

Espectroscopia optogalvânica de érbio i na região de 582 a 600 nm

Optogalvanic spectroscopy of erbium i from 582 to 600 nm region

Patricia Bueno¹, Maria Esther Sbampato², José Wilson Neri², Luiz Felipe Nardin Barreta¹,
Jhonatha Ricardo dos Santos¹, Alessandro Rogério Victor¹, Marcelo Geraldo Destro²

Resumo

O érbio, assim como outros elementos terras-raras, vem gerando grande interesse por suas aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. Este trabalho apresenta alguns espectros obtidos pela espectroscopia optogalvânica por meio de uma lâmpada de catodo oco comercial, de 582 a 600 nm. Por meio desta técnica foi possível observar três linhas que correspondem a transições a partir do estado fundamental, importantes para a fotoionização, um dos processos de separação isotópica, e outras dez linhas correspondentes a transições a partir de estados excitados.

Palavras-chave: Espectroscopia optogalvânica; Érbio; Terras-raras.

Abstract

Erbium, such as other rare earth elements, has been creating a large interest due to its applications in several areas of science and technology. This paper presents spectra obtained by the optogalvanic spectroscopy technique with a commercial erbium hollow cathode lamp ranging from 582 to 600 nm. Through this technique it was possible to observe three lines relative to transitions from the ground state, important to the photoionization, one of the laser isotope separation processes, and other ten lines relative to transitions from excited states.

Keywords: *Optogalvanic spectroscopy; Erbium; Rare earth.*

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos/ SP – Brasil

²Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos/ SP – Brasil

Autor correspondente: Patricia Bueno – Email: patricia.bueno1@itefonica.com.br

Introdução

O Instituto de Estudos Avançados (IEAv) tem interesse na pesquisa de separação isotópica de terras-raras via lasers. Os elementos químicos conhecidos como terras-raras pertencem à série dos lantanídeos e, apesar do seu nome sugerir, não são raros como outros metais e possuem diversas aplicações em áreas como: biologia, medicina, eletrônica, aeronáutica e nuclear. Entre as terras-raras pesquisadas, encontra-se o érbio (símbolo Er, número atômico $Z = 68$, configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$ e potencial de ionização de 49262 cm^{-1} ou $6,1077 \text{ eV}$), que pode ser aplicado, por exemplo, na indústria nuclear e como dopante em amplificadores ópticos⁽¹⁻⁶⁾. Para a separação isotópica via lasers, é necessário o conhecimento da espectroscopia do átomo para um correto ajuste na sintonia do laser. Os níveis de energia podem ser identificados por algumas técnicas, como, por exemplo, espectroscopia atômica⁽⁵⁾. Neste trabalho, são investigadas as transições eletrônicas do érbio através da espectroscopia optogalvânica em lâmpada comercial de catodo oco de érbio, na região de 582 nm a 600 nm, que compreende a região dos lasers disponíveis nos laboratórios.

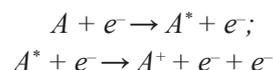
Espectroscopia Optogalvânica

A espectroscopia optogalvânica é uma importante ferramenta de espectroscopia e tem como princípio o efeito optogalvânico. Este pode ser resumido como a variação da impedância de um plasma por fotoindução, ou seja, tal efeito ocorre quando uma descarga autossustentável é iluminada com uma radiação ressonante às transições atômicas e moleculares presentes no gás, gerando alterações em suas propriedades elétricas que podem ser observadas por essas variações de impedância. Contudo, existe uma dificuldade em definir tal efeito minuciosamente, pois, para compreendê-lo, é necessário um grande conhecimento de física atômica e de interação com a matéria, bem como a dinâmica de plasmas. Em 1978, Smyth e Schenck apresentaram uma descrição dos processos envolvendo o efeito optogalvânico a partir de experimentos com lâmpada de catodo oco contendo neônio e iluminada por um laser de corante. Foram considerados os seguintes processos responsáveis pela ionização na descarga^(2,5-8):

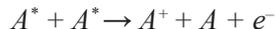
I) Ionização por impacto de elétrons em um passo: impacto direto com os átomos presentes no gás com liberação de elétrons secundários:



