

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA DE ÉRBIUM OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY OF ERBIUM

Patricia Bueno^{1*}; Maria Esther Sbampato²; José Wilson Neri²; Luiz Felipe Nardin Barreta¹;
Jhonatha Ricardo dos Santos²; Alessandro Rogério Victor¹; Marcelo Geraldo Destro²

[1] Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos

[2] Instituto de Estudos Avançados – IEAv, São José dos Campos, SP

Os elementos das terras-raras vêm gerando interesse por suas aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. O presente trabalho apresenta alguns espectros obtidos pela técnica de espectroscopia optogalvânica em lâmpada de catodo oco de érbio, a fim de obter informações sobre o átomo, necessárias para a sua separação isotópica.

Palavras-chave: espectroscopia optogalvânica, érbio, terras-raras.

ABSTRACT

The rare earth elements have been creating a large interest due to their applications in several areas of science and technology. This paper presents some spectra obtained by the optogalvanic spectroscopy technique with an erbium hollow cathode lamp, in order to gather information about the atom, necessary for the isotope separation.

1. INTRODUÇÃO

O Instituto de Estudos Avançados - IEAv tem interesse na pesquisa de separação isotópica de terras-raras. Os elementos químicos conhecidos como terras-raras incluem a série dos lantanídeos além do ítrio e o escândio 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 (Er), que pode ser aplicado, por exemplo, na indústria nuclear e como dopante em amplificadores ópticos [1,2]. O érbio possui

número atômico $Z = 68$, potencial de ionização de 49262 cm^{-1} (6,1077 eV) e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$ [3,4]. 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. Neste trabalho, são investigadas as transições eletrônicas do érbio através da espectroscopia optogalvânica em lâmpada comercial de catodo oco (LCO), na região de 582 nm a 600 nm.

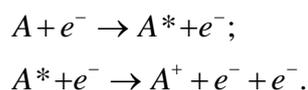
2. ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA

A espectroscopia optogalvânica é uma importante ferramenta de espectroscopia e tem como princípio o efeito optogalvânico. O efeito optogalvânico 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 [1,5,6]. Em 1978 K. C. Smyth e P. K. 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:

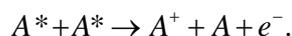
I) Ionização por impacto de elétrons em um passo: impacto direto com os átomos presentes no gás com liberação de elétrons secundários:



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

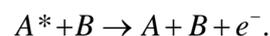


III) Ionização colisional entre metaestáveis: esse tipo de colisão provoca a ionização de um estado metaestável e a desexcitação de outro:

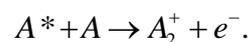


IV) Ionização Penning: ocorre, preferencialmente, em correntes mais altas, quando átomos do catodo lançados na descarga se ionizam ao colidirem com

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 [5,7].

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, são

relativamente simples, além dessa técnica possibilitar o estudo das transições nos átomos do metal constituinte e do gás de preenchimento usado para a descarga [8]. 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 [1].

3. ARRANJO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental para obtenção dos espectros optogalvânicos é composto, essencialmente, por um laser de bombeio (Nd – YAG, Edgewave \square 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 é um modelo comercial composto por érbio e neônio como gás de preenchimento. A figura 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.

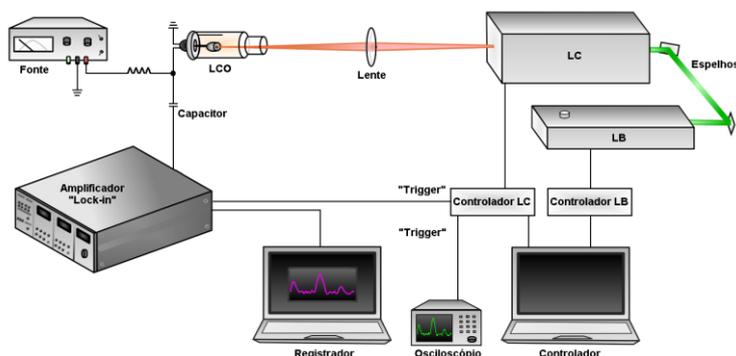


Figura 1: Arranjo experimental da espectroscopia optogalvânica da lâmpada de catodo oco (LCO) de érbio. LC: Laser de corante, LB: Laser de bombeio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O érbio possui linhas de absorção na faixa entre 336,9 nm e 877,1 nm, porém este trabalho restringe-se à região de operação do laser presente no laboratório: 582 nm a 600 nm. A partir da base de dados do NIST [9] e utilizando um programa de simulação que gera gráficos por meio de lorentzianas, foi possível obter o espectro simulado para esta região, considerando os elementos presentes na lâmpada de catodo oco analisada (neônio e érbio). Para a separação isotópica, as transições de maior relevância são aquelas que partem do estado fundamental. Na região analisada, foram identificadas três transições que podem ser atribuídas a este tipo de transição: 582,842 nm e 585,693 nm, apresentadas nas figuras 2 e 3 respectivamente, e a transição 587,232 nm, esta última não presente na literatura consultada e apresentada na figura 4.

