

Formação de Aglomerados em Lâmpada de Catodo Oco de Descarga Pulsada

José W. Neri, Carlos A. B. da Silveira, Nicolau A. S. Rodrigues,
Marcelo G. Destro, Rudimar Riva, Carlos Schwab e Armando Mirage*

IEAv/CTA - São José dos Campos - SP

*IPEN/CNEN - São Paulo - SP.

RESUMO

Neste trabalho descrevem-se experimentos realizados em uma Lâmpada de Catodo Oco de Urânio com Descarga Pulsada, usada com o objetivo de se obter uma fonte de vapor metálico para uso em espectroscopia de fotoionização. O vapor de urânio é gerado por uma descarga elétrica pulsada, e medidas de corrente elétrica são realizadas no pós-descarga (afterglow). Íons de urânio são produzidos usando um esquema de fotoionização por absorção sequencial de três fótons de dois comprimentos de onda, gerados por lasers de corante bombeados por lasers de vapor de cobre. Dos resultados experimentais foi observado que há uma forte evidência de formação de aglomerados dentro da região de catodo oco.

INTRODUÇÃO

Lâmpada de catodo oco são ferramentas versáteis, compactas, simples e confiáveis que fornecem vapores de metais para propósitos espectroscópicos^{1,2}. Lâmpada de catodo oco têm sido usadas não somente em espectroscopia de um fóton mas também em espectroscopia de absorção multifotônica, embora neste último caso colisões com o gás de "buffer" e com os elétrons prejudicam a observação da absorção. Utilizando uma lâmpada de catodo oco de urânio de descarga pulsada com Argônio como gás de "buffer", foi observado⁴ que é possível ter vapor de Urânio por mais de 1 ms após a descarga ter sido desligada, e que podemos observar fotoionização com dois comprimentos de onda na região do visível. Babin e Gagné⁵, usando uma lâmpada de catodo oco com descarga pulsada, obtiveram vapor de metal sem os efeitos deletérios da descarga elétrica. Eles observaram que o perfil de fluorescência emitido diminui em amplitude e aumenta em largura com o aumento da pressão do gás de "buffer" (Argônio), indicando uma provável formação de aglomerados. Este efeito foi observado para um limiar de pressão de 0.5 torr. Xenoulis¹⁴ et al observaram formação de aglomerados de Cu, Ag, Au e Ta em lâmpada de catodo oco com uma descarga de plasma DC, e que a dimensão dos aglomerados de Cu_n aumentam com a corrente de descarga do plasma. Neste trabalho descrevem-se experimentos realizados em uma Lâmpada de Catodo Oco de Urânio de Descarga Pulsada. O vapor de urânio é gerado por uma descarga elétrica pulsada cujo circuito permite medida de corrente elétrica no pós-descarga (afterglow). Íons de Urânio são produzidos usando um esquema de fotoionização por absorção sequencial de três fótons de dois comprimentos de onda, gerados por lasers de corante bombeados por lasers de vapor de cobre. O estudo das características do processo de fotoionização, (saturação, evolução temporal e extração de

íons), são indícios da formação de aglomerados na descarga.

ARRANJO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental simplificado está mostrado na Figura 1. Consiste de uma lâmpada de catodo oco operando em regime pulsado, com um circuito elétrico secundário que possibilita medida de corrente elétrica durante o período em que a descarga está desligada. A lâmpada de catodo oco é feita de urânio metálico, com um orifício cilíndrico de 3 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade e preenchida com 2.1 torr de argônio como gás de "buffer".

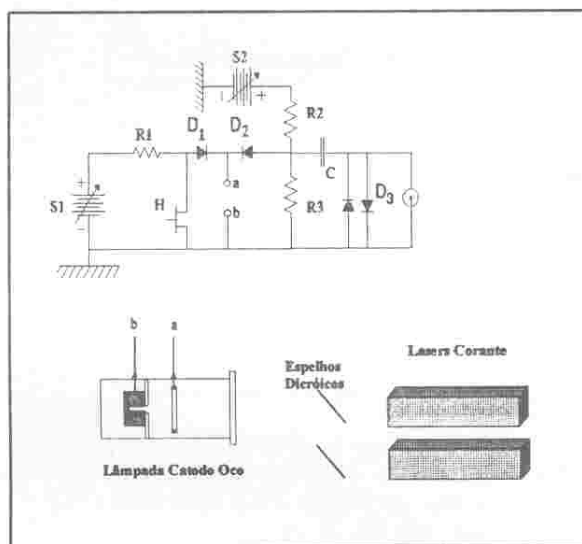


Figura 1: Arranjo experimental e circuito elétrico. Os valores dos componentes do circuito elétrico são: R1 = 2K Ω , R2 = 1 M Ω , R3 = 10 M Ω , S1 = (0-400) V, S2=0-400 V, H (IRF 730)D₁ e D₂, (SK4F1/01), C = 1.8 nF, D₃ diodos (1N4007).

