

# Análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no urânio

F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Cx. Postal 6165, 13081-970 Campinas, SP

M. G. Destro, C. Schwab

IEAv - CTA - São José dos Campos, SP

A. Mirage

IPEN/CNEN - São Paulo, SP

Recebido em 22 de Junho 1993

COLEÇÃO PTC  
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRESTIMO

## Resumo

Neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia optogalvânica de intermodulação para obter espectros com resolução sub-Doppler de duas transições do urânio:  $^5L_6-^7M_7$ , em 5915.4 Å, e  $^5L_6-^5K_6$ , em 6056.8 Å. Foram utilizadas lâmpadas de catodo oco de urânio natural, preenchidas com argônio ou neônio. Ambas as transições foram detectadas para o isótopo  $^{238}\text{U}$ , de maior abundância. Analisando as formas de linhas, obtidas com resolução Doppler e sub-Doppler, determinamos as larguras inhomogêneas e homogêneas, supondo um regime de "colisões fortes". A grande sensibilidade, aliada a um sistema de detecção simples, tornam a técnica muito atrativa no estudo de elementos refratários como o urânio, que podem ser facilmente evaporados por "sputtering" numa descarga elétrica.

## Abstract

In this work we use intermodulated optogalvanic spectroscopy to obtain Doppler-free spectra of two uranium transitions:  $^5L_6-^7M_7$ , at 5915.4 Å, and  $^5L_6-^5K_6$ , at 6056.8 Å. Hollow cathode lamps filled with argon or neon were used. Both transitions were detected for the most abundant  $^{238}\text{U}$  isotope. By analysing the lineshapes of both transitions, obtained with Doppler and Doppler-free resolution, we determined the inhomogeneous and homogeneous widths, assuming a "strong collision" regime. The great sensibility, together with a simple detection scheme, makes this technique very attractive in the study of refractory elements like uranium, which can be easily sputtered in the discharge.

## I. Introdução

Quando uma descarga elétrica auto-sustentada é iluminada por radiação ressonante com alguma transição atômica ou molecular de espécies presentes nesta descarga, uma mudança de suas propriedades elétricas ocorre, sendo observada por um aumento ou decréscimo de condutividade. Este fenômeno é conhecido como "efeito optogalvânico" (EOG), tendo sido observado pela primeira vez em 1928 numa descarga de neônio<sup>1</sup>. Sua utilização prática e extensiva teve, entretanto, de

esperar pelo advento dos lasers de corante sintonizáveis.

O efeito optogalvânico vem sendo então amplamente utilizado como uma técnica espectroscópica, considerada alternativa a espectroscopia de absorção e de fluorescência. As perturbações das características da descarga, induzidas por um laser, são usualmente pequenas, de forma que o efeito é considerado proporcional ao número de fótons absorvidos, mesmo a altos níveis de saturação<sup>2</sup>. Técnicas espectroscópicas de resolução sub-Doppler foram também estendidas ao EOG.

Neste trabalho utilizamos a técnica de intermo-

dulação de frequências, demonstrada pela primeira vez em 1972, pela detecção da fluorescência no  $I_2$ <sup>3</sup>. Ela consiste em modular os feixes laser contrapropagantes de bombeamento e prova em frequências diferentes F1 e F2. O sinal detectado contém termos lineares em F1 e F2, com um perfil Doppler, que representam a fluorescência induzida pelo laser, e termos quadráticos com frequências de modulação  $F1 \pm F2$ . Estes termos representam o efeito de saturação e a detecção síncrona do sinal em qualquer uma destas frequências permite obter espectros com resolução sub-Doppler, livres do pedestal Doppler ("Doppler background") inerente ao esquema mais usual de espectroscopia de saturação, onde o feixe de bombeamento é modulado e a atenuação do feixe de prova é monitorada<sup>4</sup>. Comparando ambas as situações, os espectros obtidos pela técnica de intermodulação geralmente apresentam uma melhor resolução do sinal saturado, pois a presença de um pedestal Doppler usualmente reduz a informação sobre o sinal sub-Doppler. Contudo a presença de colisões que mudam a velocidade ("velocity-changing collisions") pode ainda contribuir, como veremos mais adiante, para a presença de um pedestal Doppler nos espectros obtidos pela técnica de intermodulação. Esta dificuldade pode ainda ser superada pelo uso da técnica de espectroscopia de excitação de polarização intermodulada ("polarization intermodulation excitation spectroscopy"-POLINEX)<sup>2</sup>.