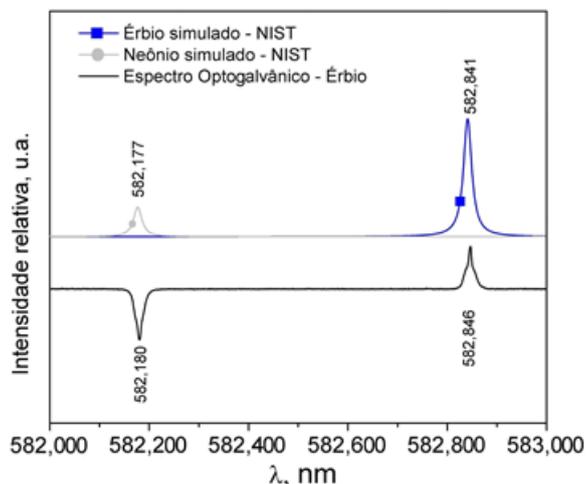


Figura 2: Espectro optogalvânico da LCO de érbio e espectro simulado com dados de literatura de 582,0 nm a 583,0 nm.

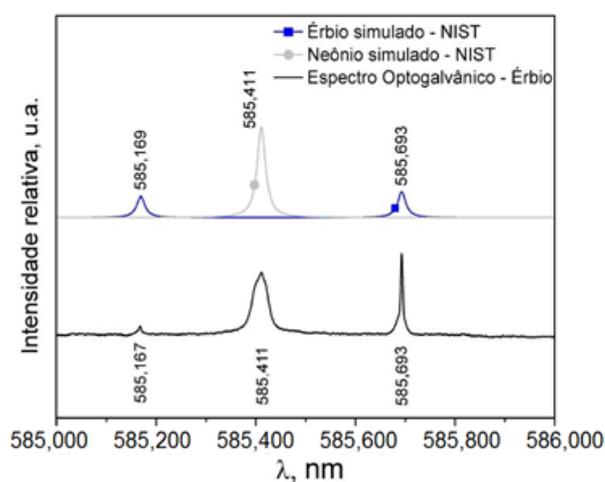


Figura 3: Espectro optogalvânico da LCO de érbio e espectro simulado com dados de literatura de 585,0 nm a 586,0 nm.

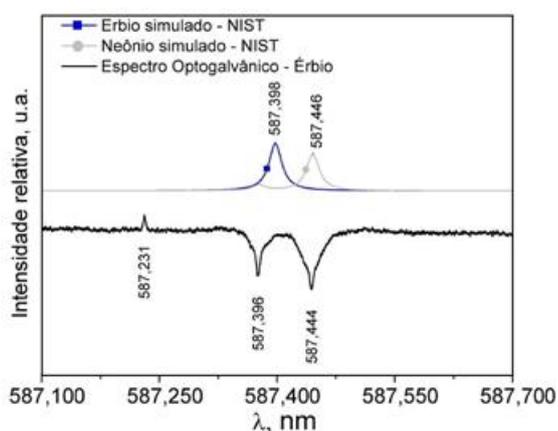


Figura 4: Espectro optogalvânico da LCO de érbio e espectro simulado com dados de literatura de 587,1 nm a 587,7 nm.

Foram realizadas diversas varreduras na mesma região com intensidade da corrente na fonte igual a 10 mA e constante de tempo no *lock-in* de 300 ms. Constatou-se que a polaridade do sinal capturado pelo *lock-in* depende da fase selecionada no aparelho para realizar a varredura, indicando que este é útil na obtenção do centro das transições, mas não para a sua polaridade. Os espectros apresentados nas figuras 2, 3 e 4 foram adquiridos a partir de uma varredura com fase - 180°.

A tabela 1 resume as transições que podem ser identificadas como transições de estado fundamental para a região e seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 1: Transições do érbio na região de 582 nm a 600 nm que podem ser identificadas como transições de estado fundamental.