O circuito elétrico tem duas finalidades: a primeira é a geração da descarga elétrica pulsada e a segunda é possibilitar a medida de corrente de fotoíons. O circuito de disparo do HexFet (H) é sincronizado pelo mesmo dispositivo que dispara os lasers, possibilitando assim medidas experimentais em unidades do período de repetição do pulso de laser (= 200 μ s). Com este dispositivo, o vapor de urânio foi ionizado por uma absorção sucessiva de 3 fótons. A corrente de fotoíons detectada serviu para demonstrar a possibilidade de realizar experimentos de fotoionização em lâmpadas de catodo oco.

A fotoionização foi realizada pela combinação de feixes de um par de lasers de corante pulsados, bombeados por lasers

de vapor de cobre, operando em 5 kHz. A Figura 2 mostra os esquemas de fotoionização possíveis para o átomo de Urânio iluminado simultaneamente pelos comprimentos de onda: $\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$.

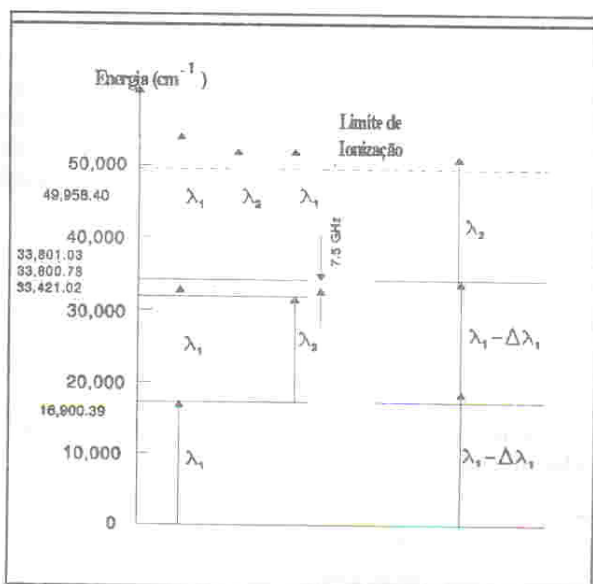


Figura 2: Resumo das seqüências de absorções múltiplas possíveis para o átomo de Urânio, onde $\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$ são os comprimentos de onda utilizados.

A transição correspondente a 5915 \AA no urânio tem uma grande seção de choque de absorção ($\sigma \approx 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$), suficiente para promover absorção multifotônica com este único comprimento de onda⁶ e, até mesmo, fotoionização, para altas intensidades. A combinação destes dois comprimentos de onda leva-nos a dois caminhos independentes para fotoionização como indicado na figura 2: no primeiro há uma absorção de dois fótons no comprimento de onda λ_1 ⁷, partindo do estado fundamental, seguida pela absorção de λ_1 ou λ_2 , levando à ionização; no segundo caminho, há absorção de λ_1 , partindo do estado fundamental, seguida pela absorção de λ_2 e, por último, a absorção de λ_1 ou λ_2 promove a ionização⁸. Em experimentos anteriores realizados em uma câmara de vácuo, com o vapor de urânio gerado por aquecimento com um feixe de elétrons, e os mesmos lasers de corante usados neste trabalho, observamos que a combinação destes dois comprimentos de onda, produzia fotoionização em Urânio com intensidades médias relativamente baixas (2 kW/cm^2)⁹.

RESULTADOS

Todos os resultados experimentais apresentados foram obtidos utilizando um digitalizador TEKTRONIX 7D20 acoplado a um microcomputador como dispositivo de medida. A Figura 3 mostra um sinal elétrico típico medido entre dois pulsos de descarga. Podemos observar nove pulsos de fotoionização, ou seja, um intervalo de 2 ms após o primeiro pulso de descarga.