Um aspecto vantajoso da espectroscopia optogalvânica, quando comparada a outras técnicas espectroscópicas, é a extrema simplicidade do seu esquema de detecção. Esta simplicidade, aliada a uma grande sensibilidade, tornam a técnica bastante versátil, podendo ser aplicada em todo o espectro de espécies atômicas<sup>5</sup> e moleculares<sup>6</sup> presentes na descarga. Neste aspecto, a técnica assemelha-se a espectroscopia fotoacústica<sup>7</sup>, com a vantagem de permitir o estudo de materiais refratários, como é o caso do urânio, que podem ser evaporados por "sputtering" na descarga elétrica.

Além de em espectroscopia, o EOG vem sendo utilizado em detecção de pequenas concentrações, em análise isotópica e em calibração e estabilização de lasers.

Neste trabalho o EOG é, portanto, combinado com a técnica sub-Doppler de intermodulação de frequências, para estudar transições do urânio<sup>8</sup>. Utilizamos lâmpadas de cátodo oco de urânio natural, contendo argônio e neônio como fases "buffer". As transições estudadas foram:  $^5L_6 - ^7L_7$  ( $^5L_6$  é o estado fundamental), em 5915.4 Å, que é a mais intensa na

região dos lasers de corante, e  $^5L_6 - ^5K_6$ , em 6056.8 Å. A partir de um estudo das formas de linha obtidas, determinamos a temperatura eletrônica da descarga e as larguras inhomogêneas e homogêneas das transições estudadas, supondo um regime de "colisões fortes".

## II. O Sistema Experimental

A montagem experimental utilizada está ilustrada na Fig.1. Os detalhes de construção das lâmpadas foram descritos previamente e podem ser encontrados na ref. (9). Utilizamos uma lâmpada de cátodo oco de urânio natural (99.3% de  $^{238}\text{U}$  e 0.7% de  $^{235}\text{U}$ ), contendo Ar a uma pressão de 2 Torr, e outra contendo Ne a uma pressão de 3 Torr. As lâmpadas foram operadas com valores de corrente de até 200 mA e refrigeradas com água ( $T \simeq 15^\circ\text{C}$ ).

Como fonte de radiação foi utilizado um laser de corante monomodo operando em regime contínuo (largura de linha da ordem de 1 MHz). Os detalhes do seu funcionamento, procedimento de operação e sintonia em frequência, além do sistema de aquisição de dados, foram descritos previamente<sup>7</sup>.

O feixe laser é dividido em dois feixes de intensidades iguais por um divisor de feixes. Um feixe é então modulado em amplitude por um chopper, a uma frequência F1, e o outro, a uma frequência diferente F2. A detecção é feita por um analisador síncrono de sinal ("lock-in"). O sinal optogalvânico foi sincronamente detectado na frequência  $F1 + F2$ . Uma cela de iodo foi utilizada para a calibração em comprimento de onda do experimento<sup>7</sup>. Espectros com resolução Doppler podem ser obtidos simplesmente bloqueando um dos feixes, e detectando sincronamente o sinal optogalvânico na frequência de modulação do outro.

## III. Resultados e Discussão

A fig. 2 apresenta registros, com resolução Doppler, das transições estudadas, obtidos com detecção optogalvânica e apenas um feixe laser. As Figs. 2a (transição em 5915.4 Å) e 2c (transição em 6056.8 Å) foram obtidas com a lâmpada contendo Ar, a uma pressão de 2 Torr e correntes de 90 mA e 75 mA respectivamente; a Fig. 2b (transição em 5915.4 Å) foi obtida com a lâmpada contendo Ne, a uma pressão de 8 Torr e corrente de 80 mA. As linhas são alargadas por efeito Doppler. As larguras (FWHM), determinadas pelo ajuste

