



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO

Espectroscopia laser em vapor de Césio: (i) análise espectral
de aprisionamento de radiação; (ii) medida de tempo de
adsorção em um dielétrico.

Por

Kelly Christian Tolentino Dominguez

João Pessoa, Paraíba

Agosto, 2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO

Espectroscopia laser em vapor de Césio: (i) análise espectral
de aprisionamento de radiação; (ii) medida de tempo de
adsorção em um dielétrico.

CE
53(043)
D671e

Por

Kelly Christian Tolentino Dominguez

João Pessoa, Paraíba
Novembro, 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DE PÓSGRADUAÇÃO EM FÍSICA

Espectroscopia laser em vapor de Césio:

- (i) análise espectral de aprisionamento de radiação;
- (ii) medida de tempo de adsorção em um dielétrico.

Kelly Christian Tolentino Dominguez

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em ciências.

Orientador:

Marcos C. S. Oriá

Banca Examinadora:

Marcos C. S. Oriá (DF/UFPB)

Martine Chevrollier (DF/UFPB)

Denis G. Francis David (DF/UFBA)

p; UFPB/CCEN = Física
01/06/09

UFPB / BIBLIOTECAS CENTRAIS	
BC / D	UFPB/CCEN /
05/06/09	Física
	06330



UNIVERSIDADE
FEDERAL DA
PARAÍBA
CCEN
CPGF

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
Coordenação de Pós-graduação em Física
Campus I - Cidade Universitária Fone: 083 216-7422
João Pessoa- PB, Brasil CEP 58059-970
http://fisica.ufpb.br E-Mail: posgrad@fisica.ufpb.br
Caixa Postal 5008

DECLARAÇÃO

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida na data de 19 de novembro de 2004, no Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, **aprova**, o Sr Kelly Christian Tolentino Dominguez, na defesa de sua Dissertação de Mestrado intitulada: "Espectroscopia laser em vapor de césio: (i) análise espectral de aprisionamento de radiação; (ii) medida de tempo de adsorção em dielétrico".

João Pessoa, 19 de novembro de 2004.

1º Titular (convidado)

Prof Dr Denis Gilbert Francis David
(UFBA)

2º Titular

Prof Dr Martine Chevrolier
(DF/UEPB)

Orientador

Prof Dr Marcos César Santos Oria
(DF/UEPB)

ÍNDICE

Introdução	1
Referências para a introdução	5
A. Análise espectral de aprisionamento de radiação	6
Resumo	7
Capítulo I. Processos radiativos e alargamento espectral	8
1. Introdução	8
2. Processos básicos radiativos da matéria	9
2.1. Emissão espontânea	9
2.2. Emissão estimulada	10
2.3. Absorção	11
3. Tratamento de Einstein dos processos radiativos	12
4. Alargamento espectral	15
4.1. Largura natural ou radiativa	16
4.2. Alargamento Doppler	20
Capítulo II. Processo físico do aprisionamento de radiação	27
1. Introdução	27
2. Transporte radiativo de energia	27
3. Revisão histórica	30
4. Aplicações do aprisionamento de radiação	35
5. Equação de Holstein- Biberman	37

Dedicado às famílias:

Tolentino Dominguez

e

Santos Dominguez

5.1. Equação para um impulso delta	37
6. Função redistribuição de frequências	44
Capítulo III. Medida da redistribuição de frequência devido ao mecanismo de aprisionamento de radiação	49
1. Introdução	49
2. Sistema de diodo laser	51
2.1. Estabilização do laser de diodo em corrente e temperatura	55
2.1.1. Controle de corrente	55
2.1.2. Controle de temperatura	57
3. Medida de absorção em presença de aprisionamento de radiação	62
4. Resultados das medidas de absorção em presença de aprisionamento de radiação	67
4.1. Resultados à temperatura ambiente	67
4.2. Resultados com a pressão do vapor	70
5. Discussão	73
Referencias para a parte A	75
B. Medida de tempo de adsorção em um dielétrico	82
Resumo	83
Capítulo IV. Fluxo de átomos em capilares no regime molecular	84
1. Introdução	84
1.1. Vácuo	86
1.1.1. Regime de baixo e médio vácuo	87
1.1.2. Regime de alto vácuo	87

1.1.3. Regime de ultra-alto vácuo	87
1.2. Processos moleculares e teoria cinética	87
1.2.1. Movimento atômico	88
1.2.2. livre percurso médio molecular	89
1.3. Fluxo de gás	93
1.3.1. Fluxo molecular	94
1.3.2. Fluxo de Knudsen	94
1.4. Interação gás-superfície	94
1.5. Desorção física	97
2. Detalhes teóricos do processo de adsorção-desorção molecular	99
2.1. Distribuição de velocidades para um Fluxo e um volume de átomos	102
3. Detalhes da simulação Monte Carlo	107
3.1. Introdução	107
3.2. Distribuição inicial de átomos	107
3.3. Geração das distribuições de velocidades	108
3.3.1. Sorteio da velocidade	108
3.3.2. Geração das distribuições espaciais: Lei coseno	110
3.3.2.1. Geração do ângulo azimutal	110
3.3.2.2. Geração do ângulo polar	111
3.4. Cinética atômica dentro do capilar	112
3.5. Número de átomos por pulso	115
4. Resultados da simulação Monte Carlo	116
4.1. Evolução espacial de um pulso de átomos	116
4.2. Equação de Clausing	120

4.3. Número de colisões e tempo de atraso devido à adsorção	122
4.4. Número de colisões e deslocamento no capilar	124
5. Resultados experimentais	127
5.1. Preparação das células	127
5.2. Deslocamento dos átomos de césio nos capilares	133
5.3. Análise dos resultados	139
5.4. Conclusões e perspectivas	142
Referências para a parte B	144
Anexo A Estrutura hiperfina da linha D_2 do césio	146
Anexo B	147

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Marcos Oriá pela oportunidade brindada de trabalhar sob sua orientação, pela sua ajuda e pelo incentivo e bom humor durante o desenvolvimento experimental e teórico da presente dissertação e, pelas discussões e sugestões na escritura desta dissertação.

A professora Martine Chevrollier pela sua grande participação de Co-orientação no desenvolvimento deste trabalho e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba, em conjunto, pela oportunidade de realizar estes estudos de mestrado.

Aos amigos Josevi de Souza, Alberto Lencina pelo companheirismo, assim como, pelas discussões e sugestões na resolução de exercícios durante nossa participação nas disciplinas cursadas.

A Bruno Farias, a Thierry Marcelino e a Vladyr Yuri, pela boa convivência no trabalho e pelo bom humor mostrado para sair do comum e relaxar durante os momentos de estresse surgidos durante o trabalho de laboratório.

A Manoel Brasileiro pelo valioso apoio na parte eletrônica e técnica.

A Alexsandro Marques pelo apoio proporcionado durante minha época de novato no trabalho experimental.

A Eduardo Macedo pelo apoio na parte mecânica, confecção de parte e componentes mecânicos necessários para a montagem experimental.

A Enrique Uceda, grande amigo e colega da Universidade Nacional de Trujillo - Perú, pelo incentivo de vir a este país para realizar estudos de Pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa outorgada durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

A minha esposa Michelle pelo alento e a motivação continua.

Infinitamente a minha Mãe Vitalia, a meu Pai Cristian, a os meus irmãos (Eliana, Randall, Gessenia, Flor, Janeth e Llanela) e a meu sobrinho Bryand.

INTRODUÇÃO

A ferramenta básica usada nos presentes estudos desenvolvidos durante o trabalho experimental que deu origem a esta dissertação é a “luz” em forma de radiação eletromagnética ressonante. Esta radiação ressonante excita um vapor atômico produzindo-se como consequência uma emissão da mesma em resposta à excitação aplicada, é esta radiação a que pode ser detectada.

A luz está relacionada com um dos nossos sentidos, a visão. Nasceu com o universo, e nos tem proporcionado desde então, sino toda, quase toda a informação sobre os infinitos componente finitos do nosso universo conhecido, incluindo o microuniverso (átomos e moléculas), e o macrouniverso (galáxias e sistemas estelares).

A luz e os fenômenos com ela relacionados têm desempenhado um papel fundamental na evolução e no desenvolvimento da humanidade. Desde épocas muito remotas, o homem se há sentido atraído pelos fenômenos luminosos, que despertavam nele grande curiosidade, e que lhe aportavam, ademais, uma variedade de benefícios práticos.

O nosso conhecimento atual da estrutura dos átomos deriva em grande parte de uma tentativa de racionalização da informação fornecida pela análise da radiação atômica ressonante.

De fato, o estudo da radiação ressonante precede em muito o aparecimento mesmo dos mais elementares modelos atômicos e pode-se identificar as raízes primeiras deste assunto com a identificação das linhas do espectro solar no início do século XIX.

Embora tenha sido William Wollaston o primeiro a observar algumas linhas já em 1802, o trabalho marcante foi feito por Joseph Fraunhofer (1787-1826) quem ao analisar o espectro solar descobriu que sobre o espectro contínuo, surge um conjunto de linhas escuras tendo identificado cerca de 450 dessas linhas já em 1814 (hoje conhecidas como *linhas de Fraunhofer* [1]). No total acabou por identificar 576 dessas linhas [2].

O passo seguinte foi a observação de que uma dessas linhas *escuras* corresponderia a uma linha *brilhante* obtida quando se dispersava o sal de cozinha sobre uma chama. Tratou-se da identificação da linha amarela do sódio, evento que provavelmente inaugurou a espectroscopia como uma nova ciência. Em 1860, foi publicado o trabalho clássico do químico alemão Robert Bunsen e do físico teórico prussiano Gustav Kirchhoff (1824-1887) intitulado *Análise Química por Observações Espectrais* [3, 4] no qual se advogava que cada elemento químico produz um padrão de linhas característico que permitiriam a sua identificação. Estas linhas poderiam se manifestar quer como linhas brilhantes (linhas de emissão, produzidas por um gás quente mas pouco denso), quer como linhas escuras (linhas de absorção, produzidas interpondo um gás frio pouco denso entre a observação e uma fonte de radiação contínua). A aplicação das leis de Kirchhoff ao espectro da radiação solar implicou necessariamente a percepção que a temperatura nas várias camadas do Sol deve diminuir à medida que nos afastamos do centro pois só assim se pode explicar a formação de linhas de absorção escuras [5].

Robert Wood (1868-1955) descobriu experimentalmente em 1904 que ao fazer incidir a radiação proveniente de uma chama de sódio sobre vapor também de sódio a baixa pressão se obtinha reemissão de luz em todas as direções exatamente com o mesmo comprimento de onda da excitação. Ele chamou então esta radiação, *radiação ressonante* para a

diferenciar da radiação fluorescente em que, em geral, há um aumento do comprimento de onda entre a excitação e posterior emissão. Na continuação desta descoberta, levou a cabo o primeiro estudo experimental de transporte radiativo em 1912 [6]. Ao descobrir que, se um vapor de mercúrio é submetido a uma radiação de 253.7 nm, o vapor emite radiação ressonante a partir de um volume maior que aquele exposto à excitação, Wood inaugurou o estudo do problema do aprisionamento da radiação em meios atômicos sendo capaz de provar para além de qualquer dúvida que a luminescência secundária era resultado de um processo repetido de emissão/reabsorção.

Com o início do uso comercial da lâmpada fluorescente, uma fonte de radiação de plasma, talvez o engenho mais importante jamais inventado na busca empírica do homem de fontes de radiação óptica melhores e mais econômicas, é necessário melhorar a eficiência com a finalidade de economizar o consumo de energia global. Assim, por exemplo, existem algumas estimativas que um aumento da eficiência das lâmpadas de apenas 1% se traduziria numa poupança de 10^9 kWh por ano [7].

O presente trabalho está dividido em duas partes, embora ambas tratam do fenômeno de interação da radiação com a matéria, os estudos apresentados em ambas partes são completamente independentes. A primeira parte deste trabalho foi desenvolvida com o objetivo de determinar a validade da teoria da redistribuição completa de frequências (RCF) no contexto do processo de aprisionamento de radiação, trata do processo da interação de uma radiação ressonante proveniente de um laser de diodo com um vapor atômico de césio e consta de quatro capítulos. No primeiro capítulo, fazemos uma descrição dos processos de radiativos desde o ponto de vista clássico, introduzindo os coeficientes de Einstein para os processos de absorção e emissão. Também descrevemos de forma clássica e não muito detalhada os processos que levam ao alargamento das linhas espectrais,

alargamento natural e alargamento Doppler. O segundo capítulo está dedicado a apresentar com algum detalhe o processo físico do aprisionamento de radiação considerando a equação clássica deduzida por Holstein e o tratamento da incompleta redistribuição de frequências (IRF). O terceiro capítulo é uma apresentação dos nossos resultados experimentais obtidos e do análise dos mesmos.

Na segunda parte, trata-se o mesmo processo de interação radiação/matéria ocorrendo na primeira parte, só que em um contexto diferente. Neste caso, átomos de césio em regime molecular são monitorado segundo estes se deslocam através de um tubo capilar de vidro limpo que não foi antes exposto a um vapor de césio. **O objetivo deste estudo é determinar o tempo médio que os átomos de césio ficam absorvidos nessa superfície dielétrica limpa como função da temperatura.** Esta segunda parte possui só um capítulo, o capítulo cinco. Naquele capítulo, fazemos uma apresentação da teoria necessária para entender o processo de interação átomo/superfície e o fluxo de átomos em tubos capilares, detalhamos também a teoria para obter o programa Monte Carlo para simular esse fluxo. Apresentamos também os resultados obtidos usando essas simulações, comparando-os logo com os resultados obtidos experimentalmente. Encontramos finalmente uma equação para o tempo de adsorção de átomos de césio em superfícies de vidro como função da temperatura.

Referências para a Introdução

- [1] http://geocities.yahoo.com.br/kawakami_enc/espectro.html
- [2] http://www.on.br/revista_cd_anterior/setembro_2002/noticias/cronologia/cronologiaastro_seculo_19.html.
- [3] Bunsen, R. e Kirchhoff, G. (1860) *Chemische Analyse durch Spectralbeobachten*, *Ann. der Physik* 110, 160. Citado em McGucken, W. (1969), *Nineteenth-Century Spectroscopy*, John Hopkins Press, Baltimore.
- [4] <http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/bunsen.htm>.
- [5] <http://www2.uol.com.br/cienciahoje/chmais/pass/ch183/memoria.pdf>
- [6] Wood, R.H., Selective reflexion, scattering and absorption by resonating gas molecules, *Phil. Mag. J. Sci.* 23 (137), 689-714.
- [7] Molisch, A.F. e Oehry, B.P. (1998), *Radiation Trapping in Atomic Vapours*, Oxford University Press, Oxford.

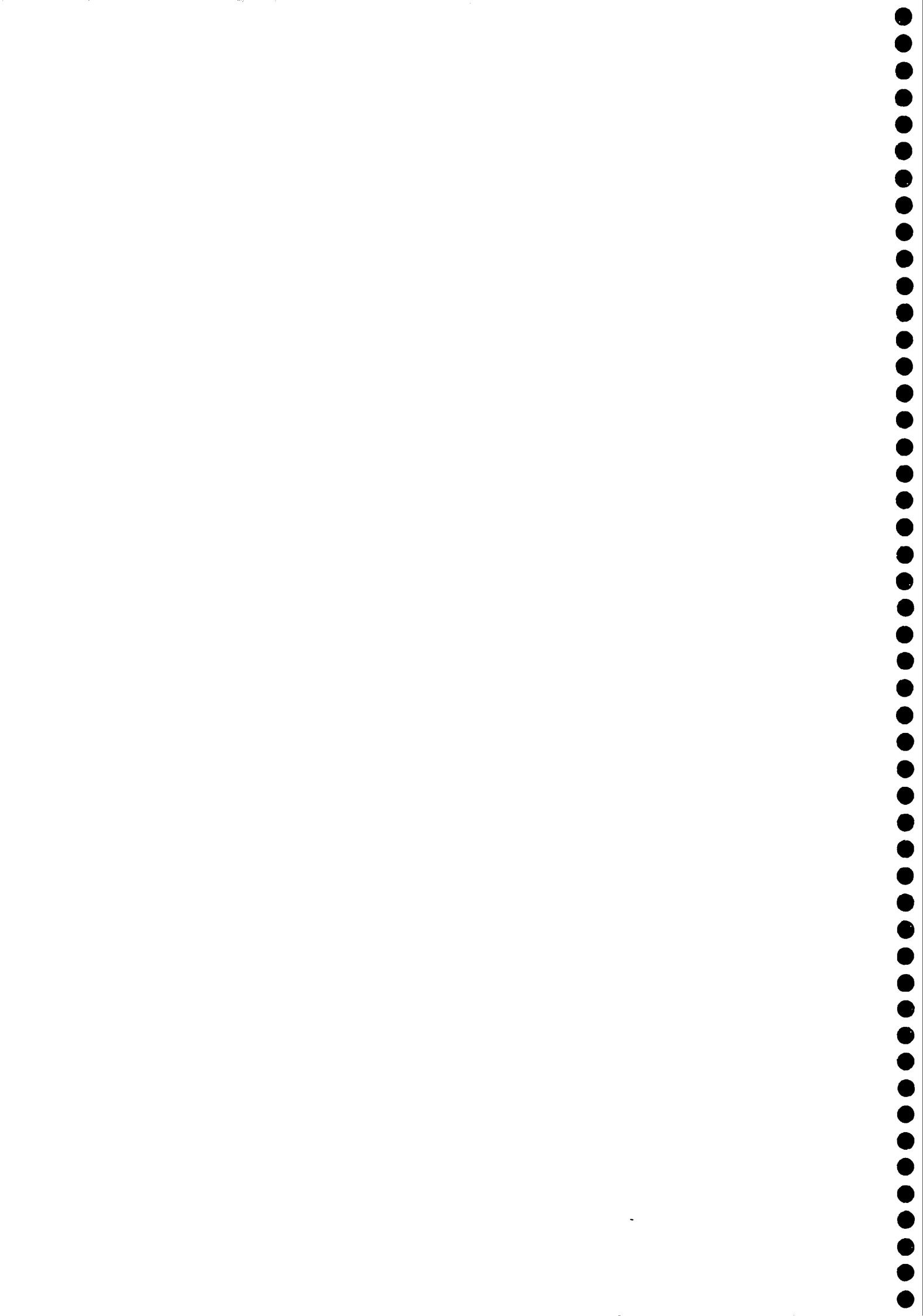
PARTE A

Análise Espectral de Aprisionamento de Radiação

RESUMO

No processo de aprisionamento de radiação em um vapor atômico ressonante, o modelo da redistribuição completa de frequências (RCF) consiste em considerar que a frequência de um fóton re-emitido é completamente independente da frequência do fóton previamente absorvido. Em um trabalho anterior [1] do nosso laboratório foi analisado o perfil espacial da fluorescência de um gás de cério devido a este processo de aprisionamento de radiação. A análise daqueles resultados foi feita utilizando-se o modelo RCF. Embora as teorias existentes prevejam uma RCF no regime de baixas densidades do vapor [2-3], as observações experimentais de aprisionamento de radiação até então relatadas na literatura foram feitas através de estudos da evolução temporal da radiação das transições atômicas [2-4] e, ao nosso conhecimento, nenhuma observação direta, ou seja, nenhuma medida da distribuição espectral do processo de aprisionamento de radiação foi realizada até o presente. Neste trabalho apresentamos uma técnica experimental relativamente simples que permite verificar a validade dessa teoria da RCF. Essa técnica foi desenvolvida para medir o perfil espectral da população excitada exclusivamente pelo mecanismo de difusão múltipla de fótons. Ela consiste em criar uma população de átomos no estado excitado, nas diversas faixas de frequência da redistribuição, com um laser de bombeio com frequência fixa. Um segundo laser sonda então a amostra quando esta está submetida ou não à radiação espalhada por átomos não diretamente bombeados pelo primeiro laser. Para eliminar o importante efeito de modificação na população dos átomos devido ao bombeio ótico fizemos a separação espacial do volume excitado pelo bombeio, do volume de prova, usando duas células distintas: apenas a radiação espalhada pelos átomos da primeira célula pode modificar a população do estado excitado no volume de prova, na segunda célula. Os espectros obtidos são consistentes com o modelo de redistribuição completa de frequências e apresentam então a primeira demonstração direta da validade desse modelo.

- [1]- H. N. de Freitas, A. F. A. da Rocha, M. Chevrollier, e M. Oriá, *Appl. Phys. B* **76**, 661 (2003);
- [2]- M. G. Payne, J. E. Talmage, G. S. Hurst, and E. B. Wagner, *Phys. Rev. A* **9**, 1050 (1974);
- [3]- H. A. Post, *Phys. Rev. A* **33**, 2003 (1986);
- [4]- J. Chorazy, T. Kotowski, T. Stacewicz, *Opt. Commun.* **125**, 65 (1996).



CAPÍTULO I

PROCESSOS ATÔMICOS RADIATIVOS E ALARGAMENTO ESPECTRAL

1. Introdução

As primeiras aproximações no estudo do fenômeno que envolve a interação entre átomos e luz foram feitas por Einstein, que considerou o átomo como sendo uma minúscula partícula dentro de um campo eletromagnético. A radiação é vista como um grande reservatório e descrito de uma maneira clássica.

Segundo o desenvolvimento de Einstein, podemos tratar um “ensemble” de N átomos idênticos compondo um gás cujos estados são especificados pelos níveis de energia $E_i, E_j, E_k, \dots$, cada nível possuindo peso estatístico $g_i, g_j, g_k, \dots$, respectivamente. O peso estatístico se refere ao fato de que cada nível pode consistir em número g de estados degenerados cada um deles tomando parte em qualquer processo estatístico envolvendo aquele nível. Por exemplo, para um nível atômico de momento angular especificado por J , existem $2J + 1$ estados que são degenerados em campo magnético nulo. O peso estatístico desse estado é $g = 2J + 1$. Consideremos então um ensemble de átomos com apenas dois níveis, um nível inferior de energia E_1 e um nível superior de energia E_2 , entre os quais é permitida uma transição. No tratamento que fazemos aqui, esses dois níveis de energia podem ser

quaisquer dois níveis de energia do conjunto de níveis descritos acima. É conveniente, tomar o nível 1 sendo o nível fundamental e tendo um tempo de vida infinito. Se um campo de radiação de uma dada frequência ω interage com o ensemble de átomos, diversos processos podem ocorrer.

2. Processos básicos radiativos da matéria

A seguir fazemos uma descrição dos processos que resultam quando uma radiação ressonante atravessa um ensemble de gás diluído. Por “diluído” entendemos que o gás possui uma densidade suficientemente baixa tal que ele pode ser considerado como constituído por átomos isolados, com colisões átomo-átomo muito pouco freqüentes, de forma que podemos desprezá-las. A palavra “ressonante” indica que a energia do campo de radiação é igual à diferença de energia entre dois níveis de energia dos átomos considerados.

Trataremos então os três processos básicos da interação radiação-matéria.

2.1. Emissão espontânea

Vamos assumir que um átomo qualquer se encontra inicialmente no nível 2, dito de excitado. Dado que $E_2 > E_1$, o átomo ao decair para o nível 1, a diferença de energia ($E_2 - E_1$) deve ser liberada na forma de uma onda eletromagnética. A frequência ω da onda emitida é dada pela expressão

$$\omega = (E_2 - E_1) / \hbar \quad 1.1$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck, dividida por 2π . Chamamos a atenção que a emissão espontânea é somente uma das formas para o decaimento atômico radiativo. O decaimento

pode também ocorrer de forma não radiativa. Por exemplo, a diferença de energia ($E_2 - E_1$) pode ser liberada, em forma de energia cinética.

A probabilidade de emissão espontânea pode ser caracterizada da seguinte forma: suponhamos que, em um dado tempo t , existam, no nível 2, N_2 átomos por unidade de volume. A taxa de decaimento destes átomos devido a emissão espontânea, é proporcional a N_2 . Podemos então escrever:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{esp}} = -A_{12}N_2 \quad 1.2$$

onde o coeficiente A_{12} é chamado de probabilidade de emissão espontânea ou coeficiente A de Einstein. A quantidade $\tau_{\text{esp}} = 1/A_{12}$ é então o tempo de vida do nível 2 aqui considerado. O valor numérico de A_{12} (ou de τ_{esp}) depende da transição particular considerada.

2.2. Emissão estimulada

Vamos supor agora que o átomo encontra-se inicialmente no nível 2 e que sobre ele incida uma radiação eletromagnética de frequência ω dada pela equação (1.1). Existe uma probabilidade finita que esta radiação possa forçar a transição $2 \rightarrow 1$. Neste caso a diferença de energia ($E_2 - E_1$) é liberada em forma de uma onda eletromagnética que se soma à onda incidente. Existe porém uma diferença fundamental entre os processos de emissão espontânea e de emissão estimulada: na emissão espontânea, o átomo emite de forma isotrópica uma onda eletromagnética sem relação de fase definida com as emissões dos outros átomos. Portanto, a onda pode ser emitida em qualquer direção. No caso da emissão estimulada, a emissão produzida tem exatamente as mesmas propriedades da onda eletromagnética incidente. Isto é, mesma frequência (ω), direção ($\mathbf{k}$) e mesma fase (φ). É interessante lembrar que são essas propriedades que definem a natureza particular da

emissão laser. Neste caso, também, podemos descrever o processo por meio de uma equação de taxa

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{\text{est}} = -P_{21}N_2 \quad 1.3$$

$(dN_2/dt)_{\text{est}}$ é a taxa em que a transição $2 \rightarrow 1$ ocorre como resultado da emissão estimulada e P_{21} é chamada a probabilidade de transição estimulada. Tal como no caso do coeficiente A definido pela equação (1.2), o coeficiente P_{12} também tem dimensões de $(\text{tempo})^{-1}$. Diferente de A , porém P_{21} não somente depende da transição particular mas também da intensidade da onda incidente.

2.3. Absorção

Iremos assumir agora que o átomo está inicialmente no nível 1. Se este é o nível fundamental, o átomo ficará nesse nível até que alguma excitação externa lhe seja aplicada. Vamos considerar, então, que uma onda eletromagnética de frequência ω dada pela equação (1.1) incide sobre o ensemble de átomos. Existe uma probabilidade finita de que o átomo seja excitado para o nível 2. A diferença de energia $(E_2 - E_1)$ requerida pelo átomo para efetuar a transição é obtida da energia da onda eletromagnética incidente.

De forma similar a (1.3) podemos definir uma taxa de absorção através da equação

$$\frac{dN_1}{dt} = -P_{12}N, \quad 1.4$$

onde N_1 é o número de átomos, por unidade de volume, no nível 1.