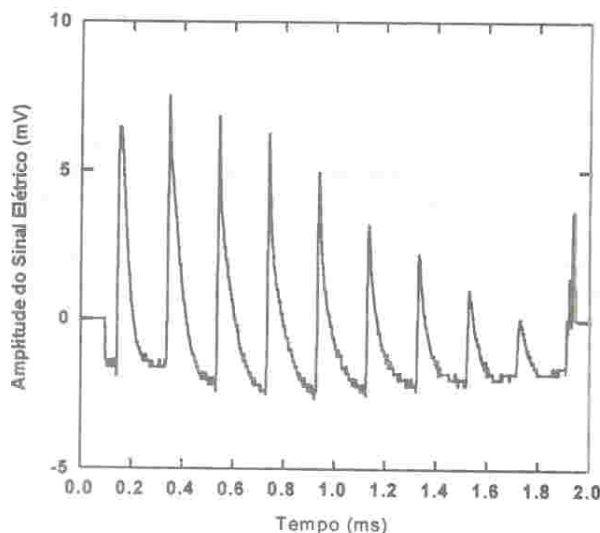


Figura 3: Sinal elétrico obtido no período pós-descarga ("afterglow"), mostrando 9 picos de corrente devidos a fotoionização.

A figura 4 mostra o valor de pico do sinal de corrente de fotoionização correspondente a $600 \mu\text{s}$ após um pulso de descarga (terceiro pico na figura 3) contra a variação da potência do laser para duas diferentes situações: a) potência do laser 1 ($\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$) constante e potência do laser 2 ($\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$) variada através de filtros de densidade neutra e b) potência do laser 1 ($\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$) variada e potência do laser 2 ($\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$) fixa.

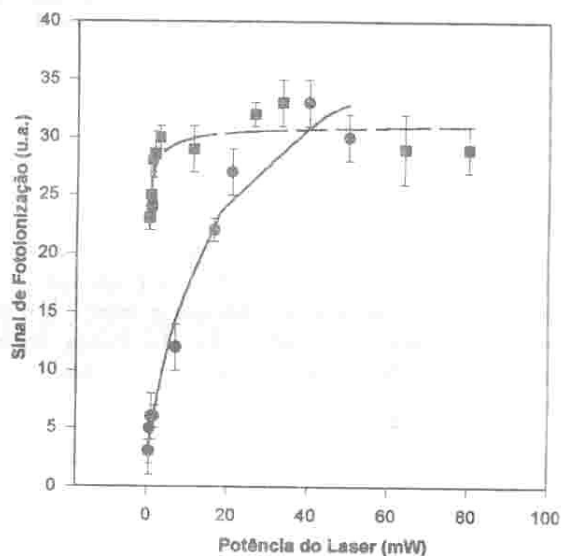


Figura 4: Sinal de fotoionização versus potência do laser: a) laser 1 fixo em 50 mW e potência do laser 2 variada; b) laser 2 fixo em 80 mW, potência do laser 1 variada. Os símbolos indicam o valor de pico do terceiro sinal de fotoionização após a descarga desligada; as linhas sólidas foram ajustadas pelo método de mínimos quadrado para indicar um comportamento de saturação. Os símbolos indicam os valores medidos com suas respectivas barras de erro enquanto que as curvas sólidas

foram ajustadas pelo método de mínimos quadrado para uma curva de saturação alargada por Doppler ($y \propto 1 - 1/(1 + I/I_s)^{1/2}$). O ajuste para o caso a) nos dá uma potência de saturação de aproximadamente 1 mW enquanto que no caso b) nos dá 8 mW. Então ambos os lasers tem potência maior que a necessária para saturar a fotoionização. Isto leva-nos a uma importante conclusão: desde que a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado é ressonante e o sinal de fotoionização é saturado, a amplitude do sinal de fotoionização é proporcional a população urânio neutro no estado fundamental.

A Figura 5 mostra a evolução do sinal de fotoionização após um pulso de descarga nas seguintes condições: a) lâmpada de catodo oco iluminada somente pelo laser 1 ($\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$), e b) pelo laser 1 ($\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$) e laser 2 ($\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$) simultaneamente.