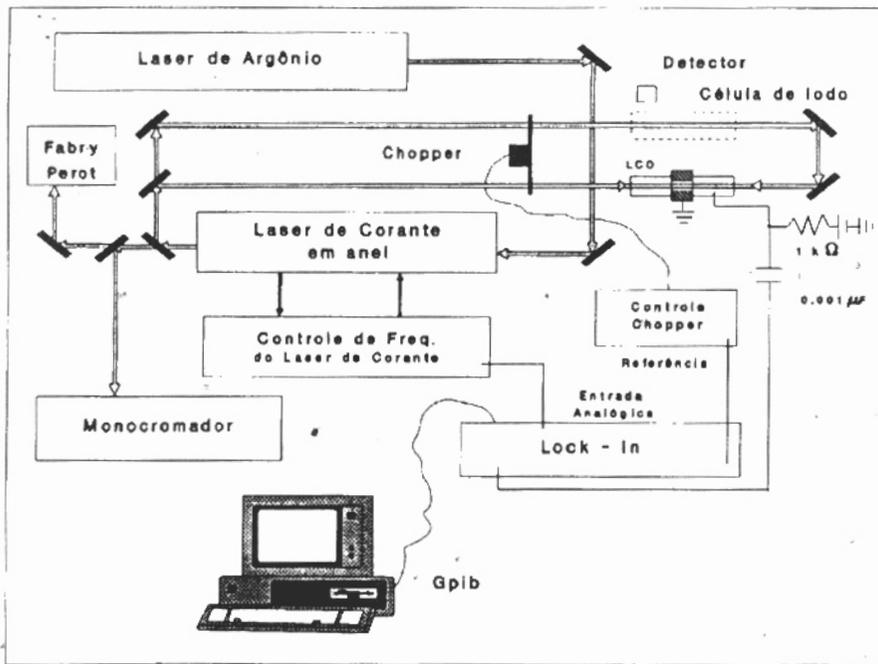


Figura 1: Arranjo experimental para espectroscopia optogalvânica de intermodulação.

computacional a uma função gaussiana (círculos na Fig. 2), são de  $780 \pm 5$  MHz (Fig. 2a),  $865 \pm 5$  MHz (Fig. 2b) e  $725 \pm 5$  MHz (Fig. 2c). A partir destes valores, estimamos a temperatura cinética do plasma, para cada caso<sup>10</sup>. Os valores encontrados foram  $T = 1155 \pm 15$  K,  $T = 1425 \pm 15$  K e  $T = 994 \pm 15$  K respectivamente. Estas diferenças devem-se aos diferentes valores de correntes que foram empregados em cada medida e às diferentes pressões nas lâmpadas.

A seguir passamos a discutir os resultados obtidos com a técnica de intermodulação de frequências para a transição em  $5915.4 \text{ \AA}$ , usando as lâmpadas contendo Ar e Ne, e a transição em  $6056.8 \text{ \AA}$ , usando a lâmpada contendo Ar. Os espectros optogalvânicos obtidos por esta técnica usualmente apresentam um perfil homogêneo estreito sobreposto a um pedestal gaussiano largo, com largura correspondente à largura Doppler. Este pedestal é devido a colisões que mudam a velocidade ("velocity-changing collisions")<sup>2</sup>. Um sinal saturado pode ser gerado se um átomo com velocidade  $v$  na direção de um feixe, portanto ressonante com este feixe à frequência  $\nu_0 - k \cdot v$ , muda sua velocidade para  $-v$ , através de uma colisão, e fica ressonante com o feixe contrapropagante ( $\nu_0$  é a frequência no centro da transição e  $k$  é o número de onda da radiação).

O peso relativo do sinal homogêneo em relação ao pedestal gaussiano é função dos tempos de vida dos

níveis, os quais determinam se um átomo, enquanto permanecer num dado nível, terá ou não tempo para sofrer colisões. O efeito é particularmente evidente em transições que partem do estado fundamental ou estados metaestáveis.

