao uso desta técnica está ligada aos problemas de realizar espectroscopia de alta resolução em descargas [1]. Medições de absorção integrada de uma linha espectral e seu perfil de linha, com a técnica de detecção optogalvânica e absorção convencional em espécies presentes em uma mesma descarga elétrica DC, mostram diferentes resultados [38]. A detecção optogalvânica pode ser aplicada para determinar o comprimento de onda da transição, mas não se pode esperar determinar, a partir da intensidade do sinal optogalvânico, uma medida quantitativa absoluta da força de oscilador [38]. A geração do sinal optogalvânico envolve mecanismos muito complexos, como já descritos anteriormente, e a força de oscilador é apenas um dos muitos parâmetros que afetam a relação entre o número de fótons absorvidos e a variação da corrente da descarga. Além disso, os perfis de linhas registrados pelo efeito optogalvânico são dependentes da corrente de operação da descarga, sendo que para valores altos de corrente (> 100 mA), pode-se obter perfis de linhas muito diferentes dos obtidos espectroscopia de absorção. Para valores baixos de corrente, os perfis obtidos pelas duas técnicas, via de regra, são idênticos [38].

Embora a espectroscopia optogalvânica apresente algumas objeções quanto ao seu uso, muitas das suas características fazem com que ela se torne muito atrativa frente às outras técnicas convencionais de espectroscopia na região desde o ultravioleta até ao infravermelho próximo [1]. Por convencionais entendam-se as técnicas baseadas na detecção de luz transmitida ou espalhada. Nas técnicas não-convencionais, processos microscópicos de interação radiação-matéria se manifestam através de mudanças macroscópicas no sistema. Portanto, em vez de medir a luz que interage com a matéria, medem-se quantidades como corrente, pressão e temperatura [39]. A espectroscopia optogalvânica é uma técnica muito mais econômica do que as outras, pois não há necessidade do uso de monocromadores e nem de fotomultiplicadoras. A observação direta da variação dos parâmetros da descarga simplifica consideravelmente o dispositivo de detecção, pois não há necessidade de se usarem dispositivos especiais para se coletar a emissão de fluorescência, e lâmpadas de catodo oco podem em princípio ser utilizadas, as quais são comercializadas para quase todos os elementos estáveis. Os elementos químicos de análise não se restringem àqueles de baixo ponto de fusão, uma vez que o processo de vaporização no catodo oco ocorre também com metais refratários por *sputtering* ou pulverização catódica. Pode-se estudar transições nos átomos do material constituinte do catodo e também do gás usado para a descarga [1, 3]. As perturbações observadas são suficientemente pequenas, de maneira que o efeito optogalvânico pode ser considerado diretamente proporcional ao número de fótons absorvidos [40].

A espectroscopia optogalvânica é muito mais sensível do que a espectroscopia de absorção em decorrência do sinal ser registrado sobre um fundo nulo (*background*), ao passo que na absorção uma pequena variação de sinal é sobreposto a um sinal com magnitude relativamente maior. Comparando-se com a técnica de espectroscopia por fluorescência, nota-se que a espectroscopia optogalvânica oferece a vantagem de não sofrer influência do sinal de fundo devido à luminosidade da própria descarga e nem pelo espalhamento do sinal de

excitação. Isto é de particular importância quando se detecta a fluorescência sobre o mesmo comprimento de onda da radiação que é absorvida [19].

2.6.1 Formas de Detecção do Efeito Optogalvânico

O esquema de detecção típico da espectroscopia optogalvânica está ilustrado na Figura 2.4. Como fonte de radiação incidente no tubo de descarga é utilizado um laser de corante sintonizável, pulsado ou laser contínuo, neste último sua amplitude é modulada por um *chopper*. O sinal optogalvânico é detectado através de um *lock-in* ou *boxcar averager*. Um capacitor desacopla a tensão contínua do circuito da descarga, que detecta variações na corrente, em sincronismo com a radiação laser.

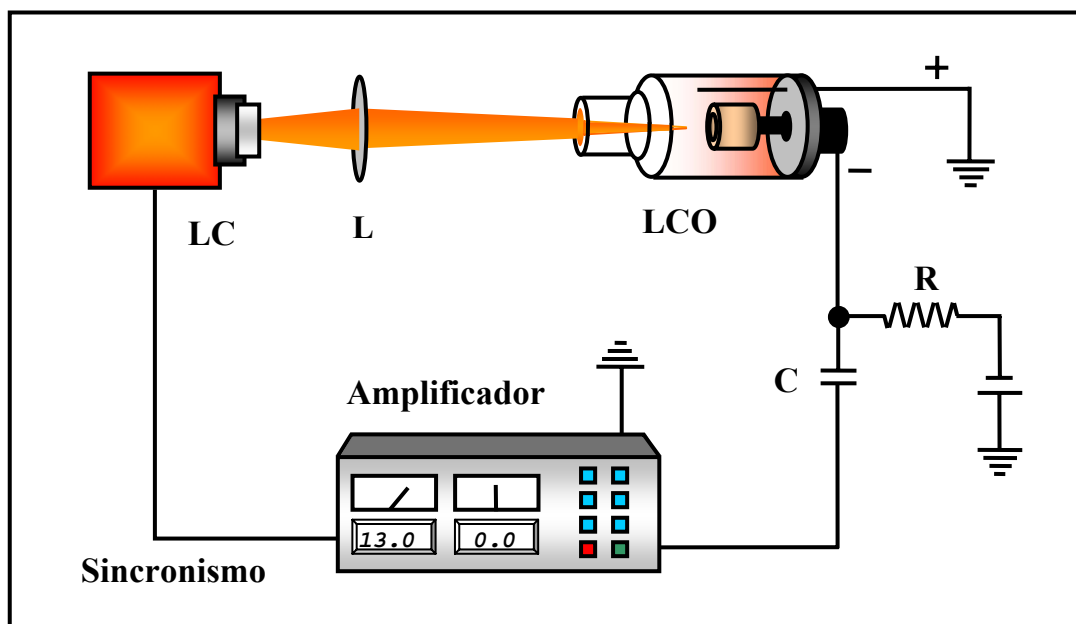


Figura 2.4: Esquema de detecção do sinal optogalvânico. Amplificador de sinal: *Lock-in* ou *Boxcar Averager*; C: Capacitor; L: Lente; LC: Laser de Corante; LCO: Lâmpada de Catodo Oco; R: Resistor de Lastro.

O tubo de descarga pode ser representado, dentro de um circuito elétrico equivalente, por uma resistência R_t em série com o resistor de lastro $R \gg R_t$ (*ballast*), as variações de R_t são analisadas através de um amplificador, como ilustrado na Figura 2.5. Quando R_t diminui, a corrente i aumenta, o que significa que a tensão no ponto a passa a ter um valor menor, uma vez que a diferença $V_b - V_a$ aumenta. Neste caso aparece uma corrente transitória de $c \rightarrow a$,

resultando um sinal negativo no amplificador. Desta maneira, o amplificador acusará um sinal negativo se a impedância diminuir e um sinal positivo caso a impedância aumentar. Devido à detecção síncrona, todas as variações de corrente fora de fase com o laser não aparecerão no sinal e, portanto, a interação radiação-matéria é observada através das medidas de variação de tensão sobre o capacitor [1, 3, 41].

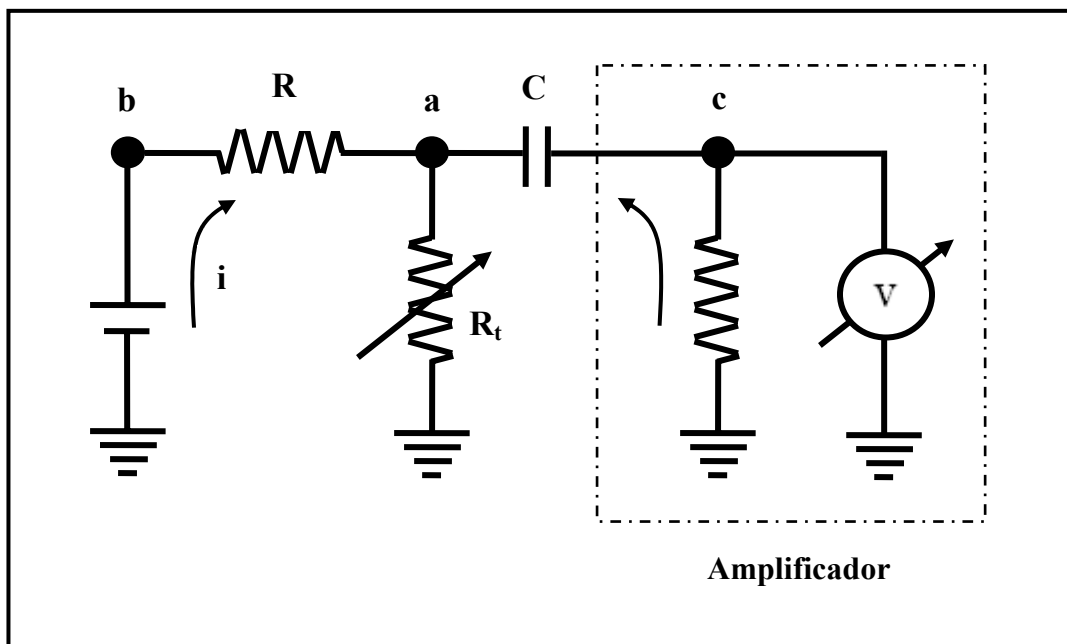


Figura 2.5: Representação do circuito elétrico de descarga e de detecção do sinal optogalvânico.

Deste modo, podem ser observados sinais positivos e negativos de voltagem (diminuição ou aumento da corrente) no efeito optogalvânico. Existem dois mecanismos propostos para a origem do sinal negativo da voltagem. Os dois ocorrem simultaneamente, mas a importância relativa de cada um deles depende das condições experimentais:

- 1) A excitação do átomo por radiação para um estado de energia mais próximo do potencial de ionização aumenta a seção de choque para ionização por impacto eletrônico. Ao mesmo tempo, o número de elétrons com energia suficiente para ionizar o átomo cresce exponencialmente à medida que a energia do átomo excitado aumenta. Desta maneira, o átomo tem maior probabilidade de ser ionizado e a

condutividade da descarga aumenta. A importância da ionização por impacto eletrônico é enfatizada pela observação que em descargas de alta corrente, todas as transições exibem sinais negativos de voltagem [1, 41-43];

- 2) A excitação dos átomos, para estados eletrônicos mais energéticos, perturba o estado de equilíbrio térmico. Na descarga de catodo oco existe um equilíbrio estabelecido entre os elétrons térmicos e os átomos de tal maneira que, em uma primeira aproximação, a temperatura dos elétrons e a temperatura dos átomos são iguais. Este equilíbrio existe devido às colisões elásticas e superelásticas entre os átomos e os elétrons. A irradiação da descarga é uma pequena perturbação neste processo. As numerosas colisões eletrônicas evitam que ocorram uma mudança significativa das populações dos níveis energéticos, e a energia dada ao sistema atômico pela absorção de radiação é transferida para os elétrons via colisões superelásticas [44].

Sinais positivos são observados para determinadas transições sendo causados, principalmente, quando o nível inferior for metaestável. Por permanecer durante um intervalo de tempo mais longo nesse estado, o átomo metaestável tem uma maior probabilidade de se ionizar ou ionizar outras espécies na descarga. Com uma diminuição da população destes níveis, pela absorção de radiação ressonante com uma transição a partir deste nível, a taxa de ionização é reduzida e o resultado final é o aumento da impedância, gerando um sinal positivo de voltagem [42].

As teorias que se aplicam na determinação da magnitude e da origem dos sinais positivos e negativos do efeito optogalvânico são incompletas. Isto se justifica pelas dificuldades envolvidas na solução simultânea das equações de Maxwell, do plasma e das equações de taxa [3]. Entretanto, alguns trabalhos simplificados [45-47] foram feitos e podem explicar qualitativamente os resultados experimentais, com relação à amplitude do sinal e do comportamento temporal do sinal optogalvânico.

2.6.2 Espectroscopia Optogalvânica de Múltiplos Passos

A maioria dos métodos de separação isotópica a laser se baseia na excitação seletiva de um isótopo atômico em fase gasosa. Para elementos como terras-raras, é conveniente que se use três lasers de corante sintonizados na região do espectro visível [1, 48]. Como mencionado no Capítulo 1, este esquema consiste na excitação de um isótopo por absorção sequencial de três comprimentos de onda distintos, até um estado autoionizante, ou até um estado de Rydberg. Entretanto, isto requer conhecimento prévio dos níveis de energia do átomo a ser ionizado. Uma forma eficaz de detecção desses níveis é através da espectroscopia optogalvânica por múltiplos passos. Para tal, popula-se um determinado nível intermediário de um átomo neutro por meio da sintonia de um laser em um comprimento de onda λ_1 , ressonante com uma transição a partir do estado fundamental (E_0), vide Figura 1.1. Neste nível intermediário é, então, feita uma nova varredura, variando-se o comprimento de onda de um segundo laser. Caso exista algum comprimento de onda ressonante com alguma transição atômica (λ_2) que parta do nível intermediário (E_1) para um nível de energia superior E_2 , esta será detectada pelo sinal optogalvânico. A transição de E_0 para E_2 é denominada de absorção optogalvânica de dois passos. Utilizando três ou mais lasers, pode-se detectar outros comprimentos de onda ressonantes correspondentes às transições partindo de estados intermediários populados por lasers sintonizados em λ_1 e λ_2 .

Na literatura encontram-se vários trabalhos que utilizam esta técnica para investigação de níveis de energia de elementos como urânio [1, 3, 49], hélio [50], criptônio [51], xenônio [52], bário [53], neodímio [54]. Neste último, os autores apresentam 60 versões de esquemas para fotoionização utilizando dois comprimentos de onda $\lambda_1 = 588,95$ e $596,76$ nm,

$E_1 = 16979,352$ e $16757,037 \text{ cm}^{-1}$ *, respectivamente, os quais partem do estado fundamental do neodímio, E_0 . Com o primeiro laser sintonizado em $\lambda_1 = 588,95 \text{ nm}$, foram descobertas 48 transições a partir de $E_1 = 16979,352 \text{ cm}^{-1}$ e, mudando a sintonização do laser para $\lambda_1 = 596,76 \text{ nm}$, foram descobertas 37 transições a partir de $E_1 = 16757,037 \text{ cm}^{-1}$. Apesar da existência destes dados espectroscópicos na literatura, existe a necessidade de obtê-los em nossos laboratórios, tanto para conhecer suas particularidades de sintonia quanto para identificá-los, usando os sistemas de lasers e instrumentos de medição disponíveis para viabilizarmos a sua obtenção em nossos laboratórios.

Note que, os comprimentos de onda fornecidos neste trabalho correspondem aos valores medidos no vácuo, exceto quando se mencionar o contrário. Assim, a partir deste ponto todos os comprimentos de onda devem ser considerados medidos no vácuo.

* Na área de espectroscopia, dependendo da região do espectro eletromagnético usa-se unidade como o número de onda em cm^{-1} para denotar energia. Fornecido o valor de energia em cm^{-1} , basta multiplicar este valor pelo produto das constantes de Planck, h [J.s] pela velocidade da luz, c [cm/s], que se encontra o valor da energia correspondente em Joule. A partir deste ponto a unidade de energia será dada em cm^{-1} no restante do presente trabalho.

3 Considerações Gerais sobre o Átomo de Neodímio

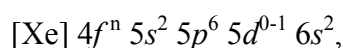
Neste capítulo é feita uma breve revisão bibliográfica apresentando o estado da arte do átomo de neodímio, a qual serve de suporte para o seu estudo. Além disso, são introduzidos os conceitos básicos de alargamentos de linha e seus perfis de linha espectral, e, finalizando, são descritos os programas desenvolvidos para a simulação do espectro de emissão e absorção, os quais auxiliaram a investigação e análises dos espectros optogalvânicos obtidos para o neodímio e neônio.

3.1 Elementos das Terras-raras

Dentre os elementos químicos da tabela periódica um dos grupos mais fascinantes é conhecido como terras-raras, que são formados pelos elementos químicos da série dos lantanídeos ($Z = 57-71$) e, ainda, escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$). “Raras” é um indicativo de sua presença em minerais considerados raros na época que foram descobertos, além de serem de difícil separação devido às suas reatividades. “Terras” remete a uma antiga terminologia química usada para designar elementos em suas formas de óxidos. A expressão terras-raras é imprópria para designar estes elementos, uma vez que eles são, aproximadamente, mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) na crosta terrestre do que um terço dos elementos naturais. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras-raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) [55-57].

Os terras-raras têm sido objeto de estudo de muitos cientistas devido às suas propriedades, principalmente as magnéticas e espectroscópicas. As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes devido às suas configurações eletrônicas. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica mais

externa $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Entretanto, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1-14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em:



e, através desta, pode-se observar que os orbitais $4f$ estão blindados da camada de valência do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$ e ainda $5d6s$ [55].

A industrialização das terras-raras teve início com a fabricação de camisas de lâmpadas. Com o passar do tempo, suas propriedades tornaram-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de *mishmetal* para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas.

Com o desenvolvimento tecnológico e industrial, a procura das terras-raras tem aumentado consideravelmente. De 1964 a 1997, a procura cresceu por um fator de 17, e de 1997 a 2007 ela cresceu por um fator de 20,5 [58]. Suas aplicações envolvem diversas áreas como engenharias, nuclear, aeronáutica, eletrônica, médica, biológica, dentre outras. A Tabela 3.1, modificada a partir de [58], apresenta algumas aplicações dos elementos químicos das terras-raras.

Tabela 3.1: Terras-raras e algumas de suas aplicações, modificada a partir de [58].

Terra-rara	Z	Aplicações
Escândio (Sc)	21	Ligas Al-Sc de alta resistência, tubos de feixes de elétrons.
Ítrio (Y)	39	Capacitores, materiais luminescentes (fósforos), filtros de microondas, vidros, sensores de oxigênio, radares, laser, supercondutores.
Lantânio (La)	57	Vidros, cerâmicas, catalisadores automotivos, materiais luminescentes, corantes, acumuladores.
Cério (Ce)	58	Pó para polimentos, cerâmicas, materiais luminescentes (fósforos), vidros, catálises, corante, <i>mishmetal</i> , filtros UV.
Praseodímio (Pr)	59	Cerâmicas, vidros, corantes.
Neodímio (Nd)	60	Ímãs permanentes, catálises, filtros IV, corantes para vidros, laser.
Promécio (PM)	61	Baterias nucleares, fontes para dispositivos de medição, materiais luminescentes (fósforos).
Samário (SM)	62	Ímãs permanentes, filtros de microondas, indústria nuclear.
Európio (Eu)	63	Materiais luminescentes (fósforos).
Térbio (Tb)	64	Materiais luminescentes (fósforos).
Disprósio (Dy)	65	Materiais luminescentes (fósforos), cerâmicas, indústria nuclear.
Hólmio (Ho)	66	Cerâmicas, laser, indústria nuclear.
Érbio (Er)	67	Cerâmicas, corantes para vidros, indústria nuclear, laser, fibras ópticas.
Itérbio (Yb)	68	Metalurgia, indústria química, laser.
Lutécio (Lu)	69	Cristais cintiladores.
Túlio (Tm)	70	Tubos de feixe de elétrons, agentes de contraste para visualizadores de imagens na medicina, detecção óptica e magnética, cerâmicas, vidros, Cristais cintiladores.
Gadolínio (Gd)	71	Agentes de contraste para visualizadores de imagens na medicina, detecção óptica e magnética, cerâmicas, vidros, cristais cintiladores.

3.2 O Átomo de Neodímio

O neodímio ($Z = 60$) foi descoberto pelo barão Carl Auer von Welsbach, um químico austríaco, em Viena no ano de 1885. Ele separou o neodímio, assim como o elemento praseodímio, de um material conhecido como didímio por meio de análises espectroscópicas. Porém, este metal só foi isolado na sua forma pura após 1925. O nome neodímio é derivado do grego "*neos*", novo, e "*didymos*", gêmeo [59].

O átomo de neodímio (Nd) tem um dos mais complexos espectros dentre os elementos das terras-raras devido à sua configuração eletrônica onde seu subnível f é parcialmente ocupado por quatro elétrons no estado fundamental. Além disso, a forma de seu espectro

eletrônico é complexa devido à presença de sete isótopos na sua composição química natural [54, 60], ver Tabela 3.2 [61]. Informações detalhadas do seu espectro foram inicialmente obtidas por King [62], em 1933, onde foram apresentadas a posição de 2863 linhas do átomo de neodímio, localizadas na região entre o ultravioleta e o visível próximo (296 a 700 nm). As intensidades relativas dessas linhas foram classificadas a partir da temperatura do forno elétrico, cuja operação foi realizada em três diferentes temperaturas (2273 K, 2573 K e 2873 K), este foi utilizado para vaporizar amostras de cloreto de neodímio. Este trabalho é útil para uma análise preliminar do espectro do neodímio. Poucos anos depois, Paul [63] utilizando um forno elétrico modificado, acrescentou cerca de 450 novas linhas espectrais não observadas por King, num estudo realizado com amostras de óxido de neodímio na região entre 250 a 1200 nm.

Tabela 3.2: Composição isotópica do átomo de neodímio.

Isótopo	Abundância [%]	Spin Nuclear	Momento Magnético
^{142}Nd	27,13	0	-
^{143}Nd	12,18	7/2	-1,08
^{144}Nd	23,80	0	-
^{145}Nd	8,30	7/2	-0,66
^{146}Nd	17,19	0	-
^{148}Nd	5,76	0	-
^{150}Nd	5,64	0	-

Após Shuurmans [64], em 1946, atribuir a configuração $4f^4 6s^2 \ ^5I_{4-8}$ para os níveis do neodímio neutro (Nd I), uma interpretação de seu espectro foi consideravelmente estendida por Hassan e Klinkenberg [65]. Ao contrário do que se esperava, uma subsequente análise [60] mostrou que, devido à imprecisão das medidas das posições de linhas espectrais, a maior parte dos níveis próximos do estado fundamental, atribuídos em [65], usados para analisar o espectro obtidos por King [62], não existiam de fato. Em consequência, várias linhas foram erroneamente classificadas, especialmente comprimentos de onda maiores que

500 nm [66]. Além disso, a situação do Nd I e do seu íon Nd II tornou-se confusa por várias razões, listadas abaixo [60]:

- 1) o número de níveis de energia encontrados era relativamente pequeno e, conseqüentemente, pouco interessante do ponto de vista teórico;
- 2) o nível 5G_3 da configuração $4f^4 6s^2$ do Nd I, que havia sido encontrado por Hassan [65], em 5287 cm^{-1} , estava em completa discrepância com o que havia sido antecipado teoricamente;
- 3) a classificação proposta por Hassan [65] conflitava com medidas de desvio isotópico que foram feitas, subseqüentemente, por Rao e Gluck [67].

Por estes motivos um renovado estudo destes espectros foi iniciado em 1965 numa colaboração entre o Zeeman-Laboratorium e o Laboratoire Aimé Cotton, situados na Holanda e na França, respectivamente, os quais eram munidos de novos instrumentos de medição mais sofisticados e precisos. No primeiro estágio deste projeto, numa análise detalhada dos espectros de Nd I e Nd II, foram observadas mais de 27000 linhas para a região espectral de 245 a 4050 nm. A partir de análises teóricas foi possível aumentar, de 180 a 1500, o número de níveis de energia conhecidos [60].

A mais completa e detalhada compilação dos dados dos níveis de energia do átomo de neodímio pode ser encontrada na base de dados NIST [68], onde cerca de 227 níveis pares e 512 níveis ímpares são apresentados. O nível par mais alto conhecido corresponde a 34867 cm^{-1} , enquanto que para o nível ímpar é de 33374 cm^{-1} . Como o primeiro limite de ionização do átomo de neodímio é 44462 cm^{-1} , fica evidente que apenas uma pequena parte dos níveis pertinentes ao espectro do Nd I é conhecida. Para a maioria dos níveis pares acima de 23000 cm^{-1} , e níveis ímpares acima de 17000 cm^{-1} , exceto por três níveis da configuração $4f^4 5d 6p^2$, nem as configurações e nem os termos foram encontrados, somente os valores de momento angular total, J , são conhecidos. Apesar da existência de vários dados sobre níveis

de energia do Nd I, a interpretação da estrutura dos seus termos ainda é incompleta. A Figura 3.1, modificada a partir de Smirnov [66], mostra o diagrama do presente estado do átomo de neodímio. Para os termos dados entre parênteses apenas um ou dois de cinco ou sete níveis é conhecido, ou seja, o conjunto de níveis conhecidos é incompleto. A configuração foi calculada apenas para níveis das quatro configurações sublinhadas na Figura 3.1. Os termos atribuídos à configuração $4f^45d6p$ nesta fase de análise, tal como a configuração adequada, são identificadas apenas provisoriamente. Somente o termo $^7M^o$, o qual é o mais baixo neste grupo, está exatamente identificado e atribuído à configuração $4f^45d6p$. Cerca de 150 níveis pares e 400 níveis ímpares não são atribuídos a nenhum termo e configuração [60, 66, 69].

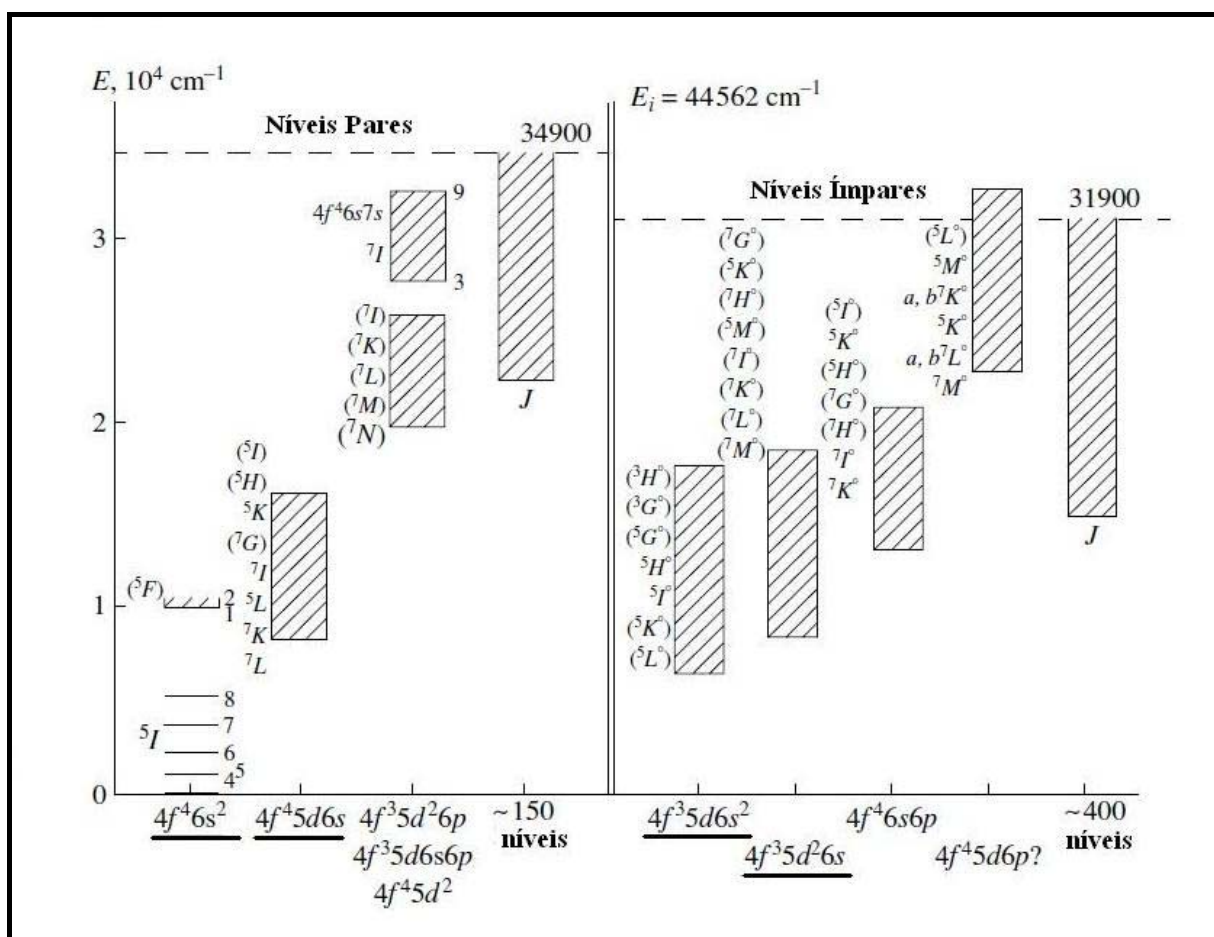


Figura 3.1: Diagrama do presente estado da atribuição de níveis do átomo de neodímio, modificada a partir de Smirnov [66].

A análise do espectro do Nd I está longe de ser completa. Muitos níveis de energia observados ainda não estão atribuídos às configurações eletrônicas e mesmo a partir do nível

fundamental, apenas os níveis com o termo 5I são conhecidos. Pode-se concluir que a situação da interpretação do espectro do Nd I permanece insatisfatória.

3.3 Alargamentos de Linha Espectral e Simulação de Espectro

As linhas espectrais de emissão ou absorção nunca são estritamente monocromáticas. Mesmo utilizando-se instrumentos de detecção de altíssima resolução, com o objetivo de descartar a largura de linha devido ao instrumento, observa-se uma distribuição de intensidade $I(\nu)$ de radiação absorvida ou emitida em torno da frequência central $\nu_0 = (E_j - E_i)/h$. Esta função $I(\nu)$ em torno de ν_0 é denominada de *perfil de linha*. O intervalo de frequência $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$ entre as duas frequências ν_2 e ν_1 para o qual $I(\nu_2) = I(\nu_1) = I(\nu_0)/2$ é a largura de linha definida como *largura a meia altura* (FWHM, do inglês *Full-Width at Half-Maximum*), ver Figura 3.2 [2]. A largura de linha pode ser escrita em termos de parâmetros proporcionais à frequência ν , como, por exemplo, a frequência angular (ω) e o número de onda ($\tilde{\nu}$), ou em termos do comprimento de onda (λ), observando-se que:

$$\left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\omega}{\omega} \right| = \left| \frac{\delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \right| = \left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right|. \quad (3.1)$$

Conhecendo-se a posição das linhas espectrais, suas intensidades e mecanismos de alargamento, é possível obter um espectro simulado. Comparando-se o espectro simulado com o espectro experimental, pode-se identificar facilmente as linhas de emissão ou de absorção do elemento, verificando a existência de sobreposição de linhas do próprio átomo dentro da resolução do espectro, e a influência das linhas de outros átomos presentes. A simulação do espectro feita antes da realização do experimento permite identificar as melhores regiões espectrais para o registro dos mesmos, dentro do objetivo da pesquisa. Portanto, fez-se necessário o desenvolvimento de um programa de simulação de espectros que possa gerar resultados confiáveis, permitindo tal comparação. Neste programa é necessário

considerar a resolução dos instrumentos de medição disponíveis e o perfil de linha (gaussiano, lorentziano ou voigtiano), a qual é dada pelos alargamentos por pressão, instrumental, natural, dentre outros. A linha espectral resultante será dada pela convolução de todos os processos de alargamento presentes.

A seguir são apresentados, de forma geral, os principais processos de alargamento de linhas espectrais, os perfis correspondentes e os espectros simulados para os átomos presentes na lâmpada de catodo oco (Nd e Ne) utilizada na região de interesse deste trabalho.

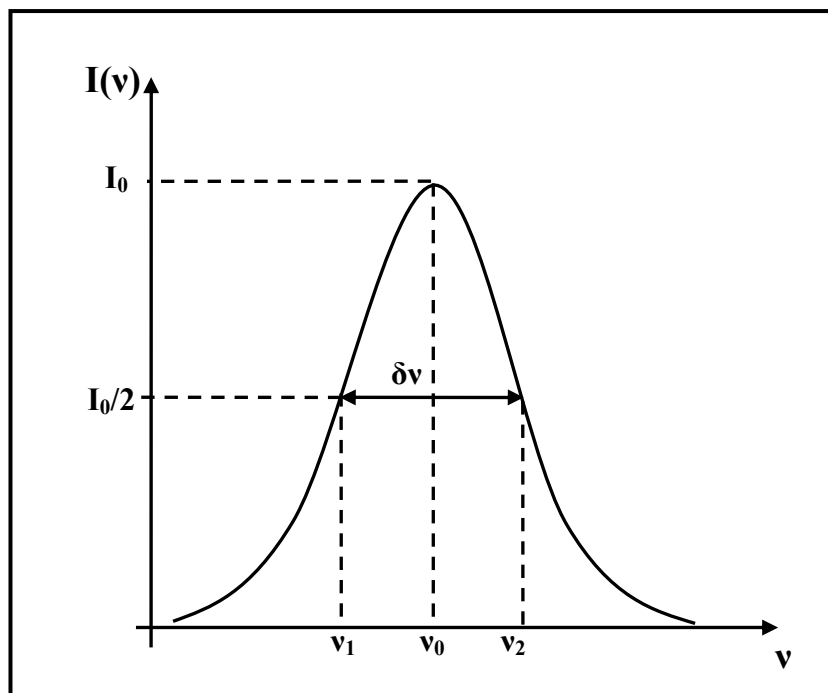


Figura 3.2: Representação do perfil de linha com largura de linha δv (FWHM).