□ vácuo (nm)	□ ar (nm)	$E_{i-f}(\text{cm}^{-1})$	J_{i-f}
582,842	582,684	0 – 17157,31	6 – 7
585,693	585,533	0 – 17073,80	6 – 6
587,232	587,072	0 – 17029,06	6 – 5

Na figura 5, é apresentado um espectro de emissão na região de 582 a 600 nm. Nessa varredura, foi possível identificar apenas a transição 582,842 nm.

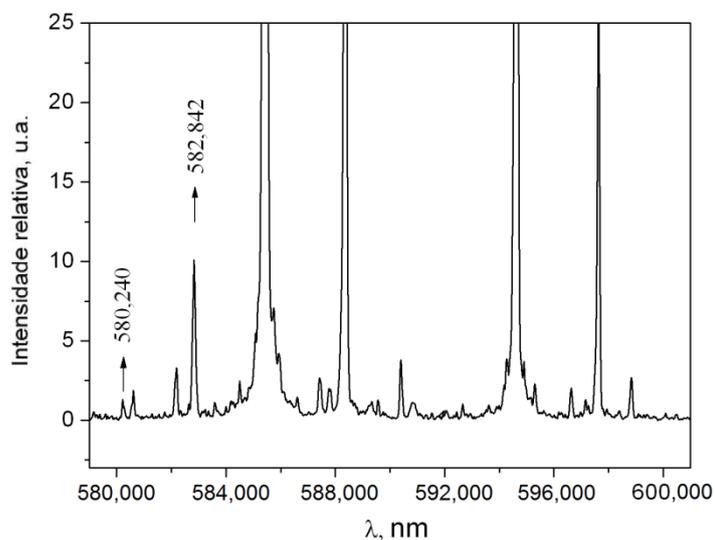


Figura 5: Espectro de emissão da LCO de érbio na região de 582 a 600nm. As linhas destacadas são atribuídas ao átomo de érbio, sendo que a linha 582,842 nm é atribuída ao érbio neutro. As demais são atribuídas ao átomo de neônio.

Recentemente foram finalizados estudos e análises de sequências de absorção em múltiplos passos até um segundo nível excitado, partindo desses primeiros níveis observados durante este trabalho. Para obter as transições de segundo passo, dois sistemas de lasers são utilizados, sendo que o primeiro laser é fixado nos comprimentos de onda equivalentes aos primeiros níveis excitando-os e um segundo laser realiza a varredura. Oito transições de múltiplos passos até um segundo nível foram identificadas, entretanto estes resultados são segmentos de outro trabalho.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, por meio da espectroscopia optogalvânica, foram identificadas três transições do átomo de érbio que podem ser atribuídas a transições partindo do estado fundamental: 582,842, 585,693 e 587,232 nm. A espectroscopia optogalvânica mostrou-se 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. Recentemente foram finalizados estudos e análises de oito sequências de absorção em múltiplos passos até um segundo nível excitado, partindo desses

primeiros níveis observados durante este trabalho.

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] A.R. Victor, Espectroscopia optogalvânica de neodímio em lâmpada de catodo oco. Dissertação de mestrado (2010). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos (SP).
- [2] “Érbio”. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenesp/elme/e06800.html>>. Acessado em 25-04-2011.
- [3] J.E. Sansonetti, W.C. Martin, Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, J. Phys. Chem. 34 (4) (2005) 1559–2259.
- [4] L.M.O. Silva, Vidros oxifluoretos dopados com íons de terras raras para aplicações em fotônica. Dissertação de mestrado (2010). Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Maceió (AL).
- [5] C.G.S. da Costa, Espectroscopia optogalvânica em lâmpada de catodo oco contendo argônio. Dissertação de mestrado (1989). Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP).
- [6] R.V. Pereira, F.B.T. Pessime, Quím. Nova, 29 (6) (2006) 1361-1364.
- [7] M.G. Destro, Espectroscopia a laser em vapor metálico de urânio. Tese de doutorado (1993). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos (SP).
- [8] J. W. Neri Espectroscopia optogalvânica e de fotoindução a múltiplos passos em lâmpada de catodo oco de urânio metálico. Tese de doutorado (1998). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos (SP).
- [9] Yu. Ralchenko, *et al.* National Institute of Standards and Technology, NIST Atomic Spectra Database, Gaithersburg, MD. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/asd3>>. Acesso em: 18 apr. 2011.