II) Ionização colisional elétron-metaestável: correspondente ao processo anterior, mas com a presença de estados metaestáveis na descarga:



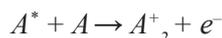
III) Ionização colisional entre metaestáveis: esse tipo de colisão provoca a ionização de um estado metaestável e a desexcitação de outro:



IV) Ionização Penning: ocorre, preferencialmente, em correntes mais altas, quando átomos do catodo lançados na descarga se ionizam ao colidirem com os átomos do gás hospedeiro:



V) Ionização associativa: ocorre quando um átomo altamente excitado colide com outro átomo do gás, formando um íon molecular com liberação de um elétron na descarga:



As teorias para determinar a polaridade do sinal optogalvânico ainda são incompletas devido à dificuldade em resolver as equações de Maxwell, do plasma e de taxa simultaneamente. Smyth e Schenck analisaram a polaridade do sinal optogalvânico em função da influência do nível inferior da absorção do laser, variando a taxa de ionização estabelecida na descarga. A absorção de radiação envolvendo níveis inferiores não-metaestáveis favorece os processos de ionização direta e associativa, gerando um aumento na corrente e diminuição na voltagem da descarga, produzindo um sinal optogalvânico negativo. Para níveis inferiores metaestáveis, é possível que a absorção de radiação promova a depopulação desses estados, diminuindo a ocorrência dos mecanismos II, III e IV. A diminuição da taxa de ionização resulta no aumento da voltagem e, conseqüentemente, em um sinal optogalvânico positivo. Contudo, com aumento da corrente os elétrons

adquirem maior energia cinética e a ionização direta dos estados excitados pelo laser passa a ser competitiva. Assim, para correntes elevadas, o sinal pode diminuir sua magnitude, anular-se ou ainda mudar sua polaridade para um sinal negativo⁽⁷⁻⁹⁾.

Existem algumas vantagens na espectroscopia optogalvânica quando comparada às demais técnicas de espectroscopia, como, por exemplo: os elementos de análise não estão restritos aos de baixo ponto de fusão, visto que o processo de evaporação no catodo oco ocorre também com metais refratários; o arranjo experimental, bem como a construção do elemento detector, é relativamente simples, além dessa técnica possibilitar o estudo das transições nos átomos do metal constituinte e do gás de preenchimento usado para a descarga⁽⁷⁻¹⁰⁾. Comparada com a espectroscopia por fluorescência, a espectroscopia optogalvânica apresenta vantagem por não sofrer influências do espalhamento do sinal de excitação e nem do sinal de fundo devido à própria luminosidade da lâmpada de catodo oco⁽⁷⁾.

Arranjo Experimental

O arranjo experimental para obtenção dos espectros optogalvânicos é composto, essencialmente, por um laser de bombeio (Nd – YAG, Edgewave $\lambda = 532$ nm de pulsos < 9 ns), um laser de corante, um par de espelhos

para direcionar o feixe do laser de bomba para o laser de corante, uma lente para focalizar o feixe na lâmpada de catodo oco, uma fonte de tensão estabilizada TECTROL modelo TC 400-0015, um amplificador lock-in, dois computadores, sendo um conectado aos controladores dos lasers e outro conectado ao amplificador e um osciloscópio. A lâmpada de catodo oco (LCO) é um modelo comercial composto por érbio e neônio como gás de preenchimento, fornecido pela S&J Juniper & CO. A Fig. 1 ilustra o arranjo experimental utilizado no laboratório.

Além do espectro optogalvânico, foi obtido, previamente, o espectro de emissão da LCO para a identificação das linhas do érbio e do neônio. Para tanto, foi utilizado um espectrômetro TRIAX 550 acoplado a uma câmara ICCD *DiCampro*, que permite a obtenção de espectros com resolução de 0,025 nm.