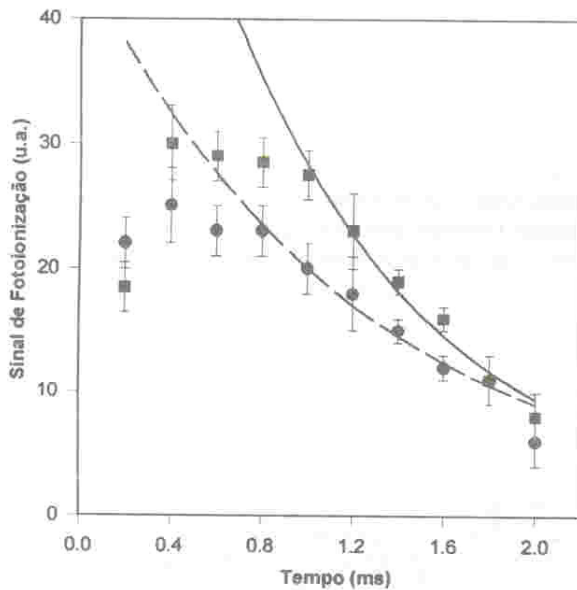


Figura 5: Evolução temporal do sinal de fotoionização no período pós-descarga. Os símbolos indicam o valor de pico para cada sinal de fotoionização: a) para o caso em que somente o laser 1 ($\lambda_1 = 5915 \text{ \AA}$) é responsável pela fotoionização e b) para o caso em que o laser 1 e o laser 2 estão presentes ($\lambda_2 = 6051 \text{ \AA}$). As linhas indicam exponenciais ajustadas para os últimos 6 pontos.

Este comportamento temporal (que corresponde à evolução temporal da densidade de vapor de Urânio no estado fundamental) é similar ao observado por Gagné⁴ para a absorção. Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma: após a descarga cessada e o plasma anulado, há uma fração de átomos do vapor de Urânio no estado excitado e ionizado que, enquanto relaxam, aumentam a população de átomos neutros de Urânio no estado fundamental, enquanto que difusão para as paredes diminui a população de Urânio em todos os estados (neutros ou ionizados, excitados ou no estado fundamental). Então, a população de Urânio no estado fundamental, no pós-descarga parte de um valor inicial, estabelecido durante a descarga, aumenta até um valor de pico e então diminui com um tempo comparável ao tempo

de difusão. O termo de perda, para os experimentos de absorção, é, provavelmente, difusão para as paredes e o tempo de difusão (tempo que a população de Urânio se anula) pode ser obtido, neste caso, ajustando a cauda da curva a uma exponencial. O melhor ajuste para os dados experimentais na figura 5 nos dá $\tau = 1.25 \text{ ms}$, para a lâmpada de catodo oco iluminada pelo laser 1 e $\tau = 0.91 \text{ ms}$, quando iluminada pelos lasers 1 e 2 simultaneamente. Considerando o caso de um tubo de descarga com simetria cilíndrica de raio r e comprimento L , o tempo de difusão¹⁵ para partículas neutras (τ_D) para nossas condições experimentais pode ser estimado por:

$$\frac{1}{\tau_D} = D \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2.405}{r} \right)^2 \right] \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão.

Se considerarmos colisão elástica entre corpos rígidos¹⁰, o coeficiente de difusão D é dado por:

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{p\sigma_0} \sqrt{\frac{(k_B T)^3}{m}} \quad (2)$$

onde, no caso de difusão de Urânio em Argônio como gás de "buffer", p é a pressão de Argônio, $\sigma_0 = \pi(r_{Ar} + r_U)^2$ é a seção de choque de colisão elástica, com r_i sendo o raio do átomo i , e m é a massa do átomo de Urânio. A temperatura T foi previamente avaliada, através de medida de largura de linha Doppler para a linha 5915 \AA , sendo 1000 K , em condições normais de operação¹¹. Com pressão de Argônio de 2.1 torr , $\tau_D = 18.9 \text{ \mu s}$, que é muito menor que os tempos de difusão obtidos para os dados experimentais na figura 5. Uma hipótese para explicar esta diferença é a formação de aglomerados na descarga de catodo oco. Se há formação de aglomerados, a massa da partícula e a seção de choque de colisão elástica aumentarão e, consequentemente, aumentará o tempo de difusão, como pode ser visto pelas equações (1) e (2). O primeiro pulso de fotoionização observável vem 200 \mu s após a descarga cessada, muito após o vapor de urânio monoatômico ter difundido para a parede (18.9 \mu s). Então, o vapor de metal que permanece no buraco do catodo é feito de partículas mais pesadas que um átomo de Urânio: provavelmente aglomerados. Para tempos de difusão da ordem de 1 ms nas equações acima, obtemos um valor de massa m que nos fornece um aglomerado de aproximadamente quatro átomos de Urânio.