3.3.1 Alargamento Natural

Mesmo com a eliminação de todos os fatores de alargamento de linha, o princípio de incerteza de Heisenberg [2] coloca uma restrição na largura das linhas espectrais, pois

$$\Delta t \Delta E_j \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.2)$$

onde ΔE_j é o grau de incerteza de um determinado nível de energia, Δt é o tempo de vida médio do estado e \hbar é a constante de Planck (h) dividido por 2π . Note que o tempo de vida

médio, τ_j , do nível excitado E_j pode ser determinado apenas com uma incerteza $\Delta E_j \cong \hbar/\tau_j$. A frequência $\omega_{ji} = (E_j - E_i)/\hbar$ de uma transição para o estado fundamental E_i tem, portanto, uma incerteza de:

$$\delta\omega_{natural} \geq \frac{\Delta E_i}{\hbar} \geq \frac{1}{\tau_i}, \quad (3.3)$$

que é o alargamento natural das linhas espectrais do átomo.

Se o nível inferior E_i não é o estado fundamental, mas também um estado excitado com tempo de vida τ_j , as incertezas ΔE_j e ΔE_k contribuem para largura de linha, que resulta em [2]

$$\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_j \rightarrow \delta\omega_{natural} \geq \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}. \quad (3.4)$$

O alargamento de linha natural resulta em um perfil de linha lorentziano, descrito na seção 3.3.3. Em muitos casos o alargamento natural, que é um efeito fraco, pode ser desprezado em decorrência da existência de alargamentos predominantes, como o alargamento Doppler e o alargamento instrumental, dentre outros.

3.3.2 Alargamento Doppler

Na física atômica, o alargamento Doppler é o alargamento das linhas espectrais devido ao efeito Doppler, no qual o movimento térmico dos átomos (ou moléculas) desloca a frequência aparente dos átomos que estão absorvendo ou emitindo radiação eletromagnética. A distribuição maxwelliana de velocidades das partículas do gás resulta em vários pequenos deslocamentos, levando ao alargamento da linha [2, 15].

Para um observador olhando na direção do átomo emissor, a frequência central ω_0 no sistema de coordenada do átomo é deslocado pelo efeito Doppler por [2]:

$$\omega_{emissão} = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v}, \quad (3.5)$$

onde \vec{k} é o vetor de propagação da onda e \vec{v} é o vetor da velocidade do átomo. A frequência de emissão aparente aumenta se o átomo move-se em direção ao observador ($\vec{k} \cdot \vec{v} > 0$) e diminui no caso contrário ($\vec{k} \cdot \vec{v} < 0$).

Analogamente, a frequência de absorção ω_0 de um átomo que se move com velocidade \vec{v} dentro de uma onda plana eletromagnética, com campo elétrico $E = E_0 \exp(i\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$, é deslocada. A frequência de onda ω em um sistema em repouso aparece num sistema que se move como [2]

$$\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}. \quad (3.6)$$

O átomo só pode absorver radiação se ω' coincidir com suas autofunções ω_0 , logo a frequência de absorção é $\omega = \omega_{absorção}$, que é dada por

$$\omega_{absorção} = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.7)$$

Como no caso de emissão, a frequência de absorção aparente aumenta se o átomo move-se paralelamente na direção do vetor de onda ($\vec{k} \cdot \vec{v} > 0$) e diminui quando move-se em sentido contrário ao vetor de onda ($\vec{k} \cdot \vec{v} < 0$).

No equilíbrio térmico os átomos seguem a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e o perfil de intensidade da linha espectral alargada por Doppler é descrito por uma função gaussiana, que tem a forma [2]:

$$I(\omega) = I_0 \exp \left\{ - \left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right]^2 \right\}, \quad (3.8)$$

onde v_p é a velocidade mais provável. Logo, a largura de linha Doppler em termos da constante dos gases R , da temperatura T em K e da massa molar M em g/mol é dada por:

$$\delta\omega_{Doppler} = \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}}. \quad (3.9)$$

A Equação (3.9) pode ser convenientemente reescrita como [2]

$$\delta\omega_{Doppler} = 7,16 \times 10^{-7} \omega_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [s^{-1}] \quad (3.10)$$

O alargamento Doppler é uma das maiores fontes de alargamento de linha espectral em descargas de catodo oco e em outros dispositivos a baixa pressão.

3.3.3 Alargamento por Pressão

Dependendo das condições de pressão, os átomos excitados podem sofrer um número variável de interações com outras espécies constituintes do gás antes de decaírem radiativamente, ocasionando alargamento da sua linha espectral. O tipo e efeito das interações ou colisões sofridas dependem dos tipos de partículas presentes, como átomos vizinhos, íons e elétrons livres, e da distância, onde as interações se tornam efetivas. Este alargamento é conhecido como alargamento por pressão (ou por colisão) e é função da densidade de partículas perturbadoras [2, 15]. Sua distribuição de intensidade é caracterizada por uma função lorentziana, que é dada por [2]:

$$I(\omega - \omega_0) = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (3.11)$$

com intensidade de pico $I(\omega_0) = 2I_0/(\pi\gamma)$ e largura de linha γ .

3.3.4 Alargamento Instrumental

Uma das propriedades mais importantes de um espectrômetro é a sua resolução, isto é, sua habilidade para separar espacialmente os comprimentos de onda da radiação emitida de uma substância. Em espectrômetros essa habilidade está diretamente relacionada à largura da fenda espectral. A resolução espectral é definida pela fenda de saída do monocromador. Por outro lado, quando se obtêm espectros de absorção utilizando lasers sintonizáveis, a largura de linha do laser influenciará o alargamento instrumental nas linhas espectrais.

De acordo com o critério de Rayleigh [2], duas linhas espectrais de igual intensidade podem ser resolvidas se o máximo do padrão de difração de uma das linhas coincide com primeiro mínimo da outra linha, quando observadas por um determinado instrumento de medição. Em outras palavras, ela também pode ser definida como sendo a separação mínima de duas linhas de largura infinitesimal que podem ser distinguidas no espectro experimental, obtido por um determinado instrumento.

3.3.5 Convolução de Perfis

Quando se analisa um perfil de linha experimental alargado por Doppler, verifica-se que ele não pode ser representado estritamente por um perfil de linha gaussiano. A razão disso é que nem todos os átomos com uma componente de velocidade v_z emitem ou absorvem radiação na mesma frequência, a qual é dada por $\omega' = \omega_0(1 + v_z/c)$. Portanto, deve-se levar em conta todos os mecanismos de alargamentos presentes, tais como, alargamento natural, por temperatura (Doppler), por pressão e instrumental. Devido ao tempo de vida finito do átomo dentro dos níveis de energia, a resposta em frequência destes é representada por um perfil lorentziano [2]

$$I(\omega - \omega') = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.12)$$

Desde que $n(\omega')d\omega' = n(v_z)dv_z$ é o número de átomos por unidade de volume com componente de velocidade dentro do intervalo v_z e $v_z + dv_z$, a distribuição de intensidade total $I(\omega)$ de absorção ou emissão de todas os átomos da transição $E_j \rightarrow E_i$ é dada por [2]

$$I(\omega) = \frac{\gamma N_j c}{2v_p \pi^{3/2} \omega_0} \int_0^\infty \frac{\exp\left\{-\left[\frac{c}{v_p}(\omega_0 - \omega')/\omega_0\right]^2\right\}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega', \quad (3.13)$$

onde $N_j = \int n_j(v_z)dv_z$ é densidade de partículas dentro do nível E_j . Este perfil de intensidade é uma convolução dos perfis lorentziano e gaussiano, o qual é chamado de perfil de Voigt, como mostrado na Figura 3.3 [2].

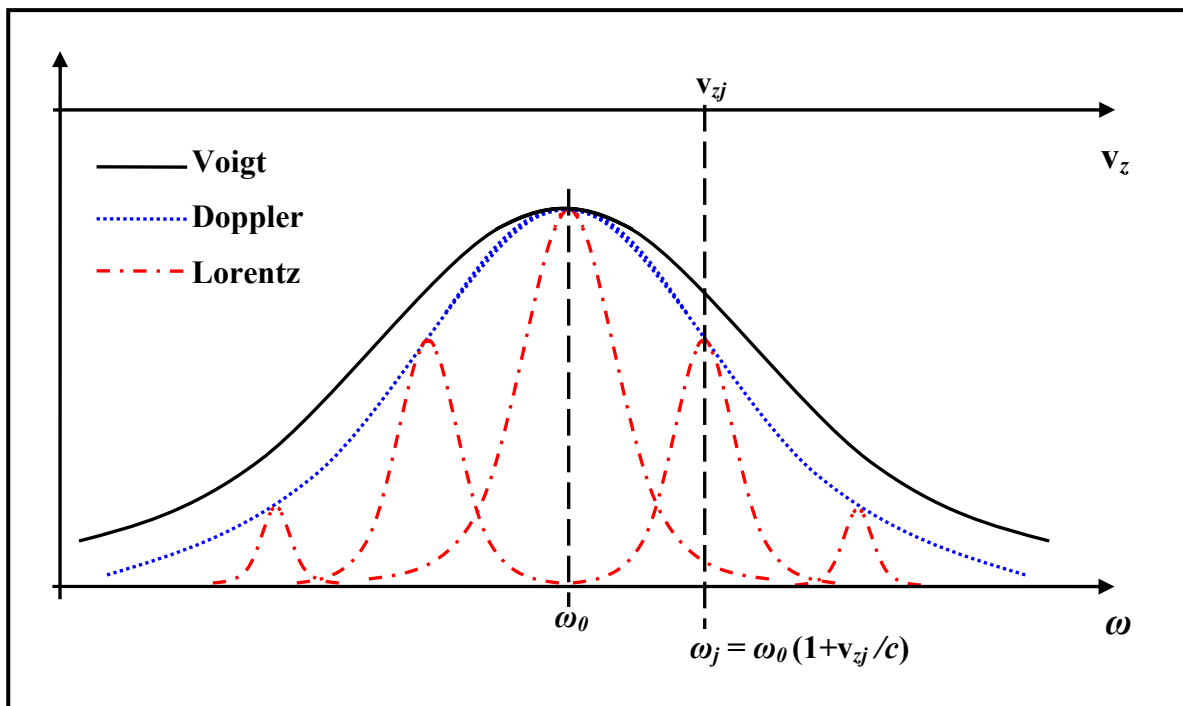


Figura 3.3: Convolução dos perfis lorentziano e gaussiano (Doppler) resultando no perfil de Voigt [2].

3.3.6 Cálculo das Transições Eletrônicas e Simulação de Espectro

No decorrer do presente trabalho, verificou-se que alguns níveis de energia do Nd I, importantes para o cálculo das transições a partir de um nível excitado, não estavam presentes na base de dados NIST. Esta base de dados foi, então, complementada com os níveis

presentes em [54]. Estes níveis não são atribuídos no artigo e, assim, uma tentativa de atribuição para o momento angular total (J) foi realizada, pela primeira vez neste trabalho, conforme os seguintes critérios:

- 1) Níveis de energia que aparecem, simultaneamente, em transições a partir de $J = 3$ e de $J = 5$ foram atribuídos a $J = 4$;
- 2) Níveis de energia que aparecem apenas para transições a partir de $J = 3$ foram atribuídos a $J = 2$ ou $J = 3$ ou $J = 4$;
- 3) Níveis de energia que aparecem apenas para transições a partir de $J = 5$ foram atribuídos a $J = 4$ ou $J = 5$ ou $J = 6$.

A partir da base de dados criada para os níveis de energia do Nd I, foi desenvolvido um programa na linguagem Visual FORTRAN 5.0. Este aplica a regra de seleção, dentro da aproximação de dipolo elétrico [13, 14], a qual estabelece que só ocorrem transições ressonantes entre níveis para os quais $\Delta J = 0, \pm 1$, se $J \neq 0$ e $\Delta J = +1$, se $J = 0$, para identificar as transições permitidas e seus comprimentos de onda associados. Além disso, este programa permite ao usuário escolher a região espectral, onde se deseja calcular as possíveis transições eletrônicas. Entrando com o valor do nível de energia e o seu valor de J associado, o programa gera uma tabela contendo os valores dos níveis superiores de energia e seus respectivos J associados e, ainda, fornece os comprimentos de onda de absorção para as possíveis transições, partindo do nível de energia inicialmente escolhido. Em seguida, é possível simular uma segunda transição sequencial, procedendo analogamente à primeira etapa do programa, ou seja, basta entrar com o novo valor do nível de energia e seu J dentre os dados apresentados na tabela gerada pelo programa. Este gera uma segunda tabela (similar à primeira) contendo as transições permitidas a partir do novo nível de energia escolhido para a mesma região espectral, a qual foi previamente escolhida na primeira etapa do programa.

Considerando que o objetivo deste trabalho é o de contribuir para o entendimento do processo de separação isotópica via laser, e identificar as transições que podem ser utilizadas para obter a fotoionização do neodímio usando o esquema de excitação a múltiplos passos, restringiu-se a simulação de seu espectro para a região de 580 a 600 nm. A escolha dessa região para análise foi pautada na região onde os lasers de corante disponíveis no IEAV podem ser operados (570 a 650 nm). A partir dos resultados fornecidos por este programa obteve-se que existem dezenove transições, as quais partem do nível fundamental, sendo que cinco transições encontram-se na região de 580 a 600 nm. Os dados gerados por meio deste programa são apresentados no Apêndice A.

Utilizando-se os comprimentos de ondas e as intensidades relativas dos átomos neutros de neodímio (Nd I) e do neônio (Ne I), obtidos a partir da base de dados do NIST [68], simulou-se o espectro esperado para uma lâmpada de catodo oco de neodímio preenchida com neônio (LCO Nd-Ne) usando um programa escrito na linguagem do MathCad versão 2001i, vide Apêndice B. Na simulação o que se faz é somar, em cada ponto do espectro, a influência de todas as linhas espectrais dos átomos presentes, após as intensidades das mesmas terem sido distribuídas em um determinado perfil, como mostrado na Figura 3.4.

Como será apresentado no Capítulo 4, os experimentos foram realizados utilizando uma lâmpada de catodo oco de neodímio natural contendo neônio como gás de preenchimento. A vantagem de se usar uma lâmpada de catodo oco decorre que ela é uma ferramenta simples e confiável para fornecer vapor metálico para fins de investigações espectroscópicas, além de servir como o próprio dispositivo de detecção. Desta maneira, procurou-se simular os espectros em um ambiente mais próximo de uma lâmpada de catodo oco (LCO), utilizando um perfil de linha espectral voigtiano resultante da convolução do perfil lorentziano com alargamento Doppler, que é o alargamento físico predominante, a uma temperatura de 1000 K típica de uma LCO [1, 41] e alargamento instrumental de 0,025 nm

(resolução do espectrômetro utilizado na medida da espectroscopia de emissão da lâmpada, detalhes na seção 4.1). A Figura 3.5 apresenta a simulação dos espectros de emissão para o Nd I e Ne I, isto é, mostra como os espectros devem aparecer quando se realiza uma espectroscopia de emissão da LCO Nd-Ne utilizada e as instrumentações disponíveis no IEAv.

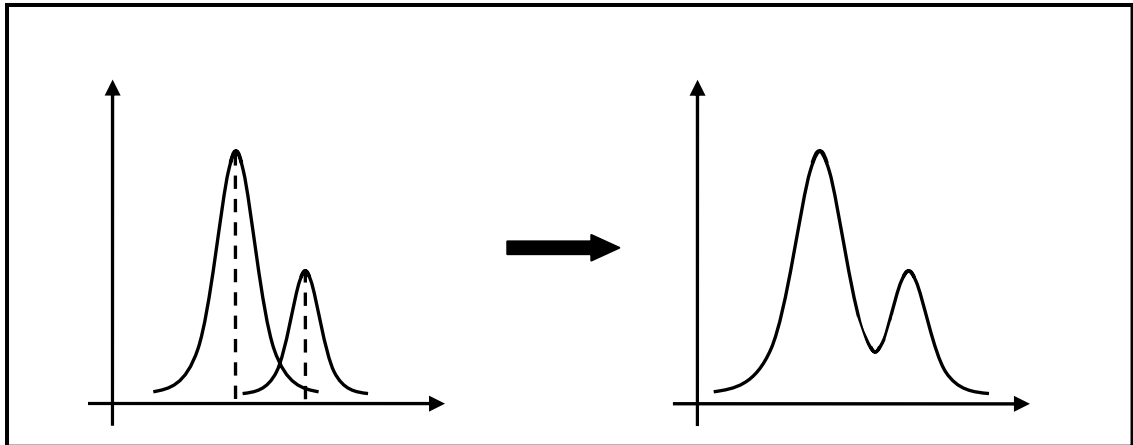


Figura 3.4: Ilustração de uma simulação de espectros com perfis convoluídos.

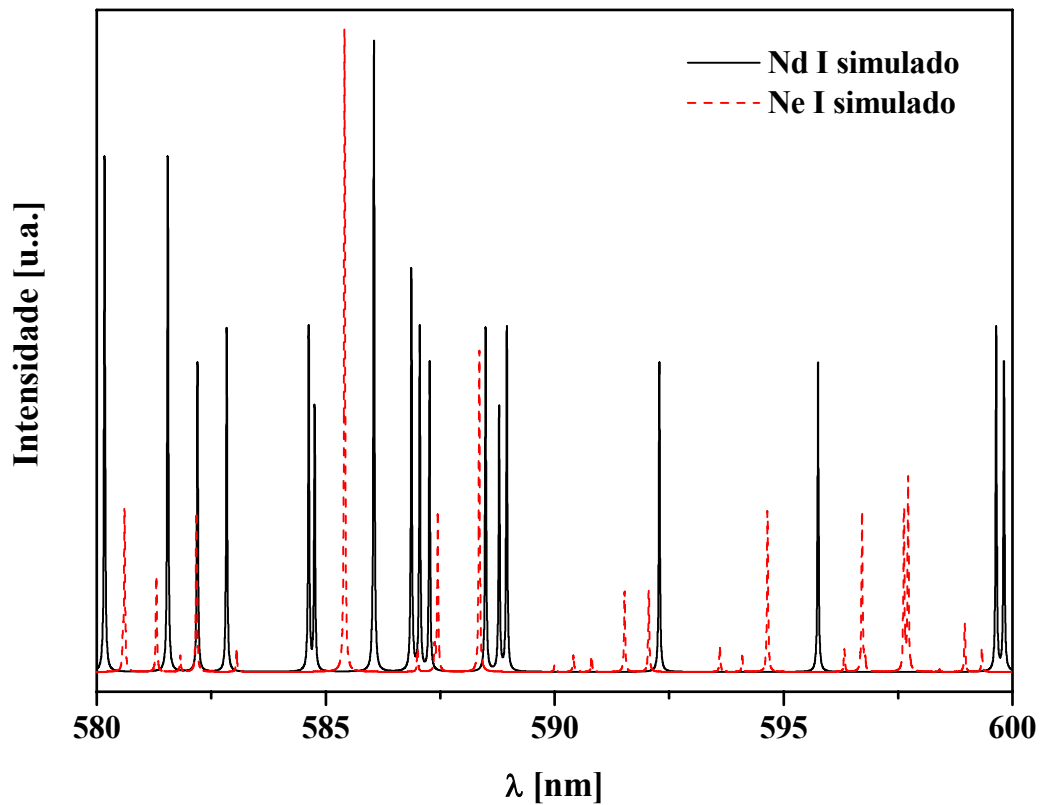


Figura 3.5: Simulação de espectros do Nd I e Ne I como convolução do perfil lorentziano, alargamento Doppler e alargamento instrumental para região de 580 a 600 nm.

3.4 Probabilidade de Ocupação de Níveis Inferiores do Átomo de Neodímio

Em temperaturas relativamente altas, existirão populações atômicas e os níveis rotacionais excitados estarão significativamente populados em relação ao nível fundamental. Desta maneira, de modo a aumentar a eficiência de coleta num experimento envolvendo separação isotópica, utilizando comprimentos de onda ressonantes cujas transições populem um mesmo nível de energia, é necessário conhecer a probabilidade de ocupação dos níveis inferiores, bem como a sua densidade de vapor. A densidade de vapor de neodímio atinge valores adequados para realizar experimentos de separação isotópica a uma temperatura de evaporação entre 1703 K e 1803 K [70]. É possível estimar sua densidade partindo da equação para a pressão de vapor saturado [71], que fornece valores em pascal (Pa):

$$p = \exp\left(23,76 - \frac{37900}{T}\right), \quad (3.14)$$

onde T é a temperatura dada em kelvin (K). Considerando o intervalo de temperatura de 1703 a 1803 K a densidade de vapor de neodímio é $(1,9 - 6,2) 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

A velocidade mais provável dos átomos de neodímio é dada pela distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann e para a temperatura de 1703 K temos que:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cong 443 \text{ m/s}, \quad (3.15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e m é a massa do átomo. Esta velocidade corresponde a uma energia cinética de aproximadamente 0,147 eV ($\sim 1185 \text{ cm}^{-1}$), fazendo com que alguns níveis de energia sejam mais populados. Para a temperatura considerada, o primeiro nível excitado do átomo de neodímio encontra-se em 1128 cm^{-1} , que é representado pelo termo 5I_5 , enquanto que o segundo nível excitado encontra-se em 2366 cm^{-1} , que é representado pelo termo 5I_6 , ambos os níveis encontram-se populados. Na Tabela 3.3 encontram-se as

probabilidades de ocupação dos primeiros 10 níveis inferiores do átomo de neodímio em equilíbrio térmico a uma temperatura de 1703 K. A probabilidade de ocupação destes níveis é dada pela função distribuição de Boltzmann [14]:

$$P_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z(T)}, \quad (3.16)$$

onde E_i é a energia do nível, g_i é o peso estatístico e $Z(T) = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp(-E_i/k_B T)$ é a função partição.

Tabela 3.3: Probabilidades de ocupação dos 10 níveis inferiores do átomo de neodímio em equilíbrio térmico a uma temperatura de 1703 K.

i	E_i [cm ⁻¹] [68]	J_i [68]	$g_i = 2J_i + 1$	$g_i \exp(-E_i/k_B T)$	P_i [%]
1	0	4	9	9	55,95
2	1128,056	5	11	4,24164	26,37
3	2366,597	6	13	1,76072	10,95
4	3681,696	7	15	0,66890	4,16
5	5048,602	8	17	0,23891	1,49
6	6764,211	6	13	0,04289	0,27
7	6853,994	5	11	0,03364	0,21
8	8402,487	7	15	0,01239	0,08
9	8411,900	6	13	0,01066	0,07
10	8475,355	5	11	0,00855	0,05

4 Espectroscopia de Emissão e Optogalvânica do Neodímio

Este capítulo destina-se a apresentar os resultados experimentais mais relevantes, obtidos no desenvolvimento deste trabalho, os quais são comparados com os resultados simulados (teóricos). Os resultados são apresentados em três seções. Na primeira, são apresentados os resultados da espectroscopia de emissão; na segunda e na terceira seção, são apresentados, respectivamente, os resultados da espectroscopia optogalvânica de um passo e dois passos. Os experimentos foram efetuados em lâmpadas de catodo oco de neodímio preenchida com neônio.

4.1 Espectro de Emissão de Uma Lâmpada de Catodo Oco de Neodímio

4.1.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental usado para se obter o espectro de emissão a partir de uma lâmpada de catodo oco de neodímio natural contendo neônio (LCO Nd-Ne), está ilustrado na Figura 4.1. Este consiste de uma LCO, fornecida pela S&J Juniper & Co, cujo catodo em forma cilíndrica é constituído de neodímio. O gás de preenchimento, no qual ocorre a descarga elétrica, é o neônio a uma pressão em torno de 0,1 a 10 Torr[†] [72]. A lâmpada é alimentada por uma fonte de tensão estabilizada (FTE) Tectrol, modelo TC 400/0015. Para análise do espectro de emissão foi utilizado um monocromador Jobin Yvon, modelo Triax 550, configurado para cobrir espectros de 333 até 1000 nm, com resolução de 0,025 nm usando uma grade de difração de 1200 linhas/mm controladas por computador. Este sistema está acoplado aos seguintes dispositivos de detecção: fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 928 (200-900 nm) e câmara ICCD DICAM-Pró DP-25-SVGA-P46 (280-1000 nm).

[†] O valor real da pressão na LCO utilizada não é fornecido pelo fabricante, assim para a descrição desta foram utilizados os valores típicos de pressão segundo a referência [72].

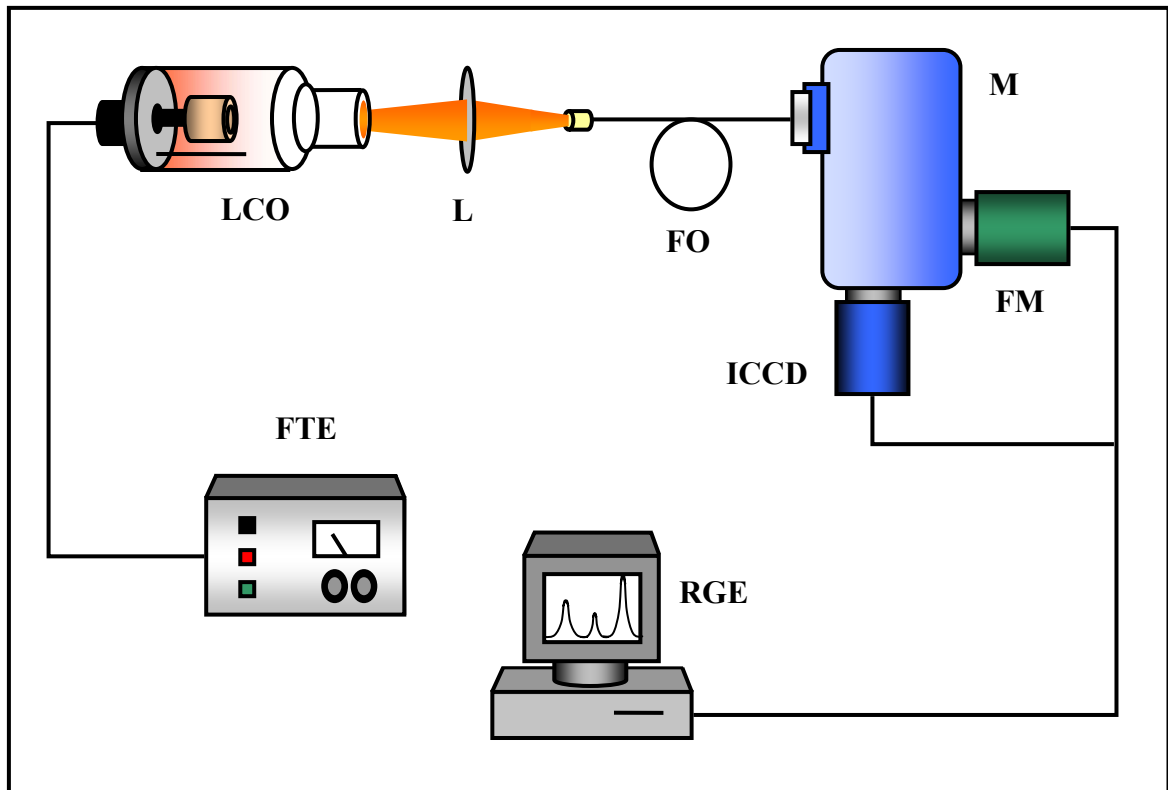


Figura 4.1: Arranjo experimental para espectroscopia de emissão de uma LCO Nd-Ne. FO: Fibra Óptica; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; FM: Fotomultiplicadora; ICCD: Câmara ICCD; L: Lente; LCO: Lâmpada de Cátodo Oco de Nd Natural; M: Monocromador; RGE: Registrador.

O espectro de emissão da LCO Nd-Ne foi obtido de duas maneiras distintas: i) pelo monocromador Triax 550, com fenda de entrada e de saída de $1 \mu\text{m}$ e velocidade de varredura da grade de difração de $0,005 \text{ nm/s}$; e ii) pela câmara ICCD, com tempo de exposição de $120 \mu\text{s}$. Em ambos os casos a LCO foi operada com uma corrente máxima de $I_{\text{LCO}} = 10 \text{ mA}$ e tensão contínua de $V_{\text{LCO}} = 200 \text{ V}$. De modo a garantir a reprodutibilidade dos dados, tanto para o monocromador quanto para a câmara ICCD, foram realizadas 3 medições experimentais, usando os mesmos parâmetros de configuração do sistema.

4.1.2 Resultados e Discussões

Embora tenham sido obtidos espectros para a região espectral de 350 a 900 nm, a análise dos dados se restringiu à região de 580 a 600 nm. A escolha dessa região para análise deve-se ao fato de ter-se identificado cinco transições que partem do estado fundamental do átomo de neodímio por meio da simulação de espectro, conforme discutido no capítulo

anterior, e ser a região espectral coberta pelos lasers de corante disponíveis nos laboratórios do IEAv. Neste trabalho, são apresentados apenas os resultados da espectroscopia de emissão obtidos pelo monocromador usando a fotomultiplicadora como dispositivo de detecção devido à sua melhor resolução frente à resolução da câmara ICCD.

Na Figura 4.2 (a) e (b) são apresentados os espectros de emissão das LCO de Nd-Ne e de Yb-Ne, ambos ampliados por um fator de 30 vezes, na região entre 580 a 590 nm. Na Figura 4.2 (c), (d) e (e) são apresentados os espectros simulados de emissão, onde foram considerados apenas átomos neutros do neodímio e neônio, Nd I e Ne I, respectivamente. O espectro da Figura 4.2 (c) é o espectro simulado levando-se em conta somente as linhas que decaem para o estado fundamental do Nd, obtidas a partir dos níveis de energia do Nd. Já nos espectros da Figura 4.2 (d) e (e), são apresentados os espectros simulados levando-se em conta as linhas de emissão observadas na literatura [68] do Nd I e Ne I, respectivamente. Estes espectros foram simulados considerando uma resolução instrumental de 0,025 nm, tendo um perfil lorentziano convoluído com o perfil gaussiano Doppler, a uma temperatura de 1000 K, típica de uma LCO [1, 41]. O espectro de emissão da LCO de Yb-Ne foi, também, obtido, a fim de se identificar com precisão as linhas do gás de preenchimento (Ne) e, conseqüentemente, auxiliar na identificação das linhas espectrais do Nd. Analogamente à Figura 4.2, na Figura 4.3 são apresentados os espectros de emissão experimentais e simulados, porém, na região entre 590 e 600 nm.

Comparando-se os espectros experimentais da Figura 4.2 (a) e (b) e da Figura 4.3 (a) e (b) com os espectros simulados da Figura 4.2 (c), (d) e (e) e da Figura 4.3 (c), (d) e (e), identificou-se cinco linhas de interesse para o processo de separação isotópica do Nd via laser, as quais decaem para o estado fundamental do Nd I. Estas linhas estão indicadas por setas nos espectros da Figura 4.2 (b) e da Figura 4.3 (b).