Colisões que mudam a velocidade são usualmente descritas por modelos que distinguem dois regimes<sup>2,11,12</sup>. Se  $\langle \Delta v_c \rangle$  é a variação média da componente de velocidade na direção do feixe em uma colisão, tem-se:

- Colisões "fortes", para as quais  $k \langle \Delta v_c \rangle \gg \Delta \nu_D$ . Neste regime, uma só colisão termaliza a distribuição de velocidades atômicas, ou seja, tende a reproduzir uma distribuição gaussiana<sup>11</sup>.

- Colisões "fracas", para as quais  $k \langle \Delta v_c \rangle < \Delta \nu_D$ . Neste caso, o sinal é devido a efeitos de múltiplas colisões. Colisões fracas ocorrem normalmente quando há uma grande razão de massas entre os átomos que colidem, como no caso do U e o He. Neste regime, pode-se ainda distinguir dois casos, dependendo se  $k \langle \Delta v_c \rangle$  for maior ou menor do que a largura homogênea da transição. No último caso, o sinal saturado aparece como uma superposição de uma função exponencial a um pedestal gaussiano<sup>11,12</sup>.

Neste trabalho, consideramos que o regime de colisões fortes pode ser aplicado para as colisões U-Ar e U-Ne, apesar da grande razão de massas entre estes pa-

res. Nesta condição, o sinal saturado é calculado por Smith e Hansch<sup>13</sup> como:

$$S = A \left\{ \frac{\gamma^2/4}{\gamma^2/4 + (\nu - \nu_0)^2} + C \exp - \left[ \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right]^2 \right\} \exp - \left[ \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right]^2 \quad (1)$$

onde  $A$  é um fator de normalização,  $\nu_0$  especifica a posição do centro da linha,  $\gamma$  e  $\Delta\nu_D$  são as larguras homogêneas (FWHM) e Doppler (meia largura a altura  $1/e$ ) das transições e o parâmetro  $C$  representa o peso relativo entre o sinal homogêneo (lorentziano) e o pedestal gaussiano. A largura Doppler,  $\Delta\nu_D$ , é determinada através dos espectros obtidos com a técnica convencional (Fig.2) e mantida fixa nestes ajustes. Os parâmetros  $A$ ,  $\gamma$  e  $C$  são os parâmetros ajustáveis.

As Figs. 3a e 3b apresentam espectros obtidos com a técnica de intermodulação para a transição em 5915.4 Å, com as lâmpadas contendo argônio e neônio respectivamente. Os círculos nestas figuras referem-se ao ajuste da equação (1) à curva experimental, pelo método dos mínimos quadrados. Através destes ajustes, determinamos  $\gamma = 157$  MHz e  $C = 9.9$ , para a Fig.3a, e  $\gamma = 205$  MHz e  $C = 15.7$ , para a Fig.3b.

A largura homogênea é, no nosso caso, uma soma das contribuições da largura natural, do alargamento colisional e do alargamento por potência<sup>10</sup>. Como o tempo de vida do nível superior desta transição é  $\tau = 205$  ns<sup>14</sup>, a largura natural é  $\Delta\nu_{\text{natural}} = 1/2\pi\tau = 0.77$  MHz.

A partir do valor medido da largura homogênea podemos estimar a contribuição do alargamento por potência, através da relação

$$\gamma = \frac{2\tilde{\gamma}}{1 + (1 + \phi/\phi_s)^{1/2}} \quad (2)$$

onde  $\tilde{\gamma}$  é a largura homogênea sem a contribuição do alargamento por potência e  $\gamma$  é a largura homogênea medida (que inclui a contribuição do alargamento por potência);  $\phi$  é o fluxo de fótons incidente e  $\phi_s$  é o fluxo de saturação do meio. O fluxo de saturação pode ser estimado através da relação:

$$\phi_s = \frac{1}{2\sigma\tau} \quad (3)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque de absorção no centro da transição. Substituindo os parâmetros dados na ref.(14), para a transição em 5915.4 Å ( $\sigma = 3.2 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup> e  $\tau = 205$  ns), na eq.(3), obtém-se  $\phi_s = 7.6 \times 10^{18}$  s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.