Resumidamente e usando o tratamento semi-clássico, estes três processos (Fig.1.1) podem ser descritos em termos de interação da matéria com quanta da radiação: (1) no processo de

emissão espontânea, o átomo decai do nível 2 para o nível 1 através da emissão de um fóton; (2) no processo estimulado, um fóton incidente estimula a transição $2 \rightarrow 1$, resultando em dois fótons idênticos, e; (3) no processo de absorção, o fóton incidente é absorvido produzindo-se a transição $1 \rightarrow 2$.

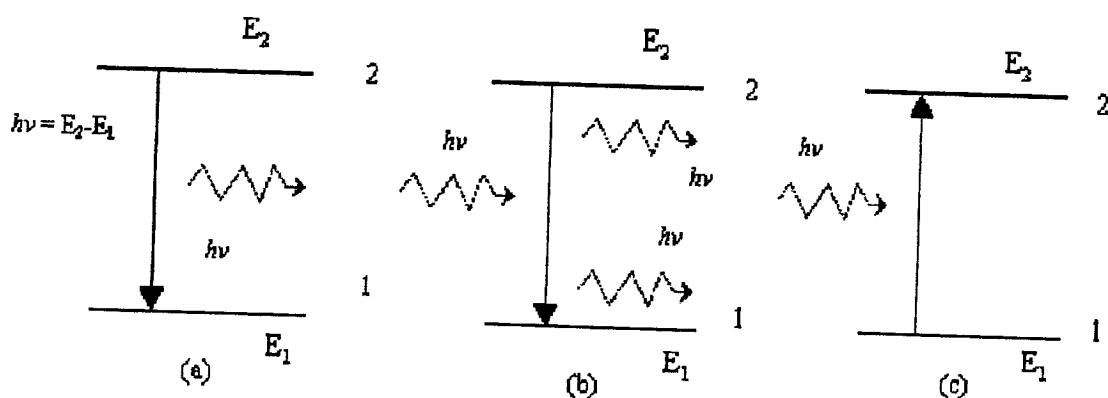


FIG.1. Ilustração esquemática dos três processos radiativos da interação radiação-matéria. (a) emissão espontânea; (b) emissão estimulada; (c) absorção.

3. Tratamento de Einstein dos processos radiativos.

As relações entre a probabilidade de transição da emissão e absorção estimulada foram derivadas usando argumentos baseados na mecânica estatística. Einstein considerou um gás de átomos idênticos com uma radiação incidente dentro de um recipiente mantido à temperatura T . Os átomos são assumidos tendo níveis de energia quantizada $E_i, E_j, E_k, \dots$ com pesos estatísticos $g_i, g_j, g_k, \dots$. No equilíbrio térmico, o número total de átomos, N , está distribuído em todos os níveis de energia disponíveis de acordo a distribuição de Boltzmann.

$$N_i = \frac{Ng_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad 1.5$$

Esta distribuição é mantida pelo equilíbrio dinâmico no que os átomos continuamente fazem transições entre os seus níveis inferiores e superiores. Em particular nós consideramos a transição entre os níveis 1 e 2 (Fig. 1.1). Um átomo pode fazer a transição do nível inferior 1 para o nível superior 2 através da absorção de um fóton de energia $\hbar\omega$. A probabilidade de transição por unidade de tempo, P_{12} , para absorção, deve ser proporcional à densidade de energia de radiação, $\rho(\omega)$, à frequência angular ω . Temos então

$$P_{12} = B_{12}\rho(\omega) \quad 1.6$$

A taxa total para as transições $1 \rightarrow 2$ é dado por

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 P_{12} = -N_1 B_{12} \rho(\omega) \quad 1.7$$

A probabilidade para a transição do nível superior para o nível inferior, P_{21} , é dado pela soma da probabilidade de emissão espontânea, A_{12} , e a probabilidade de emissão estimulada que é proporcional à densidade de radiação. Introduzindo-se o coeficiente de Einstein para a absorção estimulada B_{21} , temos

$$P_{21} = A_{21} + B_{21}\rho(\omega) \quad 1.8$$

A taxa total para que estas transições ocorram é

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 P_{21} = -N_2 \{A_{21} + B_{21}\rho(\omega)\} \quad 1.9$$

No equilíbrio térmico as populações médias dos níveis 2 e 1 permanecem constantes com o tempo. Portanto, o número de transições $2 \rightarrow 1$ em um dado intervalo de tempo é igual ao número de transições $1 \rightarrow 2$, isto é,

$$N_1 B_{12} \rho(\omega) = N_2 \{A_{21} + B_{21} \rho(\omega)\}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{A_{21} + B_{21}\rho(\omega)} \quad 1.10$$

ou, usando a expressão (1.5),

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\hbar\omega/k_B T\right) \quad 1.11$$

Das equações (1.10) e (1.11) obtemos uma expressão para a densidade de energia da radiação no interior do recipiente:

$$\rho(\omega) = \frac{g_2 A_{21} \exp\left(-\hbar\omega/k_B T\right)}{g_1 B_{12} - g_2 B_{21} \exp\left(-\hbar\omega/k_B T\right)} \quad 1.11$$

Esta expressão é geral e valida para qualquer temperatura T do recipiente, portanto, é equivalente à expressão deduzida por Planck para a radiação de corpo negro

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right) - 1} \quad 1.12$$

Agora, como as equações (1.11) e (1.12) são ambas compatíveis para todas as temperaturas, é necessário que

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21} \quad 1.13$$

e,

$$B_{21} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega_{21}^3} \frac{g_2}{g_1} A_{21} \quad 1.14$$

As relações entre o coeficiente de emissão espontânea e o coeficiente para a emissão estimulada, dadas pela equação (1.14) foram derivadas para um campo eletromagnético assumido isotrópico e não polarizado dentro de uma cavidade, e que é descrito em termos

de uma densidade de radiação, $\rho(\omega)d\omega$, que é assumida variando lentamente em função da frequência angular ω .

A derivação feita por Einstein é uma situação idealizada em que os processos de excitação e desexcitação são controlados pela radiação no interior do recipiente.

Einstein argumenta que embora as relações (1.13) e (1.14) entre os coeficientes A e B foram deduzidos sob considerações termodinâmicas, eles também deveriam ser válidos em situações de não-equilíbrio.

Classicamente, o coeficiente B de Einstein aparece devido à interação dipolar entre o átomo e o campo. A emissão espontânea aparece como o resultado, na teoria quântica do campo eletromagnético, da interação do átomo com o campo eletromagnético do vácuo. Para a absorção quanto para a emissão estimulada, são o produto do acoplamento dipolar entre o átomo e o campo eletromagnético aplicado quando este tem uma energia igual a diferença de energias entre os níveis excitado e fundamental do átomo.

4. Alargamento Espectral

Experimentalmente é observado que o espectro de absorção ou emissão de um ensemble de átomos não é monocromático mesmo que a fonte de radiação seja de alta resolução. Observamos que perfil de cada linha espectral tem uma largura e uma forma característica, consistindo de uma distribuição intrínseca de frequências ao redor da frequência central da transição atômica ω_0 . Então, para se analisar estes espectros, precisamos determinar como eles dependem de parâmetros físicos como a densidade e a temperatura.

Consideraremos inicialmente a largura das linhas espectrais emitidas por átomos isolados e estacionários. Faremos uso de um modelo clássico para mostrar como o tempo de vida

finito dos átomos excitados leva à chamada largura natural. Trataremos em seguida o caso em que os átomos estão dentro de um recipiente à uma temperatura finita T , e devido aos seus movimentos, uma largura adicional aparece, determinada pelo efeito Doppler. A combinação das contribuições de alargamento Doppler e natural é chamado de perfil de Voigt.

4.1. Largura natural ou radiativa

Nós faremos aqui uma descrição do processo de relaxação considerando o modelo clássico do oscilador amortecido oscilando com frequência ω , tendo uma massa m e um coeficiente de restauração D .

A descrição clássica do problema da absorção se baseia na aproximação no que o elétron oscila em resposta ao campo elétrico da radiação incidente. Nesta descrição o elétron é considerado estar ligado ao átomo por uma força elástica e pode então ser descrita como a oscilação de um dipolo clássico.

O elétron emitirá energia em forma de radiação durante os seus ciclos de oscilação. A cada ciclo, o elétron perde energia para radiação emitida e, para compensar esta perda se introduz uma força de impulso tal que o trabalho feito por esta força em um ciclo de oscilação é igual à radiação emitida pelo elétron. A emissão então simplesmente requer a presença desta força de impulso, que é a fonte da radiação emitida.

O movimento oscilatório do elétron pode ser escrito da seguinte forma [2, 3, 4]:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = 0 \quad 1.15$$

onde z é a direção de oscilação do elétron, d^2z/dt^2 é a aceleração nessa direção, e e m são a carga elétrica e a massa do elétron, respectivamente. $\omega_0 = \sqrt{D/m}$ é a frequência central de oscilação. A constante γ é chamada de *constante de amortecimento clássica* que descreve a energia perdida em cada oscilação.

Assume-se na equação (1.15) que a força do impulso é proporcional à velocidade da oscilação e que o elétron oscila livremente, ou seja, considera-se que a força do impulso é pequena comparada com a força de ligação do elétron.

A solução real de (1.15) com $z(0) = z_0$ e $\dot{z}(0) = 0$, é

$$z(t) = z_0 e^{-(\gamma/2)t} [\cos \omega t + (\gamma/2\omega) \sin \omega t] \quad 1.16$$

Para átomos reais o amortecimento é extremamente pequeno, o que significa que $\gamma \ll \omega_0$. No caso do césio, por exemplo, o valor da constante de amortecimento γ é de ~ 5 MHz enquanto que a frequência ω_0 do nosso laser é de ~ 350 THz. Portanto, o segundo termo da equação (1.16) pode ser negligenciado e a sua solução é

$$z = z_0 \exp(-\gamma/2)t \exp(-i\omega_0 t) \quad 1.17$$

O campo elétrico de radiação emitido por uma carga oscilante tem uma dependência temporal para $t \geq 0$ da forma mostrada na Figura 1.3 é expressada matematicamente da seguinte maneira:

$$E(t) = E_0 \exp\{-i(\omega_0 - i\gamma/2)t\} \quad 1.18$$

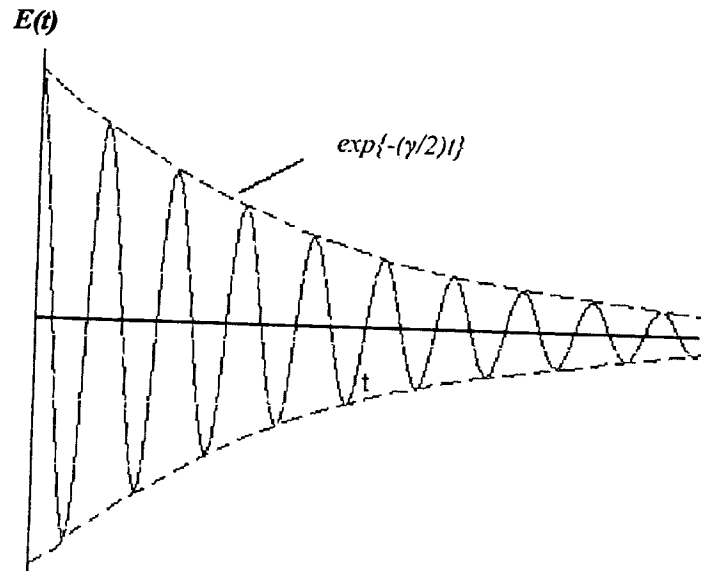


Fig. 1.3. Campo elétrico gerado por um oscilador clássico

Devido a que a amplitude $E(t)$ do campo de oscilação decresce gradualmente, a frequência da radiação emitida não é mais monocromática tal como acontece no caso de uma oscilação com amplitude constante. Portanto, para conhecer o comportamento em frequência da amplitude do campo elétrico de radiação do dipolo e ter acesso a largura espectral da transição atômica, calculamos a transformada de Fourier do comportamento temporal do campo, tal que:

$$E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad 1.19$$

substituindo em (1.19) a equação dada por (1.18), obtemos

$$E(\omega) = \frac{E_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left\{ - \left[\frac{\gamma}{2} + i(\omega - \omega_0) \right] t \right\} dt \quad 1.20$$

integrando sobre t , obtemos

$$E(\omega) = \frac{-E_0/\sqrt{2\pi}}{i[(\omega - \omega_0) + i\gamma/2]} \quad 1.21$$

A distribuição da intensidade de energia absorvida ou emitida por um oscilador clássico é proporcional ao módulo do campo ao quadrado, isto é

$$I_\omega \propto E_\omega^2 = (const) \left[(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 \right]^{-1} \quad 1.22$$

ou,

$$I_\omega = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} = I_0 L(\omega - \omega_0, \gamma) \quad 1.23$$

A expressão

$$L(\omega - \omega_0, \gamma) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad 1.24$$

da equação (1.23), é conhecida como *perfil de amortecimento* ou *forma de linha natural* ou *radiativa*. Também chamado de *perfil de Lorentz* (Fig.1.4) e cuja largura a meia altura (FWHM) é dada por

$$\Delta\Gamma = \gamma = \frac{1}{\tau} \quad 1.25$$

onde τ é o tempo de vida do estado excitado em um sistema de dois níveis.

Esta é exatamente a largura que é predita pela aplicação do princípio de incerteza de Heisenberg.

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar \Delta\omega \cdot \tau \approx \hbar \quad 1.26$$

$$\Delta\omega \approx \frac{1}{\tau} \quad 1.27$$

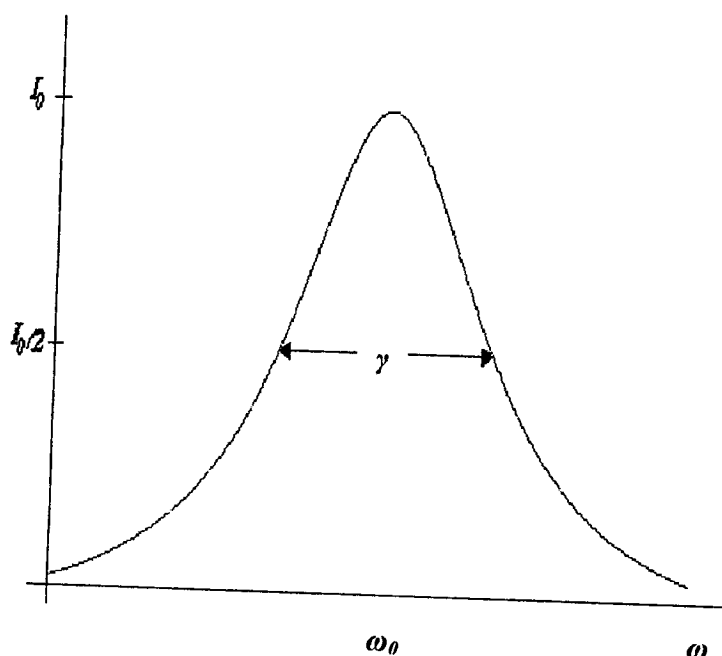


Fig. 1.4. Distribuição espectral da radiação mostrando o perfil de linha Lorentziano normalizado dado pela equação (1.25).

4.2. Alargamento Doppler

Geralmente o perfil de linha Lorentziano possuindo uma largura natural γ , tal como foi visto na seção anterior, não pode ser observado diretamente devido ao fato de se achar mascarado por outros efeitos de alargamento. Uma das maiores contribuições a largura de linha espectral em gases confinados em células óticas a baixa pressão a uma determinada temperatura é o fato dos átomos estar em constante movimento aleatório o que se traduz na chamada largura Doppler.

Consideremos então um átomo excitado e com velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ no referencial do observador em repouso. O átomo emite radiação de frequência ω_0 no seu sistema próprio de coordenadas. No limite não relativístico ($v \ll c$), o deslocamento na frequência medido no referencial do laboratório é

$$\omega = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad 1.28$$

onde $\vec{k}$ é o vetor de onda na direção da emissão.

Considerando o eixo $\vec{x}$ positivo como a direção de propagação da onda temos que $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$, sendo $k = 2\pi/\lambda$, então a equação (1.28) se escreve;

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v_x}{c} \right) \quad 1.29$$

O sinal negativo é tomado quando o átomo se desloca em sentido contrario à direção da onda, temos então um deslocamento para uma frequência menor e fala-se de um deslocamento para o vermelho. E se o sinal é positivo, significa que o átomo se desloca na mesma direção de propagação da onda, e neste caso estamos falando de um deslocamento para o azul.

O alargamento Doppler depende das velocidades dos átomos. A expressão que relaciona as velocidades dos átomos de um gás ideal com a temperatura. T é a distribuição de Maxwell-Boltzmann. O número de átomos $n(v_x)dv_x$ por unidade de volume com velocidades entre v_x e $v_x + dv_x$ é

$$n(v_x)dv_x = \frac{N}{v_p \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(v_x / v_p \right)^2 \right\} \quad 1.30$$

onde N é a densidade total de átomos do gás, $v_p = (2k_B T/m)^{1/2}$ é a velocidade mais provável, m é a massa do átomo, e k_B é a constante de Boltzmann. Inserindo a expressão (1.29) e $dv_x = (c/\omega_0)d\omega$ na equação (1.30) obtemos o número de átomos com frequências de absorção deslocadas de ω_0 dentro do intervalo ω e $\omega + d\omega$.

$$n(\omega)d\omega = N \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right]^2 \right\} d\omega \quad 1.31$$

Dado que a potência absorvida $P(\omega)d\omega$ é proporcional à densidade de átomos $n(v_x)dv_x$ emitindo ou absorvendo no intervalo $d\omega$, o perfil de intensidade de uma linha espectral Doppler é

$$I_\omega = I_0 \exp \left\{ - \left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right]^2 \right\} \quad 1.32$$

A expressão (1.32) é um perfil Gaussiano (Fig. 1.5) de largura a meia altura (largura Doppler) dada por

$$\Gamma_D = \frac{2\sqrt{\ln 2} \omega_0 v_p}{c} = \left(\frac{\omega_0}{c} \right) \sqrt{8k_B T \ln 2 / m} \quad 1.33$$

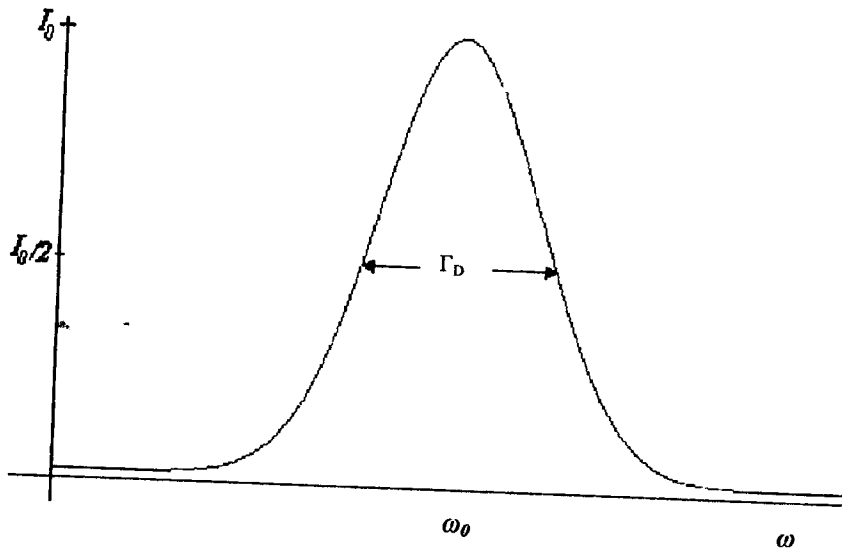


Fig. 1.5. Distribuição Gaussiana normalizada dada pela equação (1.32) descrevendo o alargamento Doppler das linhas espectrais

O perfil da linha espectral de um gás atômico não se apresenta experimentalmente como sendo estritamente Doppler, ou seja, ele não pode ser representado por uma perfil Gaussiano puro. De fato, para cada classe de velocidade já existe o alargamento natural

(além de outros mecanismos de alargamento). Para obter a forma de linha espectral da resposta dos átomos de um vapor, deve-se tomar em conta que cada grupo desses átomos possui uma velocidade determinada, e tem, como consequência, um perfil Lorentziano dado pela equação (1.24). O deslocamento Doppler então é obtido substituindo-se a frequência central ω_0 por ω' (ver figura 1.6), ou seja, tomando

$$L(\omega - \omega', \gamma) = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} \quad 1.34$$

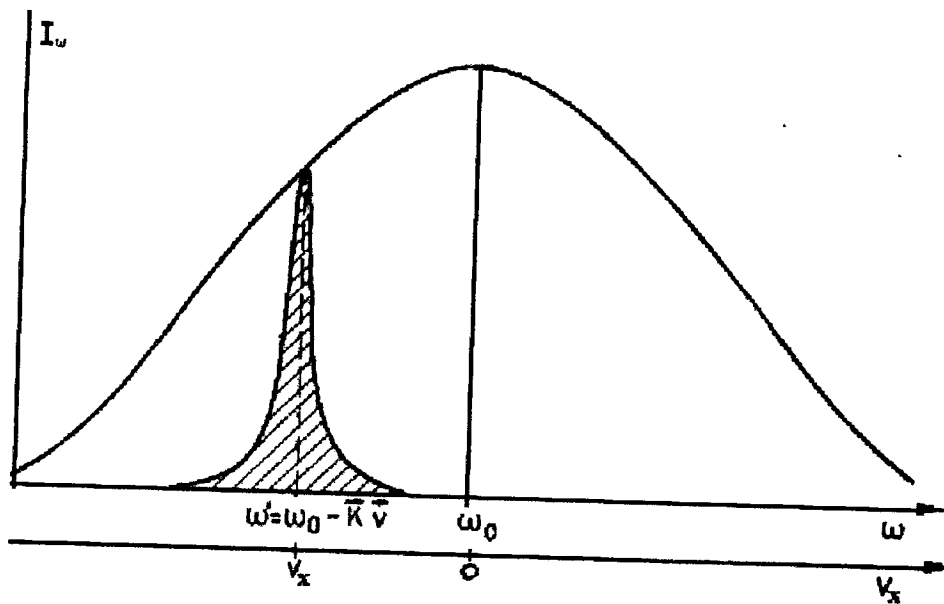


Fig. 1.6. Perfil de Lorentz centrado em $\omega' = \omega_0 - v_x/c$ que pertence a átomos com um grupo e velocidades com componente v_x .

Então, o perfil espectral da distribuição I_ω da absorção ou emissão total de todos átomos na transição $1 \rightarrow 2$ ou $2 \rightarrow 1$ é dada pela convolução do perfil de Doppler da equação (1.32) com o perfil natural dado pela equação (1.23).

$$I_{\omega} = I_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \exp\left\{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p}\right]^2\right\} d\omega \quad 1.35$$

Este perfil de intensidade é chamado de *Perfil de Voigt* (ver figura 1.7).

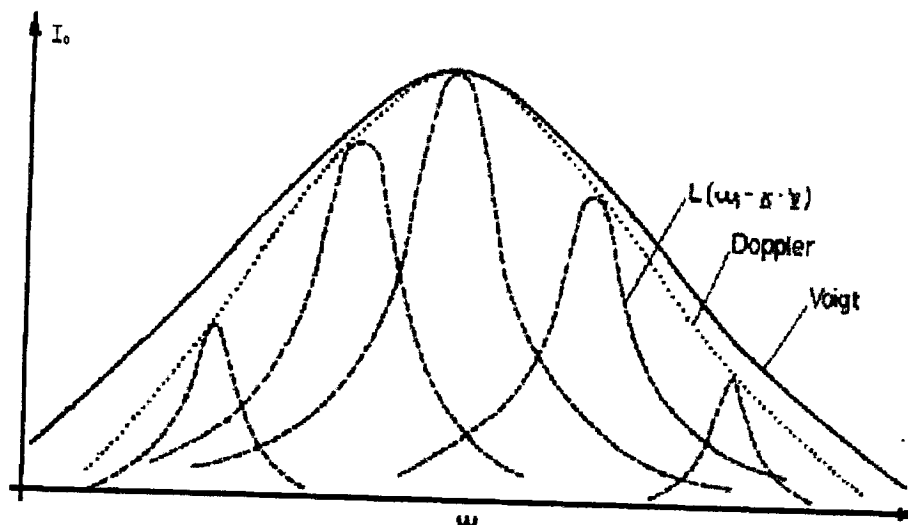


Fig. 1.7. Distribuição de um perfil de Voigt como sendo a convolução de um perfil Gaussiano e um perfil Lorentziano

Especificamente nos trabalhos realizados nas experiências relatadas nesta dissertação, usamos a linha D_2 do césio, onde, nos dois tipos de estudos experimentais, usamos a técnica de espectroscopia de absorção linear de um feixe laser quando atravessa um vapor atômico de césio contido numa célula ótica (um capilar, no caso da segunda experiência). É importante então chamar a atenção para a separação em energias do estado excitado da linha D_2 do césio tal que o alargamento Doppler, à temperatura ambiente ou superior, não permita a resolução dessas linhas.

Nas duas experiências que realizamos a temperatura nas células de césio era igual a ambiente ou ligeiramente superior, correspondendo a densidades de átomos de césio entre $\sim 2-3 \cdot 10^{10}$ átomos/cm³. Nessas condições o alargamento Doppler domina completamente os

espectros superando a separação das linhas espectrais observadas nestas experiências. O alargamento Doppler para o cério, é de ~ 380 MHz a temperatura de 300 K, calculado conforme a equação (1.34) e donde se há substituindo o valor para o comprimento de onda da transição da linha D_2 de $\lambda = 852.1$ nm. Como é de se observar o alargamento espectral Doppler é muito maior do que a largura natural da linha D_2 que é de só ~ 5 MHz. A largura dos lasers de diodo usados é de ~ 40 MHz e também pode ser negligenciada quando é comparada com a maior contribuição do alargamento Doppler.

Se considerarmos a estrutura hiperfina da linha D_2 do cério (Fig. 1.8 e Fig. A1 do anexo A), vemos que o estado fundamental $6^2S_{1/2}$ possui dois estados hiperfinos, $F=3$ e 4 ; o estado excitado c possui quatro sub-estados hiperfinos, a saber $F'=2, 3, 4$ e 5 . A separação entre os dois estados hiperfinos do estado fundamental é de 9.1 GHz e é muito maior que a largura Doppler a temperatura de trabalho em nossas experiências, desta forma as linhas de absorção a partir dos estados hiperfinos $F=3$ e 4 no estado fundamental são bem separados e não são afetados pelo alargamento Doppler. As transições possíveis entre os estados fundamental $6^2S_{1/2}$ e excitado $6^2P_{3/2}$ são seis, a saber de $F=3 \rightarrow F'=2, 3$ e 4 e de $F=4 \rightarrow F'=3, 4$ e 5 . Desta forma, quando o laser excita uma transição entre o estado fundamental e o estado excitado, a linha espectral observada é a convolução das larguras homogêneas dos estados hiperfinos com a largura Doppler. Como exemplo, vejamos o caso em que o laser excita a transição $F=4 \rightarrow F'=5$ o espectro observado é convolução das larguras homogêneas dos estados hiperfinos do estado excitado permitidas $F'=3, 4$ e 5 com a largura Doppler.