A figura 6 mostra a dependência do tempo de difusão com a corrente elétrica na lâmpada e isto pode ser outro indicio de formação de aglomerados: O tempo de difusão aumenta com a corrente na lâmpada. A primeira explicação que vem em mente é que com o aumento da corrente elétrica há um aumento na temperatura, que muda o tempo de difusão (equação 1 e 2). No entanto, com o aumento de temperatura diminuiria o tempo de difusão, e o que se observa é justamente o contrário. Uma hipótese para explicar este comportamento é que com o aumento de corrente elétrica, vapor de urânio mais denso é gerado¹⁴,

aumentando a probabilidade de formação de aglomerados mais pesados, com conseqüente aumento no tempo de difusão.

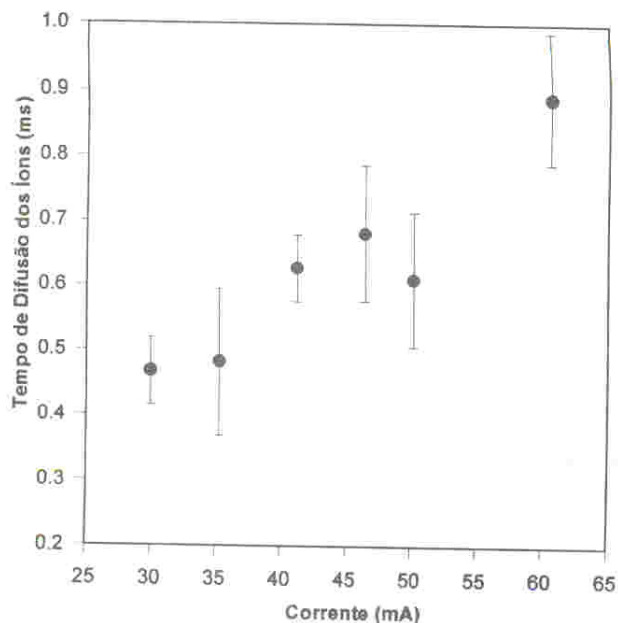


Figura 6: Tempo de difusão dos fotoíons versus corrente elétrica da descarga. Este comportamento indica o tempo que o vapor de urânio permanece na região do catodo oco.

A figura 7 mostra a diminuição do tempo de difusão do vapor de Urânio com a tensão de polarização indicando que, além da difusão para as paredes, há outro canal de perdas: fotoionização seguida por extração. Devido ao campo elétrico aplicado (bias), parte dos íons de Urânio gerados pela fotoionização do vapor de Urânio recombina com os elétrons no plasma, retornando para o estado fundamental, e parte dos íons é extraída pelo campo elétrico aplicado. Aumentando a tensão de polarização, a eficiência de extração de íons aumenta^{11,12}, ou melhor, aumentam as perdas. Se isto é verdade, então o tempo de difusão do vapor de Urânio também deve depender da quantidade de Urânio no estado fundamental que é fotoionizada, desde que a fotoionização age agora como canal de perdas. Voltando à figura 5, nós podemos ver isto: a amplitude do sinal de fotoionização é maior e o tempo de difusão é menor quando o catodo oco é iluminado pelos lasers 1 e 2 simultaneamente ($\tau = 0,91$ ms), quando comparado ao sinal obtido somente com o laser 1 ($\tau = 1,25$ ms). Então, a fotoionização é um importante mecanismo de perdas para o vapor de Urânio no estado fundamental.

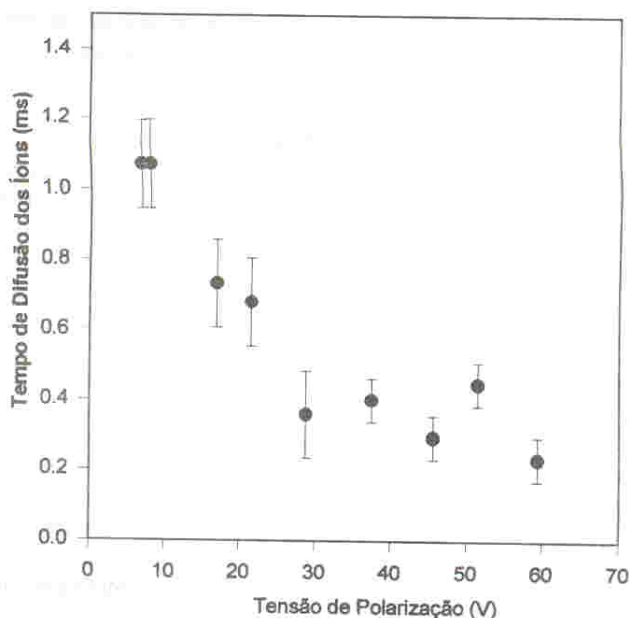


Figura 7: Tempo de difusão dos fotoíons versus tensão de polarização entre os eletrodos.