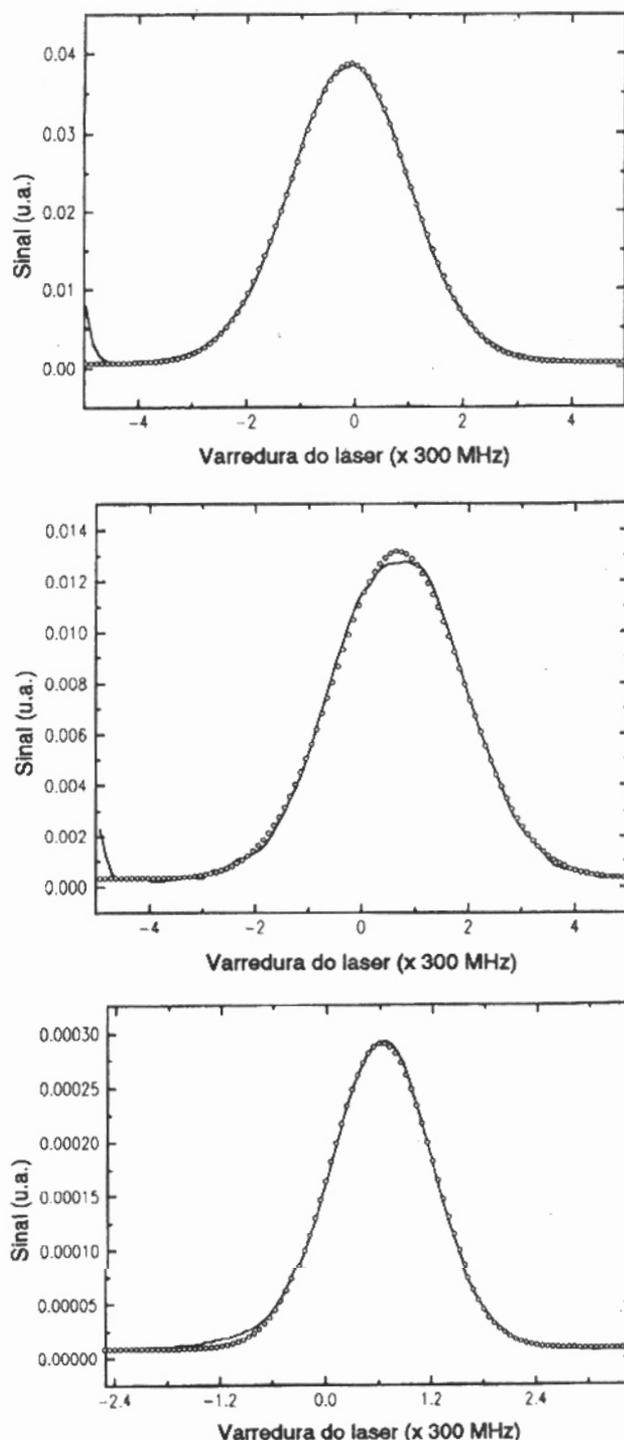


Figura 2: Espectros Doppler das transições estudadas. Linha sólida: curva experimental; círculos: curva teórica; eixo x: varredura do laser (posição arbitrária do zero); eixo y: sinal optogalvânico (unidades arbitrárias); a) 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ar (2 Torr), corrente = 90 mA; b) 5915.4 Å, lâmpada preenchida com Ne (8 Torr), corrente = 80 mA; c) 6056.8 Å, lâmpada preenchida com Ar (2 Torr), corrente = 75 mA.