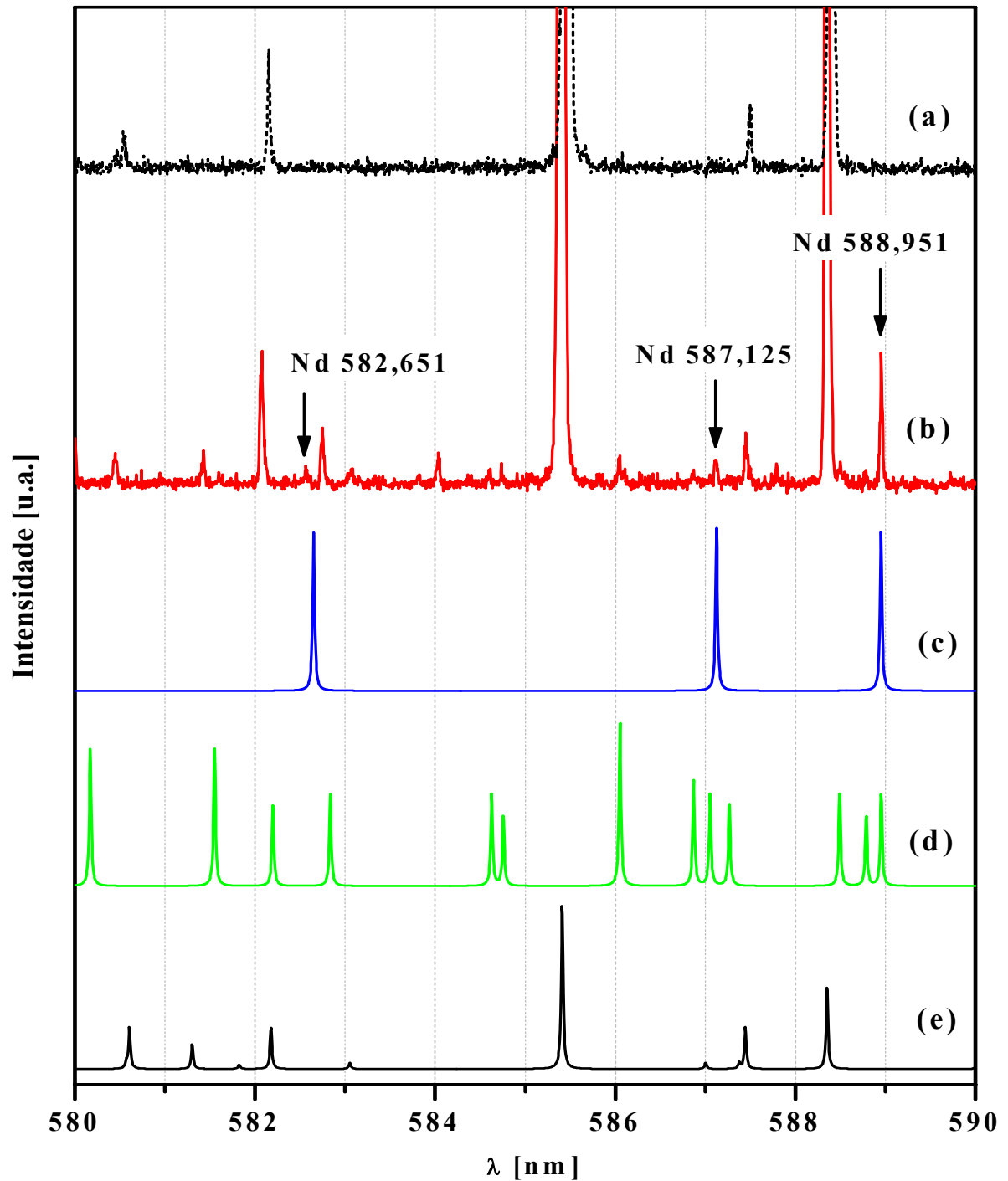


Figura 4.2: Espectros de emissão na região entre 580 e 590 nm. a) obtido a partir de uma LCO Yb-Ne ($\times 30$); b) obtido a partir de uma LCO Nd-Ne ($\times 30$); c) espectro simulado para apenas as linhas que decaem para o estado fundamental do Nd; d) espectro simulado para o Nd I (NIST) e e) espectro simulado para o Ne I (NIST).

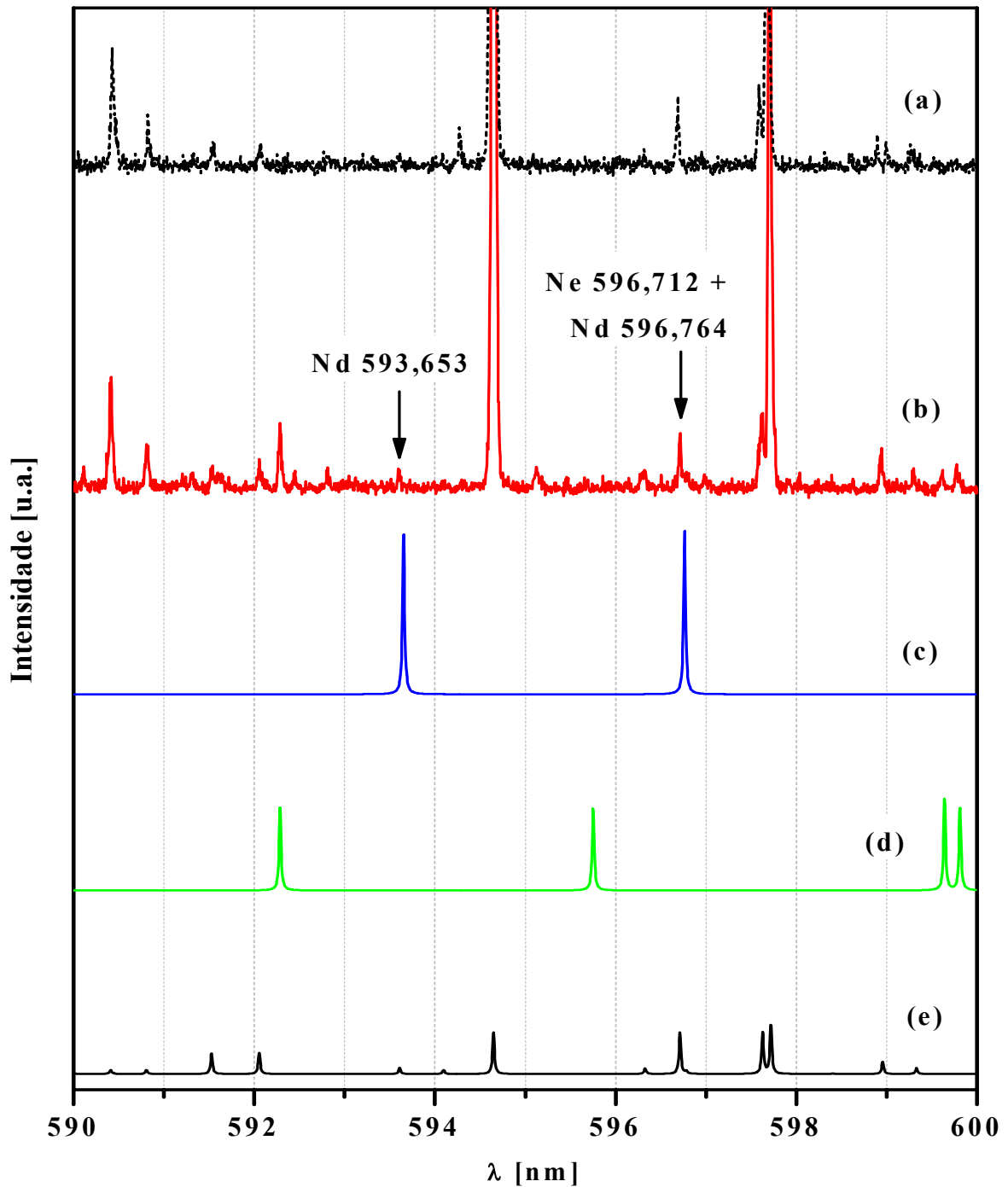


Figura 4.3: Espectros de emissão na região entre 590 e 600 nm. a) obtido a partir de uma LCO Yb-Ne ($\times 30$); b) obtido a partir de uma LCO Nd-Ne ($\times 30$); c) espectro simulado para apenas as linhas que decaem para o estado fundamental do Nd; d) espectro simulado para o Nd I (NIST) e e) espectro simulado para o Ne I (NIST).

Embora a simulação de espectros facilite a compreensão do espectro experimental, deve-se ter em mente que a base de dados espectroscópicos NIST, embora atualizada, apresenta, ainda, algumas imprecisões. Comparando-se os espectros simulados com o experimental, observam-se a ausência de algumas linhas espectrais e discrepâncias das suas intensidades relativas. Estes valores representam as magnitudes das linhas de um espectro como apareceriam na emissão. Entretanto, esses valores são retirados de várias publicações, as quais pertencem a diferentes autores, ou seja, foram usadas diferentes escalas para classificar a magnitude das intensidades e, para alguns casos, as intensidades foram extraídas de condições e aparatos experimentais diferentes. Além disso, as intensidades relativas para um espectro dependem da fonte de radiação utilizada para excitação e estes valores podem mudar de fonte para fonte. Portanto, como a base de dados não tem informação da origem das intensidades relativas, essas devem ser consideradas como valores qualitativos, que descrevem o aparecimento de linha num espectro particular de emissão. Dentre as cinco linhas identificadas de interesse para o processo de separação isotópica do Nd a laser, existem três linhas de emissão, 582,651 nm, 593,653 nm e 596,764 nm, as quais correspondem às transições $17162,930 \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$, $16844,843 \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$ e $16757,037 \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, que não estão presentes nos espectros simulados da Figura 4.2 (d) e da Figura 4.3 (d). Estes, como descritos anteriormente, foram obtidos a partir da base de dados NIST de linhas observadas do espectro atômico do Nd. Entretanto, essas linhas podem ser encontradas ao simular os espectros de emissão, quando se usa o banco de dados dos níveis de energia do NIST e se faz uso da regra de seleção de transição de níveis, como podem ser observadas na Figura 4.2 (c) e na Figura 4.3 (c). Na seção 4.2.2 é discutida em mais detalhes a determinação do espectro. Além dessas três linhas, são identificadas na Figura 4.2 (d) outras duas linhas de interesse para o processo de separação isotópica do neodímio via laser, 587,125 nm e 588,951 nm, cujas transições correspondem a $17032,146 \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$ e

$16979,352 \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. É necessária uma maior atenção ao analisar a linha de emissão $596,764 \text{ nm}$ do Nd, pois esta se encontra próxima à linha de emissão $596,719 \text{ nm}$ do Ne e próxima ao ruído apresentado no espectro. Por outro lado, esta linha pode ser encontrada quando se usa a base de dados a partir dos níveis de energia do Nd, e, além disso, tem-se na literatura relatos da utilização desta linha no processo de separação isotópica do Nd [48, 54]. A existência dessa linha é corroborada na seção 4.2.2 com a identificação do seu espectro de absorção optogalvânico. Além dessas cinco linhas, foram identificadas outras várias linhas de emissão de íons e átomos neutros do Ne e Nd, as quais correspondem a diferentes transições de níveis, como mostradas na Tabela 4.1. Para o Ne foi possível identificar as transições envolvidas a partir do valor dos comprimentos de onda observados. Por outro lado, para o Nd devido à falta de informação acerca das atribuições de transições de níveis e seus respectivos comprimentos de onda associado, foram identificadas apenas as transições que decaem para o seu estado fundamental. Para os demais comprimentos de onda observados, uma tentativa de atribuição de níveis, relacionando estes primeiros, foi realizada calculando-se a diferença de energia entre os níveis a partir da equação de Planck (Equação (2.2)). Estas são apresentadas no Apêndice C. As linhas indicadas por asterisco (*) na Tabela 4.1 são as linhas de interesse para o processo de separação isotópica do Nd via laser.

Tabela 4.1: Linhas de emissão de Ne e Nd presentes no espectro da LCO na região entre 580 e 600 nm.

Neônio					
λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]	λ [nm]
Experimental [†]					Literatura [68]
580,56	2	2	149824,2215	167047,6082	580,60590
582,08	2	3	149824,2215	167001,1327	582,17694
585,41	1	0	135888,7173	152970,7328	585,41101
587,45	1	2	150772,1118	167794,9709	587,44552
588,35	2	1	134041,8400	151038,4524	588,35252
590,42	2	3	150858,5079	167795,8966	590,40980
590,82	1	2	150121,5922	167047,6082	590,80661
591,54	1	1	150121,5922	167026,9929	591,5272
592,06	0	1	150917,4307	167807,7649	592,05496
594,66	2	2	134041,8400	150858,5079	594,64810
596,72	1	2	151038,4524	167796,9475	596,71236
597,63	2	3	150315,8612	167048,6694	597,62823
597,71	2	1	134041,8400	150772,1118	597,71896
598,94	2	6	150315,8612	167011,5643	598,95660
599,31	2	3	150315,8612	167001,1327	599,33073
Neodímio					
λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]	λ [nm]
Experimental [†]					Literatura [54, 68]
581,43					
582,75*	4	5	0	17162,930*	582,651
584,04					
584,61					584,628
586,05					586,053
587,11*	4	4	0	17032,146*	587,125
588,50					
588,95*	4	3	0	16979,352*	588,951
590,11					
590,91					
592,30					
592,45					
592,81					
593,59*	4	5	0	16844,843*	593,653
595,12					
595,46					
596,72*	4	5	0	16757,037*	596,764
599,62					599,642
599,77					599,813

[†] Dados experimentais obtidos neste trabalho.

* Linhas de interesse para o processo de separação isotópica do Nd via laser.

4.2 Espectroscopia Optogalvânica de Um Passo

Apresenta-se nesta seção a espectroscopia optogalvânica (ESOG) de um passo para o átomo de neodímio, isto é, a identificação do espectro optogalvânico do neodímio a partir do estado fundamental para um estado excitado por meio da absorção de um comprimento de onda ressonante, detectado através do sinal optogalvânico (SOG) [73-76].

4.2.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado na espectroscopia optogalvânica de um passo para o neodímio é apresentado na Figura 4.4. Nos experimentos realizados, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco de neodímio natural, descrita na seção anterior, com corrente de operação de $I_{LCO} = 10$ mA e tensão contínua de $V_{LCO} = 200$ V. Como fonte de radiação, foi utilizado um laser de corante (LC) fornecido pela Radiant Laser, modelo NarrowScan DR, excitado por um laser pulsado de Nd:YAG, que tem sua frequência fundamental dobrada por um cristal de LBO (532 nm), fornecido pela Edgewave, modelo IS8II-E. Este possui uma potência média de 40 W em 532 nm operando a uma frequência de 5 kHz, diâmetro de 5 mm e largura de pulso de 7 ns. O LC pulsado, por sua vez quando bombeado com 40 W pelo Edgewave, possui uma potência média em torno de 9 W, com largura de pulso de aproximadamente 9 ns a uma taxa de repetição de 5 kHz e largura de linha de 2,4 GHz ($\sim 0,003$ nm em 595 nm). A varredura do comprimento de onda é feita a partir da variação do ângulo de duas grades de difração, de 2400 linhas/mm, as quais são controladas por um motor de passos via computador. Este sistema possui um dispositivo interno, constituído por uma LCO de neônio, uma fonte de tensão estabilizada para suprir a LCO e um amplificador de sinal *boxcar averager*, que permite a calibração dessas grades, por meio da espectroscopia optogalvânica. Utilizando-se este dispositivo foi realizada a calibração das grades, obtendo-se um valor de aproximadamente 0,0032 nm de desvio ($\lambda + \Delta\lambda$) nas medições dos comprimentos

de onda do Ne comparados aos fornecidos pela literatura [68]. Devido a este pequeno desvio, os comprimentos de onda fornecidos no presente trabalho, doravante, são os valores fornecidos pela literatura.

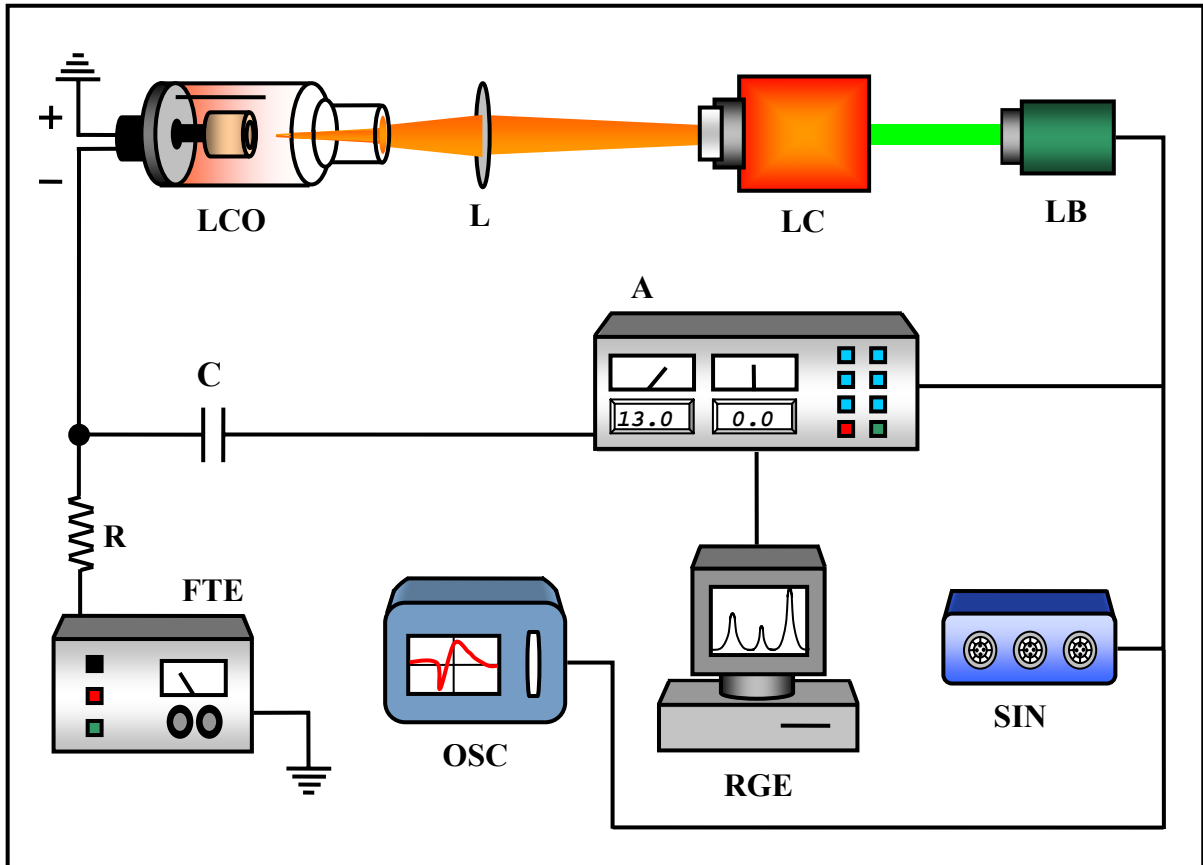


Figura 4.4: Arranjo experimental usado na espectroscopia optogalvânica de um passo. A: Amplificador *Lock-in*; C: Capacitor; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; L: Lente; LB: Laser de Bombeio (Nd:YAG, dobrado); LC: Laser de Corante; LCO: Lâmpada de Cátodo Oco de Nd Natural; OSC: Osciloscópio; R: Resistência; RGE: Computador Registrador; SIN: Sincronizador.

O circuito eletrônico usado para suprir a descarga elétrica da LCO e extrair o SOG desta é constituído basicamente de uma fonte de tensão estabilizada (FTE) Tectrol, modelo TC 400/0015, um resistor de lastro $R = 1,8 \text{ k}\Omega$, 10 W, e um capacitor $C = 1,2 \text{ nF}$. O SOG é detectado por meio de um amplificador *lock-in* fornecido pela Stanford Research Systems, modelo SR 530, com uma constante de tempo de 300 ms a 1 s e sensibilidade de detecção de 50 a 200 μV . O SOG foi monitorado, em tempo real, por um osciloscópio Tektronix, modelo R7603, com uma gaveta digitalizadora 7D20. Tanto as leituras do *lock-in* como as leituras do osciloscópio são obtidas após a chegada de um pulso de referência, o qual é suprido por um

gerador de atraso e de referência construído no IEAv. O SOG foi registrado a partir de um sistema de aquisição de dados desenvolvido no IEAv para a conversão do sinal analógico do *lock-in* composto por um conversor analógico-digital (A/D) de 10 bits. O conversor A/D utiliza um microcontrolador fornecido pela Microchip, modelo PIC 18F4550, cuja comunicação do PIC com o computador é feita através de uma porta USB, onde um programa de aquisição de dados, escrito em linguagem Visual Basic 2008 Express, registra o espectro gerando um arquivo *.txt*. Este programa permite ao usuário selecionar o número de pontos por segundo (10 a 1000 pontos) que deseja armazenar.

4.2.2 Resultados e Discussões

A partir dos níveis de energia do neodímio, coletados da literatura [54, 68], e utilizando a regra de seleção para transição de níveis atômicos, $\Delta J = 0, \pm 1$ se $J \neq 0$; $\Delta J = +1$ se $J = 0$, foi criado um programa, em linguagem Visual FORTRAN 5.0 (vide Apêndice A), a fim de identificar os possíveis comprimentos de ondas, que correspondem às transições de níveis dentro da região espectral que se desejava investigar. Na Tabela 4.2 encontram-se os valores dos comprimentos de onda ressonantes com o estado fundamental do neodímio, obtidos através deste programa, para o intervalo de 580 a 600 nm. Cabe lembrar que, para o processo de separação isotópica do neodímio por múltiplos passos via laser, a primeira transição deve se originar a partir do estado fundamental, a fim de garantir a seletividade do isótopo de interesse, para o nosso caso, o isótopo ^{146}Nd . De posse desses dados, o espectro teórico de absorção optogalvânico foi modelado considerando um perfil voigtiano a uma temperatura de 1000 K e mesma resolução do LC ($\sim 0,003$ nm), como descrito na seção 3.3.6, resultando na Figura 4.5. Note que, existem transições do neônio próximas às transições do neodímio, as quais podem ser utilizadas como referência para a calibração dos comprimentos de onda dos espectros.

Tabela 4.2: Transições de níveis calculadas partindo do estado fundamental do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm] [‡]	J_0	J_f	E_0 [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]
582,651	582,494	4	5	0	17162,930
587,125	586,967	4	4	0	17032,146
588,951	588,792	4	3	0	16979,352
593,653	593,493	4	5	0	16844,843
596,764	596,603	4	5	0	16757,037

Uma vez obtido o espectro simulado de absorção, realizou-se os experimentos de obtenção dos SOG resultantes da absorção a partir do estado fundamental do Nd I. As medições foram realizadas em torno da região em que foram identificadas as linhas de emissão para o estado fundamental conforme descrito na seção 4.1 e resumidos na Tabela 4.2. Para tal, foram realizadas medições considerando um intervalo de varredura do comprimento de onda do laser de corante de mais ou menos 1 nm em torno do comprimento de onda dessas transições previamente identificadas, isto é, no intervalo $x = \pm 1$ nm sendo x o comprimento de onda correspondente ao pico da transição. Em seguida, repetiam-se as medições do experimento para um intervalo de comprimento menor, tentando, sempre que possível, obter simultaneamente uma linha do neônio. Esta última serve de referência para calibração do comprimento de onda medido. Os resultados obtidos do espectro de absorção obtido pelo SOG, para as cinco linhas existentes na região de operação do laser de corante, são apresentados e discutidos a seguir.

A configuração eletrônica do estado fundamental do neodímio é [Xe] $4f^4 6s^2$, a qual é representada, dentro do acoplamento LS , pelo termo 5I_4 [64]. O espectro optogalvânico devido à absorção da radiação a partir do estado fundamental para o estado excitado do neodímio [Xe] $4f^4 6s 6p \ ^3H_5^o$ é mostrado na Figura 4.6. Como para valores baixos de corrente sobre a LCO ($I < 100$ mA), os perfis do SOG, via de regra, são idênticos aos obtidos pela técnica de

[‡] Para realizar a conversão dos comprimentos de onda fornecidos no vácuo em comprimentos de onda no ar ($\lambda_{\text{ar}} = \lambda_{\text{vácuo}}/n$) utilizou-se a equação de Ciddor, onde $n = 1,00035396 - 4,19823 \times 10^{-7} \lambda + 8,38492 \times 10^{-10} \lambda^2 - 7,77411 \times 10^{-13} \lambda^3 + 2,76385 \times 10^{-16} \lambda^4$. Esta é válida na região do visível ao infravermelho próximo [77].

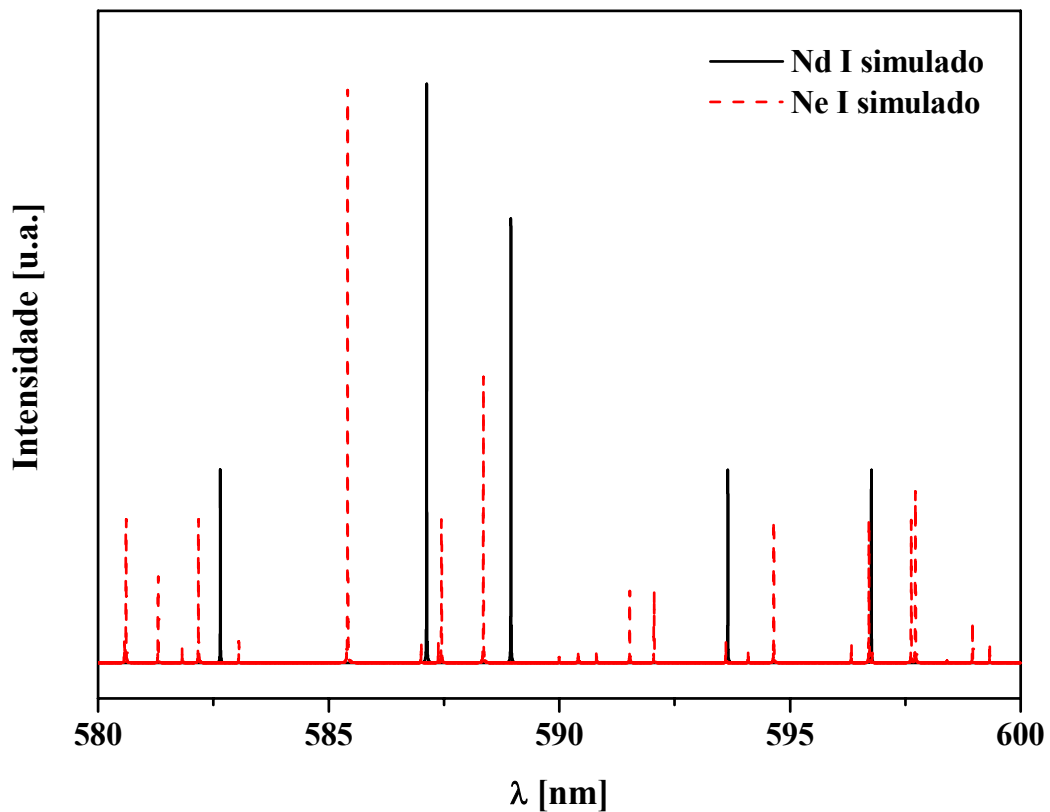


Figura 4.5: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I na região espectral de 580 a 600 nm.

absorção [38], no restante desse trabalho os espectros optogalvânicos do neodímio serão referidos como espectros de absorção. A Figura 4.6 mostra o espectro da transição $^5I_4 - ^3H_5^o$ do neodímio, que popula o nível excitado $17162,930 \text{ cm}^{-1}$, obtido a partir do SOG de uma LCO Nd-Ne, quando o LC é sintonizado sobre o comprimento de onda 582,651 nm. Comparando-se o espectro experimental com o espectro simulado, Figura 4.7, nota-se boa concordância (desvio de $\sim 0,0032 \text{ nm}$) entre eles com relação à posição do pico da transição situado no comprimento de onda 582,651 nm. Por outro lado, o perfil voigtiano, usado no modelamento do espectro de absorção teórico, não se ajusta muito bem ao perfil gerado pelo SOG. Embora o alargamento de linha espectral seja essencialmente devido ao efeito Doppler (perfil gaussiano), para um melhor ajuste dos espectros deve-se considerar outros mecanismos de alargamento, que não foram considerados na simulação dos espectros. Com isso em mente,

a simulação dos espectros foi utilizada para identificar os comprimentos de onda das transições, bem como determinar a distância que separa duas transições consecutivas.

De maneira análoga, foram identificadas outras quatro transições que são mostradas nas Figuras 4.8 a 4.14. A Figura 4.8 apresenta em detalhes a transição ${}^5I_4 - {}^7K_4^o$, que corresponde à transição $0 \rightarrow 17032,146 \text{ cm}^{-1}$. Seu comprimento de onda correspondente está situado em 587,125 nm e a sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^3({}^4I^o)5d^2(3P)({}^6K^o)6s$ [68]. A Figura 4.9 apresenta o espectro simulado para a mesma região espectral, onde foi identificada a transição. Comparando-se as duas figuras, novamente, nota-se boa concordância (desvio de $\sim 0,0032 \text{ nm}$) entre o espectro experimental e simulado com relação à detecção do espectro de absorção, uma vez que as quatro transições de níveis que se esperava detectar foram de fato observadas.

A transição ${}^5I_4 - {}^7K_3^o$ é apresentada na Figura 4.10. Esta corresponde à transição $0 \rightarrow 16979,352 \text{ cm}^{-1}$ quando a LCO Nd-Ne foi iluminada pelo LC sintonizado sobre o comprimento de onda 588,951 nm. A configuração eletrônica desse nível é dada por $[\text{Xe}] 4f^3({}^4I^o)5d^2(3P)({}^6K^o)6s$ [68]. Nesta figura podem ser observados os dois comportamentos do sinal optogalvânico, sinal positivo (aumento da impedância da descarga) e sinal negativo (diminuição da impedância da descarga). Como o programa desenvolvido para simular a absorção teórica utiliza apenas os comprimentos de onda de emissão dos elementos e suas respectivas intensidades relativas, não é possível por meio deste obter uma informação qualitativa do SOG, isto é, não se pode esperar que o espectro simulado forneça o comportamento do SOG, vide Figura 4.11.

Na Figura 4.12 está identificado, entre duas transições atômicas, o comprimento de onda do espectro de absorção para a transição ${}^5I_4 - {}^7K_5^o$, cujo valor é 593,653 nm. Esta corresponde à transição $0 \rightarrow 16844,843 \text{ cm}^{-1}$ e sua configuração eletrônica é representada por $[\text{Xe}] 4f^3({}^4I^o)5d^2(3P)({}^6K^o)6s$ [68].

A transição atômica referente ao comprimento de onda 593,711 nm não é apresentada no espectro simulado, Figura 4.13, pois esta é uma transição que não pertence ao Nd I e Ne I, lembrando que para a simulação dos espectros foram considerados apenas níveis de energia pertencentes ao Nd I e Ne I. Tentou-se identificar esta transição recorrendo à literatura [68], consultando os elementos Nd I-IV e Ne I-IV. Entretanto não foi encontrada nenhuma transição associada ao comprimento de onda 593,711 nm, nem mesmo próxima a este ($\Delta\lambda = \pm 0,5$ nm).

As linhas de absorção do neônio podem ser utilizadas como referência para efetuar a calibração dos comprimentos de onda do espectro de absorção do neodímio, entretanto estas linhas podem se tornar um complicador quando estão muito próximas às transições do neodímio, como pode ser observado na Figura 4.14. Visto que o SOG é proporcional à corrente da descarga [38, 41], para este caso, excepcionalmente, a corrente de operação da LCO foi ajustada para o valor de $I_{LCO} = 15$ mA (corrente não recomendada pelo fabricante), a fim de aumentar a densidade de átomos de neodímio na descarga elétrica, pois operando a 10 mA a intensidade desta transição era tão baixa que aparecia convoluída com a transição do neônio. Com o aumento da densidade de Nd I e devido à ótima resolução do LC ($\sim 0,003$ nm) a transição $^5I_4 - ^7H_5^o$, isto é, a transição $0 \rightarrow 16757,037 \text{ cm}^{-1}$, pôde ser identificada. A configuração eletrônica para este nível é $[\text{Xe}] 4f^3(4I^o)5d6s^2$ [68] e o comprimento de onda correspondente à transição é situado em 596,764 nm. Embora pela espectroscopia de emissão, com menor resolução, não tenha sido possível a identificação desta linha, ela era esperada pelo espectro simulado a partir dos níveis de energia do Ne I e do Nd I (Figura 4.15), e realmente, na resolução do LC foi possível identificá-la experimentalmente.

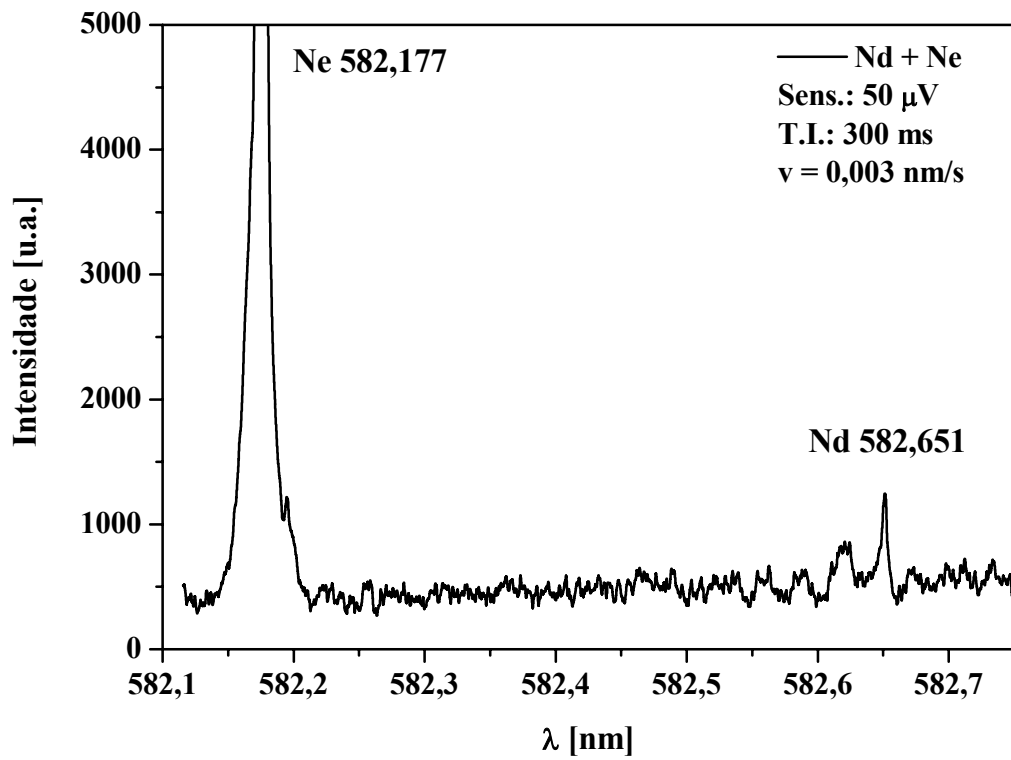


Figura 4.6: Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^3H_5, 0 \rightarrow 17162,930 \text{ cm}^{-1}$ (582,651 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler.