Resultados e Discussão

Durante este trabalho foi construída uma base de dados de linhas e níveis de energia do érbio neutro. Foram tabeladas 637 linhas (34 envolvendo o estado fundamental) e 691 níveis de energia (245 pares e 188 ímpares). A base de dados de linhas inclui o comprimento de onda (nm) das linhas observadas na literatura (valores no vácuo e no ar), as intensidades

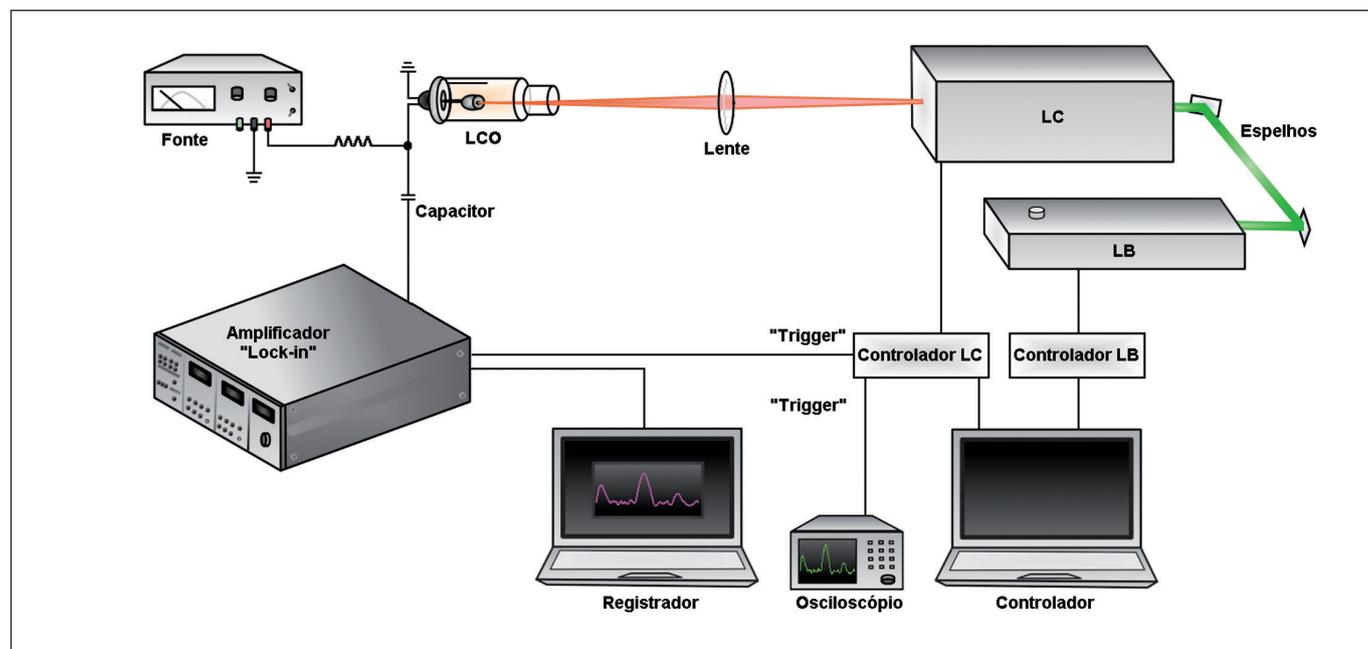


Figura 1. Arranjo experimental da espectroscopia optogalvânica da lâmpada de catodo oco (LCO) de érbio. LC: Laser de corante, LB: Laser de bombeio.

relativas baseadas no National Institute of Standards and Technology (NIST), o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea, A_E (s^{-1}), os níveis de energia (valores do nível inferior e superior de energia para cada transição) e seus respectivos momentos angulares totais (J). A base de dados dos níveis de energia compreende o momento angular de cada nível, os valores de energia em cm^{-1} , a paridade dos níveis e seus tempos de vida (ns), além de seus erros experimentais⁽⁷⁻⁹⁾. Embora o érbio possua linhas do ultravioleta até o infravermelho, este trabalho está restrito de 582 e 600 nm, que corresponde à região dos lasers de corante disponíveis no laboratório. Como um resultado prévio, foi obtido um espectro de emissão de érbio de 580 a 600 nm, mostrado na Fig. 2. Neste espectro, devido à proximidade com linhas de emissão do neônio e à resolução do equipamento, foi possível identificar somente duas linhas do átomo de érbio: 580,240 e 582,842 nm correspondentes às transições de $5035,19 \rightarrow 22269,46 \text{ cm}^{-1}$ e $0 \rightarrow 17157,31 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Este resultado foi útil para estudar a região a ser analisada pela espectroscopia optogalvânica.