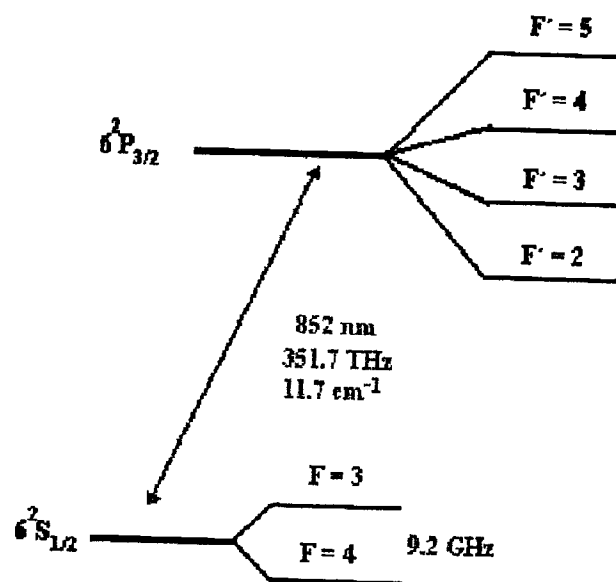
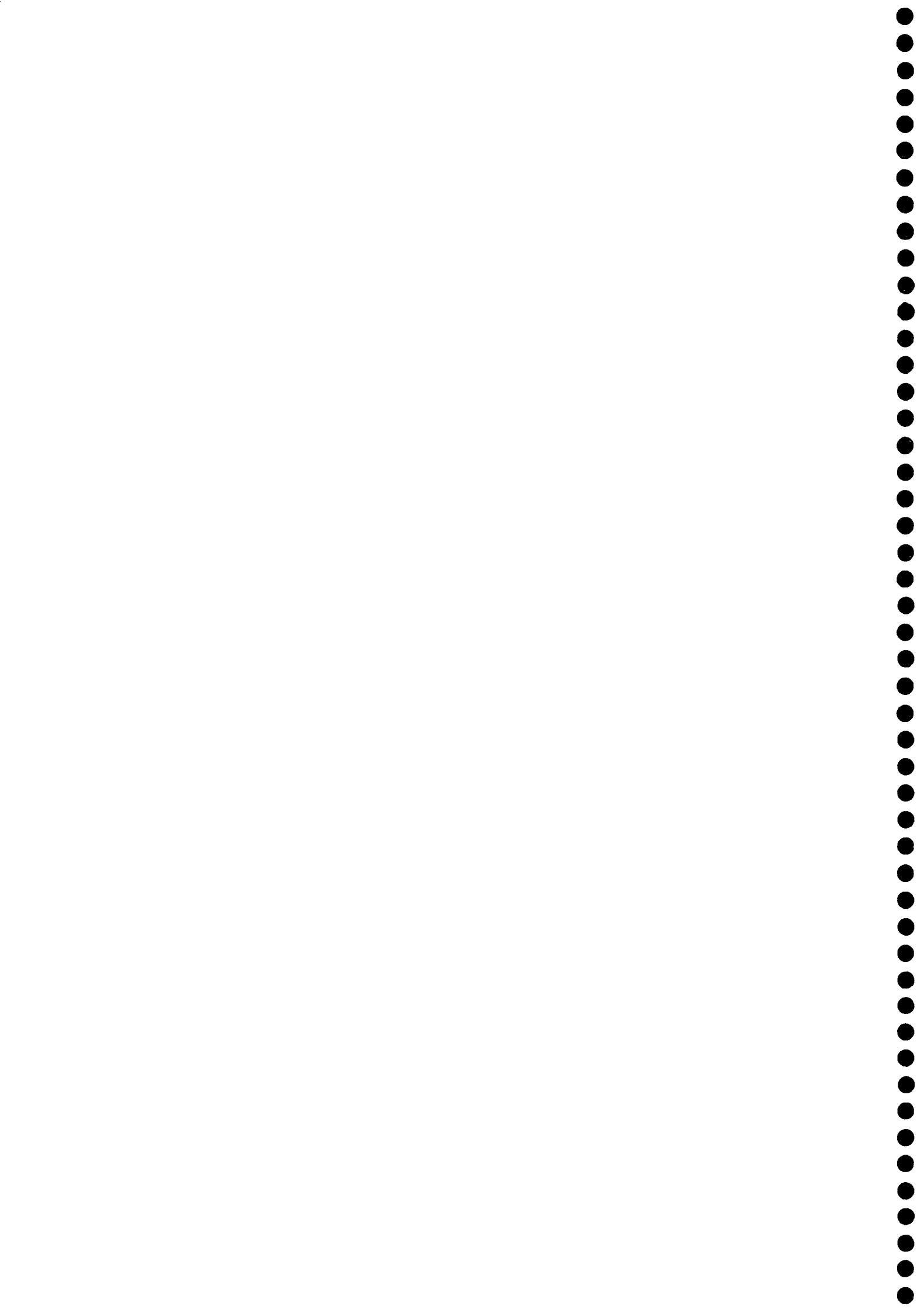


Fig. 1.8. Estrutura hiperfina da linha D2 do átomo de césio.



CAPITULO II

PROCESSO FÍSICO DO APRISIONAMENTO DE RADIAÇÃO

1. Introdução

Neste capítulo, apresentamos uma definição do significado físico do processo de *transporte radiativo de energia da excitação ótica* e fazemos uma revisão histórica de trabalhos relevantes feitos no contexto do aprisionamento de energia ressonante em vapores atômicos e plasmas de baixa pressão. Descreve-se, de seguida, de forma sumária, algumas aplicações onde é obrigatória uma descrição pormenorizada do transporte radiativo. Fazemos depois uma descrição da equação integro-diferencial de Holstein-Biberman. Fazemos também um resumo das aplicações deste processo; assim como fazemos uma pequena discussão sobre a função de redistribuição de frequências.

2. Transporte radiativo de energia.

Neste estudo, consideramos o fenómeno em que a emissão de energia electromagnética de um átomo provoca a excitação de outro átomo. Em conjuntos de átomos ou moléculas, os processos elementares de emissão/absorção de fótons podem suceder-se de modo a ter-se

uma cadeia de movimentos aleatórios de fótons dentro da amostra de átomos (ver, Fig. 2.1). A excitação original externa como que deambula de aqui para lá na amostra pulando de átomo em átomo até que suceda uma de duas coisas: (i) a excitação seja perdida irreversivelmente por um processo não radiativo conhecido como *quenching* na literatura científica e que não é mais que a conversão da excitação em energia térmica [5], em colisões com íons, átomos ou elétrons, ou (ii) um fóton consiga finalmente escapar dos limites que definem a amostra. Nós limitamos nosso estudo a este último caso.

Estes processos de emissão/reabsorção sucessivas é conhecido por vários nomes distintos sobretudo dependentes da tradição estabelecida nas várias áreas do conhecimento. Na literatura dos meios atômicos, por exemplo, normalmente se fala de aprisionamento da radiação (*radiation trapping*, *imprisonment of resonance radiation*, ou *radiation diffusion*).

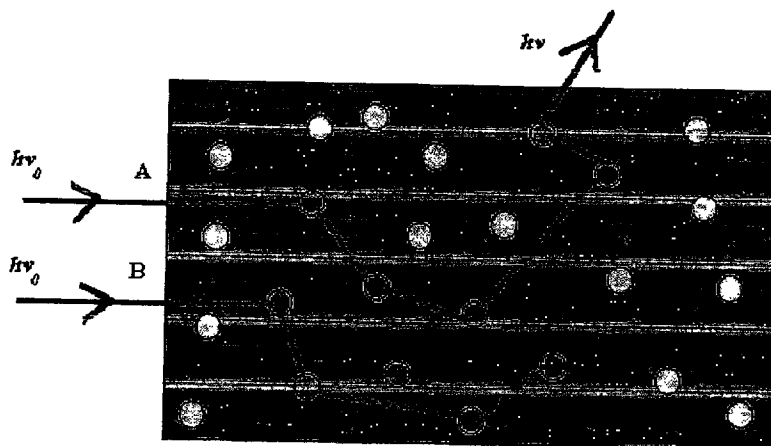


Figura 2.1. Esquema de duas trajetórias possíveis da excitação em uma amostra. No caso A, após várias reabsorções e remissões, o fóton alcança os limites da amostra podendo então ser detectado experimentalmente. No caso B a excitação perde-se no interior da amostra por desexcitação não radiativa (que não será tratado neste trabalho).

O tipo de transporte radiativo que estudamos consiste no processo sequencial de emissão de fótons por átomos de césio excitados opticamente por uma radiação laser ressonante, seguido

da absorção desses fótons por átomos inicialmente no estado fundamental. As distâncias envolvidas na discussão do presente trabalho são de fato sempre muito menores do que as dimensões do volume da amostra (célula ótica). Desta forma, observamos que a resposta temporal do sistema vapor atômico a uma excitação externa é maior que os tempos de vida das transições óticas envolvidas.

A excitação cria uma população de átomos excitados na amostra e o que se detecta são os fótons emitidos pela amostra após os processos de difusão múltipla. Ao contrário do que geralmente se encontramos na literatura, em trabalhos onde se detecta a evolução temporal dos fótons emitidos pela amostra, nós trabalhamos em regime de c.w. De fato poucos trabalhos foram feitos nesse regime, para se estudar por exemplo, o perfil espacial da difusão de fótons. Devidos à reabsorção podemos procurar quantificar o transporte da excitação na amostra de uma forma aproximada definindo um *fator de aprisionamento*—*trapping factor* como um número médio de n eventos de absorção/reemissão na amostra [6]. Se definirmos então uma probabilidade de escape (menor que a unidade) g_0 como o inverso desse número médio de reabsorções/remissões, a evolução temporal dos fótons é experimentalmente medida como sendo $\exp(-A_{21} t/n) = \exp(-A_{21} g_0 t)$ uma vez que os fótons que seriam detectados ao tempo t passam agora a ser detectados em média a um tempo superior igual a nt . O decaimento da excitação é mais lento que na ausência de reabsorção o que se traduz em uma noção intuitiva que a excitação ficou presa ou *aprisionada* na amostra durante um tempo maior do que o tempo de vida natural da transição [6, 7]. Portanto, o sinal medido depende de fatores macroscópicos como a densidade do vapor, as dimensões e a forma da célula. Quando se trabalha em regime pulsado, o efeito mais óbvio do aprisionamento de radiação é o incremento na constante de decaimento temporal da

radiação emergente da amostra depois de que a excitação é desligada, isto é, um incremento aparente do tempo de vida radiativo da transição envolvida.

3. Revisão histórica

Em 1922, Compton formulou a primeira teoria quantitativa para o transporte radiativo [8]. Sob a influência determinante dos trabalhos de Einstein sobre a difusão (movimento Browniano), Compton tratou o problema de transporte radiativo como sendo formalmente idêntico à difusão gasosa; os fótons seriam caracterizados por uma única frequência possível e por um coeficiente de absorção α . Assim sendo, cada fóton individual sofreria vários eventos de absorção/reemissão caracterizados por um livre percurso médio entre reabsorções de $1/\alpha$. O equivalente das colisões na difusão dos átomos era representado pelo processo de absorção do fóton com posterior emissão passado em média um tempo τ de tal modo que a velocidade efetiva de difusão da radiação seria $1/\alpha\tau$. Haveria então uma tendência natural para a radiação ficar retida no gás durante um intervalo de tempo que poderia ser significativamente superior ao tempo τ de retenção da excitação em cada átomo considerado individualmente e, o efeito seria tão mais importante quanto menor for o livre percurso médio da radiação no meio. No entanto, apesar deste argumento intuitivo de Compton ser bastante obvio, surgia algo fundamentalmente estranho em contra, pois acontecia que em certas situações a desexcitação gerada pela radiação incidente era muito mais rápida que a desexcitação natural o que não é razoável. Isto levou Milne [9] a deduzir uma equação de difusão modificada para remediar a situação.

Em 1925 Lucy Hayner levou a cabo o primeiro estudo quantitativo do fenômeno, usando a radiação ressonante do mercúrio de 253.7 nm [10]. Fez incidir radiação proveniente de uma

lâmpada de mercúrio sobre uma das faces planas de uma célula cilíndrica durante o tempo necessário para se alcançar um estado estacionário. De seguida a fonte de excitação foi interrompida, porém devido ao aprisionamento da radiação ressonante na célula, a excitação emergente a partir da face oposta não desaparecia instantaneamente mas bem diminuía gradualmente. Este trabalho foi de influência considerável e serviu de inspiração para os estudos posteriores de Milne [9] e depois de Mark Zemansky [11]. Este último autor procurou resolver a contradição existente entre alguns resultados experimentais e as previsões da teoria de difusão generalizada de Compton-Milne e realizou uma versão melhorada da experiência original de Hayner. Conseguiu então mostrar que a radiação emitida a partir da parte central de um tubo de descarga poderia ser caracterizada por um tempo de desexcitação de aproximadamente de mil vezes superior ao tempo de vida atômico intrínseco e, que, a um aumento do número total de átomos na amostra ou ao aumento da dimensão da amostra, corresponde necessariamente uma diminuição da velocidade de desexcitação resultado de uma maior importância da reabsorção. No entanto, as previsões quantitativas da teoria e os resultados experimentais continuavam a diferir de várias ordens de grandeza para opacidades elevadas. Zemansky chamou a atenção para este fato e deu algumas justificações possíveis para esta discrepância. Entre as possíveis causas, incluiu o fato da importância da função de distribuição espectral, pois não podia-se desprezar o aprisionamento da radiação de frequências diferentes do centro da linha. No entanto, assumiu incorretamente que “a radiação que constitui a linha de absorção se difunde como um todo através do vapor” e que, portanto, o processo pode ser descrito como uma equação de difusão. A difusão deixaria de ser descrita pelo coeficiente de absorção no centro da linha como Compton assumiu originalmente, mas deveria antes ser caracterizada por um “coeficiente de absorção médio ou equivalente”. Estas idéias foram

continuadas de modo independente em 1932 primeiro por Samson [12] e depois por Kenty [13], autores que propuseram duas definições deste *coeficiente de absorção equivalente* baseadas em diferentes abordagens da forma como o espectro atômico iria afetar os detalhes da migração. Ambos autores consideraram o caso particular de uma distribuição espectral correspondente ao alargamento de Doppler e Kenty chegou assim à conclusão inesperada de que, para um meio infinito, o coeficiente de difusão é infinito. Este é um resultado físico genuíno que traduz o fato de que os fótons correspondentes a frequências bastante afastadas do centro da linha espectral (ou seja, nas asas da distribuição), embora em número muito reduzido, tem uma contribuição determinante para o alargamento da excitação por reabsorção [13]. A formulação proposta por Kenty é a mais correta e os seus cálculos provam que o formalismo de uma equação de difusão não é aplicável à descrição do fenômeno de transporte radiativo de radiação ressonante num meio atômico. Este fato só foi no entanto reconhecido pela primeira vez em 1947 por Holstein [14] e por Biberman [15], os quais propuseram, de forma independente, uma equação integro-diferencial do tipo Boltzmann para descrever a reabsorção em vapores atômicos. Holstein generalizou o trabalho original de Kenty e conseguiu demonstrar que não era possível definir um livre percurso médio nem para uma distribuição de Doppler nem para uma distribuição de tipo Lorentz [14]. Renuncia então a um formalismo de uma equação de difusão e propõe uma equação integro-diferencial tipo equação de taxa para descrever o transporte de radiação ressonante em vapores atômicos. Influenciado pelas experiências anteriores de L. Hayner [10] e de M. Zemansky [11], considera a situação de relaxação da excitação numa geometria de camada infinita entre duas superfícies a partir de uma distribuição inicial criada uma fotoexcitação externa interrompida ao tempo zero e concentra os esforços numéricos de resolução da equação para o caso de um tempo suficientemente longo para

que a excitação na amostra não recorde os detalhes da distribuição inicial. Consegue chegar assim a expressões para o modo de relaxação da excitação de menor constante cinética o qual foi mais tarde denominado como o modo fundamental de Holstein.

A proposta da equação integro-diferencial de Holstein foi imediatamente seguida de provas experimentais de decaimentos da radiação ressonante para a linha 253.7 nm do mercúrio para opacidades médias, obtendo-se melhores concordâncias do que as obtidas com a teoria de difusão de Compton-Milne [16]. Estes resultados experimentais revelaram a necessidade de incorporar os efeitos do alargamento colisional com o aumento da pressão do vapor, efeitos que Holstein havia reconhecido, porém intencionalmente ignorados por ele para reduzir as dificuldades matemáticas [17]. Os estudos mais recentes em vapores atômicos foram conduzidos sobretudo com o intuito de levantar algumas das aproximações físicas usadas na teoria clássica e de generalizar o tratamento original para incluir novos efeitos. Ainda na década de 50, foi incorporada na descrição de Holstein-Biberman a possibilidade de excitação/desexcitação por colisões com elétrons [18] uma vez que a proposta inicial só contabilizava o caso de fotoexcitação. Foram também realizados estudos em que se incluiu uma descrição da influência do efeito da estrutura hiperfina das linhas atômicas, do alargamento simultâneo de Doppler e colisional [19], alargamento natural [20], redistribuição parcial de frequências [21-27]. Outros trabalhos relevantes tratam do desenvolvimento de uma aproximação analítica para a solução de Holstein, incluindo um número arbitrário de modos para as geometrias ideais de cilindros infinitos [28-32], a aplicação da teoria para prever o comportamento e otimizar o rendimento de conversão de energia elétrica em energia luminosa em lâmpadas fluorescentes de misturas de mercúrio com gases raros [5], o desenvolvimento de métodos de cálculo adequados para modelos atômicos de mais de dois níveis [33] e onde sejam importantes efeitos não lineares [34-36],

inclusão da influência combinada de aprisionamento e difusão atômica [37, 38] e ainda a contabilização do efeito da reflexão nas paredes que limitam o volume experimental [39, 40].

A maior parte do esforço no desenvolvimento de soluções aproximadas para a equação de Holstein em condições reais tem-se concentrado em geometrias ideais em que o espalhamento da radiação pode de algum modo ser formulado em uma coordenada generalizada unidimensional; exemplos dessas geometrias são: uma placa infinita [7, 14, 28, 29, 31], um cilindro infinito [22, 31, 32, 41] e uma geometria esférica finita [6, 41]. Para a geometria de placa infinita foram desenvolvidos alguns códigos numéricos cujo acesso é livre e que permitem o cálculo dos valores próprios e dos modos de Holstein tanto para o problema clássico de dois níveis [6, 42, 43] como para o caso mais complexo de um modelo de três níveis [44].

Na maior parte dos casos, a contabilização do efeito da reabsorção é feita pelo uso somente do modo fundamental de Holstein, obtido para as geometrias ideais e unidimensionais de placas, esferas ou cilindros infinitos [7, 10], cuja justificação reside no fato de que o cálculo matemático para geometria realistas tridimensionais é muito difícil. Sem tais aproximações obter soluções analíticas exatas para a equação de Holstein é impossível [7]. porém existem atualmente soluções em duas e três dimensões que usam cálculos Montecarlo e numéricos que dão resultados muito mais realistas [33– 35, 38, 39, 43 - 45]. Desde que através do desenvolvimento da teoria do transporte radiativo a maioria dos pesquisadores tem-se concentrado principalmente no regime de altas opacidades, isso é, meios óticamente densos ($kL \gg 1$) [28-33], poderia se considerar o problema quase completamente resolvido, tanto desde o ponto de vista teórico como experimental. No entanto, pode-se também usar esta teoria no estudo de meios regimes de baixas e opacidades intermédias, por exemplo,

Blickensderfer [45] sustentou que a teoria de Milne-Samson dá resultados quase exatos em baixas opacidades. Porém Molisch [7] tem demonstrado que a suposição feita por Blickensderfer, dá resultados incorretos, embora aceitáveis em muito baixas opacidades, são totalmente erradas para opacidades intermédias. Para Molisch, um erro freqüentemente cometido é o fato de não incorporar o modos de Holstein mais elevados na análise teórica. Geralmente, nos experimentos de decaimento temporal, a influência de modos de ordem superior são eliminados, dando ao sistema um determinado período de tempo tal que os modos secundários tenham desaparecido permanecendo só o modo principal. Desta maneira, uma medição mais exata não é possível, pois, devido à influência do ruído a determinação de uma medida cuidadosa piora com o tempo. Por tanto, o uso dos modos de relaxação de Holstein mais elevados é obrigatório ainda no estado estacionário.

4. Aplicações do aprisionamento de radiação

Uma das aplicações mais importantes do ponto de vista comercial onde o aprisionamento radiativo de energia desempenha um papel determinante é sem dúvida o uso de lâmpadas de descarga elétrica [46]. A compreensão do funcionamento para melhorar a eficiência destas lâmpadas exige uma contabilização adequada da influência do aprisionamento radiativo pois quanto maior a eficiência do aprisionamento radiativo, maior é o tempo que a radiação permanece no interior do plasma e, assim, temos menor quantidade de radiação emergindo da lâmpada por unidade de tempo.

Outra aplicação útil do transporte radiativo é o uso de concentradores solares luminescentes para a conversão da energia solar em energia elétrica. A idéia consiste em usar dispositivos (geralmente placas cheias de um material químico fluorescente) que absorve a radiação

solar que incide sobre ela para logo emití-la em todas direções, mas parte da radiação emitida, que é refletida nas paredes da placa em um ângulo maior que o ângulo crítico sobre reflexão total interna, então esta é como consequência concentrada em um ponto específico onde existe um sistema que converte a energia radiante em energia elétrica [47, 48].

Um outro contexto onde a reabsorção é também importante é o uso de cintiladores orgânicos para a detecção de radiação ionizante [49, 50].

Outra aplicação onde o aprisionamento radiativo pode desempenhar um papel importante é o uso de células com vapores atômicos funcionando como filtros atômicos de linhas ALF (Atomic Line Filters). Estes filtros são usados em comunicações ópticas em meios livres ou em sistemas LIDAR (LIght Detection And Ranging) que é um método para medir distâncias usando lasers [51]. O protótipo destes sistemas é o filtro baseado no vapor de césio usado em comunicações submarinas [6, 34].

O aprisionamento da radiação ressonante determina em grande parte a eficiência dos lasers de gás. Considerando um diagrama de só três níveis de energia, a excitação (por exemplo, através de uma descarga de elétrons) leva os átomos para um nível de energia mais elevada. Se a excitação decair agora para o nível intermédio, é possível alcançar condições de inversão de população entre este nível e o nível de maior energia se o tempo de relaxação do nível intermédio for inferior ao tempo de vida natural do nível mais alto. No entanto, se houver aprisionamento radiativo da radiação correspondente à emissão do nível intermédio para o nível fundamental, existirá uma diminuição da velocidade de desexcitação do nível intermédio e uma diminuição do ganho tendo-se como consequência a diminuição do efeito laser. A dinâmica destes sistemas é extremamente complexa pois é necessário considerar o efeito da emissão estimulada tornando-se um problema não linear.

5. Equação de Holstein-Biberman

Ainda que o formalismo de uma equação integro-diferencial de tipo Boltzmann proposto originalmente por Holstein e Biberman tivesse como motivação experimental o transporte radiativo em vapores atômicos, esta equação é também válida para sistemas moleculares desde que se introduzam alterações mínimas [52].

5.1. Equação para um impulso Delta

Seja um volume confinado onde possa ocorrer o transporte radiativo da excitação. Suponha-se que a $t = 0$ é excitada uma pequena fração das espécies químicas N_0 criando uma determinada distribuição espacial de densidade de excitação dada por $n(\vec{r}; 0)$. Holstein considerou que esta distribuição inicial da excitação era criada como resultado de uma fotoexcitação contínua, interrompida no instante inicial, mas a sua formulação matemática é equivalente a uma criação de excitação por um impulso instantâneo desde que a fração de espécies excitadas seja suficientemente pequena para que se possam desprezar efeitos não lineares. Assim, a relaxação temporal da distribuição inicial da excitação é governada pela equação de Holstein-Biberman [14, 15, 26]:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma n(\vec{r}, t) + k_r \int_V f(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad 2.1$$

onde $\Gamma = k_r + k_{nr}$ é a constante de relaxação total do estado excitado a qual resulta da existência de mecanismos radiativos com constante cinética k_r e não radiativos k_{nr} de relaxação. O termo integral na equação anterior quantifica a transferência radiativa entre as coordenadas de emissão $\vec{r}'$ e de reabsorção $\vec{r}$, integrada para todo o volume da amostra. A relaxação total da excitação em cada coordenada $n(\vec{r}, t)$ depende da velocidade global Γ ,

mas a transferência radiativa depende apenas da constante de velocidade de emissão de radiação. Holstein considerou inicialmente apenas existir relaxação radiativa do estado excitado (ausência de desativação colisional com as paredes ou com outros átomos) e a sua proposta original substitui então k_r por Γ . Na ausência de aprisionamento, a excitação decai com um tempo de vida intrínseco de $\tau_0 = 1/\Gamma$.

A transferência radiativa é contabilizada através da definição de $f(\vec{r}, \vec{r}')$ como a probabilidade média que um fóton emitido na coordenada $\vec{r}'$ por um átomo ou molécula excitados, seja absorvido num elemento de volume em torno da coordenada $\vec{r}$:

$$f(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^{\infty} \Phi(\nu) \frac{1}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|^2} k(\nu) e^{-k(\nu)|\vec{r} - \vec{r}'|} d\nu \quad 2.2$$

A integração é feita na distribuição espectral da emissão dada pelo perfil (normalizado) $\Phi(\nu)$, e $k(\nu)$ é o coeficiente de absorção a cada frequência de emissão ν . Em vapores atômicos e em uma gama bastante extensa de condições, pode-se assumir que a absorção é dada por $k(\nu) = k$, $\Phi(\nu)$ e foi nestas condições em que a absorção é diretamente proporcional ao espectro de emissão que a equação original de Holstein-Biberman foi proposta.