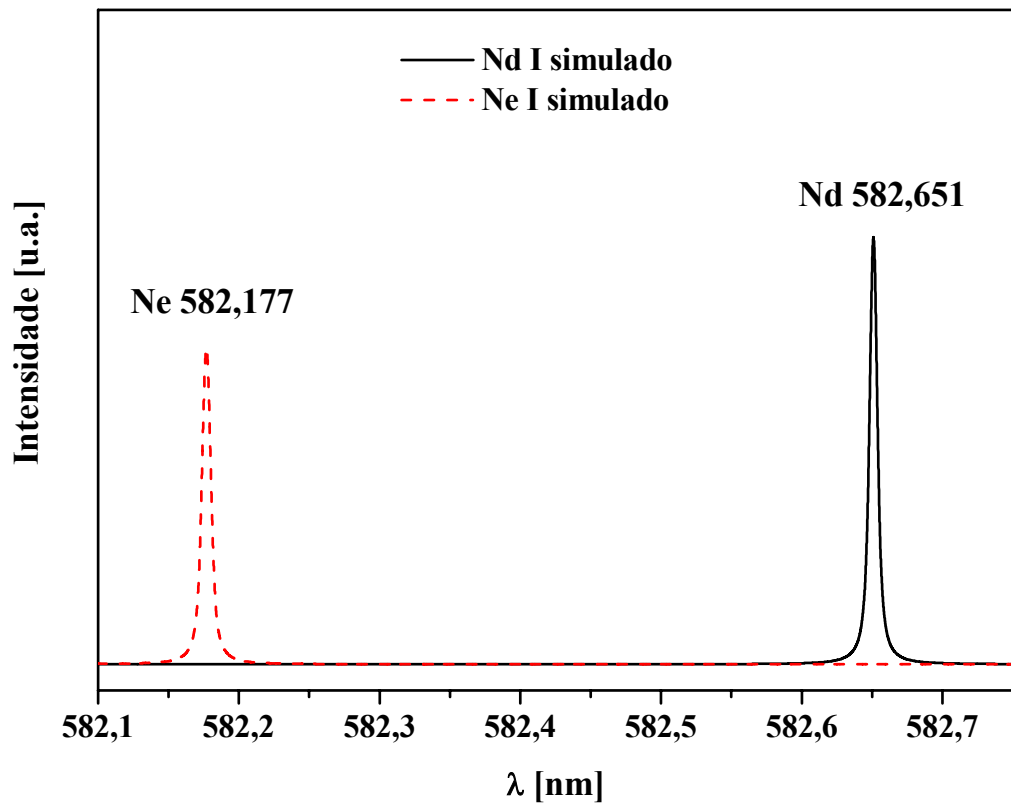


Figura 4.7: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 582 nm.

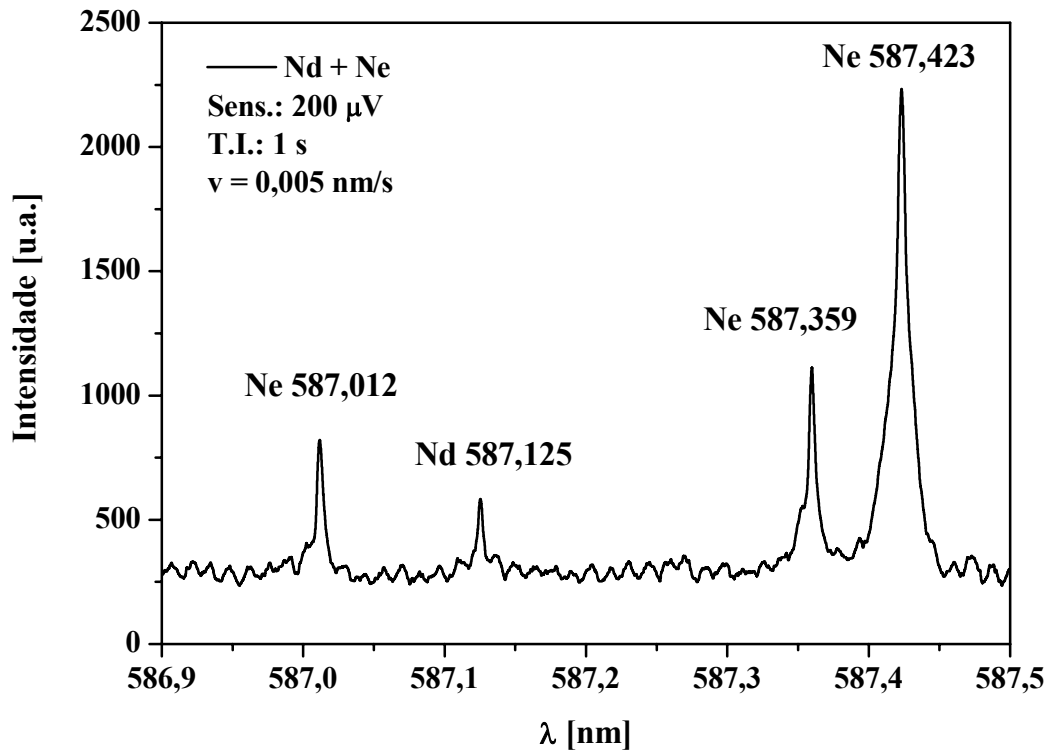


Figura 4.8: Espectro de absorção da transição ${}^5I_4 - {}^7K_4^o, 0 \rightarrow 17032,146 \text{ cm}^{-1}$ (587,125 nm), do Nd obtido por ESOG limitada por Doppler.

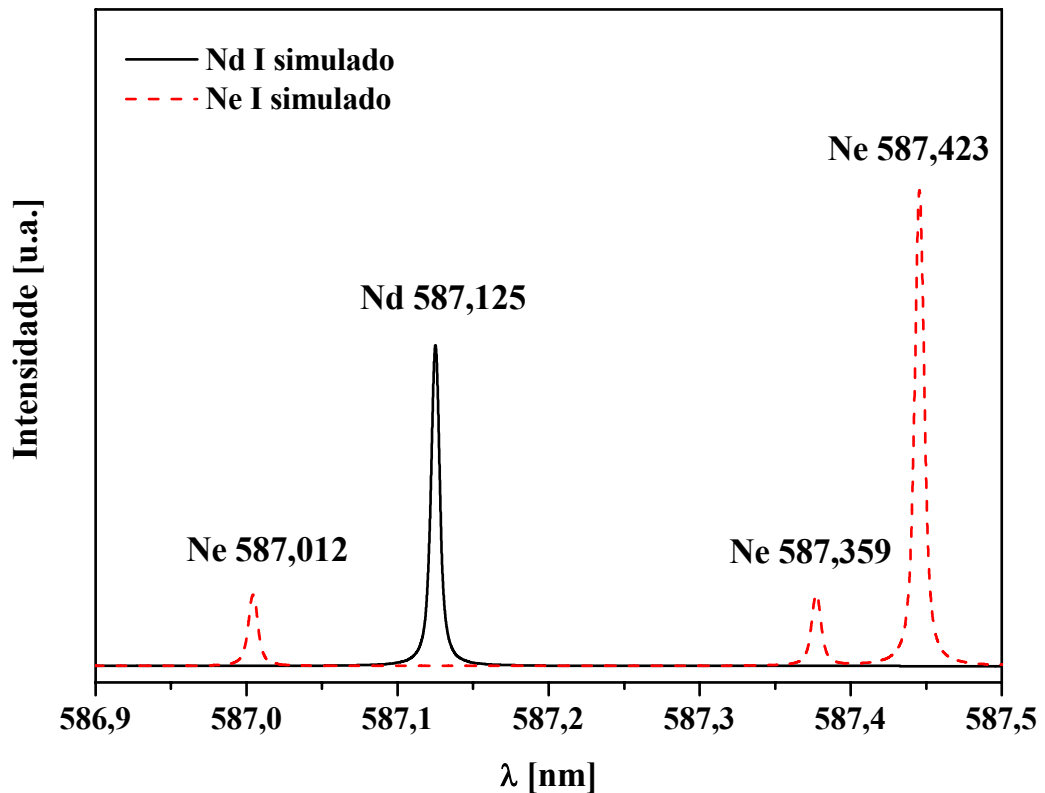


Figura 4.9: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 587 nm.

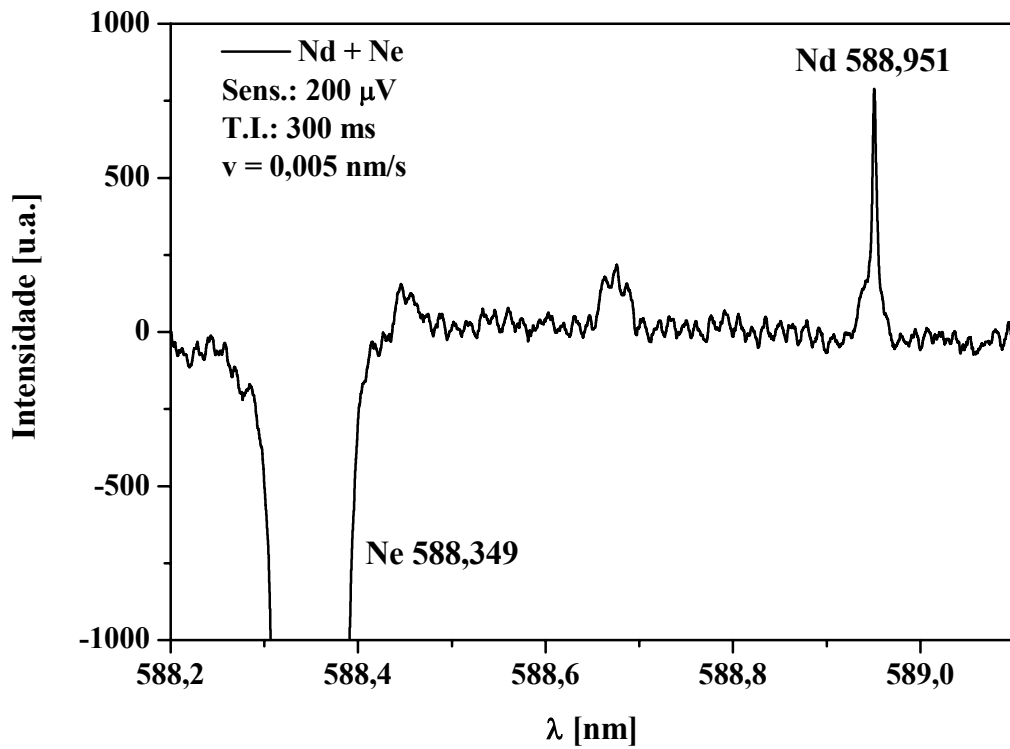


Figura 4.10: Espectro de absorção da transição ${}^5I_4 - {}^7K_3^o, 0 \rightarrow 16979,352 \text{ cm}^{-1}$ (588,951 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler.

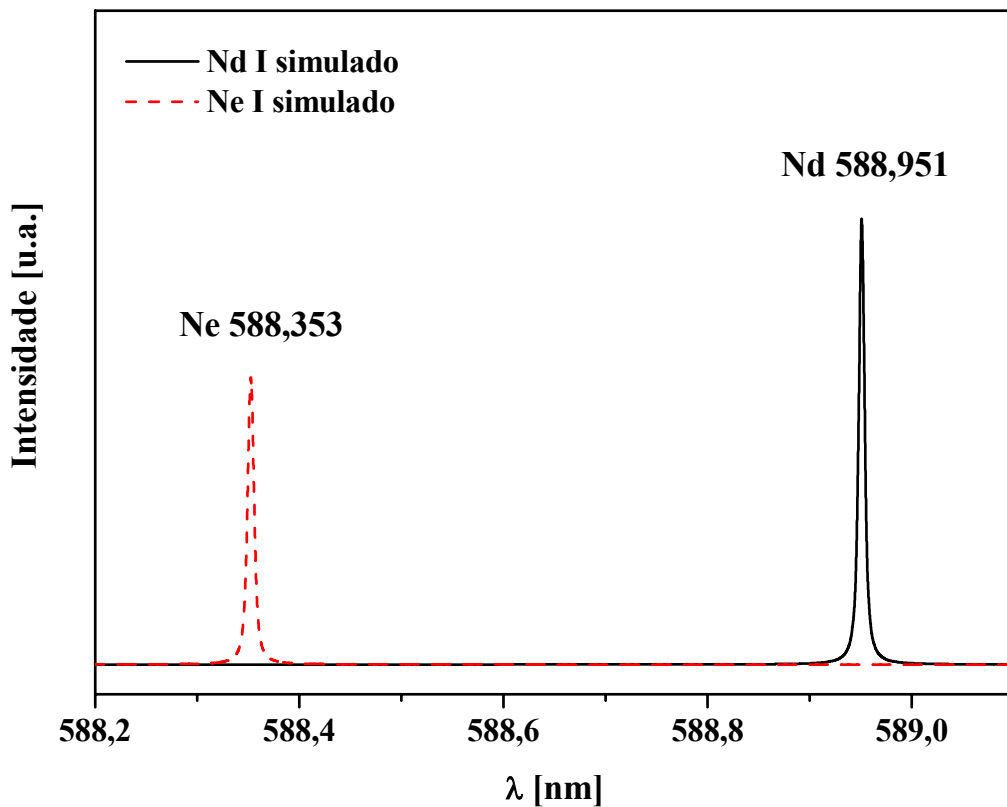


Figura 4.11: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 588 nm.

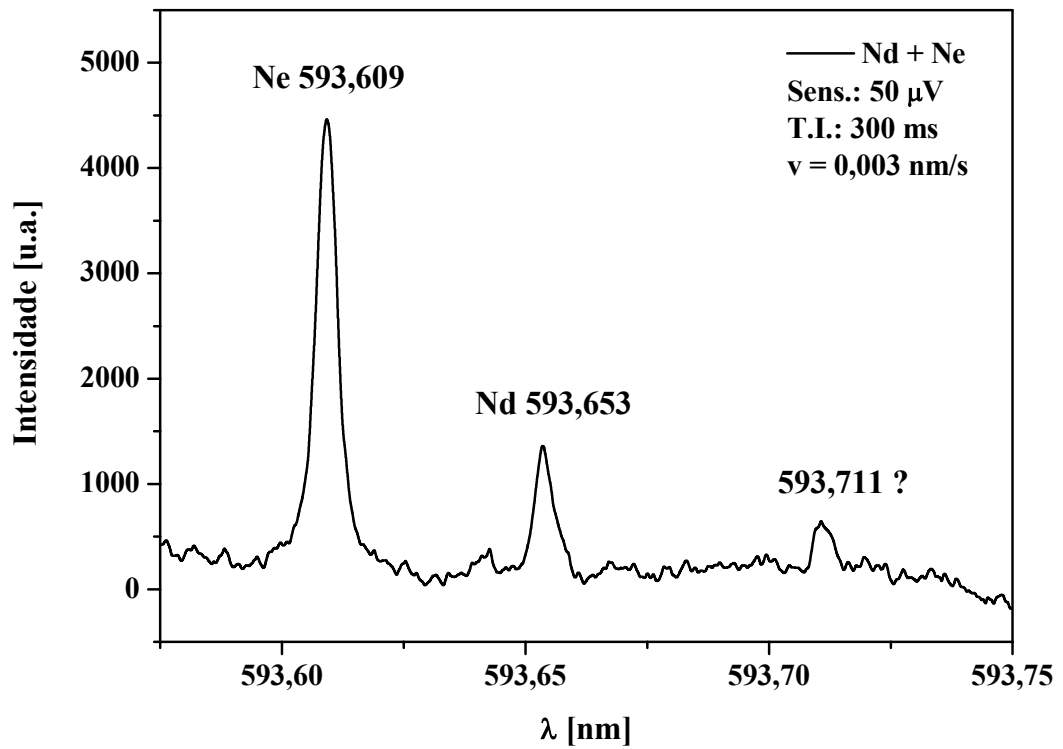


Figura 4.12: Espectro de absorção da transição $^5I_4 - ^7K_5^o, 0 \rightarrow 16844,843 \text{ cm}^{-1}$ (593,653 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler.

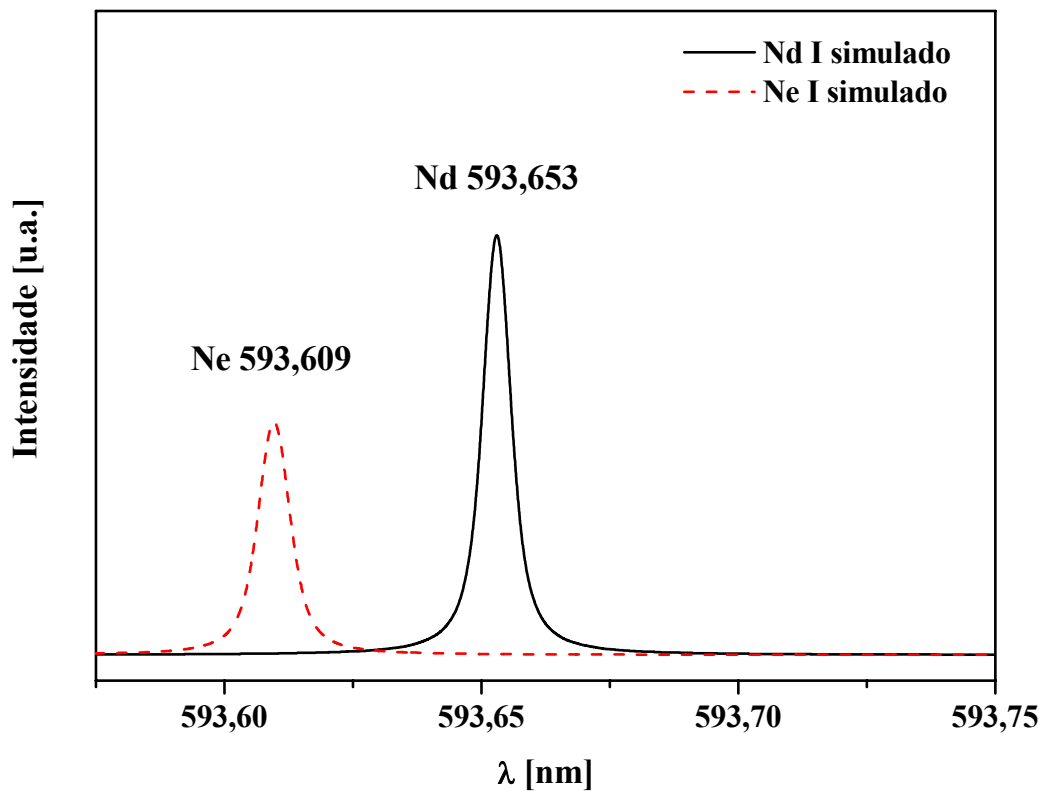


Figura 4.13: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 593,6 nm.

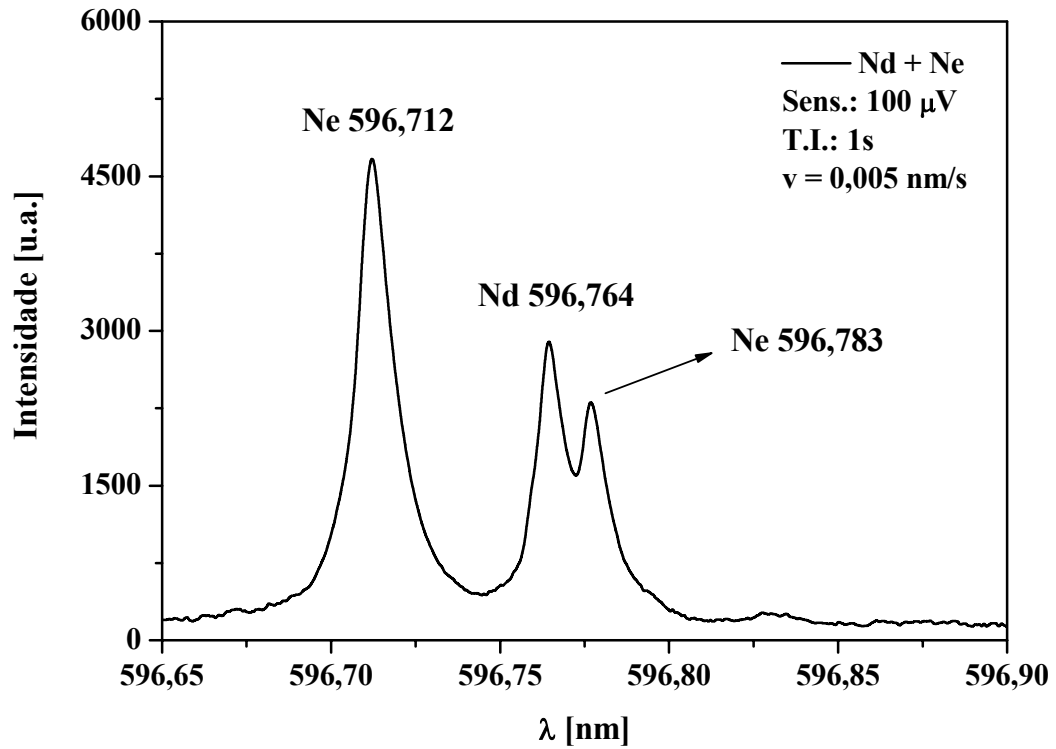


Figura 4.14: Espectro de absorção da transição ${}^5I_4 - {}^7H_5^o$, $0 \rightarrow 16757,037 \text{ cm}^{-1}$ (596,764 nm), do Nd obtido pela ESOG limitada por Doppler.

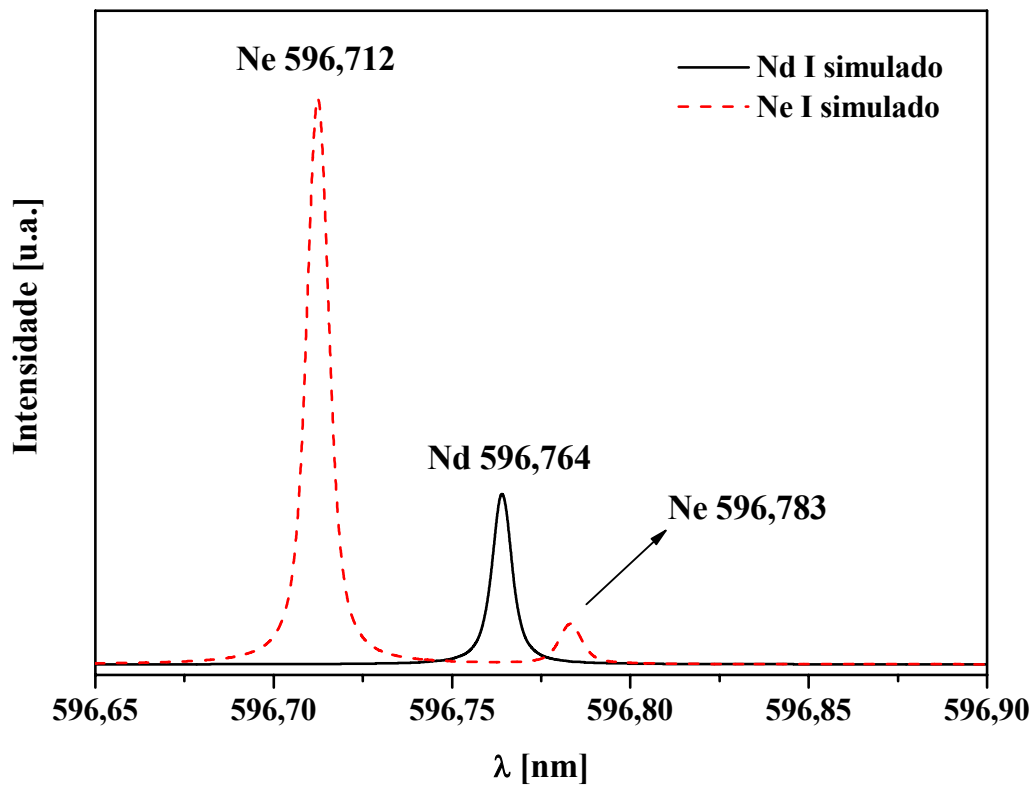


Figura 4.15: Espectro simulado da absorção optogalvânica para Nd I e Ne I em torno de 596,6 nm.

A síntese das transições identificadas por meio da ESOG de um passo na região espectral de 580 a 600 nm do neodímio pode ser vista na Tabela 4.3. Esta tabela contém os comprimentos de onda de absorção dado para o vácuo e para o ar, bem como as energias dos níveis iniciais e finais e os termos espectroscópicos das transições observadas.

Dentre as cinco transições, identificadas neste trabalho, partindo do estado fundamental do neodímio, apenas as transições $^5I_4 - ^7H_5^o$ e $^5I_4 - ^7K_3^o$, isto é, as transições $0 \rightarrow 16757,037 \text{ cm}^{-1}$ (596,764 nm) e $0 \rightarrow 16979,352 \text{ cm}^{-1}$ (588,951 nm), respectivamente, são encontradas na literatura [48]. Não se têm quaisquer tipos de relatos de separação isotópica do neodímio utilizando as demais transições, ou, até mesmo, relatos da observação e/ou identificação das mesmas por meio da ESOG. Além disso, apesar da falta de informação sobre o tempo de vida de nível, seção de choque de absorção, entre outros, ressalta-se que dentro da região proposta para investigação (580 a 600 nm) foram identificadas todas as cinco possíveis transições de níveis partindo do estado fundamental do átomo de neodímio.

Tabela 4.3: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de um passo, partindo do estado fundamental do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_0	J_f	E_0 [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]	Termo Inicial	Termo Final
582,651	582,494	4	5	0	17162,930	5I_4	$^3H_5^o$
587,125	586,967	4	4	0	17032,146	5I_4	$^7K_4^o$
588,951	588,792	4	3	0	16979,352	5I_4	$^7K_3^o$
593,653	593,493	4	5	0	16844,843	5I_4	$^7K_5^o$
596,764	596,603	4	5	0	16757,037	5I_4	$^7H_5^o$

4.3 Espectroscopia Optogalvânica de Dois Passos

A espectroscopia optogalvânica de dois passos exige o uso de dois lasers distintos. Nesta sintoniza-se o primeiro laser em um comprimento de onda ressonante com uma transição a partir do estado fundamental para o primeiro estado excitado, e mantém-se este comprimento de onda fixo (λ_1 da Figura 1.1). Em seguida procede-se a varredura de comprimento de onda do segundo laser de modo a se determinar as transições a partir do primeiro nível excitado, a qual denominamos de segundo passo (λ_2 da Figura 1.1). Neste trabalho foram observadas duas rotas distintas para se obter a espectroscopia optogalvânica de dois passos sequenciais. A primeira usa a excitação a partir do estado fundamental dada pela transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951$ nm) e, a segunda, pela transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125$ nm). O segundo passo é obtido fazendo a varredura, por meio da variação do comprimento de onda de um segundo laser de corante. Dessa maneira, obtiveram-se as transições a partir deste primeiro estado excitado para um segundo estado excitado. Procedendo desse modo foi possível identificar sete transições pela absorção sequencial de dois dois passos, com dois comprimentos de onda distintos.

4.3.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado na espectroscopia optogalvânica de dois passos é semelhante ao usado na espectroscopia optogalvânica de um passo, discutida na seção anterior, e está mostrado na Figura 4.16. Este consiste basicamente de: dois lasers de vapor de cobre (LVC) sincronizados, operando com uma taxa de repetição de pulsos de 5 kHz e largura de pulso de 40 ns; dois lasers de corante (LC1 e LC2) da Molelectron Corporation, modelo DL II Series, cada um dos quais com uma potência média de 35 mW e diâmetro de 3 mm, com largura de pulso de 35 ns, com uma largura de linha em torno de 0,7 GHz ($\sim 0,001$ nm).

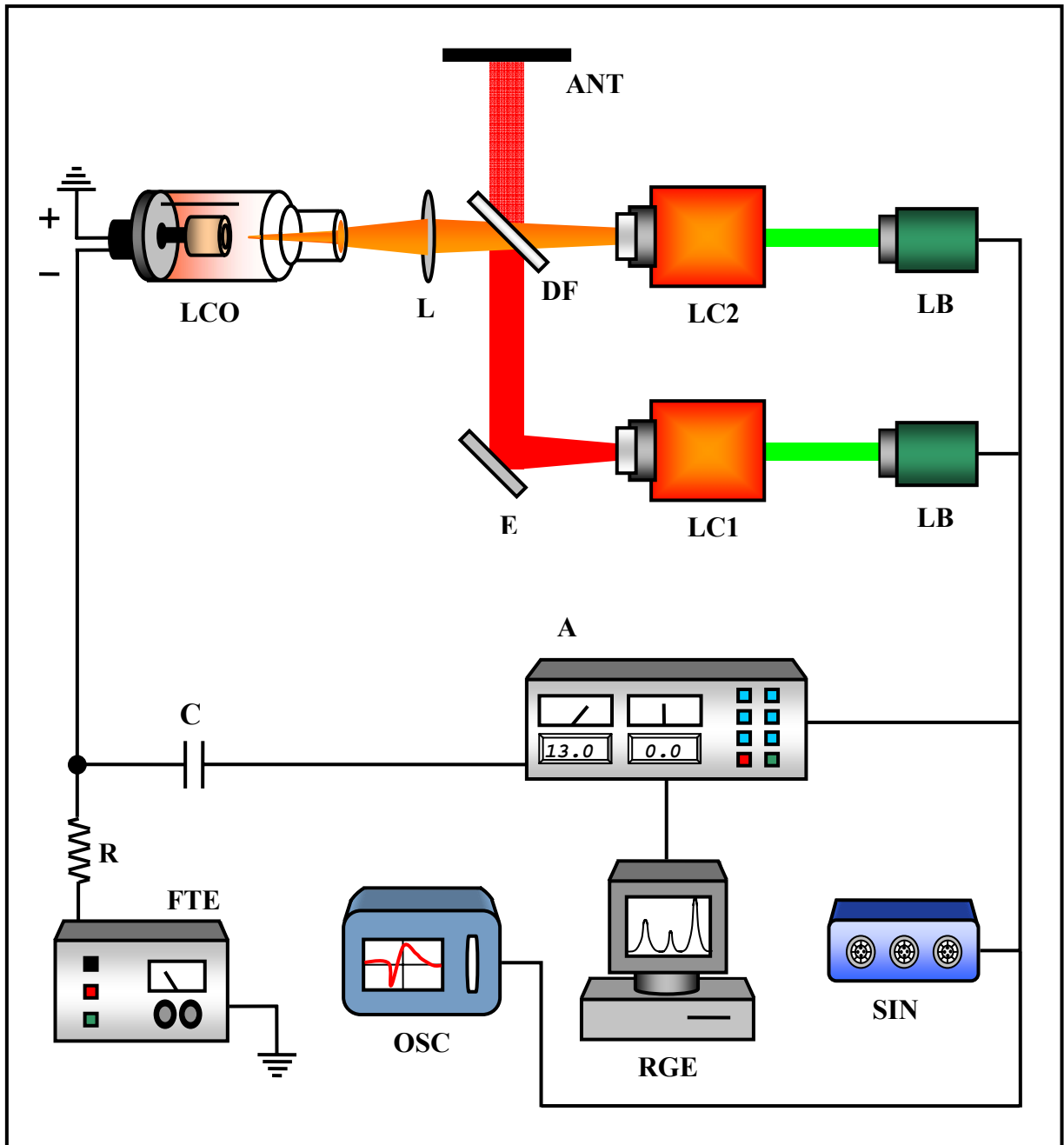


Figura 4.16: Arranjo experimental usado na espectroscopia optogalvânica de dois passos. A: Amplificador *Lock-in*; ANT: Anteparo; C: Capacitor; FTE: Fonte de Tensão Estabilizada; L: Lente; LB: Laser de Bombeio (Laser de Vapor de Cobre); LC (1 e 2): Laser de Corante (1 e 2); LCO: Lâmpada de Catodo Oco de Nd Natural; OSC: Osciloscópio; R: Resistência; RGE: Computador Registrador; SIN: Sincronizador.