A partir da base de dados, utilizando um programa em linguagem C que está sendo desenvolvido no IEAV⁽⁸⁾, foi possível obter a simulação dos espectros com um perfil de linha lorentziano dos elementos presentes na lâmpada de cátodo oco (érbio e neônio) para esta região. O programa gera ainda uma tabela com todas

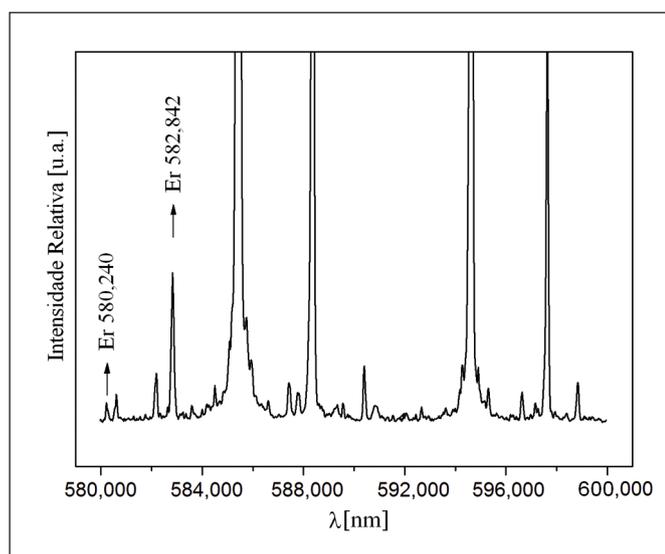
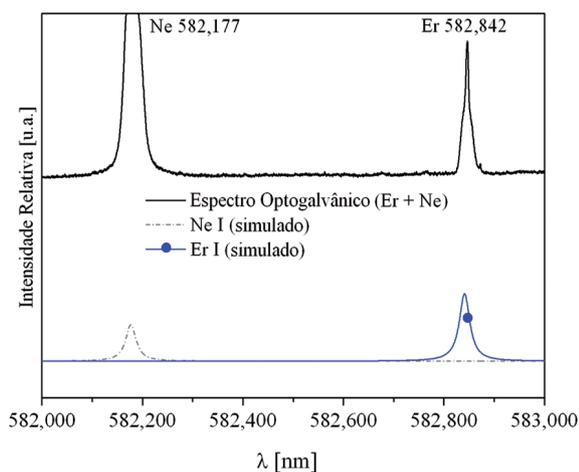


Figura 2. Espectro de emissão da LCO de érbio na região de 580 a 600 nm. As linhas destacadas são atribuídas ao átomo de érbio neutro e as demais são atribuídas ao átomo de neônio neutro.

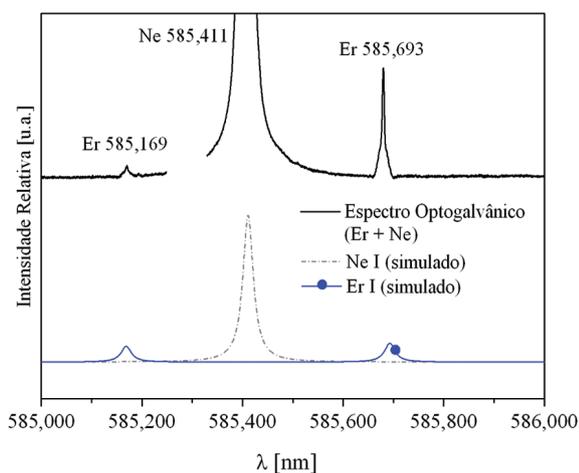
as possíveis transições eletrônicas para uma determinada região, que são calculadas a partir da base de dados, obedecendo às regras de seleção ($\Delta J = 0, \pm 1$, $J \neq 0$ e $\Delta J = \pm 1$, $J = 0$) e da paridade dos níveis. Para a separação isotópica as transições de maior relevância são aquelas que partem do estado fundamental, uma vez que este nível define a seletividade do processo e ainda apresenta a maior densidade de população⁽¹³⁻¹⁰⁾. Na região analisada foram observadas três linhas que podem ser atribuídas a este tipo de transição (estado fundamental): 582,842 nm, 585,693 nm, apresentadas nas Figs. 3 (a) e 3 (b), e 587,232 nm apresentada na Fig. 3 (c). Esta última não consta na literatura recente⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ e é mencionada por meio de cálculo teórico⁽¹¹⁾, no qual o autor afirma que, como não foi observada experimentalmente, possivelmente se trata de uma linha fraca. No entanto, por meio da espectroscopia optogalvânica ela pode ser observada.