As equações (2.1) e (2.2) apresentam as seguintes aproximações [6, 14, 53].

- ❖ i) Apenas se consideram dois níveis de energia no processo de transferência radiativa. Durante muito tempo, a maior parte dos resultados em vapores correspondeu a linhas de ressonância de átomos alcalinos. Esta situação corresponde a uma situação típica de modelo de dois níveis sendo o protótipo a transição ressonante entre o nível fundamental $3s$ e os níveis excitados $3p$ no vapor de sódio.

- (ii) Despreza-se o tempo de propagação da radiação no meio. Em comparação com o tempo de retenção da excitação em cada espécie excitada τ_0 , a transferência é considerada instantânea o que é uma aproximação razoável exceto para meios muito extensos de opacidade baixa ou para tempos de vida de sub-picosegundos. Por exemplo, os primeiros estados excitados dos átomos alcalinos têm em geral cerca de 30 ns de tempo de vida e, mesmo para células de 30 cm, leva menos que 1 ns para a radiação se propagar de uma extremidade da célula até outra [6].
- (iii) Desprezam-se efeitos de fronteira nos limites do volume que confina a amostra. Não há desexcitação colisional nas paredes ou reflexão da radiação. Toda a excitação que consegue alcançar as paredes é perdida para o exterior (ou totalmente absorvida nas paredes).
- (iv) São desprezados todos os eventos de difusão de radiação no meio. A transferência da excitação entre as coordenadas $\vec{r}'$ e $\vec{r}$ é feita apenas através de percursos retilíneos sem eventos de difusão no interior da amostra ou reflexão nos limites.
- (v) As posições das espécies excitadas não se alteram entre a absorção e a posterior reemissão. Isto implica que a transferência da excitação entre dois quaisquer pontos só se possa dar como resultado de um evento de transferência radiativa. Em um vapor atômico onde ocorre transferência da excitação por movimento térmico, o deslocamento de um átomo excitado é de cerca de 30 μm por cada 30 ns em condições de laboratório típicas sem se considerar colisões [6].
- (vi) A reemissão dos fótons é assumida isotrópica e, portanto, sem memória em relação à direção de absorção.
- (vii) Admite-se que a ausência de memória do processo se estende às funções de distribuição espectral da absorção e da emissão. Assumem-se espectros de emissão

$\Phi(\nu)$ constantes no referencial do laboratório para todas as espécies, correspondendo a uma redistribuição completa de frequências entre cada absorção e posterior reemissão. Existem no entanto situações em vapores atômicos em que não é possível assumir isto; há uma redistribuição incompleta e a distribuição da emissão depende de algum modo da frequência da radiação absorvida. Estes efeitos serão considerados mais tarde neste capítulo mas é suficiente nesta altura afirmar que, mesmo em vapores rarefeitos, se pode assumir pelo menos em primeira aproximação que há uma redistribuição completa em frequências.

- (viii) A distribuição espacial dos átomos no estado fundamental é assumida uniforme. Se a densidade de espécies que possam absorver não puder ser considerada constante, a opacidade é obtida através uma integração do coeficiente de absorção ao longo do percurso dos fótons $\int k(l, \nu) dl$ o que leva a complicações consideráveis no cálculo da probabilidade de transferência da radiação entre as coordenadas genéricas $\vec{r}'$ e $\vec{r}$.
- (ix) A densidade de átomos do nível de mais baixa energia é sempre muito superior à densidade de espécies excitadas emissivas. Nestas condições, a densidade de átomos que absorvem não é alterada de modo significativo pela dinâmica da migração radiativa e a absorção local é uniforme em toda a célula.
- (x) A teoria é formulada para a transferência do campo da radiação sem atender a efeitos de polarização. Para meios sem ordem preferencial, a atenuação da radiação por absorção é igual para luz natural e para luz polarizada uma vez que as orientações no meio são todas equivalentes.

É útil definir uma função de distribuição espacial normalizada em cada instante a partir da densidade de excitação total $n(\vec{r}, t)$ através de:

$$p(\vec{r}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{\int_V n(\vec{r}, t) d\vec{r}} = \frac{n(\vec{r}, t)}{N(t)} \quad 2.3$$

onde $N(t)$ é o número total de átomos excitados no tempo t . Usando esta definição a equação de Holstein-Biberman (2.1) pode-se escrever sendo

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = k_r \left[\int_V f(\vec{r}, \vec{r}') p(\vec{r}', t) d\vec{r}' - p(\vec{r}, t) \int_V f(\vec{r}, \vec{r}') p(\vec{r}', t) d\vec{r}' \right] \quad 2.4$$

A equação de Holstein é uma equação linear na densidade de átomos excitados e é um caso particular de uma equação integral de Fredholm do segundo tipo. Este tipo de equações é conhecido na matemática por admitir como solução geral equações do tipo:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i n_i(\vec{r}) e^{-\beta_i t} \quad 2.5$$

onde $n_i(\vec{r})$ são as funções próprias (estacionárias) e os β_i os correspondentes valores próprios.

Foi esta precisamente a forma de solução considerada por Holstein nos seus trabalhos originais [14, 53] e também esta é a forma tradicional utilizada dentro do âmbito da teoria de Holstein-Biberman clássica [3, 6, 18, 19, 24, 25, 28- 30, 31]. O uso de (2.5) na equação de Holstein (2.1) permite obter a equação dos valores próprios:

$$\Gamma n_i(\vec{r}) - k_r \int_V f(\vec{r}, \vec{r}') n_i(\vec{r}') d\vec{r}' = \beta_i n_i(\vec{r}) \quad 2.6$$

Integrando sobre todo o espaço, se pode obter finalmente os valores próprios

$$\beta_i = \Gamma - k_r \bar{\alpha}_i \quad 2.7$$

definidos à custa de uma probabilidade de reabsorção generalizada para cada função própria $n_i(\vec{r})$ definida como

$$\bar{\alpha}_i = \int_V \int_V f(\vec{r}, \vec{r}') p_i(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} \quad 2.8$$

As distribuições espaciais normalizadas para cada função própria estacionária $n_i(\vec{r})$ são

$$p_i(\vec{r}) = \frac{n_i(\vec{r})}{\int_V n_i(\vec{r}) d\vec{r}} = \frac{n_i(\vec{r})}{N_i} \quad 2.9$$

onde o valor de N_i permite definir a partição da densidade de excitação total por cada um dos modos próprios de relaxação na equação. (2.6).

Uma descrição física intuitiva do que ocorre no interior de uma célula a que se julga ser bastante importante em termos de cálculo dos parâmetros da teoria e do de migração espacial da excitação é a seguinte [54]: Se define um fator de escape médio no contexto da teoria clássica de Holstein e a forma modo como deverão ser estimados os coeficientes da expansão da densidade de excitação em modos de relaxação próprios na equação (2.5). É costume escrever o tempo de relaxação de cada modo próprio i como $\tau_i = \tau_0/g_i$ com g_i definido muitas vezes de forma empírica como um *fator de escape médio* da radiação associada à distribuição espacial $p_i(\vec{r})$. Desta maneira, o valor temporal médio da radiação associada a cada modo deverá corresponder a um tempo de τ_0/g_i e, por comparação com a situação de ausência de aprisionamento, diz-se que a esse tempo está associado um número médio de eventos de absorção-reemissão de $1/g_i$.

A partir das equações. (2.5) e (2.9) pode-se rescrever a expansão da solução da equação de Holstein-Biberman como:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i n_i(\vec{r}) e^{-t/\tau_i} = \sum_i N_i p_i(\vec{r}) e^{-t/\tau_i} \quad 2.10$$

A distribuição inicial é $n(\vec{r}, 0) = \sum_i N_i p_i(\vec{r})$. Os coeficientes N_i se obtém integrando sobre todo o espaço e considerando a condição de ortogonalidade das funções próprias $p_i(\vec{r})$.

$$N_i = \int_V n(\vec{r}, 0) p_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.11$$

Este método é algumas vezes proposto para se estimar os coeficientes da expansão em modos da solução da equação de Holstein [6, 7]. No entanto, este método tem uma desvantagem muito importante. Além de se assumir à partida a forma dos modos próprios, a função de distribuição espacial da excitação inicial é de difícil acesso experimental.

6. Função da redistribuição em frequências

Toda a teoria tratada anteriormente trata da redistribuição completa de frequências, isto é, que não existe nenhuma correlação entre as frequências da radiação absorvida e posteriormente reemitida. No caso de haver uma correlação entre as frequências de absorção e posterior reemissão, a equação (2.2), teria que se escrever da seguinte maneira

$$f_n(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{R(\hat{k}, \nu; \hat{k}', \nu')}{4\pi|\vec{r}' - \vec{r}|^2} k(\nu) e^{-k(\nu)|\vec{r}' - \vec{r}|} \Phi_{n-1}(\nu') d\nu' d\nu \quad 2.12$$

onde $f_n(\vec{r}, \vec{r}')$ é a probabilidade média de transmissão entre $\vec{r}$ e $\vec{r}'$, devido à reabsorção de radiação emitida pelos átomos da geração n , e a função de redistribuição R condensa a informação física sobre o mecanismo responsável pela correlação entre as frequência de absorção ν' e de emissão ν . Além disso, $\Phi_{n-1}(\nu')$ seria a função de distribuição de frequências correspondente à emissão da geração anterior. A função $R(\hat{k}, \nu; \hat{k}', \nu')$ não é mais que a probabilidade conjunta de re-direcionamento da excitação de uma direção de

$\hat{k}$ em frequência ν , devido a absorção e posterior reemissão [55]. As variáveis com um apóstrofo indicam variáveis antes da absorção que da origem à criação da geração n , enquanto as variáveis sem apóstrofo se referem o que resulta dessa absorção, ou seja, ν' é a frequência da radiação emitida pela geração $n-1$, a qual condiciona a frequência e distribuição angular da emissão da radiação emitida pela geração n localizadas em $\vec{r}$ através da função de redistribuição R . A distribuição $\Phi_{n-1}(\nu')$ poderia ser definida pela relação de recorrência

$$\Phi_n(\nu) = \int_0^\infty \int_{\nu'} \int \frac{R(\hat{k}, \nu; \hat{k}', \nu')}{4\pi |\vec{r}'' - \vec{r}|^2} k(\nu') e^{-k(\nu') |\vec{r} - \vec{r}'|} \Phi_{n-1}(\nu') d\vec{r} d\vec{r}' d\nu' \quad 2.13$$

ficando por determinar $\Phi_1(\nu)$ que seria controlada não pela migração radiativa mas por detalhes da excitação externa.

Mark Zemansky foi o primeiro em chamar a atenção sobre o possível efeito da redistribuição de frequências no caso de radiação ressonante em vapores atômicos [11]. No entanto, até o trabalho de Kenty em 1932 que considerou de maneira explícita a possibilidade de redistribuição antes da reemissão [13], sempre se falou de uma completa coerência em frequências. Ou seja, que as frequências da radiação absorvida e posteriormente reemitida eram exatamente iguais (no referencial de laboratório em que eram feitas as medidas experimentais). Holstein foi herdeiro natural da visão da RCF e foi sob esta hipótese que deduziu a sua equação clássica. No entanto, ele fez um grande esforço para justificar satisfatoriamente sua hipótese. De acordo com seus argumentos RCF seria então aceitável para os casos de alargamento por pressão e Doppler, neste último caso, desde que a distribuição de velocidades dos átomos fosse do tipo Maxwell-Boltzmann. No

entanto, o caso de alargamento natural apresentava dificuldades ainda não resolvidas até esse momento [14].

Os efeitos de redistribuição parcial de freqüências são discutidos a partir do argumento físico obvio de que necessário separar a descrição do fenômeno físico fundamental no referencial do átomo em movimento, da sua manifestação no referencial do laboratório. Neste fenômeno de tradução do fenômeno entre os dois referenciais, se faz necessário considerar a redistribuição dos fótons tanto em ângulos como em freqüências com algum detalhe e isso leva naturalmente à definição de redistribuição angular e em freqüências as quais descrevem de forma completa os processos de absorção/reemissão. Porém a inclusão das funções de redistribuição angular e em freqüência $R(\hat{k}', x'; \hat{k}, x)$ aumenta consideravelmente as dificuldades matemáticas nos cálculos de transferência radiativa. Para se mitigar isto se define umas funções de redistribuição médias, integradas na dependência angular através de:

$$R(\nu'; \nu) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} R(\hat{k}', x'; \hat{k}, x) d\Omega' \quad 2.14$$

a qual contabiliza, para cada direção de propagação dos fótons emitidos, a influência de todas as direções possíveis da radiação inicialmente absorvida.

É de se ressaltar que as funções de redistribuição integradas foram introduzidas como aproximações às correspondentes funções de redistribuição resolvidas nos ângulos para evitar as dificuldades computacionais encontradas nos métodos computacionais convencionais. Existem no entanto alguns argumentos que permitem considerar aceitável, em algumas situações, a aproximação das redistribuições integradas. Em primeiro lugar, o argumento físico justificável que a variabilidade introduzida no processo de migração é muito maior quando se considera a redistribuição em freqüência que quando se considera a

redistribuição no ângulo θ . Afinal de contas, a variação da frequência de emissão entre o centro e as asas da distribuição altera em várias ordens de grandeza o livre percurso médio antes de reabsorção e a influência da dependência dessa variação do ângulo, está envolvida no cálculo da média na equação (2.14). Pode-se argumentar agora que se se negligenciam as correlações, a radiação emitida em certas direções será sempre menos absorvida que a emitida em outras direções. mas também se pode argumentar que as diferenças vêm mitigadas em um campo de radiação aproximadamente isotrópica. Existe ainda um argumento matemático à posteriori. A maior parte das vezes, a descrição do processo de migração radiativa é tão complexa (insuficiente conhecimento do sistema físico e aproximações computacionais no cálculo mais ou menos severas) que se consideram aceitáveis níveis de confiança de, por exemplo, 25 % no valor de fatores de escape da radiação [6, 23 - 25]. Ora, com este nível de exigência, é seguramente suficiente o uso das funções de redistribuição integradas que retêm o essencial da física do problema desprezando efeitos finos de correlações de variáveis.

As funções integradas na distribuição de valores de θ dependem da função de fase angular para a reemissão. Se se considerar agora uma emissão isotrópica $g(\hat{k}', \hat{k}) = 1$ obtém-se, mais uma vez depois de considerável manipulação algébrica as funções de redistribuição isotrópicas (R^{iso}) [55 - 59]:

$$R_{\perp}^{iso}(x'; x) = \frac{1}{2} \operatorname{erf}[\max(|x'|, |x|)] \quad 2.15$$

$$R_{\parallel}^{iso}(x'; x) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{\frac{1}{2}|x-x'|}^{\infty} e^{-u^2} \left\{ \arctan\left[\frac{x+u}{a}\right] - \arctan\left[\frac{x-u}{a}\right] \right\} du \quad 2.16$$

$$R_{III}^{Bn}(x',x) = \frac{1}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty e^{-u^2} \left\{ \arctan\left[\frac{x'+u}{a}\right] - \arctan\left[\frac{x-u}{a}\right] \right\} \times \left\{ \arctan\left[\frac{x+u}{a}\right] - \arctan\left[\frac{x-u}{a}\right] \right\} \quad 2.17$$

onde a tem o significado usual, $erfc$ é complemento da função de erro. $\bar{x}$ e $\underline{x}$ são definidos por $\bar{x} \equiv \max(|x'|, |x|)$ e $\underline{x} \equiv \min(|x'|, |x|)$. As equações (2.15), (2.16) e (2.17) representam as funções de redistribuição de frequências para os casos em que se apresentam perfis (absorção ou emissão) puramente Doppler, perfil Doppler mais perfil natural e perfil Doppler mais alargamento por pressão, respectivamente.

Neste ponto vale citar a contribuição determinante do trabalho de Post e colaboradores da *Philips Research Laboratories* [6, 7]. Estes autores desenvolveram uma solução variacional da equação de Holstein-Biberman generalizada para dar conta de efeitos de redistribuição parcial, baseando-se em grande medida nos argumentos de Payne e colaboradores [23]. Enquanto o trabalho original de Payne se concentra na velocidade de desativação a tempos curtos após a excitação, o trabalho de Post se enfoca no modo clássico fundamental de Holstein. De qualquer modo, Post e colaboradores demonstraram para além de qualquer dúvida razoável que, para a linha ressonante de 1849 Å do vapor de mercúrio confinado em um cilindro até 20 cm de raio e em condições semelhantes às condições de operação de lâmpadas fluorescentes de descarga, era obrigatória a consideração de efeitos de redistribuição parcial de frequências.

As funções R são apenas um nível de descrição aproximado do problema. É costume recorrer ainda a outra aproximação proposta originalmente por Jefferies e White (1960) e conhecida então pela aproximação JW [6, 7]. A função de redistribuição no referencial do laboratório seria então dada por:

$$R(x'; x) = \Phi_c(x')\Phi(x')\delta(x-x') + (1 - \Phi_c(x'))\Phi(x')\Phi(x) \quad 2.18$$

onde $\Phi(x)$ é o espectro em condições de CRF e $\Phi_c(x')$ uma função da frequência de absorção a definir de forma adequada mas que permite a transição *contínua* entre CFR no centro da linha $\Phi_c(0) = 0$, até coerência completa suficientemente afastado do centro da linha $\Phi_c(+\infty) = 1$.

Foi esta a função de redistribuição que o trabalho de Post antes referido utilizou para mostrar a importância dos efeitos de RPF [23, 24]. Estes autores estimam que esta aproximação poderá levar a um erro na constante de desativação até cerca de 30 % mas que este erro não deverá alterar as conclusões qualitativas do trabalho.

As funções de redistribuição apresentadas constituem a formulação clássica dos efeitos de redistribuição parcial de frequências na reemissão. Foram deduzidas para absorção de luz não polarizada e são normalmente discutidas em conjunto com duas funções de fase angular para a emissão. Uma distribuição isotrópica que conduz às equações (2.15) a (2.17) ou uma distribuição clássica de Rayleigh para reemissão por dipolo elétrico para incidência não polarizada [60].

CAPÍTULO III

MEDIDA DA REDISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DEVIDO AO MECANISMO DE APRISIONAMENTO DE RADIAÇÃO

1. Introdução

O objetivo deste trabalho é estudar o perfil espectral da propagação da radiação laser em um meio ressonante submetido ao processo de redifusão múltipla. A grande maioria dos estudos encontrados na literatura descrevendo a radiação emergente de uma célula sob o efeito de aprisionamento de radiação são feitos analisando-se a evolução temporal em regime de grandes densidades, (ou seja, em meios óticamente espessos) do vapor contido em células óticas com diferentes geometrias. A idéia aqui neste trabalho foi, no entanto, de realizar uma medida direta da distribuição espectral do espectro de radiação de um laser de bombeio estreito em frequência, submetida ao processo de espalhamento múltiplo de fótons. Evidentemente, essa informação da largura espectral da redistribuição pode ser obtida da análise temporal de um laser submetido ao aprisionamento de radiação. Porém uma medida espectral direta pode nos informar sobre pequenas diferenças nos espectros de reemissão e quiçá revelar alguma "memória" da frequência original do laser da excitação. A motivação é então de verificar, experimentalmente, a validade da hipótese da redistribuição completa de

freqüências (RCF), usualmente utilizada quando o vapor atômico está a baixa pressão como é o caso do trabalho anteriormente realizado no Laboratório de Física Atômica e Lasers, para o estudo do aprisionamento de radiação em células com diferentes superfícies internas [61, 62]. Naquele trabalho anterior foi analisado o perfil espacial da fluorescência de vapor de césio devido a este processo de aprisionamento de radiação pelo vapor atômico ressonante. A análise daqueles resultados foi feita utilizando-se o modelo da redistribuição completa de freqüências. A técnica que utilizamos nesse estudo espectral consiste em medir o perfil de absorção de um feixe sonda em um vapor a relativamente baixa pressão e submetido apenas a radiação do espalhamento de outros átomos, ou seja, sem influência direta do feixe laser.

Uma maneira direta de se medir a distribuição espectral da radiação espalhada por um vapor ressonante é de se fazer um batimento ótico dessa fluorescência com a freqüência do próprio laser. Essa técnica pode ser um pouco complicada do ponto de vista experimental, razão pela qual optamos por uma montagem diferente, experimentalmente mais simples, mas que nos permite obter informação sobre a distribuição de átomos excitados pelo mecanismo de redifusão múltipla de fótons. A seguir, descreveremos essa técnica de análise espectral usando-se um laser sonda.

O método que desenvolvemos para medir o perfil espectral da população excitada pelo mecanismo de difusão múltipla de fótons consiste então em se fazer passar, através de uma amostra de vapor ressonante, um feixe sonda quando estes átomos estão submetidos unicamente à radiação espalhada proveniente de outros átomos. Desde que a intensidade desta radiação do feixe sonda seja suficientemente baixa para que ela própria não interfira no mecanismo de redistribuição de freqüências ou provoque bombeio ótico nos átomos, podemos afirmar que o sinal de absorção nos dá acesso direto ao número de átomos excitados. A intensidade do feixe sonda é em geral baixa o

suficiente para garantir que ele não introduza alterações significativas no próprio processo de aprisionamento de radiação, que queremos medir. Alguns pontos importantes para que essa técnica nos forneça uma informação confiável da população dos átomos excitados pelo mecanismo de redistribuição de frequência são os seguintes:

- (i) um laser intenso de bombeio com frequência fixa excita um conjunto de átomos do vapor. A modificação na população do estado excitado dos átomos é então explorada pelo laser sonda sintonizável;
- (ii) o laser de prova sonda átomos que estão fora do volume de iluminação do laser de bombeio de forma a se evitar os efeitos de absorção saturada;
- (iii) para se evitar que átomos “marcados” pelo bombeio ótico do laser forte venham para a região de sonda, os volumes de vapor são espacialmente separados em: volume de bombeio e volume sonda. Ou seja, utilizamos duas células óticas com vapor de césio.
- (iv) a detecção deve capturar apenas a absorção da sonda da população modificado pelo espalhamento de radiação do bombeio. Para tanto utilizamos uma técnica de modulação e detecção síncrona. O laser de bombeio é modulado em amplitude e o sinal do sonda é tratado por um amplificador “Lock-in”.

2. Sistema de diodo laser

O laser é uma fonte de radiação coerente e altamente direcional e tem se convertido numa das principais ferramentas nos estudos de espectroscopia, que envolvem a interação de átomos e radiação.

Um laser consiste basicamente de três componentes:

1. um meio de ganho que amplifica a luz que passa através dele;

2. uma fonte de energia de bombeio, para criar a inversão de população no meio de ganho; e
3. uma cavidade ressonante.

O meio de ganho pode ser um sólido, um líquido ou um gás e a energia de bombeio pode ser uma descarga elétrica, uma lâmpada, ou outro laser (químico ou térmico). Os componentes específicos de um laser variam dependendo do meio de ganho e se o laser funciona em regime pulsado ou em regime contínuo (c.w).

O sistema laser amplifica fótons de maneira coerente. Isto é possível graças a um processo fundamental de emissão estimulada. Neste processo os átomos excitados são estimulados e emitem fótons tendo a mesma fase dos fótons incidentes, por isso a grande monocromaticidade e coerência da radiação emitida.

Como nesse trabalho usamos lasers semicondutores (existem também outros tipos de laser: os gasosos, os líquidos e os sólidos), apresentamos uma construção na Figura 3.1.

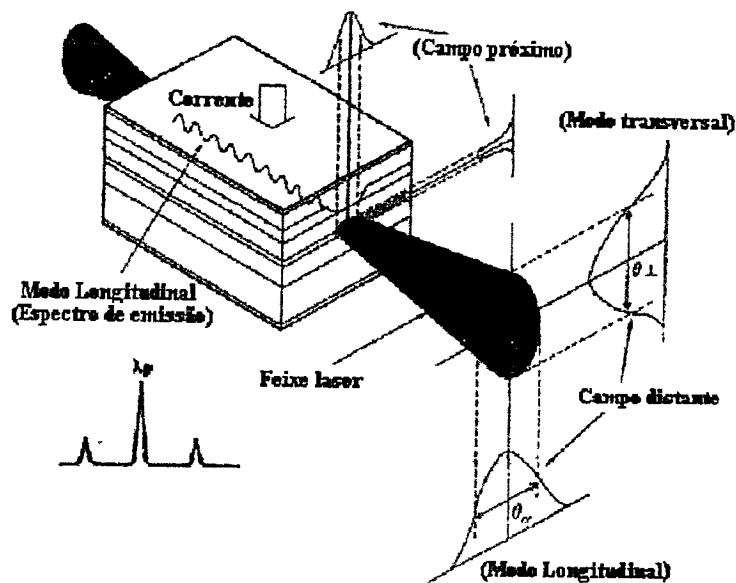


Fig. 3.1. Vista esquemática da estrutura e das características da emissão de um diodo laser.

Os lasers de semicondutor são diodos emissores de luz dentro de uma cavidade definida pelas superfícies do cristal semicondutor. Uma corrente elétrica que passa através do diodo produz a emissão de luz quando os elétrons e os buracos se recombinaem radiativamente na junção p-n do semicondutor. Devido ao pequeno tamanho do meio ativo a saída do laser é fortemente divergente e requer um sistema ótico especial para produzir um feixe colimado.

Os lasers de diodo são relativamente baratos, fáceis de manipular, proporcionam alta potência, facilmente sintonizáveis, e possuem largura de radiação estreita ($\Delta\nu \sim 40$ MHz). Para sua construção são usados diferentes tipos de materiais semicondutores dependendo da faixa espectral de operação, em 680, 800, 1300, e 1500 nm. Nossos lasers são do tipo de AlGaAs, que operam na região de 750-890 nm (infravermelho próximo).

Nos nossos experimentos que envolvem espectroscopia de alta resolução, são necessários lasers monomodo. Particularmente, devem ser sintonizáveis em torno do comprimento de onda da linha D₂ do césio, em 852 nm. Nos lasers de tipo AlGaAs que usamos, a estabilidade da frequência da emissão está diretamente relacionada com as variações da corrente ($\Delta\nu/\Delta I \approx 3 \text{ GHz/mA}$) e da temperatura ($\Delta\nu/\Delta T \approx 30 \text{ GHz/}^\circ\text{C}$) [63]. A curva de sintonização apresenta pequenas regiões de variação contínua e linear, com saltos irregulares tipo escada (ver Figura 3.2). A inclinação de cada degrau é sua dependência de sintonização dentro do modo da cavidade, enquanto que o espaçamento entre cada degrau corresponde a um salto de um modo longitudinal para o próximo devido ao deslocamento da curva de ganho. O espaçamento entre cada salto é de aproximadamente 0.35 nm em dispositivos de AlGaAs [64]. Em adição à dependência com temperatura do comprimento de onda dos lasers de diodo, este também depende da corrente de injeção da junção. Deste modo, flutuações na corrente de injeção mudam

tanto a temperatura como a densidade de portadores o que também se traduz em uma mudança no índice de refração e consequentemente afeta o comprimento de onda de emissão do laser. Na figura 3.3 apresentamos uma curva típica da potência ótica de saída de um diodo laser como uma função da corrente de injeção e a temperatura.