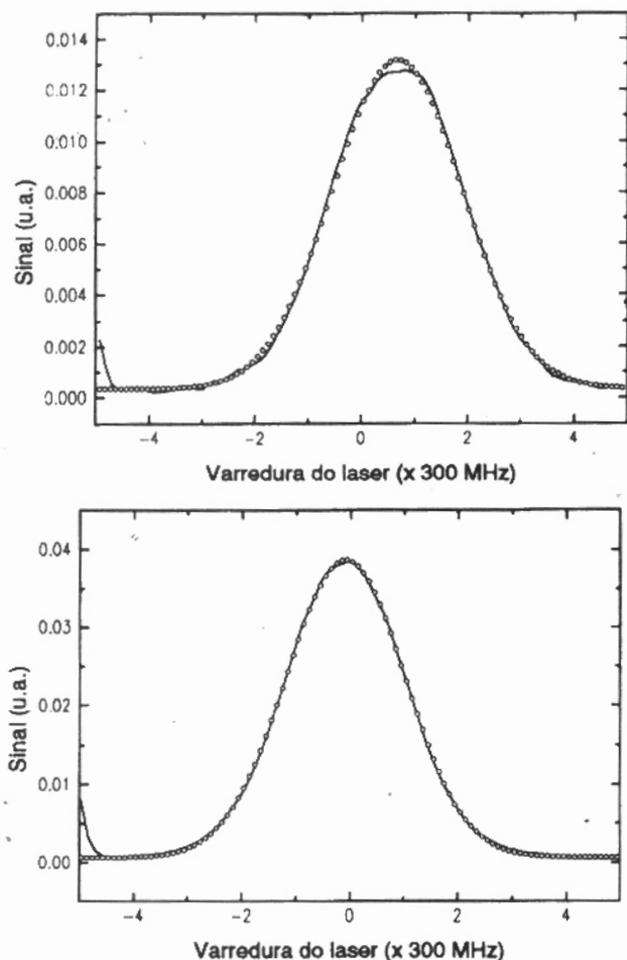


Figura 3: Espectro sub-Doppler da transição em 5915.4 Å. Linha sólida: curva experimental; círculos: curva teórica; a) lâmpada preenchida com Ar (2 Torr); b) lâmpada preenchida com Ne (8 Torr).

Podemos fazer uma estimativa para o fluxo de fótons,  $\phi$ , considerando que os feixes do laser, com uma potência de saída típica de 500 mW, preenchiam todo o diâmetro do catodo da lâmpada ( $\approx 3$  mm). Usando estes valores na definição de fluxo, obtemos  $\phi \approx 2.1 \times 10^{19} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , para a transição em 5915.4 Å.

A partir dos valores obtidos acima e com, por exemplo,  $\tilde{\gamma} = 157$  MHz (valor medido), obtemos  $\gamma = 107$  MHz. Esta é portanto uma estimativa para o alargamento homogêneo, já descontada a contribuição do alargamento por potência. Como a largura natural é muito menor do que este valor, esta é efetivamente uma estimativa da largura colisional.

A largura colisional pode também ser estimada teoricamente<sup>10,15</sup> a partir do modelo de Weisskopf<sup>15</sup>, onde consideramos que a interação nas colisões é do tipo van der Waals e que parâmetros de impacto típicos estão entre 5 e 10 Å<sup>15</sup>. Com estas considerações

encontra-se que  $\gamma$  deve estar no intervalo entre 20 e 85 MHz. Vemos que estes valores são da mesma ordem de grandeza do valor estimado para a largura colisional, a partir do valor medido da largura homogênea.

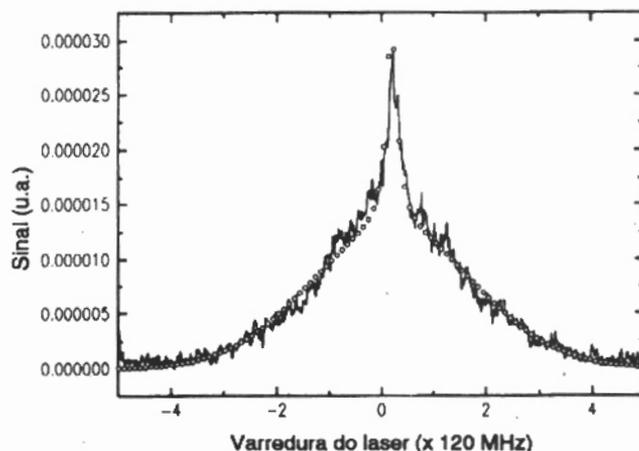


Figura 4: Espectro sub-Doppler da transição em 6056.8 Å, obtido com a lâmpada contendo Ar (2 Torr). Linha sólida: curva experimental; círculos: curva teórica.