A varredura em frequência é realizada por meio da variação de pressão no recipiente que contém os elementos de sintonia do oscilador [78]. Usando o gás SF₆ para o preenchimento deste recipiente consegue-se uma faixa de varredura de ~0,46 nm em 590 nm quando se varia a pressão de 0 a 760 Torr (variação de ~0,001 nm/Torr). Ainda, utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco contendo neodímio metálico natural; um osciloscópio; um *lock-in*; um registrador e um computador. Tanto as leituras do *lock-in* como as leituras do osciloscópio são feitas após chegada de um pulso de referência, o qual é suprido por um gerador de atraso e de referência construído no IEAV. Os feixes dos lasers de corante, com diferentes comprimentos de onda, foram combinados espacialmente por meio de um divisor de feixe com refletividade de 50%.

4.3.2 Resultados e Discussões

Estudaram-se duas rotas distintas de se obter a absorção de dois comprimentos de onda ressonantes sequenciais. Na primeira, o laser LC1 foi sintonizado sobre a transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951$ nm), de modo a popular o primeiro nível excitado a $16979,352$ cm⁻¹, e por meio da varredura do comprimento de onda do segundo laser LC2 obteve-se uma transição deste primeiro estado excitado para um segundo estado excitado, vide Figura 1.1. Na segunda, o laser LC1 foi sintonizado sobre a transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125$ nm) populando o nível excitado a $17032,146$ cm⁻¹. Uma transição a partir desse nível é obtida de modo análogo ao caso anterior.

O procedimento realizado para se obter os comprimentos de onda correspondentes à segunda transição é descrito a seguir:

- 1) com o laser LC1 sintonizado sobre a primeira transição efetuou-se a varredura de comprimento de onda do segundo laser LC2, dentro de uma região do espectro previamente escolhida para investigação;

2) em caso de detecção do sinal optogalvânico, obstruía-se o primeiro laser LC1 e repetia-se a varredura do segundo laser LC2. Se os espectros fossem idênticos, a menos de uma elevação do nível de tensão DC, devido ao sinal de sintonia de LC1, concluía-se que não existia transição a partir do primeiro estado excitado dentro da região de varredura de LC2. Por outro lado, se os espectros fossem diferentes apresentando menos picos do que o espectro de (1), então estes picos (ausentes) correspondiam às absorções a partir do primeiro estado excitado.

Para a maioria dos níveis pares acima de 23000 cm^{-1} , e níveis ímpares acima de 17000 cm^{-1} , tanto as configurações eletrônicas como os termos não estão atribuídos na literatura, somente para alguns níveis os valores de momento angular total, J , são conhecidos. Apesar da existência de vários dados sobre níveis de energia do Nd I, a interpretação da estrutura dos seus termos ainda está incompleta [60, 66, 69]. Logo, essa seção se restringirá a apenas identificar os comprimentos de onda da transição encontrada e fornecer a energia do nível superior populado, portanto nem as configurações eletrônicas e nem os termos foram atribuídos para estes níveis, neste trabalho.

Na Tabela 4.4 encontram-se os possíveis comprimentos de onda referentes às transições de níveis, obtidos por meio do programa de regra de seleção (Apêndice A), quando popula-se o estado excitado $16979,352\text{ cm}^{-1}$, o qual é representado pelo termo ${}^7K_3^o$. Observe que, para algumas transições, a coluna J_f possui mais de um valor para cada nível de energia. A maioria destes níveis foram retirados da literatura [54], onde se investigou as transições a partir desse mesmo estado excitado. Neste trabalho são fornecidos apenas os comprimentos de onda das transições e seus níveis de energia correspondentes, e não se tem qualquer informação dos respectivos valores de J . Entretanto, segundo a regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, qualquer nível de energia excitado a partir de ${}^7K_3^o$, deve possuir valor $J = 2$ ou 3 ou 4 , como é mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Transições de níveis calculadas partindo do estado excitado a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1 = 588,951 \text{ nm}$) do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_i	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]
580,146	579,988	3	2/3/4	16979,352	34216,4
581,942	581,784	3	2/3/4	16979,352	34163,2
582,094	581,936	3	2/3/4	16979,352	34158,7
585,153	584,994	3	2/3/4	16979,352	34068,9
586,191	586,031	3	4	16979,352	34038,7
586,350	586,191	3	2/3/4	16979,352	34034,0
586,818	586,659	3	2/3/4	16979,352	34020,4
587,812	587,652	3	2/3/4	16979,352	33991,6
589,312	589,151	3	2/3/4	16979,352	33948,3
589,569	589,408	3	2/3/4	16979,352	33940,9
590,603	590,442	3	2/3/4	16979,352	33911,2
591,977	591,816	3	2/3/4	16979,352	33871,9
593,356	593,196	3	2/3/4	16979,352	33832,6
593,879	593,718	3	2/3/4	16979,352	33817,8
594,196	594,031	3	2/3/4	16979,352	33808,9
595,196	595,034	3	4	16979,352	33780,6
595,580	595,418	3	4	16979,352	33769,7
596,160	595,999	3	4	16979,352	33753,4
597,109	596,947	3	2/3/4	16979,352	33726,7
597,263	597,101	3	2/3/4	16979,352	33722,4
597,681	597,518	3	4/5/6	16979,352	33710,7
597,727	597,565	3	2/3/4	16979,352	33709,4
598,629	598,466	3	2/3/4	16979,352	33684,2
599,727	599,564	3	2/3/4	16979,352	33653,6

A fim de se visualizar previamente o espectro esperado para a absorção de segundo fóton (ou segundo comprimento de onda) na LCO empregada, foram simulados os espectros considerando as transições presentes na Tabela 4.4 para o Nd I e o espectro de absorção do Ne I, para uma varredura de 0,6 nm, típica do laser empregado, com resolução similar à encontrada nos experimentos.

A Figura 4.17 (a) apresenta o espectro de absorção a partir do nível eletrônico excitado $16979,352 \text{ cm}^{-1}$, ${}^7K_3^o$, ou seja, mostra o espectro de absorção obtido pela varredura do comprimento de onda do LC2 com o LC1 mantido sintonizado sobre 588,951 nm. O sinal que aparece sobre o comprimento de onda 593,356 nm corresponde à absorção do segundo comprimento de onda ressonante, isto é, a absorção da transição $16979,352 \rightarrow 33832,6 \text{ cm}^{-1}$.

Como pode ser visto na Figura 4.17 (b), na ausência do LC1 não mais aparece o sinal correspondente à absorção do segundo laser no comprimento de onda 593,356 nm. Por outro lado, ainda estão presentes os sinais correspondentes às absorções referentes aos comprimentos de onda 593,609 nm do Ne e 593,653 nm do Nd (${}^5I_4 - {}^7K_3^o$). Esta última transição é uma das cinco transições que partem do estado fundamental do Nd, a qual foi observada e identificada na seção 4.2.2. O espectro simulado desta região é apresentado na Figura 4.18. Nesta não é apresentado a transição atômica do Nd referente ao comprimento de onda 593,653 nm, pois para a simulação do espectro foram considerados apenas os níveis que partem do estado excitado a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 4.19 (a) é apresentado o espectro do SOG correspondente à transição $16979,352 \rightarrow 33808,9 \text{ cm}^{-1}$, obtido pela varredura do comprimento de onda do segundo laser incidido sobre a LCO Nd-Ne. Analogamente à Figura 4.17 (b), a Figura 4.19 (b) mostra o SOG na ausência do LC1, onde não mais aparece a absorção do comprimento de onda 594,196 nm, ou seja, constatou-se a identificação do segundo passo a partir da excitação de ${}^7K_3^o$ ($16979,352 \text{ cm}^{-1}$) pelo LC2. O espectro simulado correspondente à Figura 4.19 (a) é mostrada na Figura 4.20.

Além das transições $16979,352 \rightarrow 33832,6 \text{ cm}^{-1}$ (593,356 nm) e $16979,352 \rightarrow 33808,9 \text{ cm}^{-1}$ (594,196 nm), foram identificadas outras duas transições que podem ser vistas na Figura 4.21 (a). Estas correspondem às absorções dos comprimentos de onda quando o laser LC2 é sintonizado sobre 597,109 e 596,79 nm, cujas transições são $16979,352 \rightarrow 33726,7 \text{ cm}^{-1}$ e $16979,352 \rightarrow 33735,4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Observa-se que após a detecção do SOG sobre 597,109 nm, aparece um pico deslocado de 0,038 nm, o qual não é atribuído a nenhuma transição. Este pico é devido ao salto de modos do laser (*laser mode jump*), que é uma característica dos lasers multimodos, e em especial do laser de corante

utilizado neste trabalho. Este valor corresponde exatamente ao valor do *free spectral range*[§] do etalon usado para diminuir a largura de linha do laser. Comparando-se o espectro simulado com o espectro experimental, verifica-se pela Figura 4.22 que a próxima transição deveria ocorrer somente com a absorção do comprimento de onda 597,263 nm, ou seja, distante de 0,154 nm do comprimento de onda 597,109 nm. Picos duplicados devido aos saltos de modos foram observados para algumas transições investigadas, como na Figura 4.21 (a) e Figura 4.27 (a) e (b). Além disso, na Figura 4.21 (a) a transição que se refere à absorção do comprimento de onda 596,79 nm também não aparece no espectro simulado mostrado na Figura 4.22. Como não há registros desse nível na literatura [54, 68] e dada à reprodutibilidade da absorção deste comprimento de onda, este foi considerado um novo nível de energia do neodímio, isto é, a descoberta do nível excitado $33735,4 \text{ cm}^{-1}$ a partir da excitação do nível a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$. Devido ao salto de modos ($\sim 0,04 \text{ nm}$) não é possível identificar esta transição com a mesma resolução utilizada nas demais transições, portanto, esta transição tem comprimento de onda correspondente de $596,79 \pm 0,04 \text{ nm}$.

[§] O *free spectral range*, para incidência normal, é dada por $\Delta\nu = c/2nd$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, n é o índice de refração do ar e d é a distância de separação entre suas placas para um etalon espaçado por ar. Para o nosso caso $d = 5 \text{ mm}$ e $n = 1,000783$ do SF₆, gás usado para fazer a sintonia fina do laser, logo $\Delta\lambda = 0,038 \text{ nm}$.

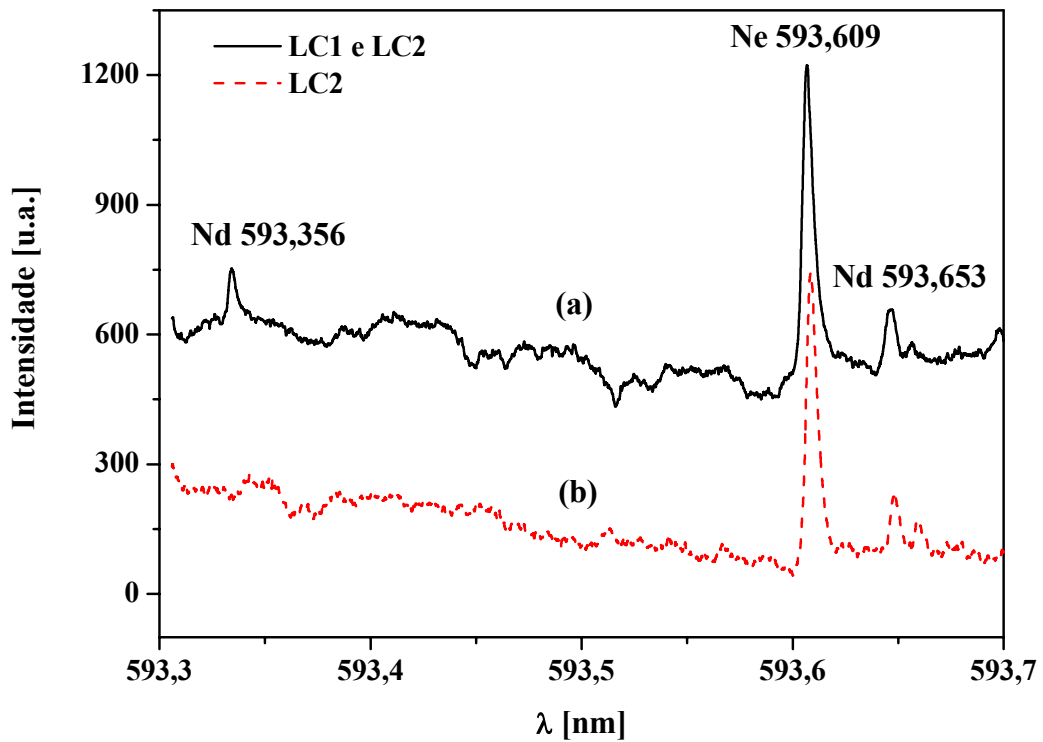


Figura 4.17: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 593,356 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3$ ($\lambda_1 = 588,951$ nm), obtido a partir da ESO de dois passos limitada por Doppler.

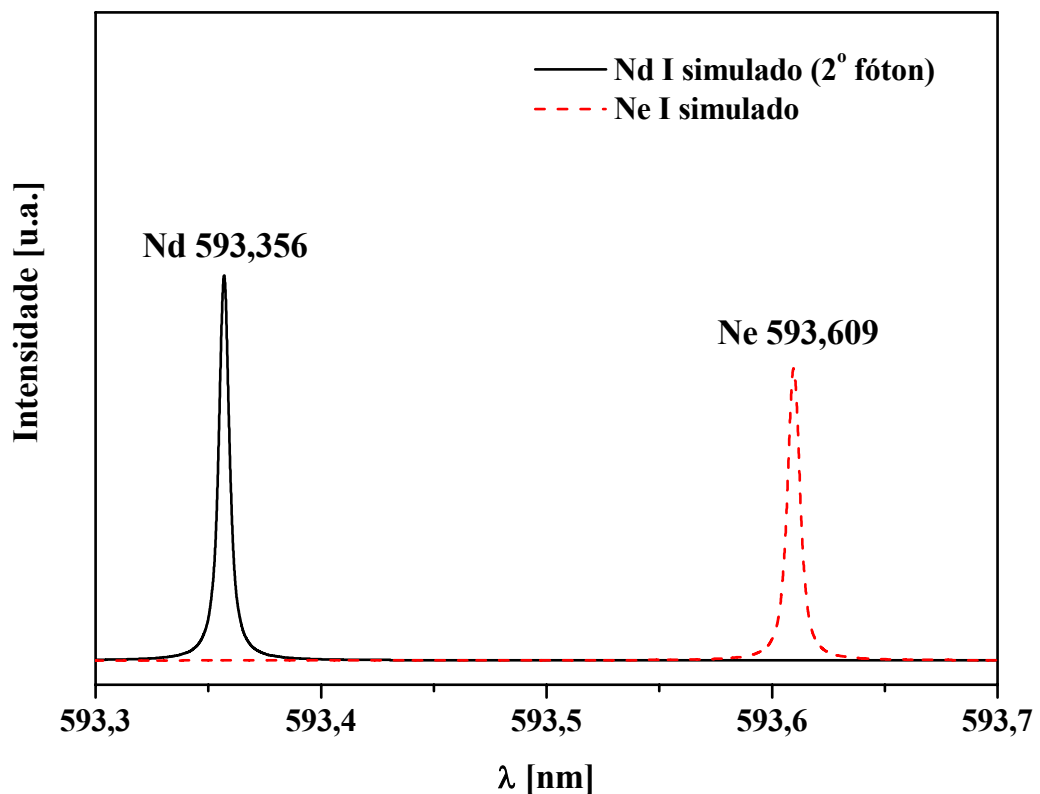


Figura 4.18: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352$ cm^{-1} em torno de 593 nm.

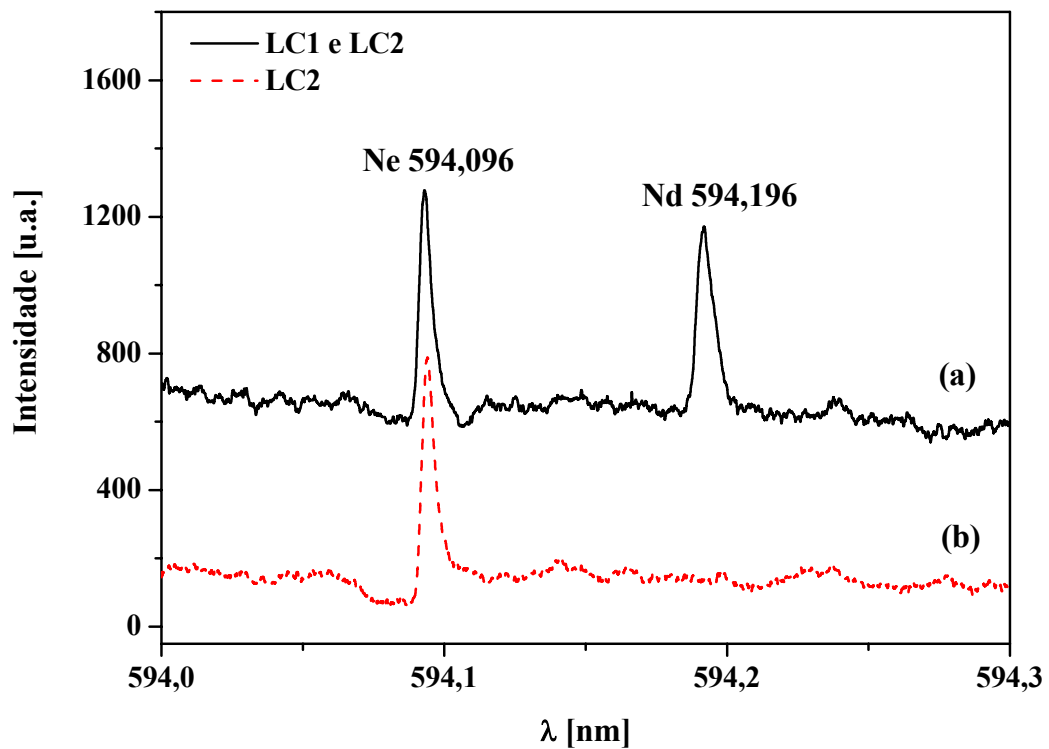


Figura 4.19: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 594,196 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3^o$ ($\lambda_1 = 588,951$ nm), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler.

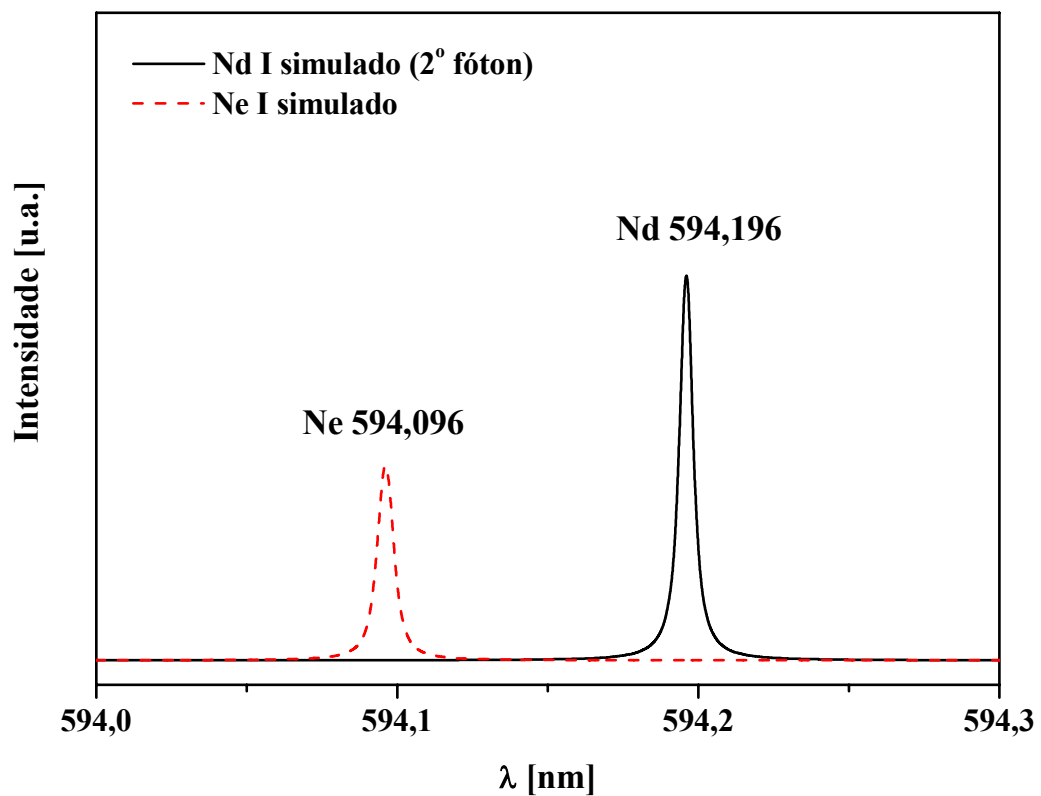


Figura 4.20: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352$ cm^{-1} em torno de 593 nm.

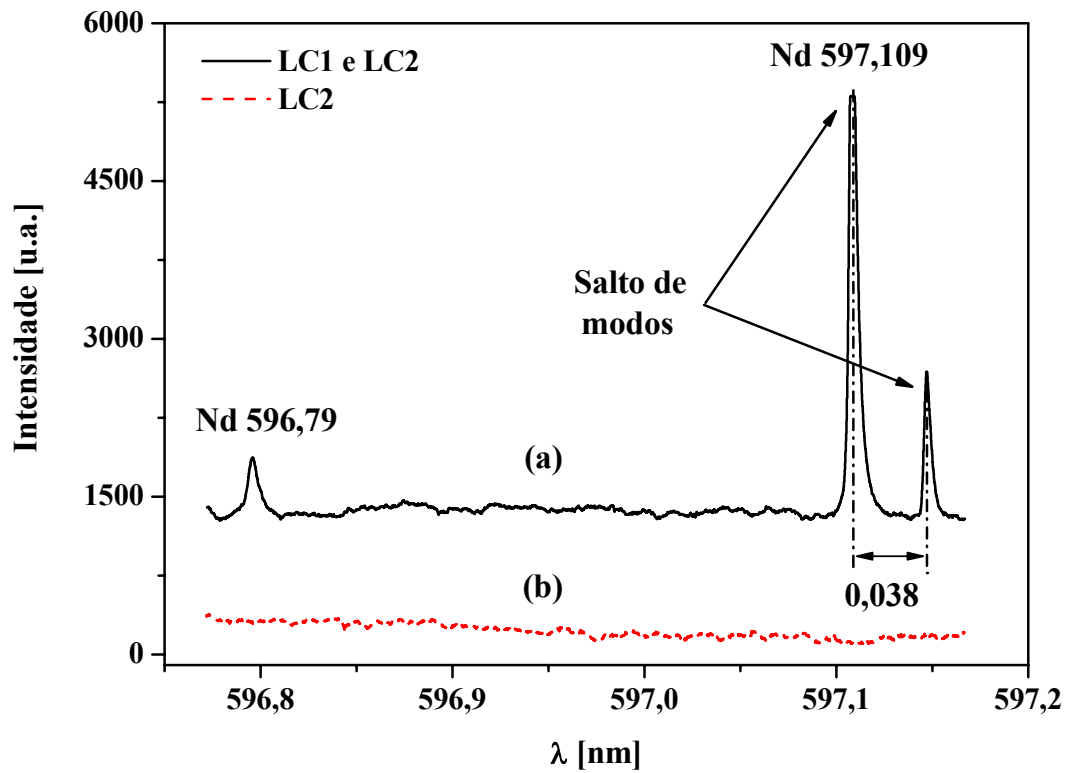


Figura 4.21: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 596,79 e 597,109 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_3$ ($\lambda_1 = 588,951$ nm), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler.

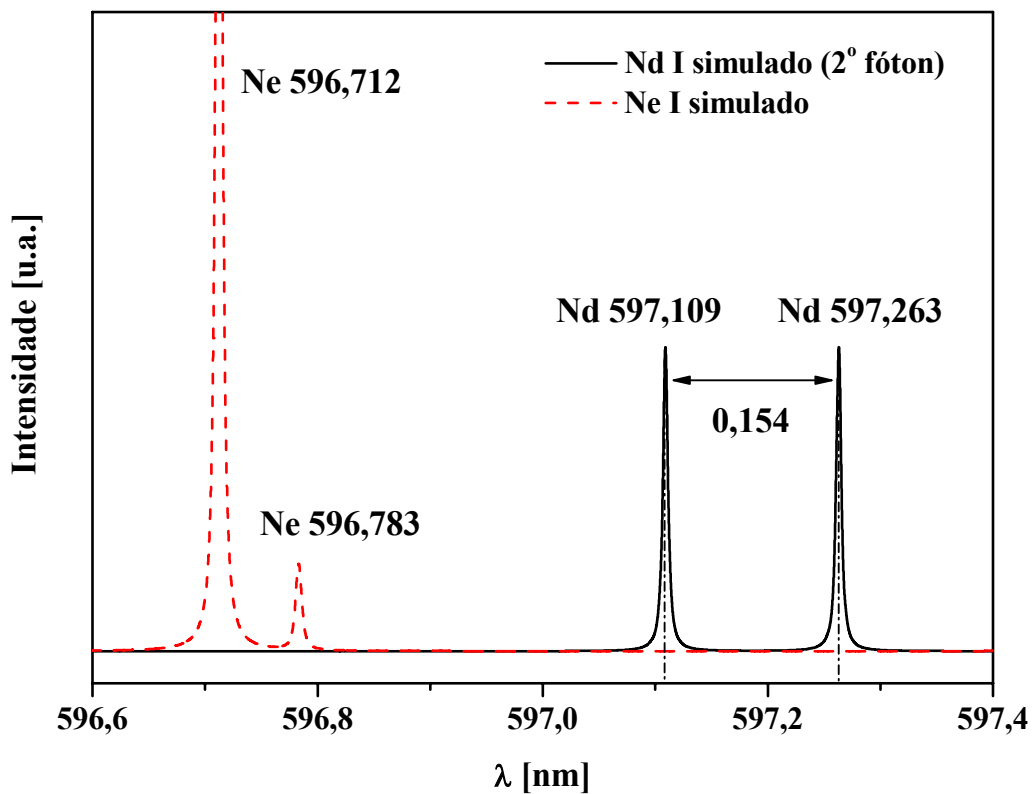


Figura 4.22: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $16979,352$ cm^{-1} em torno de 597 nm.

Resumindo, as transições identificadas neste trabalho por meio da ESOG de dois passos na região espectral de 580 a 600 nm do neodímio a partir do nível excitado a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ (transição ${}^5I_4 - {}^7K_3^o$, $\lambda_1 = 588,951 \text{ nm}$), são apresentadas na Tabela 4.5. A transição indicada pelo símbolo asterisco (*) representa o novo nível de energia identificado, somente por este trabalho.

Tabela 4.5: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de dois passos, partindo do estado excitado a $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_0	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]
593,356	593,196	3	2/3/4	16979,352	33832,6
594,196	594,031	3	2/3/4	16979,352	33808,9
596,79*	596,645	3	2/3/4	16979,352	33735,4*
597,109	296,947	3	2/3/4	16979,352	33726,7

* Nível de energia observado somente no presente trabalho.

Mudando a sintonia do LC1 para a transição ${}^5I_4 - {}^7K_4^o$ ($\lambda = 587,125 \text{ nm}$) investigou-se as transições a partir do nível excitado a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$. Analogamente às outras investigações, simulou-se os comprimentos de onda referentes às possíveis transições de níveis, que se encontram na Tabela 4.6. Vale salientar que os espectros de absorção mostrados nas Figuras 4.23, 4.25 e 4.27 são considerados sequências inéditas, que podem ser utilizadas no processo de separação isotópica do neodímio, identificadas somente no presente trabalho.

Na Figura 4.23 (a) e (b) são apresentados os espectros de absorção das varreduras de LC2 na presença e na ausência do LC1, respectivamente, o qual é sintonizado na transição ${}^5I_4 - {}^7K_4^o$. Por meio da detecção do SOG quando o LC2 está sintonizado sobre o comprimento de onda $594,041 \text{ nm}$, foi identificada a transição $17032,146 \rightarrow 33866,0 \text{ cm}^{-1}$. Observando-se a simulação do espectro de absorção, Figura 4.24, esperava-se identificar duas transições, onde a segunda transição do neodímio deveria ocorrer com a absorção do comprimento de onda $594,155 \text{ nm}$. Entretanto, não é suficiente apenas o conhecimento dos comprimentos de onda referentes às transições de níveis, pois estas dependem de outros fatores como seção de

choque de absorção, tempo de vida do nível (deve ser maior do que a largura de pulso do laser), densidade de ocupação populacional, entre outros, os quais não se têm informações a respeito na literatura [54, 68]. Portanto, a menos que se conheçam essas variáveis, que regem o mecanismo de transição atômica, depende-se da sensibilidade do aparato instrumental para detectar o SOG referente à transição. O mesmo pode ser observado na Figura 4.25 (a). O espectro simulado, representado pela Figura 4.26, fornece três transições para o neodímio, entretanto foi identificada apenas uma transição para o neodímio e uma para o neônio. Esta última foi de suma importância para que fosse possível calibrar o espectro de modo a distinguir entre as absorções que ocorrem em 599,152 e 599,177 nm, como mostrado na Figura 4.26. Devidamente calibrado o espectro, identificou-se a transição $17032,352 \rightarrow 33721,7 \text{ cm}^{-1}$ (599,177 nm).

A identificação do nível $33972,8 \text{ cm}^{-1}$ por meio da sintonização do LC2 sobre o comprimento de onda 596,653 nm obtido a partir da excitação do nível $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ está ilustrado na Figura 4.27 (a). Devido ao baixo SOG da transição $17032,146 \rightarrow 33972,8 \text{ cm}^{-1}$ frente ao SOG da transição do neônio, a qual corresponde à absorção do comprimento de onda 596,712 nm, foi necessário aumentar a sensibilidade do amplificador *lock-in* de tal forma que a amplitude do SOG do neônio não foi registrada por completa. Isto acarretou perda de referência no amplificador, não sendo possível identificar os subsequentes SOG, como pode ser visto na Figura 4.28, a qual corresponde ao espectro simulado para esta região. Somado a isso, os saltos de modo do laser presentes nesta região fez com que a identificação e observação desses níveis se tornassem impossíveis.

Tabela 4.6: Transições de níveis calculadas partindo do estado excitado a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1 = 587,125 \text{ nm}$) do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_i	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]
580,482	580,324	4	2/3/4	17032,146	34259,2
581,928	581,770	4	2/3/4	17032,146	34216,4
583,735	583,576	4	2/3/4	17032,146	34163,2
583,889	583,730	4	2/3/4	17032,146	34158,7
586,966	586,807	4	2/3/4	17032,146	34068,9
587,801	587,641	4	4/5/6	17032,146	34044,7
588,010	587,85	4	4	17032,146	34038,7
588,171	588,011	4	2/3/4	17032,146	34034,0
588,642	588,482	4	2/3/4	17032,146	34020,4
588,947	588,787	4	4/5/6	17032,146	34011,6
589,523	589,363	4	4/5/6	17032,146	33995,0
589,642	589,481	4	2/3/4	17032,146	33991,6
589,690	589,530	4	4/5/6	17032,146	33990,2
590,669	590,509	4	4/5/6	17032,146	33962,1
591,151	590,990	4	2/3/4	17032,146	33948,3
591,410	591,249	4	2/3/4	17032,146	33940,9
592,450	592,289	4	2/3/4	17032,146	33911,2
593,833	593,671	4	2/3/4	17032,146	33871,9
594,041	593,879	4	4/5/6	17032,146	33866,0
594,154	593,992	4	4/5/6	17032,146	33862,8
595,222	595,060	4	2/3/4	17032,146	33832,6
595,279	595,117	4	4/5/6	17032,146	33831,0
595,690	595,528	4	4/5/6	17032,146	33819,4
595,747	595,585	4	2/3/4	17032,146	33817,8
596,063	595,901	4	2/3/4	17032,146	33808,9
596,635	596,473	4	4/5/6	17032,146	33792,8
597,072	596,910	4	4	17032,146	33780,6
597,459	597,297	4	4	17032,146	33769,7
598,043	597,880	4	4	17032,146	33753,4
598,095	597,932	4	4/5/6	17032,146	33751,9
598,998	598,835	4	2/3/4	17032,146	33726,7
599,152	598,989	4	2/3/4	17032,146	33722,4
599,177	599,014	4	4/5/6	17032,146	33721,7
599,572	599,409	4	4/5/6	17032,146	33710,7
599,619	599,456	4	2/3/4	17032,146	33709,4
599,763	599,599	4	4/5/6	17032,146	33705,4

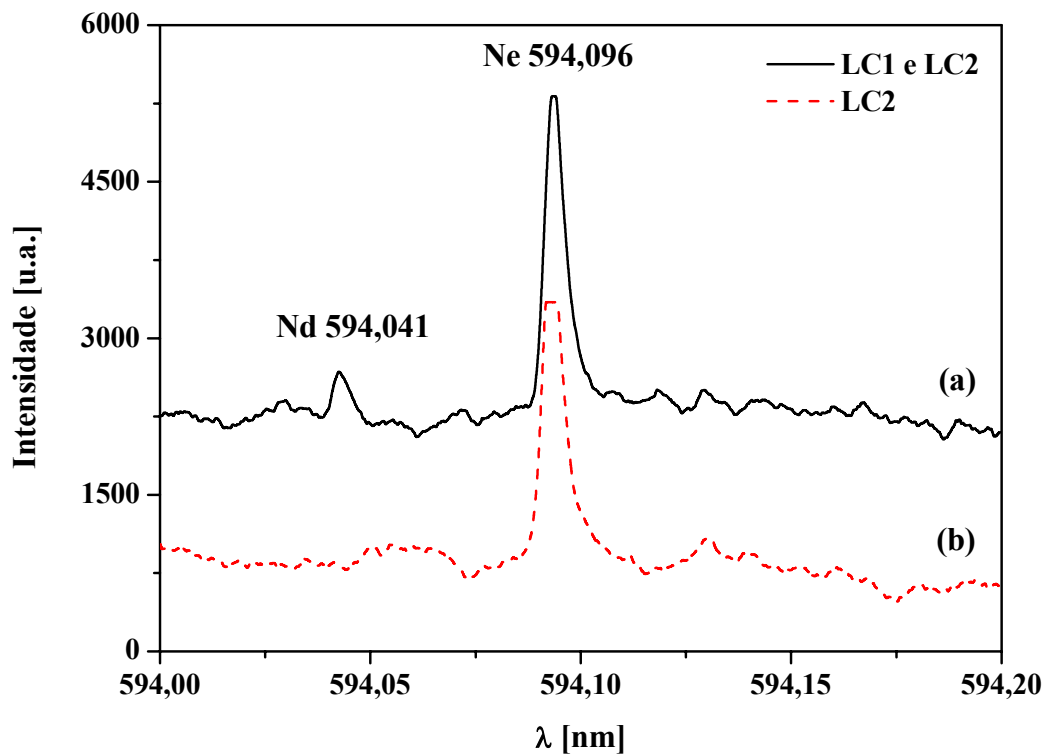


Figura 4.23: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 594,041 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125$ nm), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler.