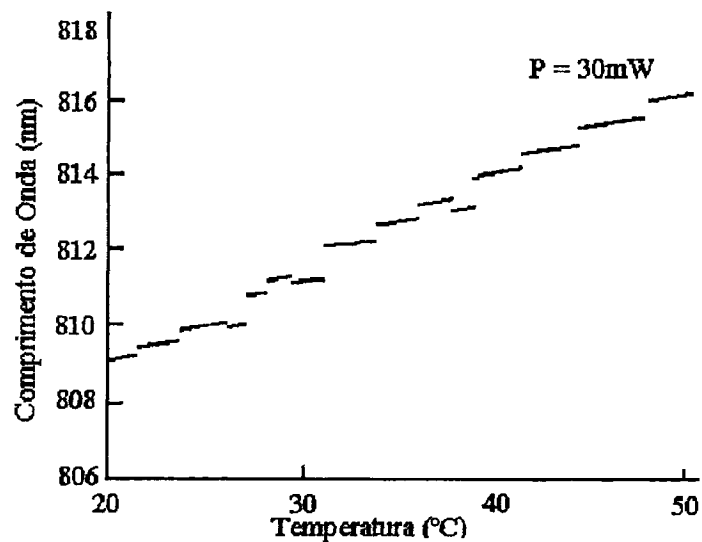


Fig. 3.2. Comprimento de onda da radiação emitida pelo laser em função da sua temperatura.

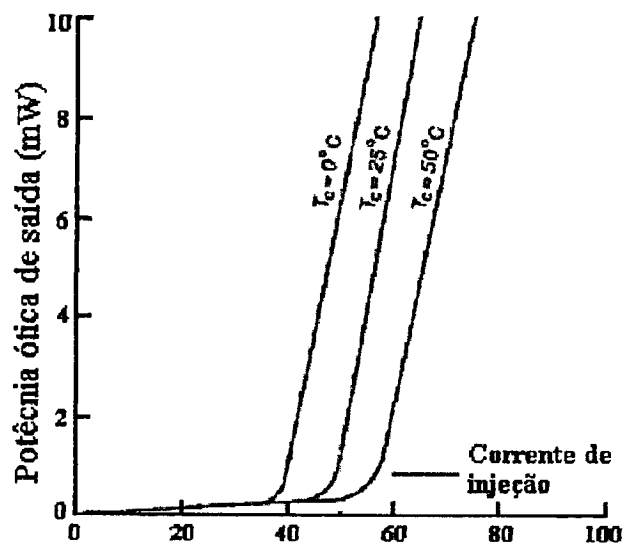


Fig. 3.3. Potência ótica de saída em função da corrente de injeção para um diodo laser típico.

2.1. Estabilização do laser de diodo em corrente e temperatura

Com relatado acima, a radiação emitida por um laser de diodo é muito sensível tanto às variações da corrente de injeção como às de temperatura. Portanto é necessário manipular estas variações mediante um bom sistema de estabilização e controle de tal forma a garantir a emissão laser na frequência desejada.

2.1.1. Controle de corrente.

O diagrama em blocos do controle da corrente aparece na Figura 3.4, e a descrevemos a continuação:

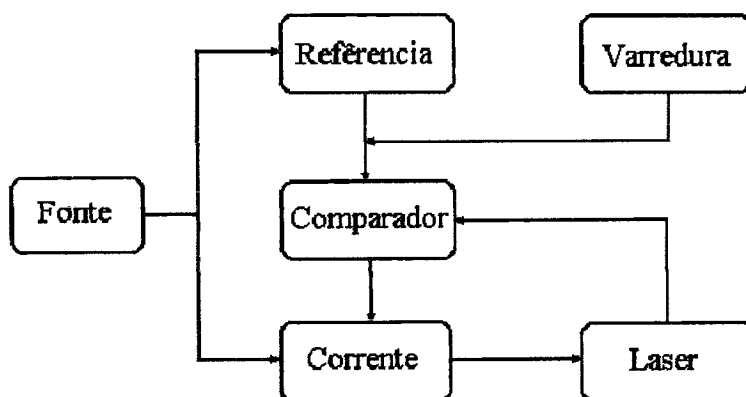


Fig. 3.4. Diagrama em blocos do sistema de controle de corrente do diodo laser.

- (i) **Fonte:** dado que a sensibilidade de corrente do diodo laser é de 3GHz/mA, é necessário isolar o circuito de ruídos provenientes da fonte de alimentação comercial (60Hz). Para conseguir isto, usamos como fonte primaria uma bateria química de 12 V estável e livre de ruídos.
- (ii) **Referência:** aqui se gera um sinal de tensão que é utilizada para a alimentação do diodo laser e também como referência para o seguinte bloco comparador. Este estágio está constituído basicamente por circuitos divisores de tensão como

o mostrado na Figura 3.5. Os divisores de tensão geram a tensão de referência, de acordo a posição dos potenciômetros do circuito que são em número de três (P1, P2, P3), e nos permitem realizar o ajuste fino, médio e grosso da corrente.

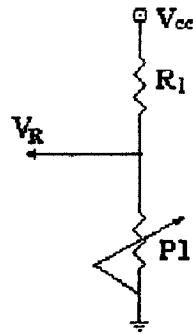


Fig. 3.5. Circuito divisor de tensão utilizado no estágio de referência do controle de corrente do diodo laser.

- (iii) **Comparador:** este é um circuito que polariza a base do transistor que controla a corrente do diodo laser do estágio de corrente. Ele está constituído basicamente de um amplificador operacional, cuja entrada, não inversora, está ligada a tensão de referência V_R , e a outra entrada está ligada através de um sinal de realimentação proveniente da corrente que passa diretamente pelo diodo laser. O princípio de funcionamento consiste em que a tensão de referência V_R é comparada com a tensão de realimentação, portanto qualquer variação da corrente detectada pela realimentação é percebida pelo circuito que envia um sinal de correção para o estágio de corrente quem corrige o erro.
- (iv) **Corrente:** este estágio controla a corrente através do chaveamento da base do transistor que polariza o diodo laser. A base deste transistor é excitada pelo circuito comparador através de um sinal que faz aumentar o diminuir a corrente do diodo laser. Este estágio serve como proteção para o diodo, limitando a

corrente máxima no circuito. Esta é a corrente nominal que passa pelo laser e a que se tem acesso através do multímetro digital que é conectado ao circuito.

- (v) **Varredura:** Este estágio varre a corrente que passa pelo laser, portanto nós permite também varrer a sua frequência. Para isto utilizamos um gerador de funções comercial Modelo FG-2002C da GoldStar. Acrescentamos esse controle externo modificando o valor de V_R , introduzindo a variação de tensão por uma resistência R_e (ver Fig. 3.6)

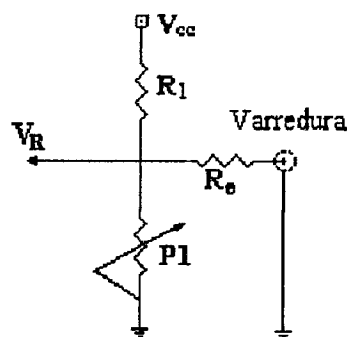


Fig. 3.6. Divisor de tensão com entrada para varredura

2.1.2. Controle de Temperatura

O diagrama em blocos do controle de temperatura se apresenta na Figura 3.7. Este circuito nos permite variar a temperatura do diodo laser em uma faixa de entre 10 e 40 °C.

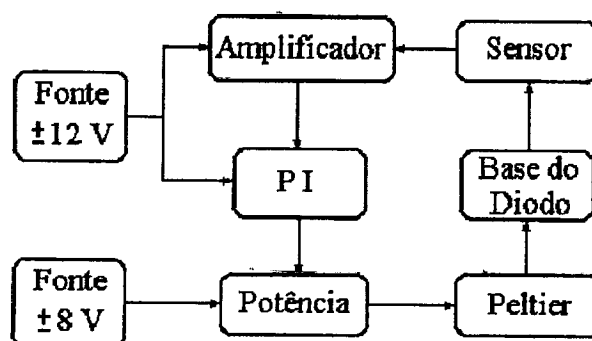


Fig.3.7. Diagrama de blocos do sistema de controle de temperatura para o diodo laser.

A eletrônica do controle de temperatura baseia-se no uso de um sensor térmico para detectar as variações de temperatura ocorrendo no diodo. Estas variações são então enviados para um circuito eletrônico que as interpreta como variações de resistência elétrica, significando em sinais de erro que o circuito irá corrigir; assim como, regular a potência que deverá ser enviada para o estágio do Peltier. O Peltier é um dispositivo termo-elétrico que tem como função realizar a transferência de calor entre o suporte do diodo e um reservatório térmico (ver Figura 3.8), esquentando ou esfriando o diodo laser sob o comando do circuito eletrônico. Fazemos a descrição de alguns detalhes de funcionamento do circuito segundo o diagrama de blocos (Figura 3.7).

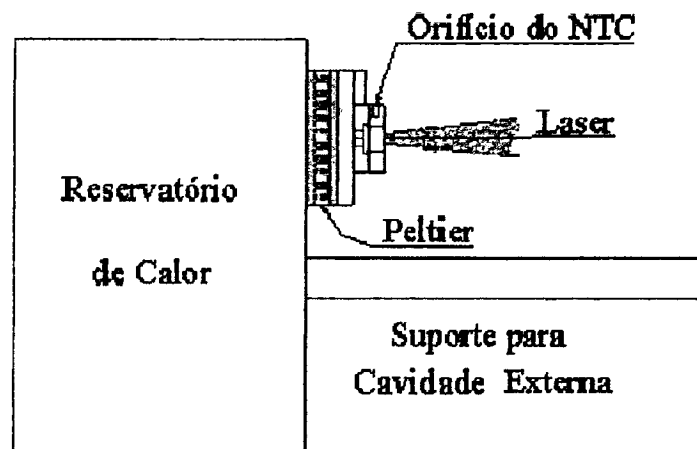


Fig. 3.8. Estrutura mecânica para o diodo laser, composta de um reservatório térmico essencial para as trocas de calor que controlam a temperatura do diodo.

- (i) **Fontes de alimentação:** este circuito necessita de duas fontes simétricas e reguladas, uma de saídas ± 12 V para alimentar o circuito amplificador o sistema PI (Proporcional-Integrador) e a outra fonte com saídas de ± 8 V e até 4 A para alimentar o circuito de potência que tem um consumo maior de corrente.
- (ii) **Sensor:** este estágio é responsável de detectar as variações de temperatura ocorridas no diodo. O constituinte básico do sensor é um termistor (NTC) que se

encontra acoplado no suporte do diodo. Este dispositivo é um resistor cuja resistência é função inversamente proporcional a temperatura, então qualquer variação na temperatura implica uma variação da resistência do NTC. A configuração básica do sensor é uma ponte Wheatstone, onde o termistor faz parte de um arranjo de resistores em paralelo (ver Figura 3.9). Este sistema mantém os pontos A e B em equilíbrio, ou seja mantém uma diferença de potencial nula. Dado que os resistores R_1 e R_2 são iguais, para manter o equilíbrio, temos que garantir que as resistências do NTC e do resistor variável R_v iguais também. Assim para uma dada temperatura, a ponte é colocada em equilíbrio através do resistor variável R_v , se existir uma variação de temperatura no suporte do diodo laser, esta será detectada pelo NTC causando o desequilíbrio na ponte, gerando-se como consequência uma diferença de potencial que será o sinal de erro.

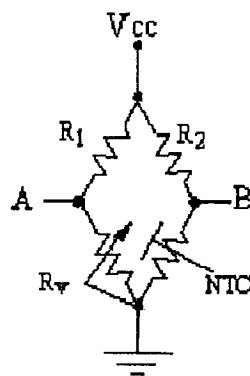


Fig. 3.9. Configuração em ponte Wheatstone do estágio do sensor.

- (iii) **Amplificador:** é o responsável pela amplificação do sinal de erro. Este circuito é constituído por um “Buffer”, um amplificador operacional na configuração de amplificador diferencial de ganho unitário, que serve para isolar o circuito amplificador do próximo estágio (ver Figura 3.10). O sinal de erro vindo da ponte Wheatstone sendo da ordem de alguns milivolts passa pelo buffer onde

sofre uma amplificação por um fator de 10, para excitar os circuitos dos estágios posteriores.

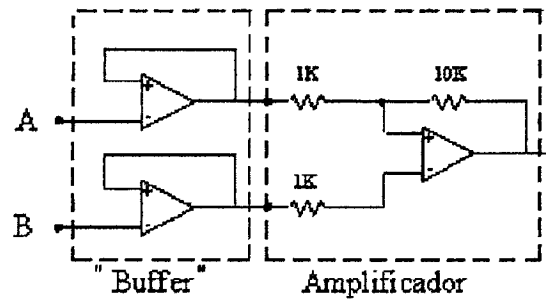


Fig. 3.10. Circuito simplificado do amplificador.

- (iv) **PI:** este estágio está composto por três circuitos: um proporcional; um integrador; daí o nome de estágio PI, e um somador. É o encarregado de corrigir o sinal de erro vindo do amplificador e consta de três etapas (ver Figura 3.11):

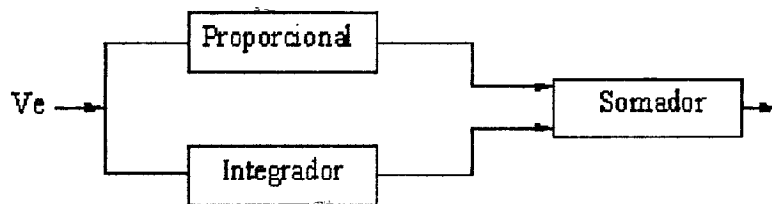


Fig. 3.11. Diagrama em blocos do estágio do PI.

Proporcional: é um circuito cuja saída (V_s) varia linearmente com o sinal de entrada (V_e). Neste estágio o sinal de erro é amplificado por um valor constante α , ou seja

$$V_s = \alpha V_e$$

Integrador: Neste circuito a saída V_1 é a integral temporal do sinal de entrada, multiplicada por uma constante de proporcionalidade, que é o ganho de

integração. Este ganho é função dos valores dos capacitores e resistores associados ao circuito.

$$V_i = \left(-\frac{1}{RC} \right) \int V_e dt$$

Somador: Realiza a soma dos dois sinais vindo dos circuitos proporcional e integrador. Sua saída é o sinal de erro corrigido (V_s) que irá ao estágio de potência.

$$V_s = V_p + V_i$$

- (v) **Potência:** este estágio amplifica o sinal de saída do PI através de um circuito de potência construído usando uma configuração de transistores tipo “Darlington”, que tem um ganho considerável podem fornecer uma corrente de até 3 A capaz de suprir a demanda de corrente de operação do Peltier. Este circuito controla além do fluxo, também o sentido da corrente que irá passar através do Peltier, fazendo que este dispositivo aqueça ou esfrie o laser segundo os requerimentos para o trabalho experimental, seja abaixo ou acima da temperatura ambiente.
- (vi) **Peltier:** este dispositivo de estado sólido, é uma cerâmica termoelétrica construída a base de camadas de n-p de material semicondutor altamente dopados e conectados entre si eletricamente em serie e termicamente em paralelo (ver Figura 3.12). Tipicamente os materiais usados na sua construção são Bismuto-Antimônio (Bi-Sb) ou Bismuto-Telúrio (Bi-Te). Utiliza o efeito Peltier para gerar um fluxo de calor através dele, isto é, durante sua operação existe uma transferência de calor de uma face fria para outra face quente, dependendo do sentido da corrente que passa pela cerâmica.

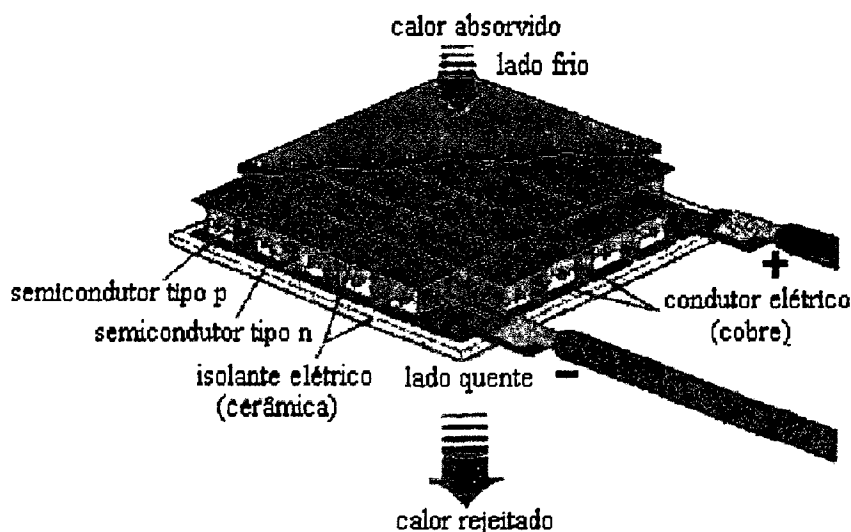


Fig. 3.12. Estrutura do módulo Peltier.

Maiores detalhes sobre a construção, propriedades e características dos diodos lasers, circuitos de controle temperatura e corrente podem-se encontrar em [62-64] e nas referências que nelas aparecem.

3. Medida de absorção em presença de aprisionamento de radiação

Na medida do perfil de absorção dos átomos de césio submetido apenas à influência do aprisionamento de radiação, usamos duas células ambas com a mesma pressão do vapor. Com dois volumes independentes é possível então evitar que átomos que foram submetidos ao bombeio ótico cheguem na célula de prova, posto que esses átomos também teriam a informação da modulação do bombeio ficando impossível separar o sinal dos átomos polarizados em spin da modulação devido ao espalhamento de radiação, que queremos medir. O esquema da montagem experimental está na Figura 3.13.

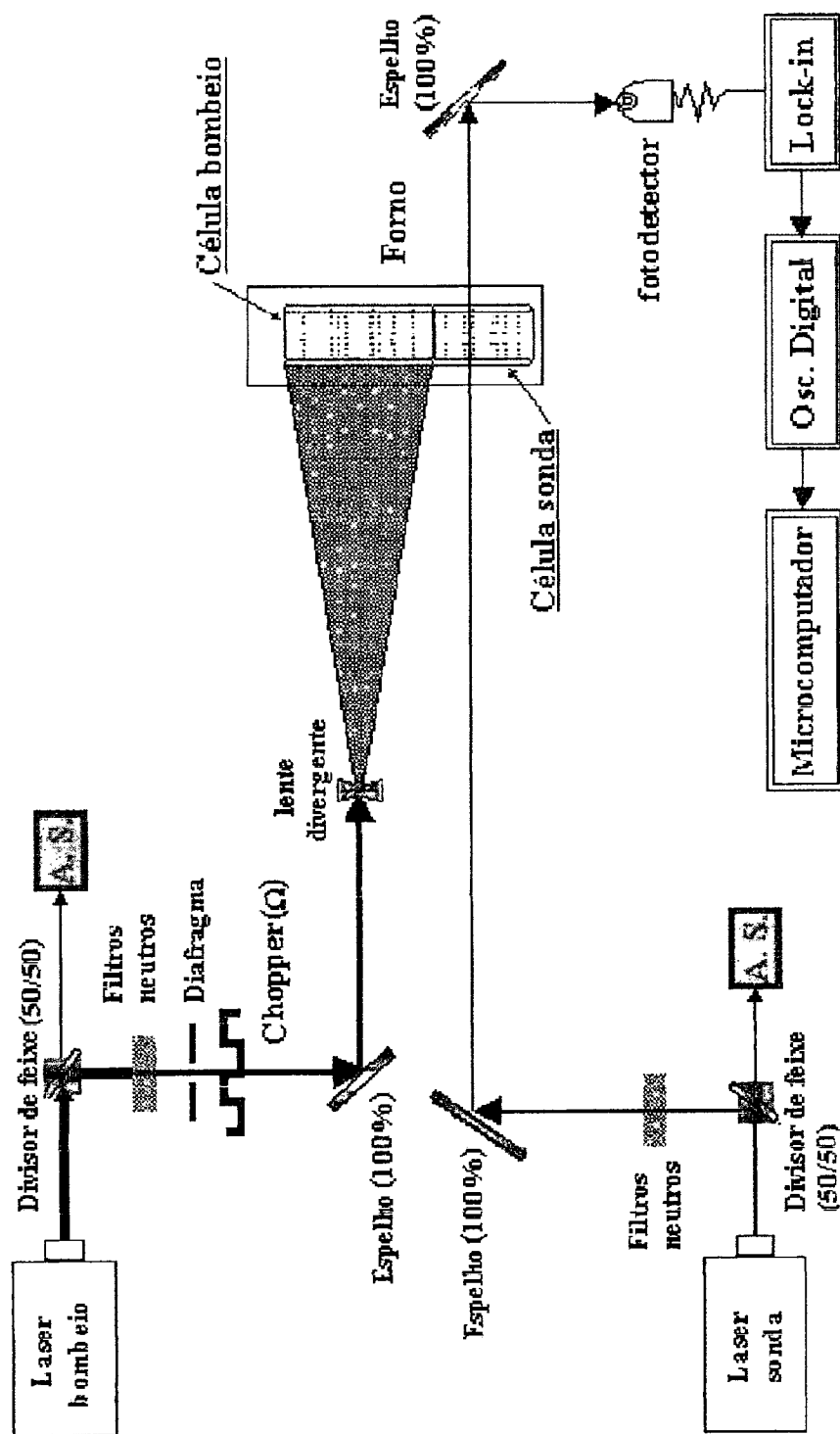


Fig. 3.13. Esquema do arranjo experimental para a medida do efeito de aprisionamento de radiação em um vapor atômico, submetido apenas à fluorescência de átomos excitados numa segunda célula. O bloco (A. S.) representa o bloco da absorção saturada

Para se garantir a observação da influência do aprisionamento de radiação no volume de prova devido unicamente à radiação espalhada pelo volume de bombeio, usamos a técnica de modulação em amplitude do sinal do feixe de bombeio por uma onda quadrada com frequência de algumas centenas de Hertz. A modulação em amplitude é feita por um Chopper modelo (SR540), e para se evitar a frequência da rede ou um múltiplo desta e garantir uma modulação bem abaixo da frequência de corte do sistema de detecção, trabalhamos com modulações, como 392 Hz, por exemplo.

A célula chamada “célula de bombeio” é então sujeita à radiação laser ressonante de bombeio com intensidade de ~ 3.0 mW, medida justamente antes do Chopper. A finalidade é produzir uma fluorescência suficientemente grande para garantir uma forte redifusão de radiação. A segunda célula chamada de “célula de prova”, está submetida apenas à fluorescência vindo da célula de bombeio. As dimensões das células são as seguintes: a célula de prova é um cilindro de 2.0 cm de comprimento e 1.0 cm de raio e célula bombeio sendo um cilindro de 1.0 cm. comprimento e 2.0 cm. de raio. Para nos assegurar de iluminação da maior área possível da célula de bombeio, fizemos uso de uma lente divergente para magnificar o diâmetro do feixe de bombeio e, para monitorar o efeito do aprisionamento de radiação sobre a célula prova, um pequeno feixe laser de potência muito fraca (sonda) com ~ 7 μ W é usado. No sinal direto, monitorado observado no osciloscópio, podemos observar que a absorção linear dos átomos nesta célula de prova varia quando o bombeio da célula vizinha está presente ou não. Testes foram realizados para garantir que não havia sinal direto da célula de bombeio no sistema de detecção.

O feixe bombeio e o feixe sonda são provenientes de diodos laser comerciais estabilizados em corrente e temperatura. A resposta típica desses lasers, em corrente e temperatura, é de 0.025 nm/mA e 0.3 nm/K. Com estas uma estabilização é necessária

para garantir que a frequência desses lasers não flutue ou derive durante nossas medidas. Como bombeio usamos um diodo laser SDL (serie 5722-H1) e como sonda outro diodo laser também SDL (serie 5401-G1). Para se monitorar e sintonizar a frequência em relação ao perfil de absorção do vapor de césio, utilizamos uma pequena fração da potência de saída dos feixes ($< 4\%$) para fazer uma medida auxiliar de absorção saturada (Figura 3.14) e cujo espectro de absorção aparece na Figura 3.15. Desta forma, foi possível realizar nossa experiência na transição $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ da linha D_2 do césio e testar o comportamento do sistema quando o laser bombeio estava ressonando nas transições hiperfinas do estado fundamental $F=4$ e $F=3$ (ver Fig. A1 do anexo A).

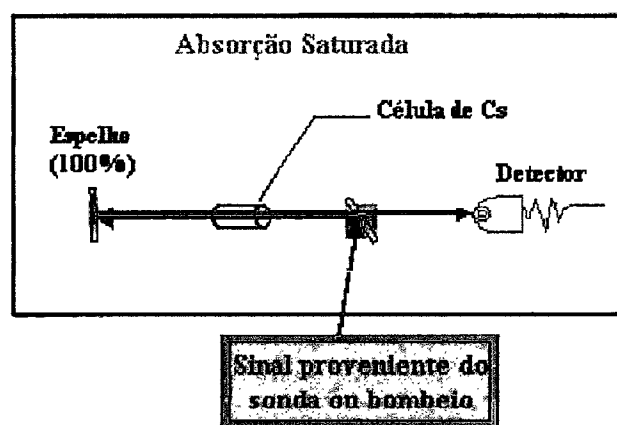


Fig. 3.14. Arranjo experimental para a absorção saturada. Esta montagem adicional à mostrada na Figura 3.13, foi montada tomando um pequeno sinal ($\sim 4\%$) do laser sonda ou bombeio para sintonizar nossos lasers na transição $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{3/2}$ da linha D_2 do Cs.

A detecção da absorção é feita com um fotodiodo comercial da EG&G (Modelo FND100). Esse fotodetector é bastante rápido, porém em nossa montagem está limitado pela resposta do circuito amplificador com banda passante de alguns KHz. O sinal proveniente do fotodetector é tratado por um analisador síncrono da Stanford Research (Modelo SR830) cuja frequência de referência é fornecida pelo Chopper. Desta forma, obtemos apenas um sinal de absorção, no volume de prova, daqueles átomos que estão

sob o efeito do mecanismo de aprisionamento de radiação do laser de bombeio. Este sinal é monitorado através de um osciloscópio digital da Hewlett Packard (Modelo 54602B). Os espectros convenientes são gravados e transferidos para análise em um microcomputador.