A Fig. 4 apresenta o registro sub-Doppler da transição em 6056.8 Å, obtido com a lâmpada contendo argônio. Determinamos  $\gamma = 26$  MHz e  $C = 3.75$ . Para esta transição o tempo de vida do nível superior é  $\tau = 400 \text{ ns}$ <sup>14</sup> e a largura natural é, portanto,  $\Delta\nu_{\text{natural}} = 0.40$  MHz. Como  $\sigma = 0.59 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  para esta transição<sup>14</sup>, podemos proceder de forma análoga ao que foi feito para a transição em 5915.4 Å e obter  $\phi_s = 2.2 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\phi \approx 2.15 \times 10^{19} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Portanto  $\gamma \approx 25.4$  MHz, já eliminada a contribuição do alargamento por potência.

Convém notar que a suposição de um regime de colisões fortes, adotada neste trabalho, pode não ser válida para os casos de colisões U-Ar e U-Ne. Barbieri et al sugerem que as colisões U-Ne são de intensidades intermediárias entre os casos extremos de colisões "fortes" e "fracas". Observando, entretanto, a qualidade dos ajustes e a consistência dos parâmetros obtidos, podemos considerar que esta hipótese seja ainda uma boa aproximação para os casos estudados neste trabalho.

#### IV. Conclusão

Neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia optogalvânica de intermodulação para obter espectros com resolução sub-Doppler de duas transições do urânio. Utilizamos lâmpadas com catodo oco de urânio, com abundância natural, preenchidas com argônio ou

neônio. Através de uma análise das formas de linha destas transições determinamos as larguras homogêneas e inhomogêneas, supondo um regime de colisões fortes. Apesar de colisões U-Ne serem as vezes consideradas casos intermediários entre colisões "fortes" e "fracas", como na ref.(16), a qualidade dos ajustes e a coerência dos resultados parecem indicar que a suposição de colisões fortes é ainda uma boa aproximação para colisões U-Ar e até U-Ne, apesar da grande razão de massa entre estes átomos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, FAEP-UNICAMP e RHAEC/CNPq.

#### Referências

1. F. M. Penning, *Physica* **8**, 137 (1928).
2. B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 3, 603 (1990).
3. M. S. Sorem, A. L. Schawlow, *Opt. Commun* **5**, 3, B, 148 (1972).
4. M. D. Levenson, A. L. Schawlow, *Phys. Rev.* **A6**, 1, 10 (1972).
5. C. G. S. Costa, J. V. B. Gomide, A. Scalabrin, A. Mirage, *Il Nuovo Cimento D* **14**, 6, 613 (1992).
6. J. Pfaff, M. H. Begemann, R. J. Saykally, *Molecular Phys.* **52**, 541 (1984).
7. F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, *Rev. Bras. Fis. Aplic. Instrum.* **6**, 3, 119 (1991).
8. M. G. Destro, C. Schwab, F. C. Cruz, D. Pereira, A. Scalabrin, A. Mirage, *Anais do XV ENFMC, Óptica 1992*, Edit. H. Fragnito pgs. 211-214.
9. A. Mirage, D. Pereira, F. C. Cruz, A. Scalabrin, *Il Nuovo Cimento D*, **14**, 6, 605 (1992).
10. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag (1988).
11. J. Tenenbaum, E. Miron, S. Lavi, J. Liran, M. Strauss, J. Oreg, G. Erez, *J. Phys.* **B16**, 4543 (1983).
12. A. Sasso, G. M. Tino, M. Inguscio, N. Beverini, M. Francesconi, *Il Nuovo Cimento* **10D**, 8, 941 (1986).
13. P. W. Smith, T. Hansch, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 13, 740 (1971).
14. E. Miron, R. David, G. Erez, S. Lavi, L. A. Levin, *J. Opt. Soc. Am.* **69**, 2, 256 (1979); L. R. Carlson, J. A. Paisner, F. F. Worden, S. A. Johnson, C. A. May, R. W. Solarz, *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 8, 846 (1976).
15. Alan Corney *Atomic and Laser Spectroscopy* Clarendon Press, Oxford, 1977.
16. B. Barbieri, N. Beverini, M. Galli, M. Inguscio, F. Strumia, *Il Nuovo Cimento* **4D**, 2, 172 (1984).