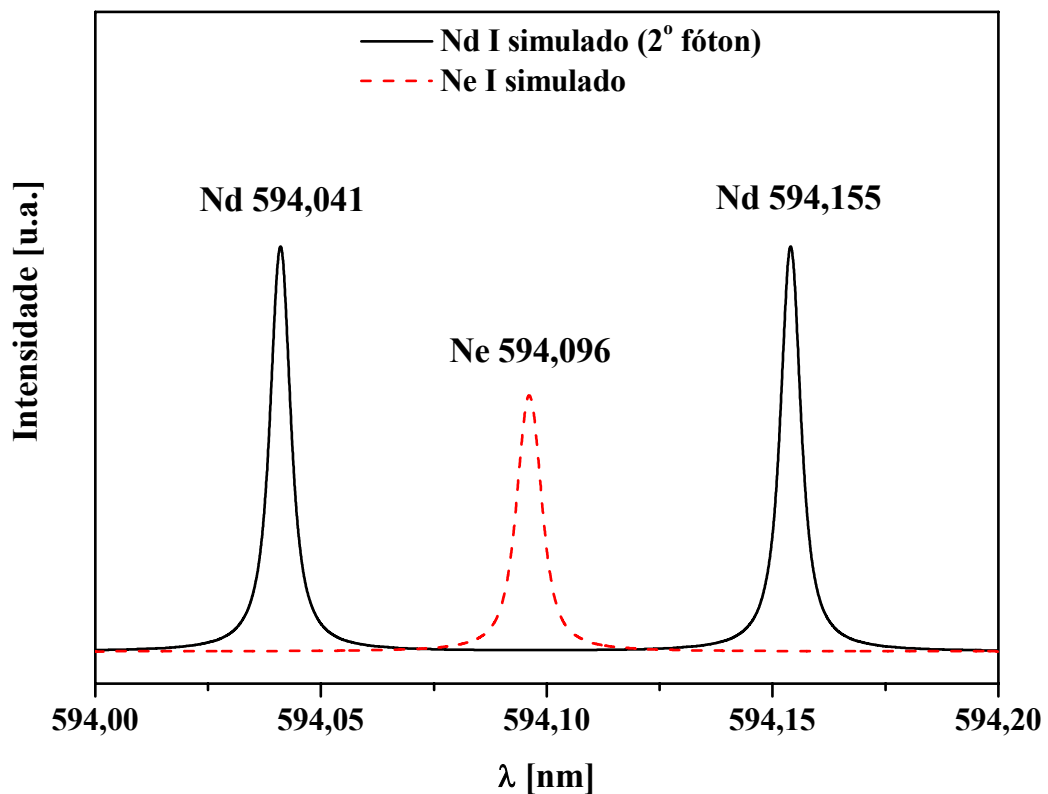


Figura 4.24: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146$ cm^{-1} em torno de 594 nm.

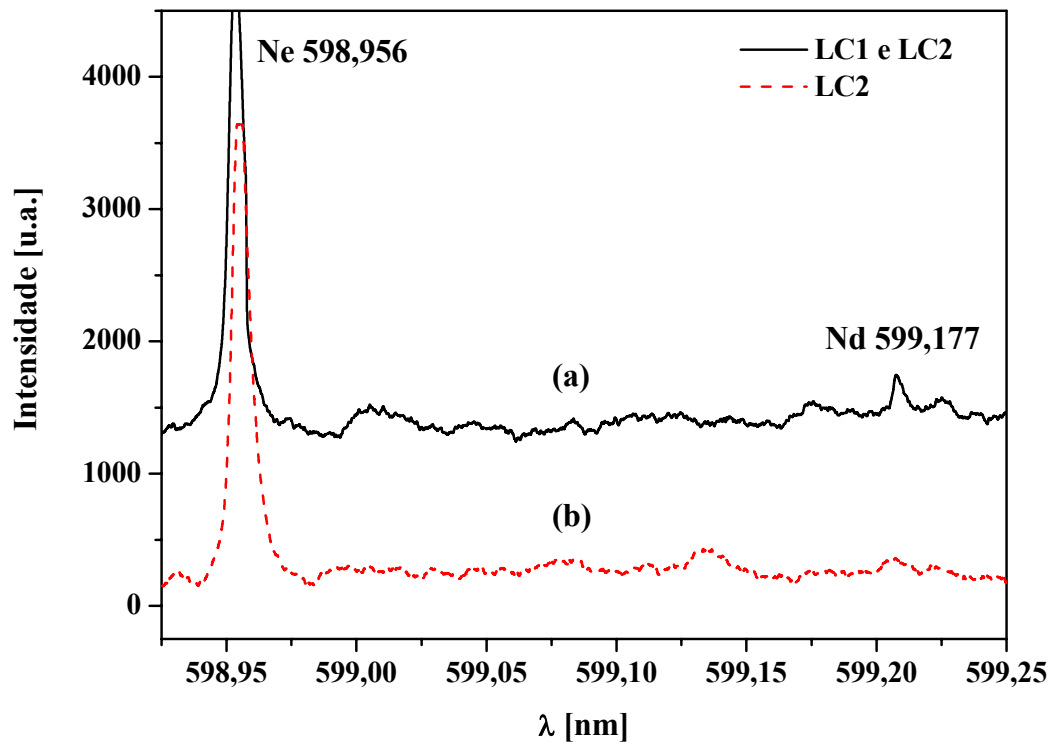


Figura 4.25: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 599,177 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4^o$ ($\lambda_1 = 587,125$ nm), obtido a partir da ESOG de dois passos limitada por Doppler.

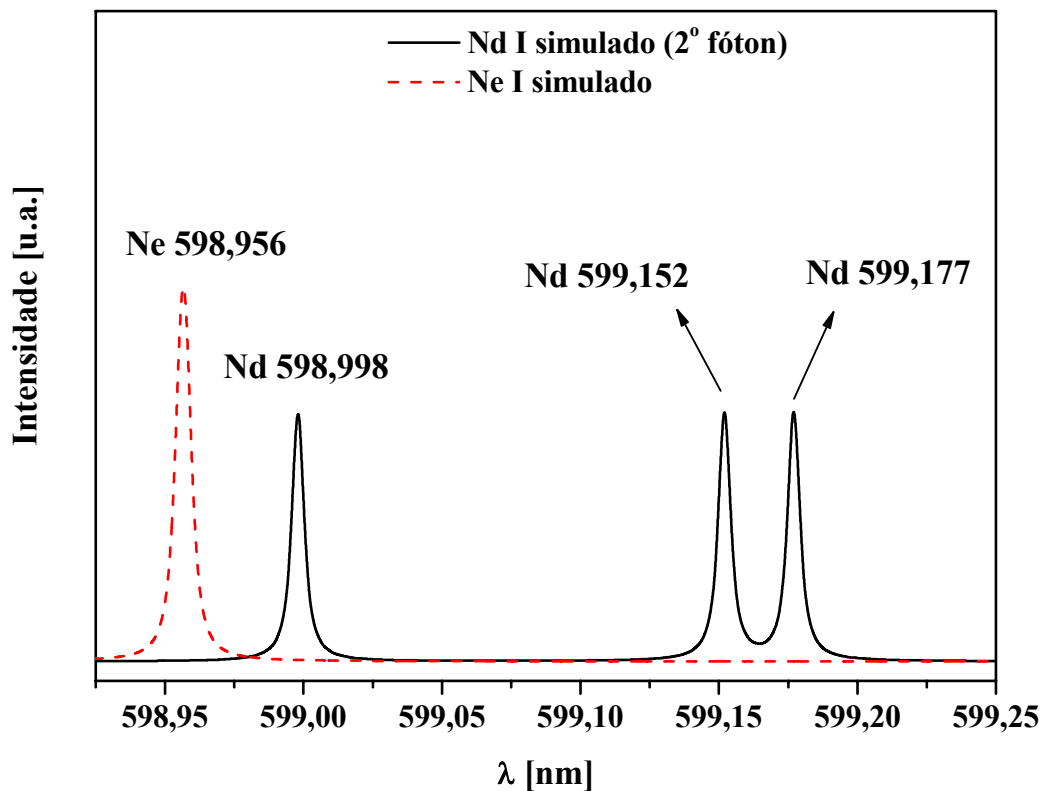


Figura 4.26: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146$ cm^{-1} em torno de 599 nm.

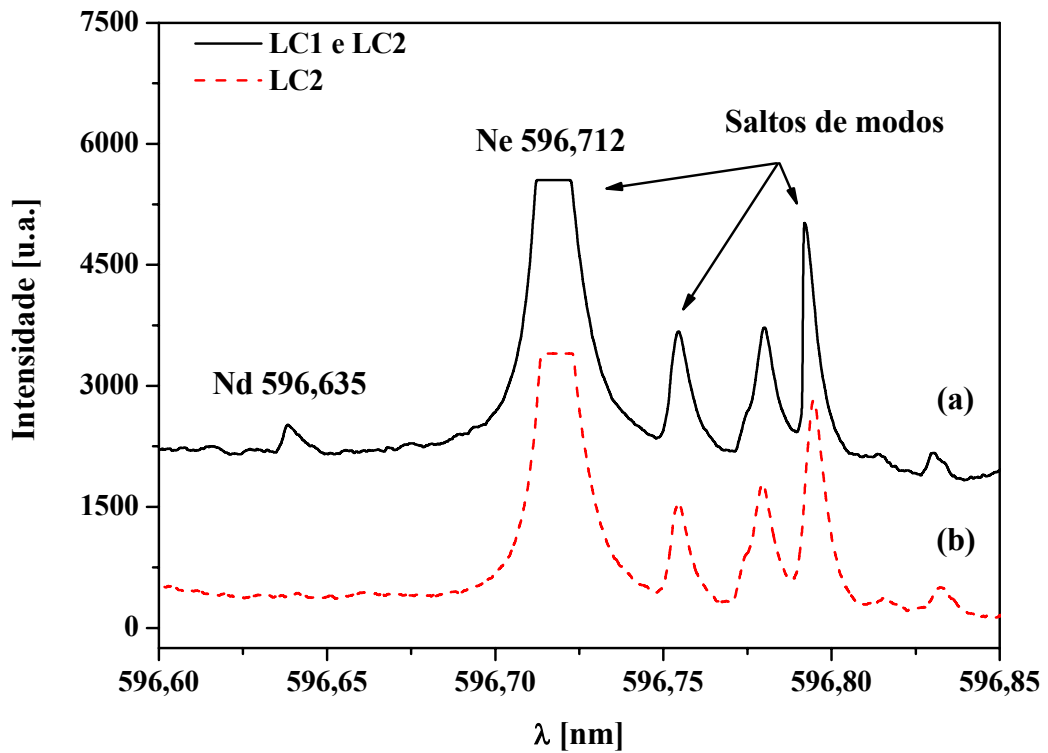


Figura 4.27: Identificação do segundo comprimento de onda ressonante do Nd, 596,635 nm, usando LC1 sintonizado na transição $^5I_4 - ^7K_4$ ($\lambda_1 = 587,125$ nm), obtido a partir da ESO de dois passos limitada por Doppler.

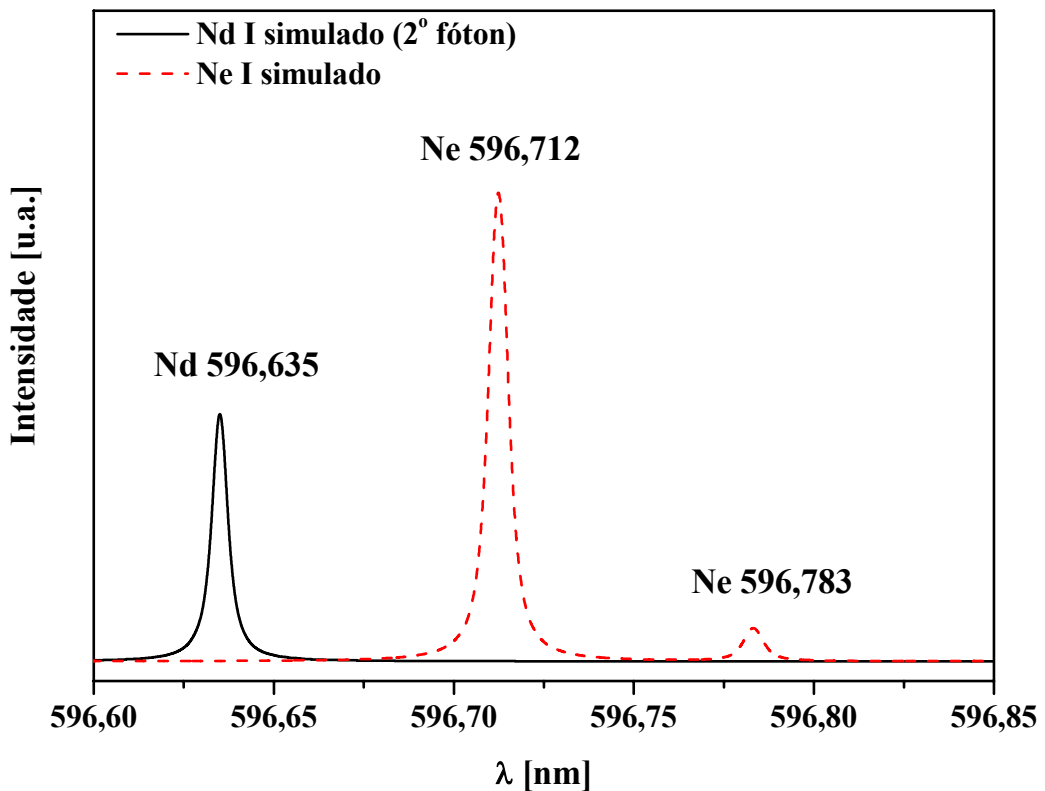


Figura 4.28: Espectro simulado da absorção sequencial de dois comprimentos de onda ressonantes a partir da excitação do nível a $17032,146$ cm^{-1} em torno de 596,6 nm.

Como mencionado anteriormente, as três transições que foram identificadas a partir da excitação do nível a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ são consideradas sequências inéditas, as quais podem ser utilizadas no processo de separação isotópica do Nd via laser. Estas sequências estão resumidas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Transições de níveis identificadas por meio da ESOG de dois passos, a partir do nível excitado a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ do átomo de Nd na região espectral de 580 a 600 nm.

λ [nm]	λ_{ar} [nm]	J_0	J_f	E_i [cm^{-1}]	E_f [cm^{-1}]
594,041	593,879	4	4/5	17032,146	33866,0
596,635	596,473	4	4/5	17032,146	33792,8
599,177	599,014	4	4/5	17032,146	33721,7

Devido à baixa corrente de operação, a qual é limitada pelo fabricante da lâmpada LCO Nd-Ne utilizada nos experimentos, foi necessário um maior esforço para encontrar o melhor ajuste dos parâmetros dos aparelhos de sintonia e detecção do SOG para cada transição investigada, acarretando atraso no cronograma da pesquisa. Ainda, devido à falta de tempo hábil, não foi possível realizar experimentos a fim de investigar novas transições a partir dos níveis excitados a $17162,930 \text{ cm}^{-1}$ ($^5I_4 - ^3H_5^o$; 582,651 nm), $16844,843 \text{ cm}^{-1}$ ($^5I_4 - ^7K_5^o$; 593,653 nm) e $16757,037 \text{ cm}^{-1}$ ($^5I_4 - ^7H_5^o$; 596,764 nm). Desta maneira foram realizadas medições experimentais apenas para as transições a partir dos níveis excitados a $17032,146 \text{ cm}^{-1}$ ($^5I_4 - ^7K_4^o$; 587,125 nm) e $16979,352 \text{ cm}^{-1}$ ($^5I_4 - ^7K_3^o$; 588,951 nm). Todavia, ressalta-se que apesar das dificuldades encontradas foi possível identificar novas sequencias, as quais podem ser utilizadas no processo de separação isotópica do Nd, e, principalmente descobriu-se um novo nível de energia situado a $33735,4 \text{ cm}^{-1}$ para este elemento.

Finalizando, a Figura 4.29 apresenta um diagrama onde estão resumidas todas as transições identificadas neste trabalho, as quais foram observadas empregando a técnica ESOG por um e dois passos utilizando uma LCO Nd-Ne comercial, para a região espectral entre 580 e 600 nm.

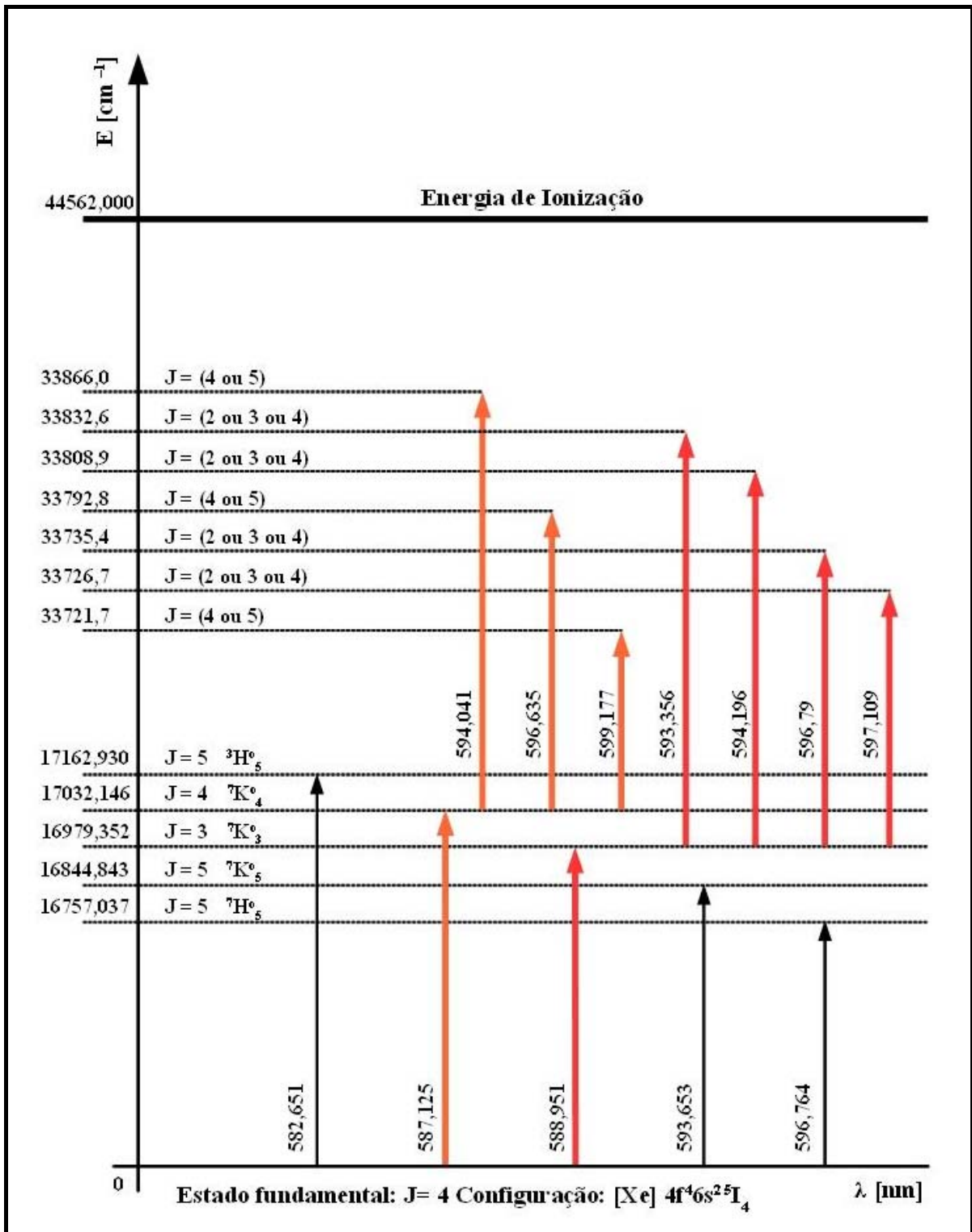


Figura 4.29: Síntese das absorções do átomo de Nd, obtidos a partir da ESOG de um e dois passos utilizando uma LCO Nd-Ne para a região espectral de 580 a 600 nm.

5 Conclusões

No desenvolvimento do presente trabalho, verificou-se que alguns níveis de energia do átomo neutro do neodímio (Nd I), importantes para o cálculo das transições a partir de um nível excitado, não estavam presentes na base de dados NIST. Esta base de dados foi, então, complementada com os níveis de energia adicionais, para os quais uma tentativa de atribuição de seu momento angular total foi realizada.

Dentro da região onde os lasers de corante disponíveis no IEAv podem ser operados e a partir da base de dados complementada, investigou-se por meio da simulação de espectros as possíveis transições do Nd I que partem do seu estado fundamental, determinando, assim, a região espectral entre 580 e 600 nm para a investigação experimental neste trabalho. Nesta região são encontradas cinco linhas que partem do estado fundamental do neodímio (Nd) e, portanto, são de grande interesse para o processo de separação isotópica via laser. A simulação do espectro foi, também, empregada para se visualizar previamente o espectro esperado para emissão e absorção e, ainda, foi empregada para a comparação com os dados experimentais, facilitando a interpretação de dados.

A partir da espectroscopia de emissão de uma lâmpada de catodo oco (LCO) de Nd natural foi caracterizada a região espectral de 580 a 600 nm. Comparando-se o espectro experimental com o espectro simulado foram identificadas as cinco linhas de interesse para o processo de separação de isótopos do Nd via laser.

Empregando a técnica de espectroscopia optogalvânica de um passo, limitada por Doppler, em uma LCO, foi possível identificar experimentalmente todas as cinco transições, as quais partem do estado fundamental para um estado excitado conhecido do Nd na região investigada. Dentre elas, três transições observadas são inéditas para aplicação em fotoionização. Desta maneira, o efeito optogalvânico mostra-se uma eficiente, simples e sensível técnica espectroscópica, a qual pode ser utilizada na investigação de níveis

desconhecidos de elementos, calibração de instrumentos, etc. Um ganho inerente ao uso desta técnica é que pode se estudar tanto o metal que constitui o catodo como o gás de preenchimento da LCO.

Foram investigadas transições a partir dos níveis excitados a $17032,146\text{ cm}^{-1}$ e $16979,352\text{ cm}^{-1}$ por meio da técnica de espectroscopia optogalvânica sequencial de dois passos, identificando-se sete transições. Dentre estas sete transições, foi possível observar quatro sequencias inéditas, que podem ser utilizadas no processo de separação isotópica do Nd. A transição, $16979,352 \rightarrow 33735,4\text{ cm}^{-1}$, permitiu a identificação de um novo nível de energia situado a $33735,4\text{ cm}^{-1}$, o qual não há qualquer relato da sua observação na literatura, isto é, este nível de energia foi observado apenas no presente trabalho, contribuindo, assim, para o estudo do átomo de neodímio.

Finalizando, vale ressaltar que todas as observações e medições descritas neste trabalho foram obtidas apesar da falta de informação acerca dos parâmetros das transições do Nd, tais como, seção de choque, tempo de vida, força de oscilador, entre outros. Além disso, a LCO utilizada possui limitação da corrente de operação e, portanto, fornece uma baixa densidade de vapor de Nd. Somado a isso, ela possui, também, um baixo tempo de vida de operação.

6 Propostas para Trabalhos Futuros

Visando o processo de separação isotópica via laser do átomo de neodímio são propostos os seguintes trabalhos:

- 1) desenvolver uma lâmpada de catodo oco vazada que permita operar com uma maior corrente elétrica promovendo maiores densidades de vapor de Nd I e que permita utilizar a técnica de medida de absorção usando LC contínuo para determinar a sua intensidade de saturação, densidade e temperatura;
- 2) realizar medições experimentais e obter de espectros de absorção optogalvânicas do Nd em lâmpadas de catodo oco pulsadas objetivando a identificação do terceiro passo para a fotoionização;
- 3) realizar medições experimentais empregando a técnica LIF para estimar o tempo de vida das transições consideradas e, conseqüentemente, determinar a seção de choque de absorção dessas transições (Equação (2.9));
- 4) obter resultados espectroscópicos que indicam o poder de seletividade do processo de fotoionização a laser dos isótopos de Nd;
- 5) através da técnica de espectroscopia optogalvânica intermodulada [1, 39] obter e avaliar se há e quais são as influências de sobreposição espectrais entre os 5 isótopos estáveis de Nd existentes;
- 6) identificar as sequências mais apropriadas que conduzam à fotoionização seletiva a múltiplos passos do isótopo ^{146}Nd .

7 Referências Bibliográficas

-
- [1] DESTRO, M.G. **Espectroscopia a Laser em Vapor Metálico de Urânio**. 1993. 163p. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológica de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [2] DEMTRODER, W. **Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation**, 3rd Ed., Springer, New York, 2003, 987p.
- [3] NERI, J.W. **Espectroscopia Optogalvânica e de Fotoionização a Múltiplos Passos em Lâmpada de Catodo Oco de Urânio Metálico**. 1998. 146p. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológica de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [4] SCHWAB, Carlos; DAMIÃO, A.J.; SILVEIRA, C.A.B. *et al.* Laser Techniques Applied to Isotope Separation Of Uranium. **Progress in Nuclear Energy Special Issue Reviews of The X Enfir III Enam Brazilian Joint Nuclear Conference 1997**, v. 33, no. 1, p. 217-264, 1998.
- [5] DESTRO, M.G.; RODRIGUES, N.A.S.; NERI, J.W. *et al.* Laser Selective Photoionization of Rare Earth. In: The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, 2006, Beijing – China. **Proceedings of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases**. Beijing – China: Tsinghua University Press, v. 2006. p. 313-316, 2006.
- [6] RODRIGUES, N.A.S.; DESTRO, M.G., NERI, J.W. *et al.* Laser Ablation as a Tool for Elemental and Isotopic Separation: Prospective Study. In: The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, 2006, Beijing - China. **Proceedings of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases**. Beijing – China: Tsinghua University Press, v. 2006, p. 49-53, 2006.
- [7] MARATHE, A.P.; PRADHAN, S.; RAY, A. *et al.* Separation of Isotopes with Overlapping Spectra. In: The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids

and Gases, 2006, Beijing - China. **Proceedings** of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Beijing – China: Tsinghua University Press, v. 2006, p. 66-69, 2006.

[8] PARK, H.; KOSTRITSA, S.; KWON, D. *et al.* Effect of Laser Intensity on the Selective Photoionization of the ¹⁶⁸Yb Isotope, **Journal of the Korean Physical Society**, v. 41, no. 3, p. 322-326, 2002.

[9] PAVLOV, A.V.; BORISEVICH, V.D. Market of Stable Isotopes Produced by Gas Centrifuges: Status and Prospects, in **Proceedings** of the 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Beijing – China, p. 54-59, 2006.

[10] LIDE, D.R.; FREDERIKSE, H.P.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 76th Ed., CRC Press Inc, 1995-1996.

[11] **Jefferson Lab: Exploring the Nature of Matter.**

Disponível em: <http://education.jlab.org/itselemental/ele061.html>. Acessado em: 08/06/2010.

[12] **Los Alamos: National Laboratory.**

Disponível em: <http://periodic.lanl.gov/elements/61.html>. Acessado em: 08/06/2010.

[13] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro, Elsevier, 1979, 928p.

[14] CORNEY, A. **Atomic and Laser Spectroscopy**, Clarendon Press – Oxford, 1977, 763p

[15] SVELTO, O. **Principles of Lasers**, 5th Ed., Springer, New York, 2009, 625p .

[16] SLAVIN, M.; **Atomic Absorption Spectroscopy**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1978, 193p.

[17] SBAMPATO, M.E.; SANTOS, L.R.; BARRETA, L.G. Fluorescência Induzida por Laser (LIF) e Fluorescência Induzida por Laser Planar (PLIF), em **Métodos Experimentais de Análise Aplicada à Combustão**, Pedro Luís Lacara, Cristiane A. Martins, São José dos Campos, 2010 (ISSN 9788588138094).

-
- [18] BIÉMONT, E.; QUINET, P.; SVANBERG, S *et al.* Experimental Lifetime Determination in Neutral Praseodymium (Pr I) and Neodymium (Nd I), **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 37, no. 7, p. 1381-1389, 2004.
- [19] BARBIERI, B.; BEVERI N.; SASSO, A. Optogalvanic Spectroscopy, **Reviews of Modern Physics**, v. 62, no. 3, p. 603-644, 1990.
- [20] PEREIRA, R.V.; PESSIME, F.B.T.; Espectroscopia Optogalvânica: Alguns Aspectos Relevantes, **Química. Nova**, v. 29, no. 6, p. 1361-1364, 2006.
- [21] COSTA, C.G.S. **Espectroscopia Optogalvânica em Lâmpadas de Catodo Oco Contendo Argônio**. 1989. 85p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [22] FOOTE, P.D.; MOHLER, F.L. Photoelectric Ionization of Caesium Vapor, **Physical Review**, v. 26, no. , p. 195-207, 1925.
- [23] MOHLER, F.L.; FOOTE, P.D.; CHENAULT, R.L. Photo-Ionization and Relative Absortion Probabilities of Caesium Vapor, **Physical Review**, v. 27, no. 1, p. 37-50, 1926.
- [24] KENTY, C. Role of Metastable (3P_2) Hg Atoms in Low Discharge in Hg Rare Gas Mixtures, **Physical Review**, v. 80, no. 1, p. 95-96, 1950.
- [25] MEISSNER, K.W.; MILLER, F.W. Influence of Irradiation on the Characteristic of Glow Discharge in Pure Rare Gases, **Physical Review**, v. 92, no. 4, p. 896-898, 1953.
- [26] PHELPS, A.V.; MOLNAR, J.P. Lifetimes of Metastable State of Noble Gas, **Physical Review**, v. 89, no. 6, p. 1202-1208, 1953.
- [27] GARSCADDEN, A; BLETZINGER, P.; FRIAR, E.M. Moving Striations in a He-Ne Laser, **Journal of Applied Physics**, v. 35, no. 12, p. 3432-3433, 1964.
- [28] FREIBERG, R.J.; WEAVER, L.A. Effects of Lasering Upon the Electron Gas and Excited-State Populations in Xenon Discharges, **Journal of Applied Physics**, v. 38, no. 1, p. 250-262, 1967.