CONCLUSÕES

Uma lâmpada de catodo oco com descarga pulsada foi avaliada com o objetivo de ser utilizada em espectroscopia de absorção de 3 fótons. Uma seqüência previamente determinada de comprimentos de onda do laser foi usada para promover fotoionização e avaliar o comportamento da lâmpada no período entre pulsos de descarga. Obtiveram-se pulsos de corrente devido a processo de fotoionização e através das características destes pulsos foi observado que é possível ter vapor de Urânio neutro por mais de 1 ms após a descarga ter sido desligada, e que podemos observar fotoionização com 2 comprimentos de onda na região do visível com uma boa razão sinal/ruído, podendo-se, portanto, monitorar a absorção de três fótons, já que conseguimos realizar espectroscopia sem os efeitos deletérios da descarga elétrica. O estudo das características do processo de fotoionização realizados nestes experimentos tais como saturação, evolução temporal e extração de íons, foram evidências indiretas de formação de aglomerados numa descarga de catodo oco.

REFERÊNCIAS

- 1 - X. M. Zhu, A. H. Nur, P. Misra, *Laser optogalvanic wavelength calibration with a commercial hollow cathode iron-neon discharge lamp*, J. Quantit. Spectr. & Rad. Transf., 52, 2, pp. 167 - 177 (1994).
- 2 - N. J. Dovichi, D. S. Moore, R. A. Keller, *Use of the optogalvanic effect and the uranium atoms for wavelength calibration of pulsed lasers*, Appl. Opt., 21, 8, pp. 1468 - 1473 (1982).
- 3 - B. Barbieri, N. Beverini, A. Sasso, *Optogalvanic Spectroscopy*, Rev. Mod. Phys., 12, 3, pp. 603 (1990).
- 4 - J. M. Gagné, M. Carleer, B. Leblanc, Y. Mongeau, *Générateur de vapeur d'uranium: la lampe à cathode creuse pulsée*, Appl. Opt., 18, 13, pp. 2107 - 2111 (1979).

- 5 - F. Babin, J. M. Gagné, *Characterization of an atom beam produced with the help of a hollow-cathode discharge*, Rev. Sci. Instrum., 57, 8, pp. 1536 - 1541, (1986).
- 6 - L. R. Carlson, J. A. Paisner, E. F. Worden, S. A. Johnson, C. A. May and R. W. Solarz, *Radiative lifetime, absorption cross section and the observation of new high-lying odd levels of ^{238}U using multistep laser photoionization*, J. Opt. Soc. Am., 66, 8, 846, (1976).
- 7 - V. S. Letokov, *Laser Photoionization Spectroscopy*, Chapter 2 and 3, pp. 18 - 92, Academic Press, (1987).
- 8 - M. G. Destro, *Laser Spectroscopy in Metallic Uranium Vapor*, PhD Thesis, Chapter 6, ITA, São José dos Campos, Brasil, (1993).
- 9 - N. A. S. Rodrigues, C. Schwab, M. G. Destro, R. Riva, A. Mirage, *Highlights on the AVLIS program at IEAv/CTA*, Anals of the Fourth International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, Ed. Chuntong Yin, Beijing, China, August, 19 - 23 (1994).
- 10 - F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, (1965), Chapter 12.5.
- 11 - F. C. Cruz, A. Scalabrin, D. Pereira, M. G. Destro, C. Schwab, A. Mirage, *Lineshape analysis in intermodulated optogalvanic spectroscopy of uranium*, Rev. Fis. Apl. Instr.; 7, 108, (1992).
- 12 - G. Giordano, T. Lenardi, C. E. Zheng, *Preionization electron density measurement by collecting electric charge*, II Nuovo Cimento, 101 B, 5, pp. 569-576, (1988).
- 13 - R. J. M. Bonnie, J. W. Gerritsen, R. J. Zuidema, *Calculation and measurement on initial electron densities in x-ray preionized avalanche discharge lasers*, J. Appl. Phys., 65, 12, pp. 4521-4527, (1989).
- 14 - A. C. Xenoulis, P. Trouposkiadis, C. Potiriadis, C. Papastaikoudis, A. A. Katsanos e A. Clouvas, *Sputtering rates and nanoscale cluster production in a hollow-cathode apparatus*, NanoStructured Materials, Vol. 7, No 5, pp. 473-486, (1996).
- 15 - B. E. Cherrington, *Gaseous Electronics and Gas*, Pergamon Press, vol 94, pp. 119.