A fim de certificar que a linha 587,232 nm apresentada na Fig. 3 (c) corresponde a uma transição de érbio, mesmo tendo sido calculada teoricamente, uma vez que esta não foi encontrada na literatura recente, foram realizadas varreduras com uma lâmpada de cátodo oco de disprósio, fornecida pelo mesmo fabricante (S&J Juniper & CO) e com o mesmo gás de preenchimento (neônio). As varreduras com a lâmpada de disprósio foram realizadas na mesma região e com a mesma corrente (10mA), não sendo encontrada a linha 587,232 nm, conforme mostra a Fig. 4. Portanto, tendo em vista o cálculo teórico e que tal transição não apareceu na varredura da lâmpada de disprósio e neônio, a linha 587,232 nm pode ser atribuída a uma transição do érbio.

Além das três transições de estado fundamental, dez transições a partir de estados excitados foram observadas na região analisada (582 a 600 nm). A Tabela 1 sumariza todas as transições observadas, com seus respectivos comprimentos de onda e momentos angulares, que foram atribuídos por meio do programa de cálculo teórico⁽¹⁹⁾. As linhas destacadas correspondem às transições de estado fundamental.



(a)



(b)

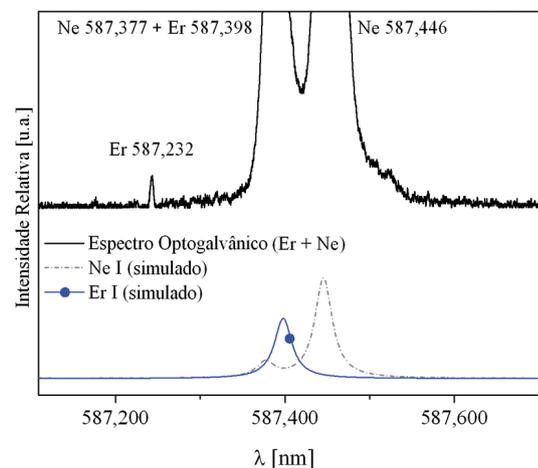


Figura 3. Espectro optogalvânico da lâmpada de cátodo de érbio e neônio como gás de reenchimento e espectro simulado de dados da literatura (base de dados de linhas): (a) de 582,0 nm a 583,0 nm; (b) de 585,0 nm a 586,0 nm; (c) de 587,1 nm a 587,7 nm.

Tabela 1. Transições do érbio na região de 582 a 600 nm observadas pela espectroscopia optogalvânica. As linhas em negrito correspondem às transições a partir do estado fundamental.

$\lambda_{\text{v\u00e1cuo}}$ (nm)	λ_{ar} (nm)	J_i	J_s	E_i (cm ⁻¹)	E_s (cm ⁻¹)
582,842	582,684	6	7	0	17157,31
583,746	583,587	10	11	9655,85	26786,59
584,158	583,999	6	7	11799,78	28918,44
584,278	584,119	5	5	11401,20	28516,34
585,169	585,010	4	5	5035,19	22124,27
585,693	585,533	6	6	0	17073,80
587,232	587,072	6	5	0	17029,06
587,398	587,238	7	8	7696,96	24721,19
588,278	588,118	9	10	8620,57	25619,34
591,088	590,927	8	8	9350,11	26268,08
593,515	593,353	8	9	11557,67	28406,46
593,843	593,682	8	8	11557,67	28397,14
601,649	601,486	9	8	10557,92	27178,90