-
- [29] CARSWELL, A.I.; WOOD, J.I. Plasma Properties of a Laser CO₂ Discharges, **Journal of Applied Physics**, v. 38, no.7, p. 3028-3030, 1967.
- [30] BADAREU, E.; POPESCU, I.; CHITĂ, C. *et al.* Investigations on the Caesium-Mercury Diode, **British Journal of Applied Physics**, v. 15, no. 10, p. 1171-1178, 1964.
- [31] BADAREU, E.; CHITĂ, C.; MUSA, G. *et al.* Investigations on the Caesium-Cadmium Diode. **British Journal of Applied Physics**, v. 16, no. 1, p. 63-67, 1965.
- [32] POPESCU, D.; PASCU, M.L.; COLLINS, C.B. *et al.* Use of Space-Charge-Amplification Techniques in Absorption Spectroscopy of Cs and Cs₂, **Physical Review A**, v. 8, no. 4, p. 1666-1672, 1973.
- [33] POPESCU, D.; POPESCU, I.; MAURER, J. *et al.* Doublet Line-Strength Ratios for the Principal Series of Cesium, **Physical Review A**, v. 12, no. 4, p. 1425-1431, 1975.
- [34] GREEN, R.B.; KELLER, A.R.; SCHENCK, P.K. *et al.* Opto-Galvanic Detection of Species in Flames, **Journal of the American Chemical Society**, 98:26, p. 8517-8518, 1976.
- [35] MARR, G.V.; WHERRETT, S.R. The ionization of Caesium Vapour by the Method of Space Charge Amplification, **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 5, no. 9, p. 1735-1743, 1972.
- [36] COLLINS, C.B.; JOHNSON, B.W.; POPESCU, D. *et al.* Multiphoton Ionization of Molecular Cesium with a Tunable Dye Laser, **Physical Review A**, v. 8, no. 4, p. 2197-2201, 1973.
- [37] GREEN, R.B.; KELLER, R. A.; LUTHER, G.G. *et al.*, Galvanic Detection of Optical Absorptions in a Gas Discharge, **Applied Physics Letters**, v. 29, no. 11, p. 727-729, 1976.
- [38] BACHOR, H.A.; MANSON, P.J; SANDEMAN, R.J. Optogalvanic Detection as a Quantitative Method in Spectroscopy, **Optics Communications**, v. 43, no. 5, p. 337-342, 1982.

-
- [39] CRUZ, F.C. **Espectroscopia Não-Linear de Alta Resolução em I₂, Ti e Ar⁺**. 1994. 176p. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [40] LAWLER, J.E.; Experimental and Theoretical Investigation of the Optogalvanic Effect in the Helium Positive Column, **Physical Review A**, v. 22, no. 3, p.1025-1033, 1980.
- [41] MIRAGE, A. **Estudos Espectroscópicos das Propriedades de uma Descarga Elétrica em Atmosfera de Gás Inerte**. 1988. 104p. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [42] SMYTH, K.C.; SCHENCK, P.K.; Opto-Galvanic Spectroscopy of a Neon Discharge: Mechanism Studies, **Chemical Physics Letters**, v. 55, no. 3, p. 466-472, 1978.
- [43] KOPEIKA, N.S.; Optogalvanic Response to Light: Photon Energy vs Photon Number, **Applied Optics**, v. 21, no. 22, p. 3989-3991, 1982.
- [44] KELLER, R.A.; ZALEWSKI, F.; Noise Considerations, signal magnitudes, and detection limits in a hollow cathode discharge by optogalvanic spectroscopy, **Applied Optics**, v. 19, no. 19, p. 3301-3305, 1980.
- [45] BEN-AMAR, A.; EREZ, G.; SHUKER, R. Pulsed Resonant Optogalvanic Effect in Neon Discharges, **Journal of Applied Physics**, vol 54, no. 7, p. 3688-3698, 1983.
- [46] SHUKER, R.; BEN-AMAR, A.; EREZ, G. Theoretical and Experimental Study of the Resonant Optogalvanic Effect in Neon Discharges, **Journal de Physique Colloques**, v. 44, C7-35, 1983.
- [47] EREZ, G.; LAVI, S.; MIRON, E. A Simplified Theory of the Optogalvanic Effect, **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. QE-15, no. 12, p. 1328-1332, 1979.
- [48] BABICHEV, A.P.; GRIGORIEV, I.S.; GRIGORIEV, A.I.; *et al.* Development of the Laser Isotope Separation Method (AVLIS) for Obtaining Weight Amounts of Highly Enriched ¹⁵⁰Nd Isotope, **Quantum Electronics**, v. 35, no. 10, p. 879-890, 2005.

-
- [49] BROGLIA, M.; CATONI, F.; MONTONE, A.; ZAMPETTI, P. Galvanic Detection of Laser Photoionization in Hollow-Cathode Discharges: Experimental and Theoretical Study, **Physical Review A**, v. 36, no. 2, p. 705-714, 1987.
- [50] KATAYAMA, D.H.; COOK, J.M.; BONDBEY, V.E. and MILLER, T.A. Rydberg Series of Atomic He by Optogalvanic Spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, v. 62, no. 3, p. 542-546, 1979.
- [51] DELSART, C.; KELLER, J.C.; THOMAS, C. Optogalvanic Detection of Krypton Rydberg Levels With a Two-step Pulsed Laser Excitation, **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 14, no. 18, p. 3355-3361, 1981.
- [52] GRANDIN, J.P.; HUSSON, X. Even-parity Rydberg and Autoionising States in Xenon, **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 14, no. 3, p. 433-440, 1981.
- [53] CAMUS, P.; DIEULIN, M.; HIMDY El, A. Two-Step Optogalvanic Spectroscopy of Neutral Barium: Observations and Interpretation of the Even Levels Below the 6s Ionization Limit With $J = 1, 3, 4$ and 5 . **Physical Review A**, v. 26, no. 1, p. 379-390, 1982.
- [54] ZYUZIKOV, A.D.; MISHIN, V.I.; FEDOSEEV, V.N. Laser Resonance Photoionization Spectroscopy of Excited and Autoionization Atomic States of Rare-earths. 3: Neodymium, **Optics and Spectroscopy**, v. 64, no. 3, p. 287-288, 1988.
- [55] MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras-Raras: Aplicações Industriais e Biológicas, **Química Nova**, v. 28, no. 1, p. 111-117, 2005.
- [56] WYBOURNE, B.G. The fascination of the Rare Earths – Then, Now and in the Future, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 96-100, 2004.
- [57] WAHLGREN, G.M. The Lanthanide Elements in Stellar and Laboratory Spectra, **Physica Scripta**, v. T100, p. 22, 2002.

[58] NAUMOV, A.V. Review of the World Market of Rare-Earth Metals, **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 49, no. 1, p. 18-27, 2008.

[59] **Los Alamos: National Laboratory**.

Disponível em: <http://periodic.lanl.gov/elements/60.html>. Acessado em: 08/03/2010.

[60] BLAISE, J.; WYART, J.F. Present State of the Analysis of NdI and NdII, **Journal of the Optical Society of America**, v. 61, no. 10, p. 1335-1342, 1971.

[61] SANSONETTI, J.E.; MARTIN, W.C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 34, no. 4, p. 1559-2259, 2005.

[62] KING, A.S. Temperature Classification of the Spectrum of Neodymium, **Astrophysical Journal**, v. 78, no. 1, p. 9-45, 1933.

[63] PAUL, F.W. Absorption Spectra of Cerium, Neodymium and Samarium, **Physical Review**, v. 49, no. 2, p. 156-162, 1936.

[64] SHUURMANS, P.H. On the Spectra of Neodimium and Uranium, **Physica**, v. 11, no. 5, p. 419-425, 1946.

[65] HASSAN, G.E.M.A.; KLINKLENBERG, P.F.A. The Atomic Spectrum of Neodymium, **Physica**, v. 29, p. 1133-1154, 1963.

[66] SMIRNOV, Yu.M. Excitation of Resonance Transitions of Neodymium Atom in Ultraviolet in e-Nd Collisions, **High Temperature**, v. 41, no. 2, p. 176-180, 2003.

[67] RAO, P.R.; GLUCK, G. Isotope Shifts in the Nd I Spectrum, **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, A277, p. 540-548, 1964.

[68] RALCHENKO, Yu.; KRAMIDA, A.E.; READER, J. *et al.* **NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5)**. Disponível em: <http://physics.nist.gov/asd3>. Acessado em: 03/10/2010. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

-
- [69] SMIRNOV, Yu.M. Supplement to the Classification of Nd I Lines Terminating in the $4f^4 6s^2 \ ^5I$ State, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 50, no. 10, p. 1179-1186, 1995.
- [70] BABICHEV, P.; GRIGORIEV, I.S.; DOROVSKII, A.P. *et al.*, Development of the Laser Isotope Separation Method (AVLIS) for Obtaining Weight Amounts of Highly Enriched ^{150}Nd Isotope, **Quantum Electronics**, v. 35, no. 10, p. 879-890, 2005.
- [71] GRIGORIEV, I.S.; MEILIKHOV, E.Z. Handbook of Physical Quantities. Moscow: Energoatomizdat, p. 1232, 1991 as discussed in BABICHEV, A.P.; GRIGORIEV, I.S.; GRIGORIEV, A.I.; *et al.* Development of the Laser Isotope Separation Method (AVLIS) for Obtaining Weight Amounts of Highly Enriched ^{150}Nd Isotope, **Quantum Electronics**, v. 35, no. 10, p. 879-890, 2005.
- [72] SLEVIN, P.J.; HARRISON, W.W. The Hollow Cathode Discharge as a Spectrochemical Emission Source, **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 10, no. 2, p. 201-255, 1975.
- [73] DESTRO, M.G.; VICTOR, A.R.; NERI, J.W. *et al.* Neodymium Optogalvanic Spectroscopy: Theoretical And Experimental Preliminary Results, no **XXX CBRAVIC** - Campos do Jordão, SP, 13 a 16 de Setembro de 2009.
- [74] VICTOR, A.R.; DESTRO, M.G.; NERI, J.W. *et al.* Optogalvanic Spectroscopy of Neodymium: Preliminary Results. In: **XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2009, Águas de Lindóia, SP, SBF - Sociedade Brasileira de Física, 2009. p. 303-304. (Submitted to AIP Conference Proceedings Manuscript # 594-1-060018)
- [75] DESTRO, M.G.; NERI, J.W.; RODRIGUES, N.A.S. *et al.* Rare Earth Optogalvanic Spectroscopy: Preliminary Results. In: The 10th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, 2008, Angra dos Reis, SP. The **Proceedings** of The 10th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. São José dos Campos, SP : IEAv - Nicolau A. S. Rodrigues, 2008. p. 110-112.

[76] VICTOR, A.R.; DESTRO, M.G.; NERI, J.W. *et al.* Optogalvanic Spectroscopy of Neodymium From 580 nm to 600 nm, to be presented in **The 11th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases**, June 13-18, 2010 in Saint Petersburg, Russia.

[77] CIDDOR, E.P. Refractive Index of Air: New Equations for the Visible and Near Infrared, *Applied Optics*, v. 35, no. 9, p. 1566-1573, 1996.

[78] DESTRO, M.G. e GHIZONI, C.C. Laser de Corante Excitado por Laser de Vapor de Cobre, **Nova Técnica** NT/IEAv 020/86, 1986.

Apêndice A

Código Fonte do Programa Regra de Seleção

A partir da base de dados criada para os níveis de energia do Nd I (vide seção 3.3.6), foi desenvolvido um programa em linguagem Visual FORTRAN 5.0, a fim de calcular as transições permitidas pelas regras de seleção ($\Delta J = 0, \pm 1$, se $J \neq 0$)**. Este programa permite ao usuário escolher a região espectral, onde se deseja simular o cálculo das possíveis transições roto-eletrônicas. Entrando com o valor do nível de energia e o seu valor de J associado, o programa gera uma tabela contendo os valores dos níveis superiores de energia e seus respectivos J associados e, ainda, fornece os comprimentos de onda de absorção para as possíveis transições, partindo do nível de energia inicialmente escolhido. Em seguida é possível simular uma segunda transição sequencial, procedendo analogamente à primeira etapa do programa, ou seja, basta entrar com o novo valor do nível de energia e seu J dentre os dados apresentados na tabela gerada pelo programa.

A seguir encontra-se o código fonte do programa regra de seleção, o qual foi utilizado para identificar as possíveis transições a partir do estado fundamental do neodímio na região espectral entre 570 e 650 nm (região de operação dos lasers disponíveis no IEAv), bem como as possíveis transições partindo de um estado excitado dentro da mesma região. O arquivo de entrada deve ser *.txt* ou *.dat* e conter duas colunas, sendo a primeira o momento angular total J , e a segunda o nível de energia associado em cm^{-1} .

PROGRAMA FONTE:

Definição das variáveis do programa:

program Regra_de_Selecao

** Como não há valores iguais a $J = 0$ na base de dados criada para o átomo de neodímio, foi desconsiderada a regra de seleção $\Delta J = +1$ se $J = 0$.

```

implicit none
real*8::nivel,nivelnovo
real, dimension(1:852)::j1,lambda1,j2,lambda2
real*8, dimension(1:852)::E1,dif1,E2,dif2
integer:: I,LS,LI,n1,j,n2,jnovo,n3

```

Definição da região onde se deseja fazer os cálculos das transições e a entrada de dados do primeiro nível e momento angular associado:

```

print *, 'Informe o nível de energia, em cm-1, desejado e momento angular total (J)
associado:'
print *, 'Nível='
read *, nivel
print *, 'J='
read *, j
print *, 'Informe o intervalo do espectro, em nm, que deseja trabalhar:'
print *, 'Limite inferior: '
read *, LI
print *, 'Limite superior:'
read *, LS

```

Abre o arquivo a ser lido e cria o arquivo de saída

```

open(1,file='Nd_I.txt',status='old')
open(2,file='Conexao_Niveis_Saida.txt',status='replace')
write (2,*), 'Intervalo escolhido:', LI, ' a', LS, ' nm'
write (2,*), 'Nível de energia (passo 1)= ', nivel, ' cm-1'
write (2,*), 'Momento angular total J= ', j

```

Cálculo das possíveis transições eletrônicas (primeira transição/passos) e seus comprimentos de onda associados dentro da região escolhida:

```

n1=0
do I=1,853
read(1,*),j1(I),E1(I)
dif1=E1(I)-nivel
lambda1(I)=1e7/dif1(I)
if (j1(I)==j .or. j1(I)==j-1 .or. j1(I)==j+1) then
if (lambda1(I)<=LS+0.1 .and. lambda1(I)>=LI-0.1) then
n1=n1+1
print *, n1, j1(I), E1(I), lambda1(I)
write (2,*), j1(I), lambda1(I), E1(I)
end if
end if
end do

write (2,*), 'Numero de transicoes possiveis=', n1
print *, 'Numero de transicoes possiveis=', n1
close(1)

```


Entrada de dados do primeiro nível excitado e momento angular associado para o cálculo das possíveis transições sequenciais:

```
print *, 'Dentre os níveis apresentados, informe um novo nível (col 3) e momento angular total (col 2) associado para nova transicao!'
print *, 'Nível='
read *, nivelnovo
print *, 'J='
read *, jnovo

open (1, file='Nd_I.txt', status='old')
write (2, *), 'Nível de energia (passo 2)= ', nivelnovo, ' cm(-1)'
write (2, *), 'Momento angular total J= ', jnovo
```

Cálculo das possíveis transições eletrônicas (segunda transição/ passo) e seus comprimentos de onda associados a partir do primeiro nível excitado escolhido:

```
n2=0
do I=1,853
read(1,*)j2(I),E2(I)
dif2=E2(I)-nivelnovo
lambda2(I)=1e7/dif2(I)
if (j2(I)==jnovo .or. j2(I)==jnovo-1 .or. j2(I)==jnovo+1) then
if (lambda2(I)<=LS+0.1 .and. lambda2(I)>=LI-0.1) then
n2=n2+1
print *, n2, j2(I), E2(I), lambda2(I)
write (2, *), j2(I), lambda2(I), E2(I)
end if
end if
end do

write (2, *), 'Numero de transicoes possiveis=', n2
print *, 'Numero de transicoes possiveis=', n2
close(1)
close(2)
print *, 'Arquivo criado: Conexao_Niveis_Saida.txt'

end program
```

A seguir são apresentadas, em formas de tabelas, as possíveis transições calculadas pelo programa a partir dos níveis de energia encontrados na literatura [54, 68], dentro da região de operação dos lasers disponíveis no IEAv, ou seja, 570 a 650 nm. Cada tabela corresponde as possíveis transições que partem de um nível específico.

Tabela A.1: Possíveis transições de níveis partindo do estado fundamental, $J = 4$, do átomo de Nd na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
575,125	5	17387,528
577,375	4	17319,761
582,651	5	17162,93
587,125	4	17032,146
588,951	3	16979,352
593,654	5	16844,843
596,764	5	16757,037
615,09	5	16257,778
616,909	4	16209,84
618,666	5	16163,811
622,696	4	16059,191
623,906	5	16028,05
628,974	3	15898,902
630,395	4	15863,061
636,184	4	15718,726
639,96	5	15625,975
641,026	4	15599,985
644,209	5	15522,917
645,799	3	15484,689

Tabela A.2: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $17387,528 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
591,207	6	34302,09
600,342	4/5/6	34044,7
600,56	4	34038,65
601,537	4/5/6	34011,6
602,139	4/5/6	33995
602,313	4/5/6	33990,2
603,334	4/5/6	33962,1
606,852	4/5	33866,0
606,97	4/5/6	33862,8
608,144	4/5/6	33831,0
608,573	4/5/6	33819,4
609,56	4/5	33792,8
610,016	4	33780,55
610,42	4	33769,7
611,029	4	33753,35
611,084	4/5/6	33751,9
612,213	4/5	33721,7
612,626	4/5/6	33710,7
612,825	4/5/6	33705,4
614,508	4/5/6	33660,7
614,75	4/5/6	33654,3
615,513	6	33634,15
615,583	4/5/6	33632,3
619,718	4/5/6	33523,9
620,587	4/5/6	33501,3
620,934	4	33492,3
621,857	4/5/6	33468,4
623,501	4/5/6	33426,0
624,268	4/5/6	33406,3
625,838	4/5/6	33366,1
625,893	4/5/6	33364,7
627,834	4/5/6	33315,3
629,811	4/5/6	33265,3
630,765	4/5/6	33241,3
631,079	4/5/6	33233,4
632,324	4/5/6	33202,2
632,608	4/5/6	33195,1
633,394	4/5/6	33175,5
635,333	4/5/6	33127,3

Tabela A.3: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $17319,761 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
590,338	2/3/4	34259,2
591,834	2/3/4	34216,4
593,703	2/3/4	34163,2
593,862	2/3/4	34158,7
597,046	2/3/4	34068,9
597,909	4/5/6	34044,7
598,126	4	34038,65
598,292	2/3/4	34034,0
598,779	2/3/4	34020,4
599,095	4/5/6	34011,6
599,692	4/5/6	33995,0
599,814	2/3/4	33991,6
599,864	4/5/6	33990,2
600,877	4/5/6	33962,1
601,376	2/3/4	33948,3
601,644	2/3/4	33940,9
602,721	2/3/4	33911,2
604,152	2/3/4	33871,9
604,367	4/5	33866,0
604,484	4/5/6	33862,8
605,589	2/3/4	33832,6
605,648	4/5/6	33831,0
606,074	4/5/6	33819,4
606,133	2/3/4	33817,8
606,46	2/3/4	33808,9
607,053	4/5	33792,8
607,504	4	33780,55
607,905	4	33769,7
608,51	4	33753,35
608,563	4/5/6	33751,9
609,498	2/3/4	33726,7
609,658	2/3/4	33722,4
609,684	4/5	33721,7
610,093	4/5/6	33710,7
610,141	2/3/4	33709,4
610,29	4/5/6	33705,4
611,081	2/3/4	33684,2
611,96	4/5/6	33660,7
612,2	4/5/6	33654,3
612,226	2/3/4	33653,6
613,025	4/5/6	33632,3
614,185	2/3/4	33601,5
617,126	4/5/6	33523,9
617,988	4/5/6	33501,3
618,332	4	33492,3
619,247	4/5/6	33468,4
620,877	4/5/6	33426,0
621,638	4/5/6	33406,3
623,195	4/5/6	33366,1
623,25	4/5/6	33364,7
625,174	4/5/6	33315,3
627,135	4/5/6	33265,3
628,08	4/5/6	33241,3
628,392	4/5/6	33233,4
629,626	4/5/6	33202,2
629,908	4/5/6	33195,1

630,687	4/5/6	33175,5
632,61	4/5/6	33127,3

Tabela A.4: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $17162,930 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
583,459	6	34302,09
592,355	4/5/6	34044,7
592,567	4	34038,65
593,519	4/5/6	34011,6
594,104	4/5/6	33995,0
594,273	4/5/6	33990,2
595,268	4/5/6	33962,1
598,692	4/5	33866,0
598,807	4/5/6	33862,8
599,949	4/5/6	33831,0
600,367	4/5/6	33819,4
601,328	4/5	33792,8
601,771	4	33780,55
602,164	4	33769,7
602,758	4	33753,35
602,81	4/5/6	33751,9
603,91	4/5	33721,7
604,311	4/5/6	33710,7
604,505	4/5/6	33705,4
606,143	4/5/6	33660,7
606,378	4/5/6	33654,3
607,12	6	33634,15
607,188	4/5/6	33632,3
611,211	4/5/6	33523,9
612,056	4/5/6	33501,3
612,394	4	33492,3
613,291	4/5/6	33468,4
614,89	4/5/6	33426,0
615,636	4/5/6	33406,3
617,163	4/5/6	33366,1
617,217	4/5/6	33364,7
619,104	4/5/6	33315,3
621,027	4/5/6	33265,3
621,954	4/5/6	33241,3
622,259	4/5/6	33233,4
623,47	4/5/6	33202,2
623,746	4/5/6	33195,1
624,509	4/5/6	33175,5
626,395	4/5/6	33127,3
647,049	4	32617,7

Tabela A.5: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $17032,146 \text{ cm}^{-1}$, $J=4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
580,482	2/3/4	34259,2
581,928	2/3/4	34216,4
583,735	2/3/4	34163,2
583,889	2/3/4	34158,7
586,966	2/3/4	34068,9
587,801	4/5/6	34044,7
588,01	4	34038,65
588,171	2/3/4	34034,0
588,642	2/3/4	34020,4
588,947	4/5/6	34011,6
589,523	4/5/6	33995,0
589,642	2/3/4	33991,6
589,69	4/5/6	33990,2
590,669	4/5/6	33962,1
591,151	2/3/4	33948,3
591,41	2/3/4	33940,9
592,45	2/3/4	33911,2
593,833	2/3/4	33871,9
594,041	4/5	33866,0
594,154	4/5/6	33862,8
595,222	2/3/4	33832,6
595,279	4/5/6	33831,0
595,69	4/5/6	33819,4
595,747	2/3/4	33817,8
596,063	2/3/4	33808,9
596,635	4/5	33792,8
597,072	4	33780,55
597,459	4	33769,7
598,043	4	33753,35
598,095	4/5/6	33751,9
598,998	2/3/4	33726,7
599,152	2/3/4	33722,4
599,177	4/5	33721,7
599,572	4/5/6	33710,7
599,619	2/3/4	33709,4
599,763	4/5/6	33705,4
600,527	2/3/4	33684,2
601,375	4/5/6	33660,7
601,607	4/5/6	33654,3
601,632	2/3/4	33653,6
602,404	4/5/6	33632,3
603,524	2/3/4	33601,5
606,364	4/5/6	33523,9
607,196	4/5/6	33501,3
607,528	4	33492,3
608,411	4/5/6	33468,4
609,985	4/5/6	33426
610,719	4/5/6	33406,3
612,222	4/5/6	33366,1
612,274	4/5/6	33364,7
614,132	4/5/6	33315,3
616,023	4/5/6	33265,3
616,935	4/5/6	33241,3
617,236	4/5/6	33233,4
618,427	4/5/6	33202,2
618,699	4/5/6	33195,1

619,45	4/5/6	33175,5
621,305	4/5/6	33127,3
641,212	2/3/4	32627,6
641,62	4	32617,7
642,998	2/3/4	32584,3
646,105	2/3/4	32509,5
646,774	2/3/4	32493,5
648,952	2/3/4	32441,6
649,618	2/3/4	32425,8
649,939	2/3/4	32418,2

Tabela A.6: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16979,352 \text{ cm}^{-1}$, $J=3$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
578,709	2/3/4	34259,2
580,146	2/3/4	34216,4
581,942	2/3/4	34163,2
582,094	2/3/4	34158,7
585,153	2/3/4	34068,9
586,191	4	34038,65
586,35	2/3/4	34034,0
586,818	2/3/4	34020,4
587,812	2/3/4	33991,6
589,312	2/3/4	33948,3
589,569	2/3/4	33940,9
590,603	2/3/4	33911,2
591,977	2/3/4	33871,9
593,357	2/3/4	33832,6
593,879	2/3/4	33817,8
594,193	2/3/4	33808,9
595,196	4	33780,55
595,58	4	33769,7
596,161	4	33753,35
596,79	2/3/4	33735,4
597,109	2/3/4	33726,7
597,263	2/3/4	33722,4
597,681	4/5/6	33710,7
597,727	2/3/4	33709,4
598,629	2/3/4	33684,2
599,727	2/3/4	33653,6
601,607	2/3/4	33601,5
605,585	4	33492,3
639,049	2/3/4	32627,6
639,454	4	32617,7
640,822	2/3/4	32584,3
643,909	2/3/4	32509,5
644,573	2/3/4	32493,5
646,736	2/3/4	32441,6
647,181	2	32430,985
647,398	2/3/4	32425,8
647,717	2/3/4	32418,2
648,847	2/3/4	32391,3

Tabela A.7: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16844,843 \text{ cm}^{-1}$, $J=5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
572,828	6	34302,09
581,4	4/5/6	34044,7
581,605	4	34038,65
582,521	4/5/6	34011,6
583,085	4/5/6	33995,0
583,248	4/5/6	33990,2
584,206	4/5/6	33962,1
587,504	4/5	33866,0
587,615	4/5/6	33862,8
588,715	4/5/6	33831,0
589,117	4/5/6	33819,4
590,042	4/5	33792,8
590,468	4	33780,55
590,847	4	33769,7
591,418	4	33753,35
591,469	4/5/6	33751,9
592,527	4/5	33721,7
592,914	4/5/6	33710,7
593,1	4/5/6	33705,4
594,677	4/5/6	33660,7
594,903	4/5/6	33654,3
595,617	6	33634,15
595,683	4/5/6	33632,3
599,554	4/5/6	33523,9
600,368	4/5/6	33501,3
600,692	4	33492,3
601,556	4/5/6	33468,4
603,094	4/5/6	33426
603,812	4/5/6	33406,3
605,281	4/5/6	33366,1
605,332	4/5/6	33364,7
607,148	4/5/6	33315,3
608,996	4/5/6	33265,3
609,888	4/5/6	33241,3
610,182	4/5/6	33233,4
611,346	4/5/6	33202,2
611,611	4/5/6	33195,1
612,345	4/5/6	33175,5
614,158	4/5/6	33127,3
634,0	4	32617,7
648,48	4	32265,52

Tabela A.8: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16757,037 \text{ cm}^{-1}$, $J=5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
569,961	6	34302,09
578,447	4/5/6	34044,7
578,65	4	34038,65
579,557	4/5/6	34011,6
580,115	4/5/6	33995,0
580,277	4/5/6	33990,2
581,224	4/5/6	33962,1
584,489	4/5	33866,0
584,598	4/5/6	33862,8
585,687	4/5/6	33831,0
586,085	4/5/6	33819,4
587,0	4/5	33792,8
587,423	4	33780,55
587,797	4	33769,7
588,363	4	33753,35
588,413	4/5/6	33751,9
589,461	4/5	33721,7
589,843	4/5/6	33710,7
590,028	4/5/6	33705,4
591,588	4/5/6	33660,7
591,812	4/5/6	33654,3
592,518	6	33634,15
592,583	4/5/6	33632,3
596,414	4/5/6	33523,9
597,22	4/5/6	33501,3
597,541	4	33492,3
598,395	4/5/6	33468,4
599,917	4/5/6	33426,0
600,627	4/5/6	33406,3
602,081	4/5/6	33366,1
602,132	4/5/6	33364,7
603,928	4/5/6	33315,3
605,757	4/5/6	33265,3
606,639	4/5/6	33241,3
606,93	4/5/6	33233,4
608,082	4/5/6	33202,2
608,344	4/5/6	33195,1
609,07	4/5/6	33175,5
610,864	4/5/6	33127,3
630,491	4	32617,7
644,808	4	32265,52

Tabela A.9: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16257,778 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
570,287	4/5	33792,8
570,686	4	33780,55
571,04	4	33769,7
571,573	4	33753,35
571,62	4/5/6	33751,9
572,609	4/5	33721,7
572,97	4/5/6	33710,7
573,144	4/5/6	33705,4
574,616	4/5/6	33660,7
574,827	4/5/6	33654,3
575,494	6	33634,15
575,555	4/5/6	33632,3
579,169	4/5/6	33523,9
579,928	4/5/6	33501,3
580,231	4	33492,3
581,037	4/5/6	33468,4
582,471	4/5/6	33426,0
583,141	4/5/6	33406,3
584,511	4/5/6	33366,1
584,559	4/5/6	33364,7
586,252	4/5/6	33315,3
587,975	4/5/6	33265,3
588,806	4/5/6	33241,3
589,08	4/5/6	33233,4
590,165	4/5/6	33202,2
590,412	4/5/6	33195,1
591,096	4/5/6	33175,5
592,785	4/5/6	33127,3
611,25	4	32617,7
624,698	4	32265,52

Tabela A.10: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16209,840 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
570,011	4/5/6	33753,35
570,058	4/5/6	33751,9
570,879	2/3/4	33726,7
571,019	2/3/4	33722,4
571,042	4/5	33721,7
571,4	4/5/6	33710,7
571,443	2/3/4	33709,4
571,574	4/5/6	33705,4
572,267	2/3/4	33684,2
573,038	4/5/6	33660,7
573,248	4/5/6	33654,3
573,271	2/3/4	33653,6
573,972	4/5/6	33632,3
574,988	2/3/4	33601,5
577,565	4/5/6	33523,9
578,32	4/5/6	33501,3
578,621	4	33492,3
579,423	4/5/6	33468,4
580,85	4/5/6	33426,0
581,515	4/5/6	33406,3
582,878	4/5/6	33366,1
582,925	4/5/6	33364,7
584,609	4/5/6	33315,3
586,322	4/5/6	33265,3
587,149	4/5/6	33241,3
587,421	4/5/6	33233,4
588,5	4/5/6	33202,2
588,746	4/5/6	33195,1
589,426	4/5/6	33175,5
591,105	4/5/6	33127,3
609,096	2/3/4	32627,6
609,464	4	32617,7
610,707	2/3/4	32584,3
613,51	2/3/4	32509,5
614,112	2/3/4	32493,5
616,076	2/3/4	32441,6
616,676	2/3/4	32425,8
616,966	2/3/4	32418,2
617,991	2/3/4	32391,3
620,076	2/3/4	32336,9
620,472	2/3/4	32326,6
622,832	4	32265,52
623,855	2/3/4	32239,2
624,073	2/3/4	32233,6
624,36	3	32226,23
626,945	2/3/4	32160,2
627,681	2/3/4	32141,5
628,308	2/3/4	32125,6
631,522	2/3/4	32044,6
631,694	2/3/4	32040,3
632,757	2/3/4	32013,7
634,427	2/3/4	31972,1

Tabela A.11: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16163,811 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
569,902	4/5/6	33710,7
570,074	4/5/6	33705,4
571,53	4/5/6	33660,7
571,739	4/5/6	33654,3
572,399	6	33634,15
572,459	4/5/6	33632,3
576,034	4/5/6	33523,9
576,785	4/5/6	33501,3
577,084	4	33492,3
577,881	4/5/6	33468,4
579,301	4/5/6	33426,0
579,963	4/5/6	33406,3
581,318	4/5/6	33366,1
581,365	4/5/6	33364,7
583,04	4/5/6	33315,3
584,744	4/5/6	33265,3
585,566	4/5/6	33241,3
585,837	4/5/6	33233,4
586,91	4/5/6	33202,2
587,155	4/5/6	33195,1
587,831	4/5/6	33175,5
589,501	4/5/6	33127,3
607,759	4	32617,7
621,052	4	32265,52
649,692	5	31555,724

Tabela A.12: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16059,151 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
570,05	2/3/4	33601,5
572,583	4/5/6	33523,9
573,325	4/5/6	33501,3
573,621	4	33492,3
574,409	4/5/6	33468,4
575,811	4/5/6	33426,0
576,465	4/5/6	33406,3
577,804	4/5/6	33366,1
577,851	4/5/6	33364,7
579,505	4/5/6	33315,3
581,189	4/5/6	33265,3
582,001	4/5/6	33241,3
582,268	4/5/6	33233,4
583,328	4/5/6	33202,2
583,57	4/5/6	33195,1
584,238	4/5/6	33175,5
585,888	4/5/6	33127,3
603,558	2/3/4	32627,6
603,919	4	32617,7
605,14	2/3/4	32584,3
607,891	2/3/4	32509,5
608,483	2/3/4	32493,5
610,411	2/3/4	32441,6
611,0	2/3/4	32425,8
611,284	2/3/4	32418,2
612,291	2/3/4	32391,3
614,337	2/3/4	32336,9
614,726	2/3/4	32326,6
617,043	4	32265,52
618,047	2/3/4	32239,2
618,261	2/3/4	32233,6
618,543	3	32226,23
621,079	2/3/4	32160,2
621,801	2/3/4	32141,5
622,417	2/3/4	32125,6
625,571	2/3/4	32044,6
625,739	2/3/4	32040,3
626,782	2/3/4	32013,7
628,421	2/3/4	31972,1
645,306	5	31555,724
645,879	4	31541,98