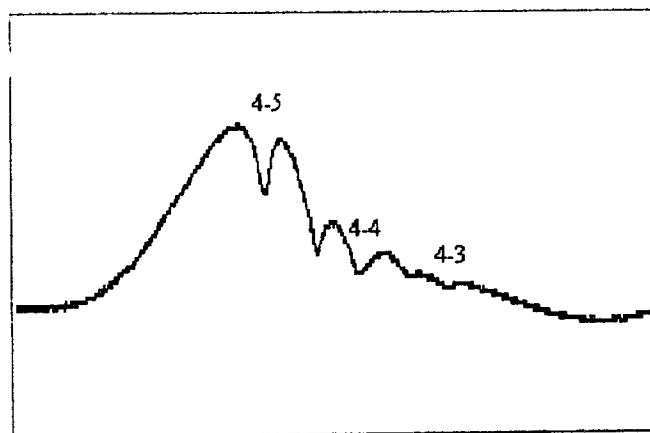


Fig. 3.15. Espectro de absorção saturado da linha D_2 do césio que mostra as transições usadas no laser de bombeio.

Para se controlar a densidade do vapor atômico, colocamos as duas células dentro de um forno de vidro, e para garantir que a temperatura fosse relativamente uniforme em todo o seu volume interno, colocamos também um pequeno ventilador dentro da caixa de vidro. Este forno foi construído em nosso laboratório e nos permitiu controlar a pressão do vapor de césio contido nas duas células experimentais. A temperatura interna do forno foi controlada através de aquecedores de resistências de cerâmica e monitorada por dois termopares, garantindo-se assim a uniformidade do aquecimento.

4. Resultados das medidas de absorção em presença do aprisionamento de radiação.

Fizemos medidas do perfil espectral do feixe sonda em regime transmissão na célula de prova na presença ou não do bombeio na primeira célula. As primeiras medidas foram realizadas à temperatura ambiente (23 °C no laboratório), medidas posteriores se fizeram para temperaturas do forno de até aproximadamente 50 °C. A limitação para este valor de temperatura está nas dimensões de nossa célula, significando uma forte absorção do feixe sonda. Esse problema é parcialmente resolvido aumentando-se a intensidade do sonda, dentro do limite em que podemos trabalhar em regime linear. Para as medidas com intensidade mais importantes, tivemos que usar filtros entre a célula e o detector para evitar a saturação deste último. Dissemos que o problema foi resolvido parcialmente porque com o aumento da densidade de átomos e a colocação de filtros antes do detector aparecia um ruído que limitava a qualidade de nossas medições. Porém, conseguimos realizar a experiência com resultados que consideramos razoavelmente aceitáveis.

4.1. Resultados à temperatura ambiente

As primeiras medidas obtidas com as duas células à temperatura do laboratório de 23 °C e sugeriam um alargamento no perfil espectral de absorção da sonda devido ao aprisionamento de radiação. Fizemos duas series de medidas:

- (i) **A direta**, que era feita simplesmente observando-se no osciloscópio a influencia do sinal de bombeio sobre o sinal de absorção do sonda quando este era desligado (na prática, isto foi feito interrompendo-se o caminho do feixe de bombeio usando um papel ou cartão preto). As medidas da largura de linha,

feitas à meia altura, indicavam uma clara diferença de cerca de 11%. Essas medidas foram repetidas varias vezes e um alargamento sistemático foi observado na curva C1 em relação à curva C2. Espectros de medida direta da absorção para uma temperatura de 23 °C estão apresentadas na Figura 3.16.

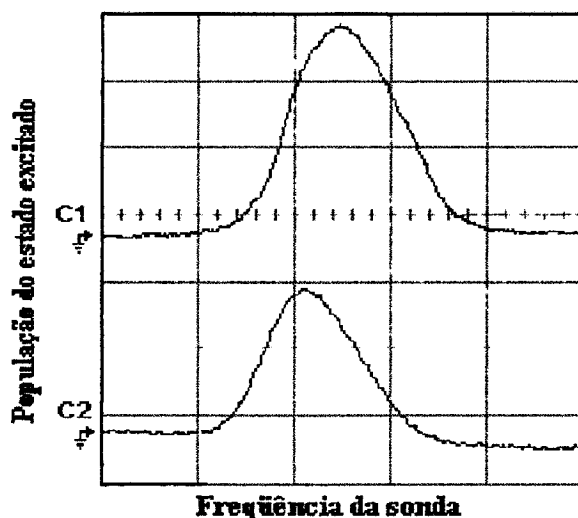


Fig. 3.16. Espectros de medida direta da absorção do feixe sonda a 23 °C: C1 com influencia do bombeio sobre a célula lateral (célula sonda) e C2 espectro de referência (sem bombeio).

- (ii) **Com modulação e lock-in**, esta técnica foi utilizada com a finalidade de detectar apenas a modulação induzida na absorção da sonda quando é modificada pela influência da radiação espalhada proveniente da célula de bombeio. O sinal do laser de bombeio é modulada em amplitude e o sinal de absorção do feixe sonda é analisado pelo amplificador síncrono ou “lock-in”.

Para verificar e garantir a validade dos espectros obtidos na Figura 3.16 que apresentavam um efeito de alargamento diferente do previsto pela teoria da RCF, além de utilizar a técnica do lock-in, fizemos também uma otimização do nosso sistema colocando uma máscara entre as trajetória dos feixes sonda e bombeio, e utilizamos diafragmas de forma a tornar os feixes bem definidos e diretivos, evitando espalhamentos e talvez o fato eventual de que parte do feixe bombeio estivesse

atingindo a célula sonda. Desta forma, estávamos alinhando e dirigindo feixes exclusivamente às células prova e célula bombeio respectivamente, maximizando nosso sinal (ver Fig. 3.17). Com esta nova montagem foi possível observar um pequeno efeito do bombeio na célula de prova e diretamente no detector quando a máscara era retirada. Com o feixe modulado em amplitude, tínhamos situações em que esse sinal residual era suficiente para saturar o amplificador síncrono, comprometendo nossas medidas.

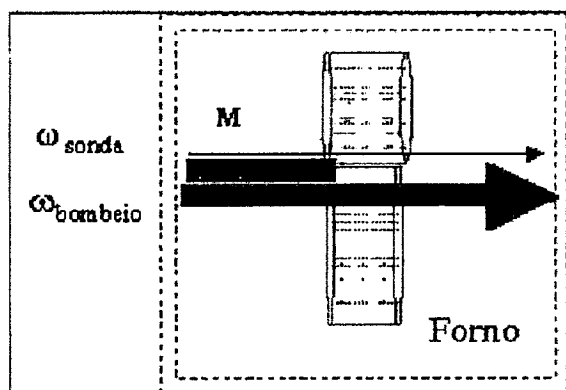


Fig. 3.17. Configuração do forno com as duas células que permite isolar o bombeio ótico do volume de prova. A máscara M garante que o feixe de bombeio não incida sobre a célula prova.

Usando a configuração da Figura 3.17, fizemos novas medidas e o alargamento devido ao aprisionamento de radiação a temperatura ambiente passou a ter um menor alargamento, de apenas 1 – 4 % (Figura 3.18). Como este alargamento é bastante pequeno; mas sobretudo diferente das medidas anteriores; a própria técnica de medida da largura tinha de ser revista. Com esse objetivo e com a montagem da Figura 3.13 ligeiramente modificada segundo a Figura 3.17, fizemos medidas sistemáticas para diferentes valores da frequência do laser bombeio, que foi sintonizado próximo das diferentes transições da linha D₂ do césio ($F = 4 \rightarrow F = 5$, $F = 4 \rightarrow F = 4$, $F = 4 \rightarrow F = 3$) a partir do espectro de referência de absorção saturada, apresentada na Figura 3.15. Os resultados de alargamento em frequência são todos muito similares aos obtidos na Figura 3.18, que foi realizada para o laser bombeio sintonizado na transição $F = 4 \rightarrow F'$

= 5. Embora, se tem uma diminuição da intensidade da adsorção do sonda, não existe uma grande diferença no alargamento dos espectros medidos a meia altura para diferentes freqüências de bombeio, o que corrobora com a idéia de que o mecanismo de redistribuição de freqüência é bastante efetivo. Esse resultado sugere também que a pequena diferença (poucos por cento) anteriormente observada pode resultar de erros experimentais sistemáticos e portanto, demanda novas verificações, mais cuidadosas, para se confirmar (ou não) um eventual desvio da hipótese de redistribuição completa de freqüências.

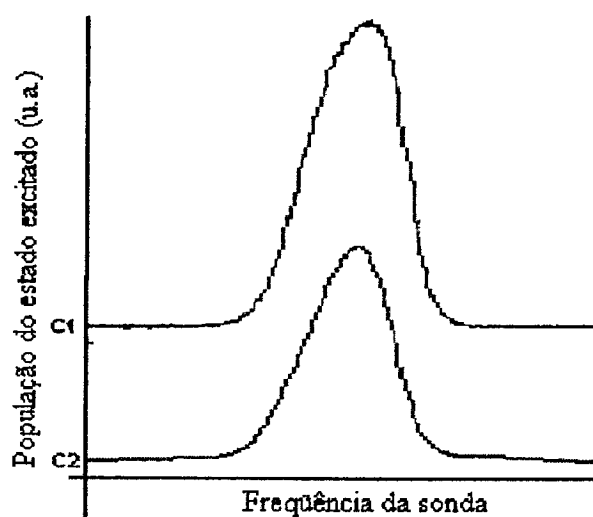


Fig. 3.18. Espectro de absorção devido a influência do aprisionamento de radiação C1 e da absorção de referência (sem bombeio) C2 para a transição $F = 4 \rightarrow F' = 5$ do césio à temperatura ambiente. A largura meia altura de ambas curvas dá um alargamento da primeira respeito da segunda de $\sim 1.2\%$.

4.2. Resultados com a pressão do vapor

Antes de usar a montagem mostrada na Figura 3.17, isto é, com as células fora do forno, fizemos um teste aquecendo as duas células usando um soprador térmico (heat-gun), logo, fizemos medidas diretas do perfil espectral da radiação espalhada saindo da célula de bombeio, uma dessas medidas aparece na Figura 3.19, naquela se observa uma diferença de alargamentos entres as curvas C1 e C2 de $\sim 13\%$.

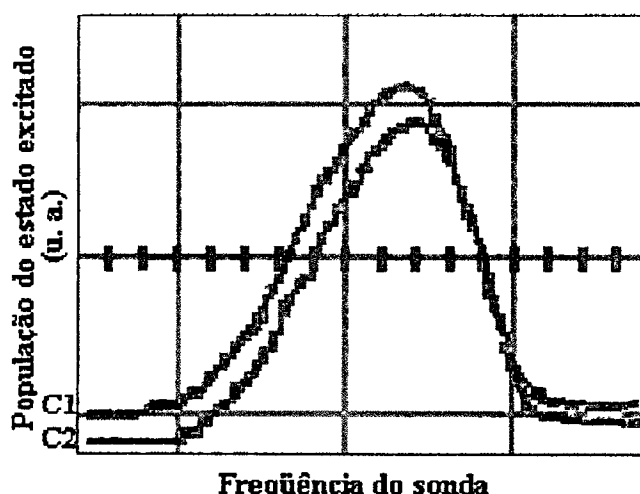


Fig. 3.19. Espectros de medida direta da absorção do feixe sonda quando as células eram aquecidas com um soprador térmico (heat gun: C1 com influencia do bombeio sobre a célula lateral (célula sonda) e C2 espectro de referência (sem bombeio).

O resultado do teste mostrado na Figura 3.19 foi a motivação para esta nova serie de medidas que descrevemos a seguir com o objetivo de verificar um eventual desvio da RCF. Se, de fato, já existe um pequeno alargamento à temperatura ambiente então, devemos esperar que ele deverá se acentuar com o aumento da densidade de átomos do vapor. Para tanto, usamos um forno (como descrito acima) para aquecer simultaneamente as duas células, a de bombeio e a de prova. A idéia é de evitar um alargamento “artificial” devido à diferença de densidades entre as duas células e portanto devemos garantir que ambas estejam à mesma temperatura. A temperatura do forno foi controlada através de um aquecedor de 300 W de potência elétrica e medida através de dois termopares tipo Chromel-Alumel conectados a dois multímetros (DM 341, Goldstar), que mediam em milivolts o gradiente de temperatura entre as células e o laboratório. Estas medidas de absorção foram feitas para a transição $F = 4 \rightarrow F' = 5$ da linha D_2 do césio e utilizando-se somente a técnica de “lock-in” que é suficiente para garantir resultados aceitáveis, uma dessas medidas para uma temperatura de 47°C se mostra na figura 3.20.

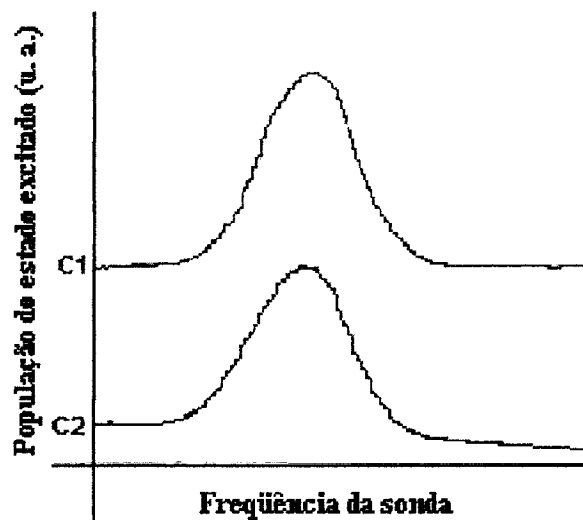


Fig. 3.20. Espectro de absorção linear do feixe sonda na célula de prova para uma temperatura de 47 °C. Novamente a curva C1 sob o efeito do bombeio é ~1.3 % maior do que a curva C2 que é o espectro de referência sem bombeio.

Um aspecto técnico que levou a observar um alargamento no perfil espectral de absorção foi um ajuste da *constante de tempo* do lock-in alta (10 ou 30ms em alguns casos), esse ajuste se fazia (ao menos em nossas primeiras medidas) com a finalidade de eliminar o ruído no sinal de entrada. Descobrimos depois que isso se traduzia em um sinal falso. Isto é, o ruído fazia que o sinal observado no osciloscópio não seja bem definido aparecendo um sinal muito distorcido e com picos muito pronunciados especialmente nas medidas feitas com temperatura acima da ambiente. Ajustando a constante de tempo a um valor relativamente alto (30 ms, por exemplo) se conseguia sinais com melhor definição e quase sem ruído; porém o que estava acontecendo era que o lock-in ajustada a essa constante de tempo estava realizando a média do sinal de entrada. Então o sinal observado no osciloscópio era falso pois pelo fato de fazer média a amplitude do sinal observado estava recortado e como consequência o alargamento (medido a meia-altura) no perfil espectral da sonda aumentava. Para evitar este fato e garantir medições confiáveis usamos constantes de tempo abaixo de 3 ms.

Outro fator que era importante pois também podia influir negativamente em nossas medidas, era o ajuste da *constante da fase* do lock-in. Dado que o sinal de saída é proporcional a $V_{in} \cos \theta$ onde $\theta = (\theta_{in} - \theta_{ref})$. θ , é a diferença de fase entre o sinal de entrada e o sinal senoidal de referência interno do próprio lock-in, ajustando-se θ_{ref} podemos obter $\theta = 0$ e medir a amplitude de V_{in} diretamente. Este ajuste foi feito usando-se como sinal de referência o sinal do feixe de bombeio. O sinal de bombeio se faz incidir junto com o sinal do feixe sobre o detetor de tal forma que o lock-in detecta ambos sinais e faz o ajuste a zero internamente.

5. Discussão

Nós podemos sintonizar nosso laser de bombeio em quaisquer dos níveis hiperfinos do estado fundamental da linha D_2 do césio, isto é, $F = 3$ ou $F = 4$ (no equilíbrio e para temperaturas não muito altas, ambos níveis estão igualmente populados). Os átomos alcançarão qualquer dos subníveis hiperfinos $F' = 2, 3$ e 4 , se o bombeio está sintonizado em $F = 3$; ou $F' = 3, 4$ e 5 se o bombeio está em $F = 4$, seguindo a regra de seleção $\Delta F = 0, \pm 1$ ($\Delta F = F' - F$). De F' os átomos podem decair com a mesma probabilidade ($1/2$) tanto para $F = 3$ como para $F = 4$. Sob estas condições, sintonizamos nosso laser de bombeio na transição $F = 4 \rightarrow F' = 5$. Portanto, teremos que a radiação emergente (aprisionamento de radiação quando o bombeio é interrompido) afetará mais diretamente a população da transição $F = 4 \rightarrow F' = 5$ do césio contido na célula de prova, levando desta forma mais átomos do nível hiperfino do estado fundamental $F = 4$ para o nível hiperfino do estado excitado $F' = 5$. Porém, podemos afirmar que a probabilidade de decaimento permitido dos átomos do estado excitado F' para os subníveis $F = 3$ e $F = 4$ é a mesma e é igual a $1/2$. Em consequência, podemos sondar a

influência do aprisionamento de radiação sobre a célula prova em qualquer das transições seja $F' \rightarrow F = 3$ ou $F' \rightarrow F = 4$ e obter quantitativamente os mesmos resultados. De fato, a conclusão visível e direta dos resultados obtidos é afirmar que, nas condições relatadas sob as que se realizou a experiência, não existe um efeito medível quantitativo o suficientemente grande sobre a distribuição espectral Doppler do perfil de absorção da célula de prova para dizer que este é modificado pela influência do mecanismo de aprisionamento de radiação. Nós consideramos que as poucas porcentagens nos alargamentos obtidos ($< 4\%$) estão dentro da margem de erro de nossos resultados experimentais. **Portanto, a teoria da redistribuição completa de frequência que prediz que o perfil de emissão é igual (ou, ao menos proporcional) ao perfil de absorção é totalmente válida dentro das condições de baixa pressão ($10^{10} - 10^{12}$ átomos/cm³) na qual foi desenvolvida a presente experiência.**

Referências da parte A

- [1] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, Oxford (1981)
- [2] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basics Concepts and Instrumentation*, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1988).
- [3] Corney, A. (1988), *Atomic and Laser Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford.
- [4] Slater, J.C., and Frank, N.H. *Electromagnetism*, McGraw-Hill, New York 1947, p. 159.
- [5] Anderson, J.B., Maya, J., Grossman, M.W., Lagushenko, R., and Waymouth (1985), Monte Carlo treatment of resonance-radiation imprisonment in fluorescence lamps, *Phys. Rev. A* **31** (5), 2968
- [6] Molisch, A.F. e Oehry, B.P. (1998), *Radiation Trapping in Atomic Vapours*, Oxford University Press, Oxford.
- [7] Molisch, A.F., Oehry, B.P. e Magerl, G. (1992a), Radiation trapping in a plane parallel slab, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** (4), 377-396.
- [8] Compton, K.T. (1922), Theory of ionization by cumulative actions and the low voltage arc, *Phys. Rev.* **20** (4), 283-299.
- [9] Milne, E.A. (1926), The diffusion of imprisoned radiation through a gas, *J. London Math. Soc.* **1**, 40-51.
- [10] Hayner, L.J. (1925), The persistence of the radiation excited in mercury vapor, *Phys. Rev.* **26**, 364-375.
- [11] Zemansky, M.W. (1927), The diffusion of imprisoned resonance radiation in mercury vapor, *Phys. Rev.* **29**, 513-23.

- [12] Samson, E.W. (1932), Effects of temperature and nitrogen pressure on the afterglow of mercury resonance radiation, *Phys. Rev.* **40**, 940-963.
- [13] Kenty, C. (1932), On the radiation diffusion and the rapidity of escape of resonance radiation from a gas, *Phys. Rev.* **42**, 823-842.
- [14] Holstein, T. (1947), Imprisonment of resonance radiation in gases, *Phys. Rev.* **72** (12), 1212-1233.
- [15] Biberman, L.M. (1947), On the theory of the diffusion of resonance radiation, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **17**, 416-426.
- [16] Holstein, T., Alpert, D. e McCoubrey, A.O. (1952), Isotope effect in the imprisonment of resonance radiation, *Phys. Rev.* **85** (6), 985-992.
- [17] A. K. Kazansky and N. N. Bezuglov, Directed numerical method to solve radiation trapping problems with a Doppler-broadening mechanics for partial frequency distribution, *Phys. Rev. A* **64** (2001).
- [18] Walsh, P.J. (1957), Imprisonment of resonance radiation in a gaseous discharge, *Phys. Rev.* **107** (2), 338-344.
- [19] Walsh, P.J. (1959), Effect of simultaneous Doppler and collision broadening and of hyperfine structure on the imprisonment of resonance radiation, *Phys. Rev.* **116** (3), 511-515.
- [20] Huennekens, J. e Gallagher, A. (1983), Radiation diffusion and saturation in optically thick Na vapor, *Phys. Rev. A* **28**, 238-247.
- [21] Klotz, C.E. e Anderson, V.E. (1972), Monte-Carlo investigation of the imprisonment of resonance radiation: the Doppler broadened line, *J. Chem. Phys.* **56** (1), 120-124.

- [22] Payne, M.G. e Cook, J.D. (1970), Transport of resonance radiation in an infinite cylinder, *Phys. Rev. A* **2** (4), 1238-1248.
- [23] Payne, M.G., Talmage, J.E., Hurst, G.S. e Wagner, E.B. (1974), Effect of correlations between absorbed and emitted frequencies on the transport of resonance radiation, *Phys. Rev. A* **9** (3), 1050-1069.
- [24] Post, H.A. (1986), Radiative transport at the 184.9-nm Hg resonance line. I. Experiment and theory, *Phys. Rev. A* **33** (3), 2003-2016.
- [25] Post, H.A., van de Weijer, P. e Cremers, R.M.M. (1986), Radiative transport at the 184.9-nm Hg resonance line. II. Extensive experiments, *Phys. Rev. A* **33** (3), 2017-2024.
- [26] Romberg, A. e Kunze, H.J. (1988), Experimental investigation of the radiative transport of the resonance lines of sodium and lithium, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **39** (2), 99-107.
- [27] Parker, G.J., Hitchon, W.N.G. e Lawler, J.E. (1993), Radiation trapping simulations using the propagator function method: complete and partial frequency redistribution, *J. Phys. B* **26**, 4643-4662.
- [28] van Trigt, C. (1969), Analytically solvable problems in radiative transfer. I, *Phys. Rev.* **181** (1), 97-114.
- [29] van Trigt, C. (1970), Analytically solvable problems in radiative transfer. II, *Phys. Rev. A* **1** (5), 1298-1314.
- [29] van Trigt, C. (1971), Analytically solvable problems in radiative transfer. III, *Phys. Rev. A* **4** (3), 1303-1316.
- [30] van Trigt, C. (1973), Asymptotic solutions of integral equations with a convolution kernel. I, *J. Math. Phys.* **14** (7), 863-873.

- [31] van Trigt, C. (1976a), Analytically solvable problems in radiative transfer. IV, *Phys. Rev. A* **13** (2), 726-733.
- [32] vanTrigt, C. (1976b), Complete redistribution in the transfer of resonance radiation, *Phys. Rev. A* **13** (2), 734-751.
- [33] Molisch, A.F., Schupita, W., Oehry, B.P., Sumetsberger, B. e Magerl, G. (1995d), Modeling and efficient computation of nonlinear radiation trapping in three-level atomic vapors, *Phys. Rev. A* **51** (5), 3576-3583.
- [34] Molisch, A.F., Allegrini, M., Oehry, B.P., Schupita, W. e Magerl, G. (1995a), Computation of nonlinear radiation trapping in a saturated cesium vapor, *Optics Comm.* **120**, 149-154.
- [35] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W. eMagerl, G. (1995b), Radiation trapping in a saturated atomic vapor in cylindrical geometry, *Optics Comm.* **118**, 520-524.
- [36] Bezuglov, N.N., Klucharev, Molisch, A.F., A.N., Allegrini, M., Fuso, F. e Stacewicz, T. (1997), Nonlinear radiation trapping in an atomic vapor excited by a strong laser pulse, *Phys. Rev. E* **55** (3), 3333-3350.
- [37] Alley, W.E. (1983), Transfer of resonance radiation as a random walk, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **30** (6), 571-578.
- [38] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W., Sumetsberger, B. e Magerl, G. (1994b), Efficient computation of simultaneous radiation-trapping and particle diffusion in an atomic vapor, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **52** (6), 841-846.
- [39] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W., Sumetsberger, B. e Magerl, G. (1994a), Influence of specularly reflecting boundaries on radiation trapping in a plane-parallel slab, *Phys. Rev. A* **50** (2), 1581-1585.
- [40] Pereira, E.J.N., Berberan-Santos, M.N. e Martinho, J.M.G. (1995), Unidimensional simulation of radiative transport of electronic energy, *J. Lumin.* **63**, 259-271.

- [41] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W. e Magerl, G. (1993c), Radiation trapping in cylindrical and spherical geometries, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49** (4), 361-370.
- [42] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W. e Magerl, G. (1993a), RAD-TRAP, a program for the computation of the eigenvalues and eigenfunctions of the Holstein radiationtrapping equation, *Comput. Phys. Commun.* **74**, 81-90.
- [43] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W. e Magerl, G. (1993b), RAD-TRAP 2, a program for the solution of the Holstein equation of radiation trapping, *Comput. Phys Commun.* **77**, 255-262.
- [44] Molisch, A.F., Oehry, B.P., Schupita, W. e Magerl, G. (1996), McTrap, a program for the computation of radiation trapping in 3-level atoms including bleaching effects, *Comput. Phys. Commun.* **93**, 127-135.
- [45] Blickensderfer, R.P., Brekenridge, W.H. e Simons, J. (1976), Diffusion theory of imprisonment of atomic radiation at low opacities, *J. Phys.Chem.* **80** (7), 653-659.
- [46] Lister G. G. (2003), Collisional and radiative processes in fluorescent lamps, *Phys. of Plasmas*, **10** (5) 2136-2141.
- [47] Batchelder, J.S., Zewail, A.H. e Cole, C. (1979), Luminescent solar concentrators. 1: Theory of operation and techniques for performance evaluation, *Appl. Opt.* **18** (18), 3090-3010.
- [48] Batchelder, J.S., Zewail, A.H. e Cole, C. (1981), Luminescent solar concentrators. 2: Experimental and theoretical analysis of their possible ef.ciencies, *Appl. Opt.* **20** (21), 3733.
- [49] Pfeiffer, L. et al. (1979), *Phys Rev Lett* **41**, 63.
- [50] Raghavan, R. S. 1997), *Phys Rev Lett* **78**, 3618.