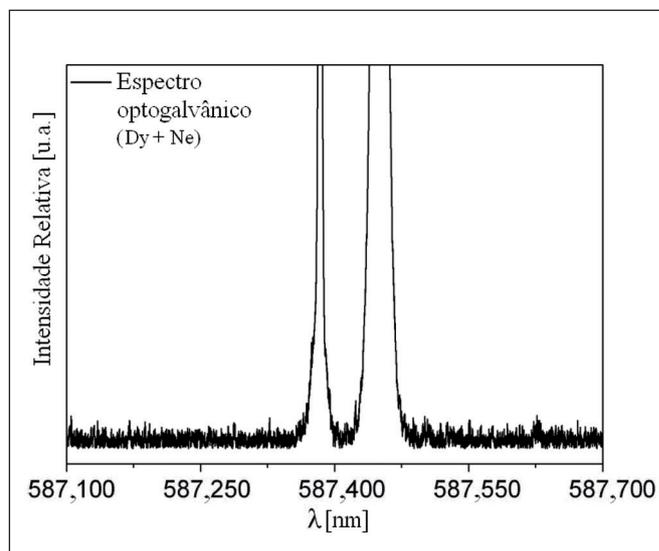


Figura 4. Portanto, tendo em vista o cálculo teórico e que tal transição não apareceu na varredura da lâmpada de disprósio e neônio, a linha 587,232 nm pode ser atribuída a uma transição do érbio.

Conclusões

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia optogalvânica para observar transições do átomo de érbio na região de 582 a 600 nm. Foram observadas três transições a partir do estado fundamental, importantes para a separação isotópica uma vez que tal nível define a seletividade do processo e ainda possui a maior probabilidade de ocupação. São elas: 582,842 nm ($0 \rightarrow 17157,31$ cm⁻¹),

585,693 nm ($0 \rightarrow 17073,80 \text{ cm}^{-1}$) e 587,232 nm ($0 \rightarrow 17029,06 \text{ cm}^{-1}$). Esta última consiste em uma transição fraca e não foi encontrada na literatura recente. Além de cálculos numéricos, foi realizada a comparação do espectro das lâmpadas de cátodo oco de érbio e de disprósio, ambas com o mesmo gás de preenchimento (neônio), verificando que o pico 587,232 nm trata-se de fato de uma linha de érbio, contribuindo para a base de dados do elemento. Além disso, foram observadas dez outras linhas correspondentes a transições a partir de estados excitados, mostrando que a espectroscopia optogalvânica é uma técnica eficiente na detecção

das transições do metal constituinte da lâmpada e possui vantagens se comparada com outras técnicas por apresentar grande sensibilidade e montagem relativamente simples.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio dado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

Referências

1. Schwab, C., et al, Laser techniques applied to isotope separation of uranium. Prog. Nucl. Energy Special Issue Reviews of The X Enfir III Enam Brazilian Joint Nuclear Conference 1997, 33, Elsevier Science Ltd, 1998, pp. 217–264, (1).
2. Jagatap, B. N., et al. Separation of Isotopes with Overlapping Spectra. In: The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquid and Gases, 2006, Beijing – China. Proceedings of The 9th International Workshop on Separation Phenomena in Liquid and Gases, Beijing – China: Tsinghua University Press, v. 2006, p. 66-69, 2006.
3. Naumov, A.V., Review of the World Market of Rare-Earth Metals, Russian Journal of Non- Ferrous Metals, v.49, n.1, p.18-27, 2008.
4. Victor, A.R., et al, Neodymium Two-Step Optogalvanic Spectroscopy In A Hollow Cathode Lamp. Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy., v.66, p.748 - 753, 2011.
5. Destro, M.G., Espectroscopia a laser em vapor metálico de urânio. Tese de doutorado (1993). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos (SP).
6. Neri, J. W., Espectroscopia optogalvânica e de fotoindução a múltiplos passos em lâmpada de cátodo oco de urânio metálico. Tese de doutorado (1998). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos (SP).
7. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.
8. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.
9. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.
10. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.
11. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.
12. Lawler, J.E., Wyart, J.F., Hartog, E.A., Atomic Transition Probabilities of Er I, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v.43, n.23, Supplementary Data, 2010.