Tabela A.13: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $16028,050 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
571,564	4/5/6	33523,9
572,303	4/5/6	33501,3
572,598	4	33492,3
573,383	4/5/6	33468,4
574,78	4/5/6	33426
575,432	4/5/6	33406,3
576,766	4/5/6	33366,1
576,813	4/5/6	33364,7
578,461	4/5/6	33315,3
580,139	4/5/6	33265,3
580,948	4/5/6	33241,3
581,215	4/5/6	33233,4
582,27	4/5/6	33202,2
582,511	4/5/6	33195,1
583,177	4/5/6	33175,5
584,821	4/5/6	33127,3
602,785	4	32617,7
615,86	4	32265,52
644,011	5	31555,724
644,582	4	31541,98
645,082	6	31529,965

Tabela A.14: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $15898,902 \text{ cm}^{-1}$, $J = 3$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
597,775	2/3/4	32627,6
598,129	4	32617,7
599,326	2/3/4	32584,3
602,025	2/3/4	32509,5
602,606	2/3/4	32493,5
604,496	2/3/4	32441,6
604,885	2	32430,985
605,074	2/3/4	32425,8
605,353	2/3/4	32418,2
606,34	2/3/4	32391,3
608,347	2/3/4	32336,9
608,728	2/3/4	32326,6
611,0	4	32265,52
611,984	2/3/4	32239,2
612,194	2/3/4	32233,6
612,47	3	32226,23
614,957	2/3/4	32160,2
615,665	2/3/4	32141,5
616,268	2/3/4	32125,6
619,36	2/3/4	32044,6
619,525	2/3/4	32040,3
620,548	2/3/4	32013,7
622,154	2/3/4	31972,1
639,26	4	31541,98

Tabela A.15: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $15863,061 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
570,02	4/5/6	33406,3
571,329	4/5/6	33366,1
571,375	4/5/6	33364,7
572,992	4/5/6	33315,3
574,639	4/5/6	33265,3
575,432	4/5/6	33241,3
575,694	4/5/6	33233,4
576,73	4/5/6	33202,2
576,966	4/5/6	33195,1
577,619	4/5/6	33175,5
579,232	4/5/6	33127,3
596,497	2/3/4	32627,6
596,85	4	32617,7
598,042	2/3/4	32584,3
600,729	2/3/4	32509,5
601,307	2/3/4	32493,5
603,189	2/3/4	32441,6
603,765	2/3/4	32425,8
604,042	2/3/4	32418,2
605,025	2/3/4	32391,3
607,023	2/3/4	32336,9
607,403	2/3/4	32326,6
609,665	4	32265,52
610,644	2/3/4	32239,2
610,854	2/3/4	32233,6
611,129	3	32226,23
613,605	2/3/4	32160,2
614,309	2/3/4	32141,5
614,91	2/3/4	32125,6
617,988	2/3/4	32044,6
618,153	2/3/4	32040,3
619,17	2/3/4	32013,7
620,769	2/3/4	31972,1
637,241	5	31555,724
637,799	4	31541,98

Tabela A.16: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $15718,726 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
569,912	4/5/6	33265,3
570,692	4/5/6	33241,3
570,95	4/5/6	33233,4
571,969	4/5/6	33202,2
572,201	4/5/6	33195,1
572,843	4/5/6	33175,5
574,43	4/5/6	33127,3
591,405	2/3/4	32627,6
591,752	4	32617,7
592,924	2/3/4	32584,3
595,565	2/3/4	32509,5
596,133	2/3/4	32493,5
597,983	2/3/4	32441,6
598,549	2/3/4	32425,8
598,821	2/3/4	32418,2
599,787	2/3/4	32391,3
601,751	2/3/4	32336,9
602,124	2/3/4	32326,6
604,347	4	32265,52
605,309	2/3/4	32239,2
605,515	2/3/4	32233,6
605,785	3	32226,23
608,218	2/3/4	32160,2
608,91	2/3/4	32141,5
609,501	2/3/4	32125,6
612,525	2/3/4	32044,6
612,686	2/3/4	32040,3
613,686	2/3/4	32013,7
615,257	2/3/4	31972,1
631,433	5	31555,724
631,981	4	31541,98
646,652	4	31182,99
647,986	5	31151,15
648,887	5	31129,734

Tabela A.17: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado 15625975 cm^{-1} , $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
571,385	4/5/6	33127,3
588,522	4	32617,7
600,978	4	32265,52
627,756	5	31555,724
628,298	4	31541,98
628,773	6	31529,965
642,797	4	31182,99
644,115	5	31151,15
645,005	5	31129,734

Tabela A.18: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $15599,985 \text{ cm}^{-1}$, $J = 4$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
570,538	4/5/6	33127,3
587,281	2/3/4	32627,6
587,623	4	32617,7
588,779	2/3/4	32584,3
591,383	2/3/4	32509,5
591,943	2/3/4	32493,5
593,767	2/3/4	32441,6
594,325	2/3/4	32425,8
594,593	2/3/4	32418,2
595,546	2/3/4	32391,3
597,482	2/3/4	32336,9
597,85	2/3/4	32326,6
600,041	4	32265,52
600,99	2/3/4	32239,2
601,192	2/3/4	32233,6
601,459	3	32226,23
603,857	2/3/4	32160,2
604,54	2/3/4	32141,5
605,121	2/3/4	32125,6
608,102	2/3/4	32044,6
608,261	2/3/4	32040,3
609,247	2/3/4	32013,7
610,795	2/3/4	31972,1
626,734	5	31555,724
627,274	4	31541,98
641,725	4	31182,99
643,039	5	31151,15
643,925	5	31129,734

Tabela A.19: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $1522,917 \text{ cm}^{-1}$, $J = 5$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
584,974	4	32617,7
597,279	4	32265,52
623,721	5	31555,724
624,256	4	31541,98
624,725	6	31529,965
638,567	4	31182,99
639,868	5	31151,15
640,746	5	31129,734
646,092	6	31000,583

Tabela A.20: Possíveis transições de níveis partindo do estado excitado $15484,689 \text{ cm}^{-1}$, $J = 3$, do átomo de neodímio na região espectral de 570 a 650 nm.

λ [nm]	J_f	E_f [cm^{-1}]
583,332	2/3/4	32627,6
583,669	4	32617,7
584,809	2/3/4	32584,3
587,378	2/3/4	32509,5
587,931	2/3/4	32493,5
589,73	2/3/4	32441,6
590,099	2	32430,985
590,28	2/3/4	32425,8
590,545	2/3/4	32418,2
591,485	2/3/4	32391,3
593,394	2/3/4	32336,9
593,757	2/3/4	32326,6
595,918	4	32265,52
596,854	2/3/4	32239,2
597,054	2/3/4	32233,6
597,317	3	32226,23
599,682	2/3/4	32160,2
600,355	2/3/4	32141,5
600,929	2/3/4	32125,6
603,868	2/3/4	32044,6
604,025	2/3/4	32040,3
604,997	2/3/4	32013,7
606,523	2/3/4	31972,1
622,77	4	31541,98
634,29	2	31250,335
637,012	4	31182,99
649,743	2	30875,395

Apêndice B

Código Fonte do Programa de Simulação do Perfil do Espectro de Absorção e Emissão

SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS COM PERFIL DE VOIGT A PARTIR DE UM ARQUIVO DE DADOS QUE CONTEM EM UMA COLUNA A POSIÇÃO DAS LINHAS E NA OUTRA COLUNA, A INTENSIDADE DAS MESMAS.

Este programa será uma sub-rotina para simulação de qualquer espectro (emissão, absorção), tanto para átomos quanto para moléculas.

Os arquivos de entrada para este programa podem ser gerados por outras rotinas particulares para cada caso. Estas rotinas poderão calcular a posição das linhas e suas intensidades a partir de constantes espectroscópicas de literatura.

Dados de concentração, caminho óptico e outros que influenciam na intensidade devem ter sido considerados na rotina que calcula estes dados.

DADOS DE ENTRADA

Arquivo de entrada em duas colunas, onde:

coluna col_pos = posição (Angstrom ou nm, **POREM OBSERVE LINHA em VERMELHO ABAIXO**)

; **coluna col_int** = intensidade integrada ou intensidade relativa.

loc_imagem := "C:\Temp_EFO\Nd_I_vacuo_mathcad.txt"	Nome do arquivo
col_pos := 0	Coluna do arquivo onde estão os dados de posição da linha
col_int := 1	Coluna do arquivo onde estão os dados de intensidade da linha
Fator := 10	igual a 1 se a posição das linhas está em Angstrom; igual a 10 se estiverem em nm
sub_nome := 4	Número de caracteres a ser subtraído do final do arquivo de entrada para formar o nome do arquivo de saída
Temp := 1200	Temperatura em K
Mol := 144.24	Massa atômica ou molecular da espécie
res_laser := 0	largura a meia altura, em Angstrom , na região de interesse, para fonte de radiação = laser. COLOCAR ZERO SE O EXPERIMENTO NÃO UTILIZAR LASER.
res_lor := 0.25	largura da lorentziana convoluída, em Angstrom
inicio := 5800	Início do espectro, em Angstrom
final := 6000	Final do espectro, em Angstrom

Entr := READPRN (loc_imagem)

Ent⁽⁰⁾ := Entr^(col_pos) · Fator

Ent⁽¹⁾ := Entr^(col_int)

CALCULOS PRELIMINARES

Largura das linhas (em Angstrom):

i := 0.. rows(Ent) - 1

Doppler_{i,0} := $10^{-7} \cdot \text{Ent}_{i,0} \cdot 7.162 \sqrt{\frac{\text{Temp}}{\text{Mol}}}$

Largura Doppler, em **Angstrom**

$\text{HWHM}_{i,0} := \frac{\sqrt{(\text{res_laser})^2 + (\text{Doppler}_{i,0})^2}}{2}$

nesta coluna vai ser colocada a **meia largura** da convolução das gaussianas, em Angstrom .

$$\text{Resolução_media} := \frac{\sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{Ent})-1} \text{HWHM}_{i,0}}{\text{rows}(\text{Ent})} + \text{res_lor}$$

$$\text{pontos} := \frac{(|\text{final} - \text{inicio}|) \cdot 10}{\text{Resolução_media}^2}$$

pontos = 3907

Nome para o arquivo de saída

a := strlen(loc_imagem)

sub := a - sub_nome

Arq_Saida_a := substr(loc_imagem 0, sub)

texto_2 := num2str(inicio)

texto_3 := num2str(final)

texto_4 := num2str(res_laser)

Arq_Saida := concat(Arq_Saida_a, texto_2, "A_", texto_3, "A_", texto_4, "A", ".dat")

Arq_Saida = "C:\Temp_EFO\Nd I vacuo_mathcad5800A_6000A_0_A.dat"

i := 0.. rows(Ent) - 1 j := 0.. cols(Ent) - 1

SIMULAÇÃO PARA PERFIL DE VOIGT

Critério para a escolha do numero de pontos ideal para a simulação (fazer um estudo e discutir).

$$\text{Partition}(a, b, m) := \left\{ \begin{array}{l} \Delta \leftarrow \frac{b-a}{m} \\ \text{for } i \in 0.. m \\ p_i \leftarrow a + i \cdot \Delta \\ p \end{array} \right.$$

esta parte do programa calcula o comprimento de onda de cada ponto do espectro, ou seja, a escala x do espectro.

P := Partition(inicio, final, pontos)

Intensidade em cada ponto do espectro: Perfil Voigt = G

Espectro_Sim(Arquivo, Larg, res, inicio, final, lorenziana) := $\left\{ \begin{array}{l} j \leftarrow 0 \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(\text{Arquivo}) - 1 \\ \text{if } (\text{inicio} - 10 \cdot \text{res}) \leq \text{Arquivo}_{i,0} \leq \text{final} + 10 \cdot \text{res} \\ \left\{ \begin{array}{l} s_{j,0} \leftarrow \text{Arquivo}_{i,0} \\ s_{j,1} \leftarrow \text{Arquivo}_{i,1} \\ s_{j,2} \leftarrow \text{Larg}_{i,0} \\ s_{j,3} \leftarrow \sqrt{\ln(2)} \cdot \frac{\text{lorenziana}}{\text{Larg}_{i,0}} \\ j \leftarrow j + 1 \end{array} \right. \\ s \end{array} \right.$

Região := Espectro_Sim(Ent, HWHM, Resolução_media, inicio, final, $\frac{\text{res_lor}}{2}$)

AQUI ENTRAM AS MEIA LARGURAS

li_espectro := rows(Região) - 1

j := 0.. rows(P) - 1

$$G_{j,0} := \left[\sum_{i=0}^{li_espectro} Regi\tilde{a}o_{i,1} \left[\frac{\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot Regi\tilde{a}o_{i,3}}{\pi \cdot Regi\tilde{a}o_{i,2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[e^{-y^2}]}{\left(Regi\tilde{a}o_{i,3} \right)^2 + \left[\frac{(P_j - Regi\tilde{a}o_{i,0}) \cdot \sqrt{\ln(2)}}{Regi\tilde{a}o_{i,2}} - y \right]^2} dy \right] \right]$$

Perfil de Voigt

```
F(M,n) :=
  f ← 1
  for i ∈ 0..pontos - 2
    f_{i,0} ← P_i
    f_{i,1} ← M_i
  f
```

```
i := 0..pontos - 2
```

Espectro:

```
Y_G := F(G,pontos)
```

$$Y_G^{(0)} := \frac{Y_G^{(1)}}{10}$$

Saida em nm

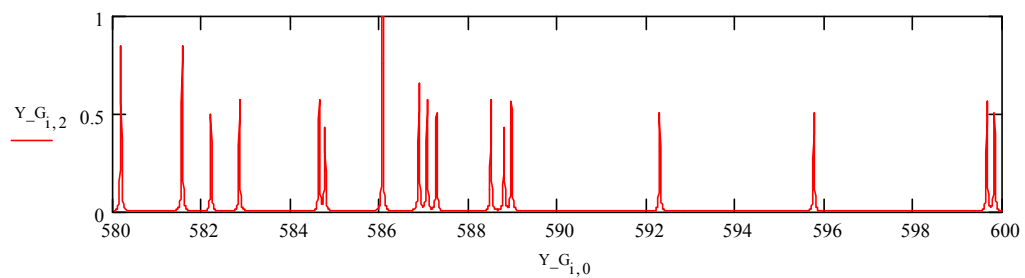
$$Y_G^{(2)} := \frac{Y_G^{(1)}}{\max(Y_G^{(1)})}$$

intensidade normalizada na coluna 2

SAIDA DE DADOS

```
WRITEPRN(Arq_Saida) := Y_G
```

```
i := 0..rows(Y_G) - 1
```



Apêndice C

Tentativa de Atribuição para as Linhas do Nd Observadas a partir da Espectroscopia de Emissão

Apesar da falta de informação do Nd na literatura [68] acerca das atribuições de níveis e seus respectivos comprimentos de onda associado, fez-se uma tentativa de atribuição de níveis relacionando os comprimentos de onda observados utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica neste trabalho (seção 4.1). Para tal, calculou-se a diferença de energia entre os vários níveis de energia do Nd a partir da equação de Planck (Equação (2.2)) e, ainda, foram consideradas as transições que estivessem dentro do desvio de $\Delta\lambda = 0,1$ nm. A seguir são mostrados em forma de tabelas as possíveis atribuições de níveis relacionando os comprimentos de onda observados.

Tabela C.1: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 581,43 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
581,3979	6	6	6764,211	23964,14	0,032
581,4808	6	6	8411,9	25609,37	0,051
581,4327	5	6	8475,355	25674,25	0,003
581,3864	7	6	9692,277	26892,54	0,044
581,3942	6	6	11109,17	28309,2	0,036
581,3823	5	6	11108,81	28309,2	0,048
581,3682	7	6	13799,78	31000,58	0,062
581,3371	7	6	13798,86	31000,58	0,093
581,3854	4	4	13982,7	31182,99	0,045
581,5114	7	7	14327,64	31524,2	0,081
581,3653	5	6	16163,81	33364,7	0,065
581,3653	5	5	16163,81	33364,7	0,065
581,515	4	5	16209,84	33406,3	0,085
581,4556	6	5/6	16796,78	33995,0	0,026
581,4186	7	6	16845,39	34044,7	0,011
581,4002	5	5/6	16844,84	34044,7	0,030

Tabela C.2: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 582,75 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
582,6511	4	5	0	17162,93	0,099
582,8352	7	6	3681,696	20839,21	0,085
582,7175	6	6	16658,43	33819,4	0,033
582,7175	6	5	16658,43	33819,4	0,032

Tabela C.3: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 584,04 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
584,0706	5	6	1128,056	18249,28	0,031
584,0532	5	5	1128,056	18249,78	0,013
584,0297	6	7	8411,9	25534,32	0,010
583,9733	6	5	8800,392	25924,46	0,067
583,9702	7	6	9692,277	26816,44	0,070
584,0449	5	6	10918,75	28040,72	0,005
584,0983	5	4	11108,81	28229,22	0,058
584,0206	3	4	11118,47	28241,15	0,019
584,07	6	7	11812,8	28934,04	0,030
584,0862	7	6	12056,82	29177,58	0,046
584,0516	7	6	12731,8	29853,58	0,012
584,1214	4	3	12878,5	29998,23	0,081
584,0187	4	5	13017,12	30139,86	0,021
583,9696	8	9	14780,09	31904,27	0,070
583,9937	7	6	16282,83	33406,3	0,046

Tabela C.4: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 584,61 nm do átomo de Nd.

λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
Calculado					
584,6367	7	8	9939,704	27044,34	0,027
584,6256	8	9	10160,61	27265,58	0,016
584,5271	4	4	10672,57	27780,42	0,083
584,6927	5	6	12394,26	29497,26	0,083
584,6513	5	6	13896,37	31000,58	0,041
584,6881	3	4	14438,84	31541,98	0,078
584,5731	8	8	14732,2	31838,7	0,037
584,6224	6	5	16128,34	33233,4	0,012
584,6087	4	5	16209,84	33315,3	0,001
584,5587	5	6	16257,78	33364,7	0,051
584,5587	5	5	16257,78	33364,7	0,0519
584,5109	5	6	16257,78	33366,1	0,099
584,5109	5	5	16257,78	33366,1	0,099
584,5983	5	6	16757,04	33862,8	0,012
584,5983	5	5	16757,04	33862,8	0,012

Tabela C.5: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 586,05 nm do átomo de Nd.

λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
Calculado					
586,0997	6	6	2366,597	19428,54	0,050
585,9831	6	5	6764,211	23829,55	0,067
585,9523	6	6	8411,9	25478,13	0,098
586,032	6	5	8800,392	25864,31	0,018
586,0628	8	7	10160,61	27223,63	0,013
585,956	6	5	10774,93	27841,06	0,094
586,0548	8	9	10898,0	27961,25	0,005
586,0515	8	8	10898,0	27961,35	0,001
586,127	3	4	11001,35	28062,5	0,077
586,063	3	4	11375,77	28438,78	0,013
586,1483	5	4	14122,46	31182,99	0,098
586,054	6	6	16658,43	33721,7	0,004
586,054	6	5	16658,43	33721,7	0,004
586,0853	5	6	16757,04	33819,4	0,035
586,0853	5	5	16757,04	33819,4	0,035
585,9598	6	6	16796,78	33862,8	0,090
585,9598	6	5	16796,78	33862,8	0,090
586,0071	6	6	17237,45	34302,09	0,043

Tabela C.6: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 587,11 nm do átomo de Nd.

λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
Calculado					
587,1251	4	4	0	17032,15	0,015
587,0173	5	6	6853,994	23889,27	0,093
587,184	6	7	10774,93	27805,37	0,074
587,1834	8	8	10784,93	27815,38	0,073
587,0953	4	4	11360,79	28393,81	0,015
587,1582	6	5	11812,8	28843,99	0,048
587,1139	7	6	11918,35	28950,82	0,004
587,1558	5	5	12394,26	29425,51	0,046
587,0209	7	7	12731,8	29766,97	0,089
587,1587	4	5	13116,89	30148,06	0,049
587,05	10	11	15073,2	32107,53	0,060
587,2013	4	4	15235,58	32265,52	0,091
587,1546	5	6	16163,81	33195,1	0,045
587,1546	5	5	16163,81	33195,1	0,045
587,1487	4	5	16209,84	33241,3	0,039
587,0537	6	6	16796,78	33831,0	0,056
587,0537	6	5	16796,78	33831,0	0,056

Tabela C.7: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 588,5 nm do átomo de Nd.

λ [nm]	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
Calculado					
588,5356	7	6	3681,696	20673,02	0,036
588,4787	8	7	5048,602	22041,57	0,021
588,5282	6	6	6764,211	23755,75	0,028
588,5158	5	4	6853,994	23845,89	0,016
588,4046	5	5	8475,355	25470,46	0,095
588,4914	8	9	10784,93	27777,53	0,009
588,4115	5	6	10918,75	27913,67	0,089
588,4639	5	6	12394,26	29387,66	0,036
588,5294	6	6	12505,75	29497,26	0,029
588,5889	6	7	13276,82	30266,61	0,089
588,5592	4	3	15235,58	32226,23	0,059
588,5218	5	4	15625,98	32617,7	0,022
588,4998	4	5	16209,84	33202,2	0,000
588,4131	5	6	16757,04	33751,9	0,087
588,4131	5	5	16757,04	33751,9	0,087

Tabela C.8: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 588,95 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
588,9506	4	3	0	16979,35	0,001
588,9078	6	7	6764,211	23744,8	0,042
588,914	7	8	8402,487	25382,9	0,036
588,8807	7	7	8402,487	25383,85	0,069
589,0367	4	3	9083,813	26060,69	0,087
588,921	6	6	10774,93	27755,13	0,029
588,9969	5	5	11108,81	28086,83	0,047
589,0092	6	5	11109,17	28086,83	0,059
588,8878	6	5	11179,05	28160,21	0,062
588,8896	4	3	13017,12	29998,23	0,060
589,0264	7	6	16387,53	33364,7	0,076
588,9778	7	6	16387,53	33366,1	0,028
588,9471	4	5	17032,15	34011,6	0,003

Tabela C.9: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 590,11 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
590,0592	5	5	6853,994	23801,45	0,051
590,0719	7	7	8402,487	25349,58	0,038
590,0797	5	6	8475,355	25422,22	0,0308
590,109	6	6	8800,392	25746,41	0,001
590,1355	4	5	9083,813	26029,08	0,025
590,0271	4	3	10672,57	27620,94	0,083
590,1633	8	9	10898,0	27842,46	0,053
590,1782	3	4	11118,47	28062,5	0,068
590,1119	6	6	11812,8	28758,74	0,002
590,1071	7	8	12927,23	29873,31	0,003
590,2087	4	5	13116,89	30060,04	0,099
590,1553	6	5	13195,17	30139,86	0,045
590,1388	8	8	14466,98	31412,15	0,029
590,1693	2	2	15382,31	32326,6	0,059
590,1693	2	3	15382,31	32326,6	0,059
590,0995	3	2	15484,69	32430,99	0,011
590,1647	5	5	16257,78	33202,2	0,055
590,0275	5	6	16757,04	33705,4	0,083
590,0275	5	5	16757,04	33705,4	0,083
590,0416	5	6	16844,84	33792,8	0,068
590,0416	5	5	16844,84	33792,8	0,068
590,0606	7	6	16845,39	33792,8	0,049

Tabela C.10: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 590,91 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
590,8485	8	7	10160,61	27085,42	0,061
590,9362	5	5	10918,75	27841,06	0,026
590,9816	7	8	11918,35	28839,36	0,0722
590,9985	5	6	12394,26	29314,78	0,088
590,8179	5	4	12394,26	29319,95	0,092
590,8828	6	5	13276,82	30200,65	0,027
590,8554	4	3	15235,58	32160,2	0,055
590,8448	6	6	16796,78	33721,7	0,065
590,8448	6	5	16796,78	33721,7	0,065
590,8469	5	4	16844,84	33769,7	0,063

Tabela C.11: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 592,3 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
592,3953	7	7	10017,79	26898,41	0,095
592,2861	8	8	10160,61	27044,34	0,014
592,3758	5	4	11108,81	27989,99	0,076
592,2341	8	8	11704,64	28589,86	0,066
592,241	5	6	12065,81	28950,82	0,059
592,3503	6	6	12505,75	29387,66	0,050
592,2048	7	6	12611,21	29497,26	0,095
592,3699	4	3	13116,89	29998,23	0,070
592,2295	7	6	16746,95	33632,3	0,071
592,3549	5	6	17162,93	34044,7	0,055
592,3549	5	5	17162,93	34044,7	0,055

Tabela C.12: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 592,45 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
592,4714	7	8	8402,487	25280,94	0,021
592,4448	5	6	8475,355	25354,56	0,005
592,418	4	4	9814,683	26694,65	0,032
592,5317	7	6	9939,704	26816,44	0,082
592,3953	7	7	10017,79	26898,41	0,055
592,4335	8	9	10898,0	27777,53	0,017
592,4382	3	4	11001,35	27880,75	0,012
592,418	5	5	11108,81	27988,79	0,032
592,4304	6	5	11109,17	27988,79	0,020
592,3758	5	4	11108,81	27989,99	0,074
592,4266	3	3	11118,47	27998,2	0,023
592,4045	4	4	11360,79	28241,15	0,045
592,4313	9	8	11959,76	28839,36	0,019
592,5367	5	5	12009,21	28885,8	0,087
592,5148	7	7	12056,82	28934,04	0,065
592,4093	5	6	12065,81	28946,03	0,041
592,3503	6	6	12505,75	29387,66	0,100
592,3699	4	3	13116,89	29998,23	0,080
592,4941	8	8	13726,95	30604,76	0,044
592,483	5	6	14122,46	31000,58	0,033
592,4933	5	5	14677,9	31555,72	0,043
592,5184	5	6	16757,04	33634,15	0,068
592,5274	5	5/6	16844,84	33721,7	0,077
592,5465	7	6	16845,39	33721,7	0,097
592,4503	4	3	17032,15	33911,2	0,000
592,5213	6	5/6	17085,07	33962,1	0,071
592,3549	5	6	17162,93	34044,7	0,095
592,3549	5	5	17162,93	34044,7	0,095

Tabela C.13: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 592,81 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
592,8002	4	4	9814,683	26683,77	0,010
592,7147	3	4	11118,47	27989,99	0,095
592,8235	4	4	11360,79	28229,22	0,014
592,8535	6	6	11812,8	28680,38	0,043
592,8109	7	8	11918,35	28787,14	0,001
592,7565	4	5	11992,39	28862,72	0,054
592,7763	4	5	12624,17	29493,95	0,034
592,7248	6	5	13276,82	30148,06	0,085
592,7332	5	4	14311,99	31182,99	0,077
592,771	8	7	14931,23	31801,15	0,039
592,785	5	5/6	16257,78	33127,3	0,025
592,785	5	5	16257,78	33127,3	0,025

Tabela C.14: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 593,59 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
593,6535	4	5	0	16844,84	0,063
593,5518	4	4	9814,683	26662,41	0,038
593,6363	5	4	10376,84	27222,17	0,046
593,6179	6	7	10774,93	27620,78	0,028
593,6642	6	7	11109,17	27953,71	0,074
593,5112	6	5	11812,8	28661,69	0,079
593,5048	5	6	12009,21	28858,27	0,085
593,507	4	5	12624,17	29473,17	0,083
593,4967	6	5	12917,42	29766,72	0,093
593,6535	3	3	13630,36	30475,21	0,063
593,686	2	3	15382,31	32226,23	0,096
593,6665	7	6	16282,83	33127,3	0,077
593,5187	5	6	17162,93	34011,6	0,071
593,5187	5	5	17162,93	34011,6	0,071

Tabela C.15: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 595,12 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
595,2027	6	5	6764,211	23565,21	0,083
595,0758	7	6	8402,487	25207,07	0,044
595,1266	6	6	9115,092	25918,24	0,007
595,1679	4	5	10672,57	27474,55	0,048
595,0662	5	6	11108,81	27913,67	0,054
595,0788	6	6	11109,17	27913,67	0,041
595,1869	7	6	12056,82	28858,27	0,067
595,0808	6	5	12505,75	29310,2	0,039
595,1907	4	5	12624,17	29425,51	0,071
595,0421	7	8	12731,8	29537,34	0,078
595,1547	4	3	13672,85	30475,21	0,035
595,0293	7	8	13798,86	30604,76	0,091
595,0618	7	8	13799,78	30604,76	0,058
595,1657	7	7	14722,16	31524,2	0,046
595,0711	4	3	15235,58	32040,3	0,049
595,1957	3	4	16979,35	33780,55	0,076

Tabela C.16: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 595,46 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
595,4519	7	6	8402,487	25196,45	0,008
595,4054	7	7	8402,487	25197,76	0,055
595,4093	6	6	8411,9	25207,07	0,051
595,3749	6	7	8800,392	25596,53	0,085
595,4869	6	7	10774,93	27567,91	0,027
595,4781	5	6	10918,75	27711,99	0,018
595,4594	5	5	11108,81	27902,57	0,001
595,472	6	5	11109,17	27902,57	0,012
595,4342	4	5	11486,09	28280,56	0,026
595,5053	5	6	12065,81	28858,27	0,045
595,558	7	6	12731,8	29522,78	0,098
595,372	8	9	14466,98	31263,2	0,088
595,5215	8	7	14732,2	31524,2	0,062
595,546	4	3	15599,99	32391,3	0,086

Tabela C.17: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 596,72 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
596,7642	4	5	0	16757,04	0,044
596,7874	3	4	9927,387	26683,77	0,067
596,8012	7	6	9939,704	26695,7	0,081
596,6307	5	6	10918,75	27679,54	0,089
596,7078	7	8	12927,23	29685,85	0,012
596,6314	3	4	13733,5	30494,26	0,089
596,7078	5	5	14797,1	31555,72	0,012
596,6875	2	3	15382,31	32141,5	0,032
596,6875	2	3	15382,31	32141,5	0,032
596,6354	4	5	17032,15	33792,8	0,085
596,7459	6	6	17237,45	33995,0	0,026
596,7459	6	5	17237,45	33995,0	0,026

Tabela C.18: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 599,62 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
599,6015	6	6	8800,392	25478,13	0,018
599,6599	3	4	9927,387	26603,51	0,040
599,5495	5	4	10004,58	26683,77	0,071
599,5954	7	6	10017,79	26695,7	0,025
599,7092	8	7	10160,61	26835,36	0,089
599,5474	5	6	10376,84	27056,09	0,073
599,5278	6	6	10774,93	27454,72	0,092
599,6413	6	7	11109,17	27785,8	0,021
599,6206	9	8	12162,14	28839,36	0,001
599,5338	5	6	12178,64	28858,27	0,086
599,5406	7	7	12927,23	29606,67	0,080
599,5876	8	7	13333,5	30011,63	0,032
599,5224	8	8	14732,2	31412,15	0,098
599,6818	3	2	15484,69	32160,2	0,062
599,6818	3	3	15484,69	32160,2	0,062
599,5547	7	6	16746,95	33426,0	0,065
599,5543	5	6	16844,84	33523,9	0,066
599,5543	5	5	16844,84	33523,9	0,066
599,5739	7	6	16845,39	33523,9	0,046
599,6191	4	3	17032,15	33709,4	0,001
599,5724	4	5	17032,15	33710,7	0,048
599,6916	4	5	17319,76	33995,0	0,072

Tabela C.19: Tentativa de atribuição para a linha de emissão 599,77 nm do átomo de Nd.

λ [nm] Calculado	J_i	J_f	E_i [cm ⁻¹]	E_f [cm ⁻¹]	$\Delta\lambda$ [nm]
599,8117	7	7	9939,704	26611,6	0,042
599,7092	8	7	10160,61	26835,36	0,061
599,8565	5	6	10918,75	27589,41	0,086
599,8223	5	4	11108,81	27780,42	0,052
599,7319	4	5	11486,09	28160,21	0,038
599,826	7	8	11918,35	28589,86	0,056
599,7817	4	5	11992,39	28665,12	0,012
599,8379	5	6	12009,21	28680,38	0,068
599,8141	6	6	12505,75	29177,58	0,044
599,7574	6	6	12837,04	29510,44	0,013
599,7741	7	6	14327,64	31000,58	0,004
599,6818	3	2	15484,69	32160,2	0,088
599,6818	3	3	15484,69	32160,2	0,088
599,7874	4	3	15718,73	32391,3	0,017
599,8218	6	6	16796,78	33468,4	0,052
599,8218	6	5	16796,78	33468,4	0,052
599,7272	3	2	16979,35	33653,6	0,043
599,7272	3	3	16979,35	33653,6	0,043
599,7629	4	5	17032,15	33705,4	0,007
599,7915	7	6	17289,64	33962,1	0,022
599,8642	4	5	17319,76	33990,2	0,094
599,8139	4	3	17319,76	33991,6	0,044
599,6916	4	5	17319,76	33995,0	0,078

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)