- [51] <http://www.merrick.com/servicelines/gis/espanol/lidar.aspx>
- [52] Berberan-Santos, M.N., Pereira, E.J.N. e Martinho, J.M.G. (1999), Dynamics of Radiative Transport, in Resonance Energy Transfer, editado por Andrews, D.L. e Demidov,
- [53] Holstein, T. (1951), Imprisonment of resonance radiation in gases. II, *Phys. Rev.* **83** (6), 1159-1168.
- [54] Martinho, J.M.G., Maçanita, A.L. e Berberan-Santos, M.N. (1989), Effect of radiative transport on fluorescence emission, *J. Chem. Phys.* **90** (1), 53-59.
- [55] Mihalas, D. (1978), Stellar Atmospheres, 2^a Ed., W.H. Freeman, San Francisco
- [56] Hummer, D.G. (1962), Non-coherent scattering. I. The redistribution functions with Doppler broadening, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **125** (1), 21-37.
- [57] Jefferies, J.T. (1968), Spectral Line Formation, Blaisdell Publishing company, Waltham.
- [58] Cannon, C.J. (1985), The Transfer of Spectral Line Radiation, Cambridge University Press, Cambridge.
- [59] Lee, J.S. (1974), Monte-Carlo simulation of emission frequencies from partial frequency redistribution functions, *Astrophys. J.* **192**, 465-473.
- [60] Born, M. e Wolf, E. (1999), Principles of Optics, Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light, 7th (Expanded) Ed., Cambridge University Press, Cambridge.
- [61] H. N. de Freitas, A. F. A. da Rocha, M. Chevrollier, and M. Oria, *Appl. Phys. B* **76**, 661 (2003).
- [62] H. N. de Freitas, Estudos de Processos da Interação de Átomos de Césio com superfícies Dielétricas Utilizando Laser de Diodo. Tese de Doutorado, UFPB, Departamento de Física, (2002).

- [63] C. A. Benevides, Lasers de diodo estabilizados: aplicação à espectroscopia de átomos frios de césio. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (1997).
- [64] C. E. Wiemn, Using diodo laser for atomic Physics, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991).

PARTE B

Medida de tempo de adsorção em um dielétrico

RESUMO

A determinação do tempo de adsorção de átomos neutros em superfícies sólidas é fundamental no estudo e nas aplicações de processos que ocorrem próximo de superfícies. O sistema átomos alcalinos / superfície dielétrica que estudamos tem se revelado particularmente complexo e não pode ser bem descrito de forma simples. Em particular, mostramos [1] que o modelo de Arrhenius não se aplica à adsorção de átomos de césio nas paredes de vidro de uma célula selada, devido essencialmente à "contaminação" do vidro pelos átomos. Uma medida independente do tempo de adsorção para o sistema *césio/vidro* requer então uma superfície bastante limpa, que não tenha sido exposta ao vapor alcalino. Para atender esse requisito preparamos tubos capilares de vidro e monitoramos a evolução espacial de átomos de césio no seu interior, através da medida da absorção de uma radiação laser ressonante com o vapor. Essas medidas experimentais são feitas com átomos em regime molecular, isto é, em condições em que o movimento dos átomos é governado exclusivamente pelas colisões com as paredes do tubo e as colisões átomo-átomo são desprezíveis. Cálculos do tipo Monte Carlo foram realizados de forma a simular essa evolução do vapor atômico no tubo, considerando: colisões dos átomos com as paredes dos tubos; desorções com velocidade e direção aleatórias; trajetória balística entre duas colisões. Utilizando o modelo cinético de Clausing [2] podemos prever que o tempo que um átomo despende para percorrer uma dada distância no tubo é a soma da contribuição de um termo puramente cinético e de um segundo termo, de atraso devido à adsorção. Com este modelo e com as simulações Monte Carlo para a evolução dos átomos nos capilares, pudemos interpretar nossas medidas experimentais e determinar o tempo médio de adsorção dos átomos de césio sobre uma superfície de vidro. Um estudo em função da temperatura nos permite então determinar a energia de adsorção desses átomos.

[1] H.N. de Freitas M. Oriá, M. Chevrollier, *Appl. Phys. B* **75**, 703 (2002)

[2] J. H. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, Oxford, 1953.



CAPÍTULO IV

FLUXO DE ÁTOMOS EM TUBOS CAPILARES NO REGIME MOLECULAR

1. Introdução

A adsorção/desorção de átomos ou moléculas em superfícies tem sido um tema de pesquisa em contínuo desenvolvimento desde os primeiros trabalhos de Langmuir [1]. A medida que as tecnologias experimentais melhoraram, o número de sistemas gás/superfície que puderam ser estudados expandiu-se consideravelmente. Avanços nas técnicas de alto e ultra-alto vácuo estão relacionados à possibilidade de obtenção de superfícies limpas de alta qualidade para serem usadas em várias experiências de adsorção/desorção de átomos e moléculas.

Neste trabalho, nós estamos particularmente interessados na determinação do tempo de adsorção de átomos neutros em superfícies sólidas como função da temperatura e, conseqüentemente, também em determinar a energia de adsorção do sistema átomos alcalinos/superfície dielétrica. Especificamente para o sistema aqui estudado de átomos de césio em superfície de vidro, os trabalhos anteriormente desenvolvidos no Laboratório de Física Atômica e Lasers mostram que este sistema é muito complexo, devido aos vários processos que ocorrem na superfície, tal como contaminação do vidro pelos próprios átomos alcalinos que podem atacar quimicamente, modificando sua interação com os átomos na fase vapor. Assim, em células óticas contendo vapor de

césio à baixa pressão, foi mostrado que o modelo de Arrhenius não é mais aplicável nos estudos de adsorção dos átomos de césio nas paredes de células óticas de vidro [2]. Portanto, uma medida independente do tempo de adsorção do sistema césio/vidro requer uma superfície muito limpa, que não tenha sido exposta anteriormente ao vapor de césio. Para garantir este requisito, preparamos vários tubos capilares e monitoramos, através de medidas de absorção de um feixe laser ressonante com o vapor atômico, a evolução espacial de átomos de césio em função do deslocamento no interior do capilar. As nossas medidas relatadas aqui se realizaram com átomos em regime molecular, ou seja, em condições em que o movimento é governado exclusivamente pelas colisões com as paredes dos tubos e as colisões átomo-átomo são desprezíveis. Para atingir este regime de fluxo molecular a técnica de alto vácuo foi utilizada.

Simulações do tipo Monte Carlo foram desenvolvidas para descrever a evolução dos átomos dentro do tubo. Tais simulações compreendem os processos de: (i) colisões dos átomos com as paredes do tubo, (ii) desorções segundo a lei coseno com velocidades e direções aleatórias e, (iii) trajetórias em linhas retas entre duas colisões sucessivas. Utilizamos o modelo cinético de Clausing para prever que o tempo de voo de um átomo para atravessar uma dada distância no tubo é a soma da contribuição de um termo puramente cinético (movimento Browniano) e de um atraso devido à adsorção quando o átomo colide inelásticamente com as paredes da célula. Os resultados das simulações quando confrontados com as medidas experimentais nos permitem interpretar os resultados obtidos e determinar o tempo médio em que os átomos de césio ficam adsorvidos na superfície de vidro. O estudo deste processo em função da temperatura nos permite também determinar a energia de absorção desses átomos.

A seguir faremos neste capítulo um desenvolvimento dos conceitos teóricos necessários aos estudos que realizamos.

1.1. Vácuo

O alto vácuo proporciona o ambiente necessário para preparar e manter superfícies limpas para estudos experimentais, e no contexto de nosso trabalho permitir medidas espectroscópicas de alta resolução em vapores atômicos, objetivo das experiências descritas neste capítulo, que é de determinar, através de medidas de adsorção, o tempo médio que um átomo de césio fica adsorvido em uma superfície de vidro limpa sob regime de fluxo molecular. Antes de iniciar a descrição da parte experimental desta experiência, faremos uma breve descrição dos pontos mais importantes da teoria relacionados com a tecnologia do vácuo e os processos de adsorção/desorção molecular. A remoção de gás de um compartimento muda a pressão e portanto a interação entre os átomos que compõem o vapor. É razoável assumir que as características do fluxo do gás mudarão com a pressão do mesmo. Introduzimos aqui a definição intuitiva do termo *vácuo* como sendo a ausência de matéria. Para propósitos práticos o termo vácuo é usado para denotar que, em um determinado volume ou região, a pressão é significativamente menor que a pressão atmosférica (< 760 Torr) [3].

Para discutir os diferentes fenômenos físicos associados com a pressão do gás a qual pode variar em uma faixa ampla de valores, é necessário introduzir alguns conceitos e propriedades que caracterizam o grau (ou tipo) do vácuo, como:

Densidade atômica: Número de átomos por unidade de volume.

Livre Percurso Médio: Distância média percorrida por um átomo no gás entre duas colisões sucessivas com outros átomos do gás.

Tempo para formar uma monocamada: Tempo requerido para que uma superfície limpa recentemente exposta seja coberta por uma camada de gás da espessura de um átomo. Este tempo depende do número de átomos necessários para formar uma

monocamada compacta (cerca de 8×10^{14} átomos/cm² [4]) e da densidade de fluxo atômico ou taxa de colisões com a superfície.

As faixas (ou regimes) de vácuo são divididas em três principais:

1.1.1. Faixa de Baixo e Médio Vácuo

Se estende desde os 760 Torr da pressão atmosférica até cerca de 10^{-2} Torr. O número de átomos na fase de gás é grande comparado com aquelas que cobrem a superfície.

1.1.2. Faixa de Alto Vácuo

Este é o regime onde os átomos do gás estão essencialmente localizados sobre a superfície e o livre percurso médio no volume é igual ou excede as dimensões do recipiente. As partículas viajam dentro do recipiente sem colidirem umas com as outras. Se estende de 10^{-3} a 10^{-7} Torr. Esta é a faixa de pressão em que as experiências descritas neste Capítulo foram realizadas.

1.1.3. Faixa de Ultra-alto Vácuo (UHV)

Nestas condições, o tempo para se formar uma monocamada é muito maior do que o tempo necessário para a maioria de medidas realizadas no laboratório. Se estende na faixa entre 10^{-7} a 10^{-16} Torr.

1.2. Processos atômicos e teoria cinética

As leis dos gases descrevem o comportamento das partículas que o compõem como um todo, e não proporcionam informações sobre o porquê dos gases se comportarem como tal. A teoria cinética é então um intento de explicar o comportamento dos gases em termos do comportamento individual de cada átomo que compõe o gás e baseia-se nas seguintes suposições:

1. Um gás é composto de um grande número de átomos. Todos os átomos de um dado composto químico são exatamente iguais.

2. Os átomos estão separados por distâncias que são muito maiores do que as suas próprias dimensões.
3. Os átomos estão em um constante estado de movimento aleatório. O movimento está relacionado com a temperatura do gás.
4. Os átomos não exercem nenhuma força líquida uns sobre os outros ou sobre as paredes do recipiente, exceto quando eles colidem (a pressão sobre as paredes do recipiente é causada pelo impacto dos átomos). O volume ocupado pelos átomos é desprezível comparado com o volume total do recipiente.
5. Os átomos comportam-se como esferas rígidas perfeitas.

Estas suposições são ideais e não concordam exatamente com o comportamento de um gás real. Contudo, a teoria baseada nessas suposições explica o comportamento dos gases reais de maneira muito satisfatória.

1.2.1. Movimento Atômico.

A teoria cinética postula que os átomos de um gás estão em constante movimento e que suas velocidades dependem da temperatura. A distribuição de velocidades é dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann [5] e é definida como:

$$f(v) d^3\vec{r} d^3\vec{v} = n \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d^3\vec{r} d^3\vec{v} \quad 4.1$$

onde m é a massa atômica, k_B é a constante de Boltzmann, v é a velocidade dos átomos e T é a temperatura absoluta do vapor.

Esta expressão proporciona a distribuição estatística das velocidades dos átomos e estabelece que se há n átomos por unidade de volume, então haverá $f(v)d^3\vec{r}d^3\vec{v}$ átomos na posição entre $\vec{r}$ e $\vec{r} + d\vec{r}$ e com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$. A Figura 4.1 mostra quantidades relevantes da distribuição de Maxwell-Boltzmann.

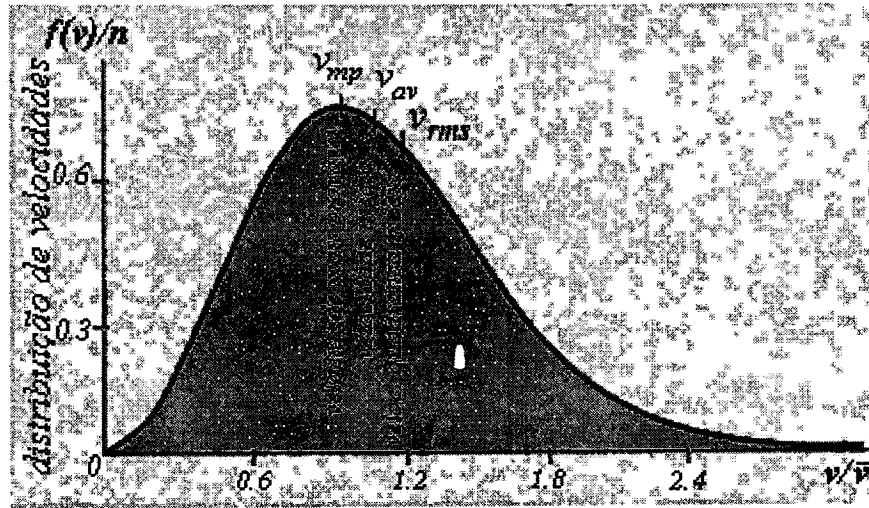


Fig.4.1. Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Assim temos:

- Velocidade mais provável:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad 4.2$$

- Velocidade Média:

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = 1.13v_{mp} \quad 4.3$$

- Velocidade quadrática média:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 1.22v_{mp} \quad 4.4$$

- Energia média de um átomo:

$$E = \frac{3}{2}k_B T \quad 4.5$$

Vale mencionar aqui que a velocidade média é usada em cálculos de fluxo de gás, e a velocidade quadrática média é útil quando se discute a energia cinética dos átomos.

1.2.2. Livre percurso médio molecular

A distância média que um átomo percorre antes de colidir com outro átomo (as colisões com as paredes do recipiente são excluídas) é chamada de livre percurso médio e é dada por

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\pi d^2} \quad 4.6$$

onde d é o diâmetro atômico ($\sim 10^{-10}$ m) e n é o número de átomos por unidade de volume.

Segundo a teoria apresentada até aqui, os átomos são esferas rígidas e cada um deles tem uma extensão tal que podem colidir uns com os outros (entre colisões sucessivas, o movimento de um átomo de um gás ideal é retilíneo e uniforme).

Seja d o diâmetro de um átomo. A posição desse átomo é definida como sendo a posição do seu centro. No instante da colisão os átomos se aproximam a distância d (para átomos idênticos). Os centros de dois átomos quaisquer nunca se aproximam mais do que uma distância d . Definimos então a seção de choque entre átomo como:

$$\sigma = \pi d^2 \quad 4.7$$

Ou seja, intuitivamente a seção de choque σ é definida como sendo a área que um átomo ocupa no plano perpendicular à trajetória de um outro átomo (ver Figura 4.2).

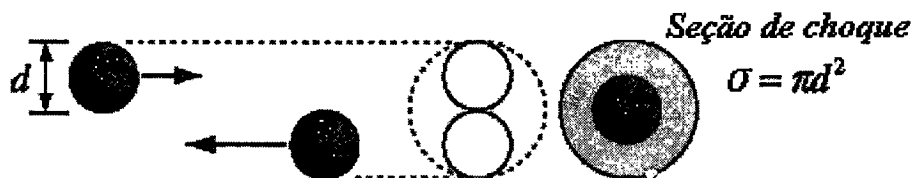


Fig.4.2. A seção de choque de duas partículas idênticas de diâmetro d é dada pela área de um círculo de diâmetro $2d$ que é a área efetiva de colisão.

Supondo agora que um átomo está viajando no espaço com uma velocidade média v_{av} e que ele possui uma seção de choque dada por (4.7), esta seção de choque varrerá um volume de $(v_{av})\pi d^2$ por segundo (ver Figura 4.3). Qualquer outro átomo que se achar dentro deste volume sofrerá uma colisão com o átomo viajante. Assim, se há n átomos por unidade de volume, então o número de colisões, por segundo, de um átomo com aqueles que se acham no volume $(v_{av})\pi d^2$ é dado por

$$n_{col} = nv_{av}\pi d^2 \quad 4.8$$

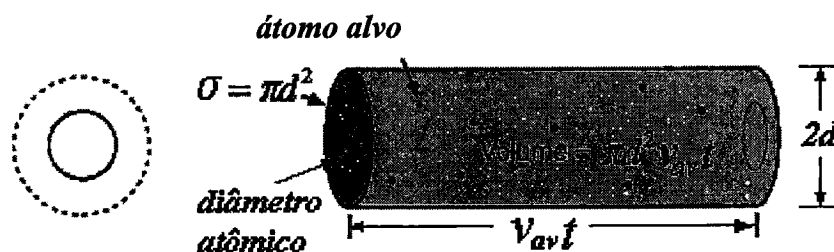


Fig.4.3. Volume barrido durante um certo tempo t por um átomo de diâmetro d viajando com velocidade média v_{av} e tendo uma seção de choque $\sigma = \pi d^2$.

Existe no entanto uma complicação devido ao fato de que os átomos alvos também estão em movimento. A velocidade média v_{av} , é medida no referencial do laboratório. Realmente nós deveríamos usar na equação (4.8) a velocidade média relativa de todos os outros átomos em movimento. Assim, rescreveremos a equação (4.8) para o número de colisões por segundo

$$n_{col} = nv_{av}^{rel}\pi d^2 \quad 4.9$$

A velocidade média relativa é obtida substituindo na equação para a velocidade média (4.3) a massa do átomo pela massa reduzida das duas partículas participantes da colisão.

A massa reduzida μ para duas partículas A e B é dada por

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad 4.10$$

Se os dois átomos são idênticos, então

$$\mu = m/2$$

usando este resultado na equação (4.3) obtemos

$$v_{av}^{rel} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \frac{m}{2}}} = \sqrt{2} v_{av} \quad 4.11$$

Logo, o número de colisões de um átomo com todos os outros átomos por segundo é

$$n_{col} = n \sqrt{2} v_{av} \pi d^2 \quad 4.12$$

Conhecendo-se quantas colisões por segundo um só átomo sofre quando está movendo-se através de um gás, é possível calcular em média quão longe o átomo se deslocou entre duas colisões. Esta distância é chamada “*livre percurso médio*” e é caracterizada pela letra λ . Este número λ é simplesmente a velocidade média (no referencial do laboratório) dividida pelo número de colisões por segundo.

$$\lambda = \frac{v_{av}}{n_{col}} = \frac{v_{av}}{n \sqrt{2} v_{av} \pi d^2} = \frac{1}{n \sqrt{2} \pi d^2} \quad 4.13$$

onde reencontramos a equação (4.6). É de se observar que o livre percurso médio não depende da velocidade do átomo, mas somente da seção de choque e da densidade atômica. Se a densidade é constante, o livre percurso médio não dependerá da temperatura. Porém ela é diferente para gases diferentes.

Quando um átomo de um gás atinge uma superfície pode sofrer dois processos: ele pode ser capturado pela superfície ou ele pode ser “refletido” de volta à fase de gás imediatamente. Se ele é capturado na superfície e não retorna imediatamente à fase de gás, diz-se que ele foi adsorvido pela superfície. Se o átomo estabelecer com os átomos da superfície uma forte ligação (iônica ou covalente), se diz que o átomo sofreu um processo de quimisorção. Se, ao contrário, a energia de ligação entre o átomo e a superfície é fraca diz-se que este sofreu um processo de fisorção. A Figura 4.2 mostra os potenciais de interação átomo/superfície em função da distância à superfície. Os átomos que sofrem fisorção se acham dentro de um poço de potencial de superfície de profundidade, tipicamente, inferior a 1 eV [2]; enquanto aqueles que são quimicamente adsorvidos ficam ligados ao sólido com um maior grau de compartilhamento dos elétrons de valência. Esse valor “limite” depende de fato do átomo e não constitui um limite rígido entre dois regimes de adsorção que, de fato, decorrem da atuação das mesmas forças fundamentais. Para que a adsorção ocorra, uma força de longo alcance deve atuar sobre os átomos do gás, atraindo-os para a superfície: Esta força, chamada força de van der Waals, tem natureza elétrica [7, 12] sendo proporcional a $1/z^4$, onde z é a distância entre os átomos do gás e a superfície.

Devido às vibrações térmicas relacionadas à temperatura finita da superfície os átomos adsorvidos ficam sobre ela por um tempo finito, dependendo da magnitude da energia de adsorção E_{ad} . O tempo de residência médio de um átomo na superfície é denotado por τ , e pode ser calculado da seguinte expressão [1,2]

$$\tau = \tau_0 e^{E_{ad}/k_B T} \quad 4.16$$

onde τ_0 é uma constante que tem valores típicos entre 10^{-12} s e 10^{-13} s [2, 4]. De fato este valor pode desviar-se por várias ordens de magnitude, particularmente quando se trata de superfícies metálicas e semicondutoras [2, 13].

Para um átomo que permanece na superfície por um tempo τ , e depois retorna à fase de gás, não existe relação entre as suas direções de incidência e de reflexão, a reflexão é difusa e é governada pelas condições da superfície [13]. Quando se trata de átomos sendo desorvidos termicamente por uma superfície, a forma de distribuição assumidas pelos experimentalistas para estudar estes processos é a *lei de Knudsen* ou *lei coseno de Knudsen*, que estabelece que o número de átomos desorvidos por uma superfície em uma certa direção é proporcional ao coseno do ângulo que essa direção faz com a normal à superfície.

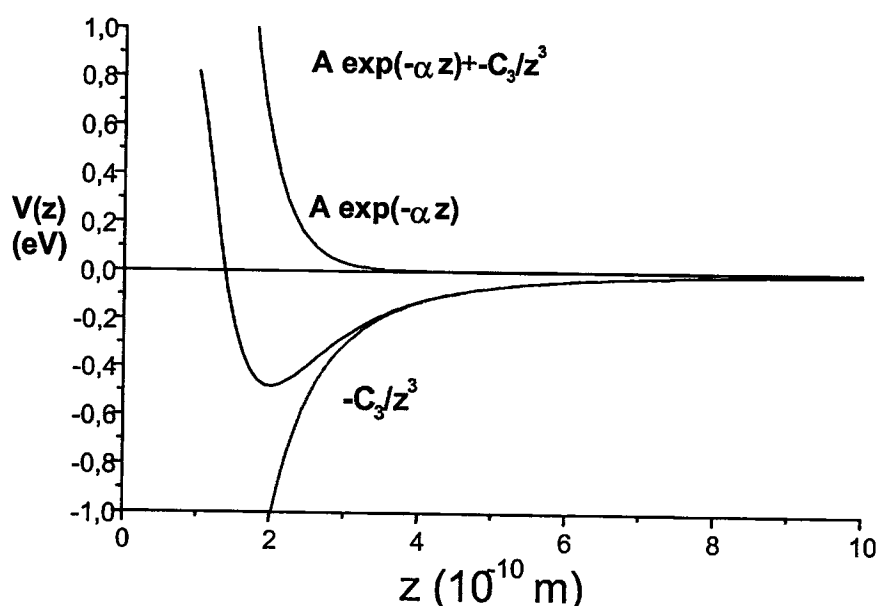


Fig. 4.4. Energia potencial de interação átomo/superfície. A interação de longo alcance é definida pelo potencial de van der Waals de superfície e a interação de curto alcance se deve a repulsão eletrônica.

Em tubos capilares e em regime molecular, os átomos só colidem com as paredes e as colisões entre eles são desprezíveis. A cada colisão com a parede, eles permanecem adsorvidos um tempo médio τ dado por (4.16), e logo serão desorvidos sem uma direção preferencial segundo a lei coseno. O tempo τ causa um considerável atraso no fluxo de gás através do tubo capilar. Clausing [13,14] calculou que o tempo médio $\bar{t}$ que um átomo necessita para atravessar um capilar de comprimento l e diâmetro d , é

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2Dv_{av}} + \frac{l^2\tau}{2D^2} \quad 4.17$$

onde v_{av} é a velocidade média do átomos. O primeiro termo se deve ao movimento “randômico” dos átomos entre colisões com a superfície, o segundo termo é a contribuição do assim chamado tempo de adsorção [13], τ . Da equação (4.17) obtemos que:

$$\tau = \frac{2D^2}{l^2} \bar{t} - \frac{D}{v_{av}} \quad 4.18$$

Olhando o lado direito da equação (4.18) e fazendo uma análise simples, pode-se ver que se medirmos $\bar{t}$ no primeiro termo, os outros parâmetros que aparecem aí, como deslocamento (l) e diâmetro (D) do capilar são fáceis de calcular. Da mesma forma no segundo termo a velocidade média v_{av} é facilmente determinada da equação (4.3) se se conhece a temperatura do capilar. Dessa maneira é possível então o acesso a uma medida experimental do tempo de adsorção τ como função da temperatura do vapor.

1.5. Desorção física

Quando um átomo se aproxima da superfície, a sua distribuição eletrônica será modificada pela influência dos elétrons da superfície. Uma força atrativa de van der Waals aparece, devido ao acoplamento das flutuações dipolares dos átomos da superfície com aquelas do átomo (interação dipolo-dipolo, em primeira aproximação). Durante uma colisão, uma parte da energia do átomo pode ser transferida à superfície através da interação com os fónons da superfície e, em consequência, a velocidade de desorção pode ser menor do que a velocidade necessária para escapar do poço de potencial. Neste caso, o átomo é adsorvido e eventualmente equilibra-se inteiramente com a temperatura da superfície a uma distância típica de 3-5 Å da superfície.

A fisisorção ocorre facilmente a baixas temperaturas e tem pouca dependência da escolha do tipo de gás ou superfície envolvida. Os átomos maiores tenderão a ser fisisorvidos mais facilmente do que os átomos menores devido a sua maior polarizabilidade e por possuir uma energia potencial maior para a transferência de energia translacional aos modos internos (fónons). Se somente a fisisorção está envolvida no processo, as energias de adsorção são proporcionais à polarizabilidade, tanto da superfície como do gás.

Se um átomo é fisicamente adsorvido, isto é, se nenhum vínculo químico é formado entre a superfície e o átomo adsorvido, ele mantém suas características estruturais de fase de gás e pode ser desorvido da superfície devido a processos térmicos.

Os processos de desorção em superfícies sólidas são descritos fenomenologicamente por equações cinéticas termodinâmicas [10,15]. Particularmente, a taxa de desorção pode ser escrita:

$$\frac{d\theta}{dt} = -K_d(\theta) \theta^n \quad 4.19$$

onde θ é a “cobertura” definida como sendo a razão entre o número de átomos por unidade de área adsorvidos na superfície (n_s) dividida pelo número de átomos por unidade de área (n_0) necessário para formar uma monocamada completa. Ou seja,

$$\theta = \frac{n_s}{n_0} \quad 4.20$$

Desta forma, θ pode ser interpretada como a fração da superfície coberta pelos átomos adsorvidos e, $1 - \theta$, como sendo a porção da superfície disponível para a adsorção.

Na mesma equação (4.19), K_d é a constante de taxa para a desorção e n é a ordem da desorção. Para $n=0$, o processo de desorção é independente da cobertura; $n=1$, se refere a desorção de átomos intactos (desorção molecular) e $n=2$ se a desorção necessita a recombinação de dois tipos de átomos (desorção associativa) [13, 16, 17].

A taxa de desorção pode ser escrita como [13]:

$$K_d(\theta, T) = \nu_d(\theta) \exp[-E_{ad}(\theta)/k_B T] \quad 4.21$$

onde ν e E_{ad} são os chamados parâmetros de Arrhenius, sendo o primeiro o fator pre-exponencial que está relacionado com o tempo de adsorção τ , e E_{ad} a energia de adsorção. A partir da equação (4.21), encontramos que estes parâmetros se relacionam da seguinte forma

$$E_{ad} = k_B T^2 d[\ln K_d]/dT \quad 4.22$$

$$\nu_d(\theta) = K_d \exp(E_{ad}/k_B T) \quad 4.23$$

$K_d(\theta)$ pode ser definido como sendo o número total de átomos desorvidos por unidade de tempo e por uma unidade de área. ν_d é a frequência de desorção e representa a probabilidade de desorção por espécie adsorvida por unidade de tempo por unidade de área.

Para uma determinada cobertura θ , a medida do tempo de adsorção (ou taxa de desorção) em função da temperatura permite determinar a energia de desorção E_d e a frequência de desorção ν_d .

2. Detalhes teóricos do processo de adsorção-desorção de átomos

Nos modelos iniciais para o processo de adsorção/desorção, considerou-se que a distribuição das direções, velocidades, e energias internas dos átomos desorvidas estavam governadas por leis de caráter geral (Knudsen, para a distribuição espacial; Maxwell, para a distribuição de velocidades; Boltzmann, para a distribuição de energias internas), e sendo independentes das propriedades dos sistemas gás/superfície.

Para Maxwell (1878), uma fração f dos átomos incidentes é adsorvido e a outra fração restante $1-f$ é perfeitamente refletida (reflexão especular) [18].

Segundo Knudsen (1925), as partículas desorvidas tinham uma distribuição coseno com probabilidade $f=1$ (todos os átomos incidentes são adsorvidos). Uma das suposições fundamentais que Knudsen faz nas suas considerações teóricas é que a direção na qual o átomo abandona a parede da superfície é independente da direção com que se aproximou, e é governada pela lei coseno a qual pode ser resumida como: a probabilidade ds de que um átomo abandone a superfície dentro de um ângulo sólido $d\omega$ formando um ângulo θ com a normal à superfície (ver Figura 4.5) é

$$ds = \frac{d\omega}{\pi} \cos \theta \quad 4.24$$

Usando esta suposição, ele derivou um resultado teórico sobre o fluxo de gás através de tubos que concordava muito bem com seus dados experimentais [19, 20].

Clausing, em 1930, argumentou que o conjunto de átomos abandonando uma superfície em equilíbrio consiste de átomos que, em geral, tem sofrido diversos tipos de interação com a superfície: dispersão elástica (reflexão especular, difração), dispersão inelástica (criação ou aniquilação de fônons) ou adsorção e desorção. Porém a soma de todas estas distribuições deve seguir a lei coseno.

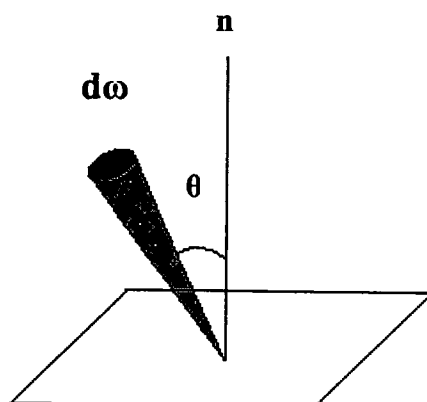


Fig. 4.5. Esquema mostrando o ângulo sólido $d\omega$ da lei coseno. A direção das velocidades dos átomos dispersadas é independente da direção de incidência.

A seguir a maneira de informação, fazemos um seguimento dos estudos realizados dos processos de adsorção/desorção de átomos em superfícies desenvolvidos até tempos recentes a fim de conhecer sob que condições a lei coseno foi ou não verificada.

Taylor (1930) realizou estudos de reflexão de feixes de átomos alcalinos sobre cristais e achou que a distribuição de átomos dispersados pela superfície seguiam uma lei coseno [21].

Grischkowky (1980) verificou a lei coseno fazendo estudos de desorção de átomos de sódio por superfícies cilíndricas compridas de vidro, demonstrando ao mesmo tempo que os átomos desorvidos tinham uma distribuição maxwelliana e, como consequência, a lei coseno era verificada [22].

Um recente estudo teórico foi feito por Feres e Yablonsky (2004) [23]: eles constroem um modelo matemático da interação gás/superfície e mostram que a lei coseno de Knudsen é uma das distribuição estacionárias de pos-colisão possíveis.

Existem também diversos estudos experimentais que mostram que a distribuição dos átomos desorvidos por uma superfície não é necessariamente coseno. Vale mencionar os estudos feitos por Comsa em 1968 em sistema He/LiF [24]; van Willigen [25] no mesmo ano reportou que experimentos de desorção em sistemas H_2/Ni e Fe/Pd proporcionavam uma distribuição do tipo $\cos^n \theta$, sendo n um número acima de 6; Palmer [26], dois anos depois achou que a distribuição angular do sistema HD/Ni era $\cos^n \theta$, com $2.5 < n < 4.0$ dependendo das condições da superfície. Outros exemplos importantes que mostram desvios da lei coseno são os reportados por Palmer e Smith em [27].

O argumento usado nos estudos sobre a distribuição de velocidades de átomos sendo desorvidos por uma superfície em equilíbrio foi que os átomos abandonando uma superfície em equilíbrio tem uma distribuição Maxwelliana correspondente à temperatura da superfície. Porém tem-se demonstrado, em certas condições, que os

átomos desorvidos por uma superfície nem tem uma distribuição maxwelliana nem sua energia média corresponde à temperatura da superfície [28-31].

Também desvios nas distribuições de energias internas (rotacional, vibracional, translacional) de átomos desorvidos, em relação à distribuição de Boltzmann correspondente à temperatura da superfície, podem-se achar nas referências [32-34].

2.1. Distribuição de velocidades para um Fluxo e para um Volume de átomos.

Neste apartado, deduzimos as formas das distribuições de velocidades dos átomos considerando o fato de eles estarem confinados dentro de um *volume* determinado ou eles se encontrarem atravessando uma determinada *área* em um certo intervalo de tempo.

As propriedades de um gás em equilíbrio em um dado *volume* são geralmente definidas como as propriedades instantâneas dos átomos. Assim, a distribuição de velocidades, velocidade média e energia média são todas definidas para átomos confinados nesse determinado volume.

A teoria estatística de um gás em equilíbrio diz que, para uma dada temperatura de equilíbrio T , o número de átomos por *unidade de volume* tendo velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ é [3]

$$d^3n = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / 2k_B T \right] dv_x dv_y dv_z \quad 4.24$$

onde

$$d^3n = dn_x dn_y dn_z \quad 4.25$$

e,

$$n dx dy dz$$

4.26

é o número de átomos em um volume diferencial $dx dy dz$.

Usando coordenadas esféricas (r, θ, φ) e $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, temos

$$d^3 n = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp[-mv^2/2k_B T] v^2 d\Omega dv \quad 4.27$$

integrando sobre Ω , obtemos o número de átomos com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$, por unidade de volume:

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp[-mv^2/2k_B T] v^2 dv \quad 4.28$$

Por outro lado, o fluxo de partículas é uma grandeza relacionada com *uma superfície* em um determinado intervalo de tempo e é caracterizado pela densidade de fluxo F , isto é, pelo número de partículas incidindo sobre, emitidas desde, ou atravessando uma superfície de área unitária por unidade de tempo. Em um sistema em regime de fluxo molecular, esta densidade de fluxo sobre uma superfície sólida limpa é reduzida consideravelmente. O fluxo líquido no equilíbrio é zero.

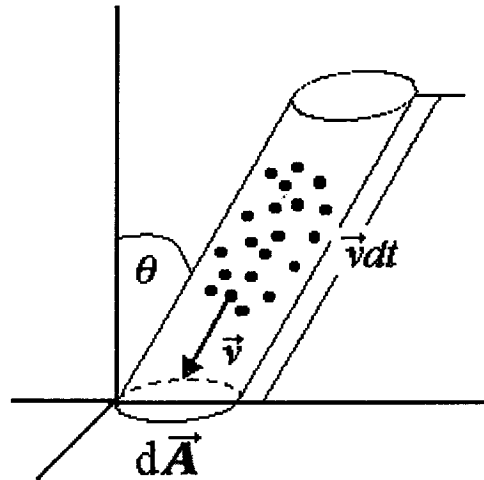


Fig.4.6. Átomos com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ incidindo sobre o elemento de área $d\vec{A}$ fazendo um ângulo θ com a normal à superfície, em um intervalo infinitesimal de tempo dt sofrem um deslocamento $\vec{v} dt$, e ocuparão o volume de um cilindro oblíquo $d\vec{A} \cdot \vec{v} dt = dA v dt \cos \theta$.

O número de átomos incidindo por unidade de tempo sobre uma unidade de área com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ pode ser obtido da equação (4.27) e, usando a construção do cilindro oblíquo da seguinte forma: A Figura 4.6 mostra um grupo de átomos com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ incidindo sobre uma superfície infinitesimal $d\vec{A}$ e fazendo um ângulo θ com a normal à superfície $d\vec{A}$. Em um intervalo de tempo infinitesimal dt , esses átomos sofrem um deslocamento também infinitesimal $\vec{v}dt$ e ocupam o volume de um cilindro (oblíquo) infinitesimal de área $d\vec{A}$ e comprimento $\vec{v}dt$. O volume do cilindro é $V_{cil} = dA v dt \cos \theta$ (ver Fig. 4.6), e o número de átomos por unidade de volume com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ é dado por (4.27). Portanto, o número de átomos com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ incidindo na área $d\vec{A}$ no tempo dt , é

$$d^3 n dA v dt \cos \theta \quad 4.29$$

Finalmente o número de átomos com velocidades entre $\vec{v}$ e $\vec{v} + d\vec{v}$ incidindo sobre a unidade de área por unidade de tempo é

$$d^3 F = \frac{d^3 n dA v dt \cos \theta}{dA dt} = d^3 n v \cos \theta \quad 4.30$$

$$d^3 F = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp[-mv^2/2k_B T] v^3 \cos \theta d\Omega dv \quad 4.31$$

Integramos (4.31) sobre o ângulo sólido $d\Omega$ para encontrar o número de átomos com módulo da velocidade entre v e $v + dv$ incidentes por unidade de área por unidade de tempo;

$$dF = \pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp[-mv^2/2k_B T] v^3 dv \quad 4.32$$

$$dF = \frac{1}{4} \left\{ 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp[-mv^2/2k_B T] v^2 \right\} v dv = \frac{1}{4} v f(v) dv \quad 4.33$$

integrando agora sobre todas as velocidades, obtemos o número total de átomos incidentes por unidade de área e por unidade de tempo:

$$F_0 = \frac{n}{4} \left[\frac{1}{n} \int_0^{\infty} v f(v) dv \right] \quad 4.34$$

$$F_0 = \frac{1}{4} n v_{av} \quad 4.35$$

A expressão (4.31) mostra uma dependência em v^3 sobre a velocidade e uma dependência em coseno da distribuição espacial dos átomos incidentes.

As equações (4.31) e (4.35) caracterizam o gás em equilíbrio como também as equações (4.26) e (4.27). Porém esses pares de equações são diferentes porque se referem a duas distintas populações do mesmo gás: o primeiro par se refere a átomos incidindo sobre uma superfície em um intervalo de tempo e o segundo par se refere a átomos presentes momentaneamente em um determinado volume. A Figura 4.7 mostra uma representação das distribuições de velocidades das equações (4.27) e (4.35). Observa-se que as velocidades características do fluxo são maiores do que aquelas correspondentes para o volume. O mesmo acontece para as energias médias

Volume

$$v_{mp} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$v_{av} = \bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$v_{rms} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Fluxo

$$v_{mp}^f = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$v_{av}^f = \bar{v}^f = \left(\frac{9\pi k_B T}{8m} \right)^{1/2} \quad 4.36$$

$$v_{rms}^f = \left(\frac{4k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\langle E^f \rangle = \frac{1}{2} m (v_{rms}^f)^2 = 2k_B T$$

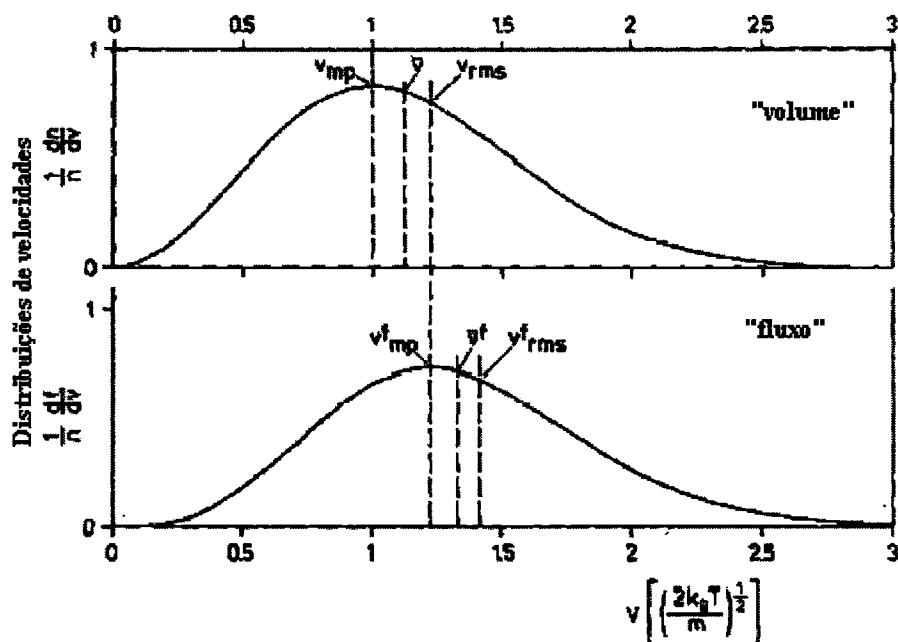


Fig. 4.5. Distribuições de velocidades para o fluxo e o volume indicando as suas velocidades caraterísticas [16].

Em conclusão, podemos dizer que os parâmetros de desorção de átomos, embora no equilíbrio e sob considerações termodinâmicas, não necessariamente seguem as leis gerais de Knudsen, Maxwell e Boltzmann mas apresentam uma gama de comportamentos é não somente a monotonia de uma lei geral. Porém, em nosso estudo experimental, consideraremos o processo de desorção de átomos alcalinos em superfícies dielétricas em que a distribuição de velocidades, neste caso, sim obedece essas leis [21, 22, 35, 36]. Particularmente, usaremos para descrever a distribuição de velocidades e de direções dos átomos desorvidos pela parede de um tubo capilar, a expressão dada pela Eq. (4.31).

3. Detalhes do programa de simulação Monte Carlo

3.1. Introdução

Um programa tipo Monte Carlo foi desenvolvido para interpretar as experiências de difusão de átomos em capilares. A rotina simula as colisões com as paredes e a evolução temporal desses átomos em um tubo capilar de diâmetro $D = 1\text{cm}$ e de comprimento infinito. Tais átomos tem uma velocidade térmica dada pela equação (4.3), se encontram sob regime de fluxo molecular e o único processo de interação que sofrem com as paredes é o processo de adsorção/desorção.

A distribuição inicial de átomos no tempo t_0 é caracterizada pela suas posições iniciais (x_0, y_0, z_0) e pelas suas velocidades transversal (v_x, v_y) e longitudinal (v_z) , definidas assim pela simetria da geometria do sistema.

Nessa rotina, todos os átomos que colidem com as paredes ficam adsorvidos, em média, um tempo τ . Os átomos são então desorvidos com uma distribuição de velocidades dada pela equação (4.31).

Os átomos são monitorados durante um período de tempo t (chamado de tempo de observação). Finalizado a tempo de observação os resultados obtidos para as posições (x, y, z) , velocidades (v_x, v_y, v_z) e o número de colisões que sofreram com as paredes são apresentados em arquivos que tratamos com programas como o ORIGIN.

3.2. Distribuição inicial de átomos.

Em um tempo inicial $t = t_0$, escolhemos um certo número de átomos igual a 5000 (para uma discussão da razão deste limite no número de átomos, ver a seção 3.5). A velocidade de cada um desses átomos é sorteada de maneira a reproduzir a distribuição dada pela equação (4.31) que representa a distribuição de velocidades para um fluxo de

átomos através da seção reta do cilindro, neste caso em $z = 0$ (ver seção 3.2.1). Usando coordenadas cilíndricas (ρ , φ , z) podemos definir que um átomo que ocupa uma posição inicial sobre o eixo do capilar em $z = 0$, tem a sua posição radial dada por

$$\rho_0 = (x_0^2 + y_0^2)^{1/2} \leq R \quad 4.37$$

onde $R (= D/2)$ é o raio do tubo (ver figura 4.8) e os valores para x_0 e y_0 são atribuídos a cada átomo aleatoriamente.

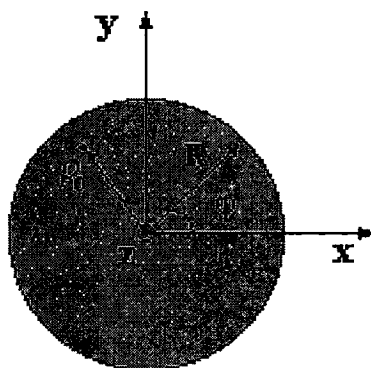


Figura 4.8. Sistema de coordenadas cilíndricas usada para descrever a cinética de um átomo no interior do capilar, o eixo z é perpendicular ao plano do papel e φ é o ângulo azimutal. Para qualquer tempo t , ρ da posição radial de um átomo em qualquer ponto dentro do capilar tal que $\rho < R$, ρ_0 é a posição de um átomo no capilar para o tempo t_0 .

3.3. Geração das distribuições de velocidades

3.3.1. Sorteio da velocidade

A função de distribuição de velocidades para o fluxo de átomos, isto é, para átomos sendo desorvidos da parede do capilar por unidade de área e por unidade de tempo, com velocidades entre v e $v + dv$ e fazendo um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com a normal à superfície, é dada pela equação (4.31). Dividindo essa expressão pelo fluxo total F_0 por unidade de tempo (Eq. 4.35) podemos expressar essa probabilidade da seguinte forma

$$F(v, \theta) dv d\theta d\varphi = \frac{16}{\pi^3} \frac{v^3}{v_{av}^4} \exp\left(-\frac{4}{\pi} \frac{v^2}{v_{av}^2}\right) \sin 2\theta dv d\theta d\varphi \quad 4.38$$

onde v_{av} é a velocidade média dos átomos dada pela equação (4.3).

Uma velocidade aleatória v para cada átomo é então sorteada no intervalo $\delta = [0, a v_{av}]$ (ver Figura 4.9), onde v_{av} é dada por (4.3) e a é um número inteiro positivo escolhido de maneira a limitar a distribuição de velocidades. Este limite permite excluir os átomos distantes (nas asas), sendo sua contribuição desprezada; conseqüentemente também se tem que devido a este fato, se reduz o tempo de cálculo das simulações numéricas.

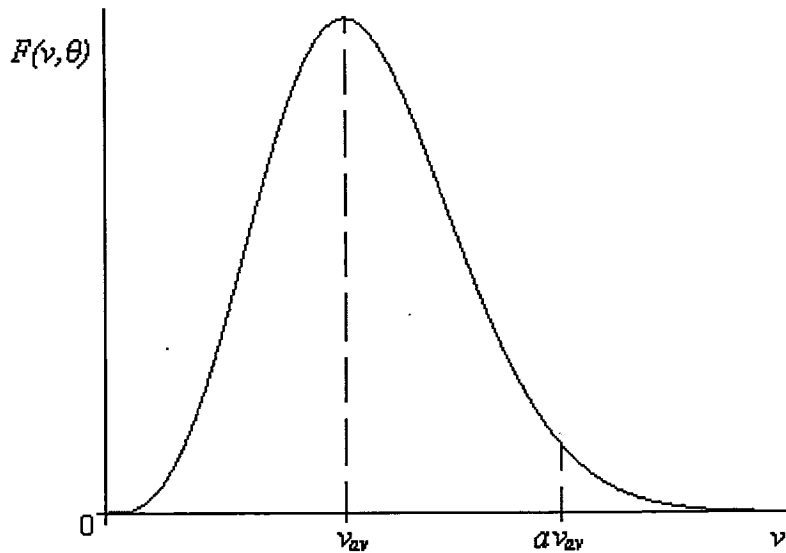


Fig. 4.9. Forma de determinar a velocidade aleatória no intervalo $[0, a v_{av}]$ para uma distribuição de átomos dada pela equação (4.38).

A densidade de probabilidade de que um átomo tenha essa velocidade será dada por

$$F(v) = v^3 \exp\left(-\frac{4}{\pi} \frac{v^2}{v_{av}^2}\right) \quad 4.39$$

Para normalizar esta função (e desta maneira obter-se uma função de probabilidade cujo valor esteja entre 0 e 1), calculamos inicialmente a velocidade máxima v_{max} , através do ponto de inflexão da curva,

$$\left(\frac{dF(v)}{dv}\right)\bigg|_{v=v_{max}} = 0. \quad 4.40$$

de onde se obtém

$$v_{max} = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{3/2} v_{av} \quad 4.41$$

A função de probabilidade é dada por:

$$h(v) = \frac{F(v)}{F(v_{\max})}, \quad 4.42$$

com

$$F(v_{\max}) = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^{3/2} (v_{av})^3 \exp\left(-\frac{3}{2}\right) \quad 4.43$$

Desta forma, o valor da função $h(v)$ nós dá a probabilidade para que a velocidade v seja sorteada. Um número entre 0 e 1 é gerado aleatoriamente pelo programa, e se $h(v)$ for inferior a esse número o sorteio é descartado e a operação é refeita. Se $h(v)$ for superior ao número gerado aleatoriamente, o sorteio é considerado válido, e a velocidade é considerada nas etapas seguintes do programa.

Com esse procedimento, verificamos que a distribuição de velocidades gerada para os átomos desorvidos por uma superfície tem a dependência com a potência cubo, v^3 como prevista pela equação (4.31).

3.3.2. Geração das distribuições espaciais: Lei coseno

A densidade de fluxo atômico dG atravessando um elemento de superfície dA devido à todos os átomos com direções contidas no ângulo sólido $d\Omega$, e fazendo um ângulo θ com a normal à superfície é obtida a partir de (4.39), integrando-se sobre toda a faixa de velocidades, isto é

$$dG = \frac{1}{2\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \quad 4.44$$

3.3.2.1. Geração do ângulo azimutal

Os átomos com um determinado ângulo azimutal φ (ver Figura 4.8), possuem uma faixa de valores de ângulos θ ($0 < \theta < \pi/2$). Para determinar a probabilidade angular $f(\varphi)$, que é a probabilidade de que um átomo tenha um vetor velocidade com qualquer valor

permitido de θ e um ângulo azimutal entre φ e $\varphi + d\varphi$, nós integramos a equação (4.44) sobre todos os valores de θ .

$$f(\varphi)d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi \quad 4.45$$

Gerar o ângulo azimutal é simples visto que todos os valores de φ entre $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ são equiprováveis. A idéia é gerar uma distribuição de números aleatórios, digamos y , tal que, $0 \leq y \leq 1$. Como $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, então $f(\varphi)$ pode ser gerado pela relação $\varphi = 2\pi y$.

3.3.2.2. Geração do ângulo polar

Os átomos com uma direção particular θ , tem uma faixa de valores de ângulos φ ($0 < \varphi < 2\pi$). Portanto, para se conhecer a probabilidade de distribuição angular $g(\theta)$, a equação (4.44) deve ser integrada sobre todos os valores de φ permitidos.

$$g(\theta)d\theta = \sin 2\theta d\theta \quad 4.46$$

e deste modo, $g(\theta)d\theta$ é a fração de átomos que tem vetores velocidades entre θ e $\theta + d\theta$. A geração do ângulo polar também é simples. Calculamos a função de distribuição acumulada normalizada:

$$G_{ac}(\theta) = \frac{\int_0^\theta g(\theta)d\theta}{\int_0^{\pi/2} g(\theta)d\theta} \quad 4.47$$

que dá a probabilidade de uma átomo ser desorvido com um ângulo polar entre 0 e θ .

Esse número pode ser diretamente comparado com a função de distribuição acumulada do gerador de número aleatório, que é o próprio número aleatório x definido no intervalo $0 \leq x \leq 1$ [37], e assim podemos escrever:

$$G_{ac}(\theta) = x \quad 4.48$$

Ou seja, integrando (4.47)

$$\sin^2 \theta = x \quad 4.49$$

e,

$$\theta = \text{sen}^{-1}(\sqrt{x}) \quad 4.50$$

Desta forma, o ângulo aleatório de desorção θ é determinado por um número aleatório x . Não utilizamos esta técnica para gerar a função de distribuição do módulo das velocidades porque a integral

$$\int_0^v F(v) dv, \quad 4.51$$

não é analítica e resolvemos gerar essa distribuição usando outra técnica como descrito acima (seção 3.3.1).

3.4. Cinética atômica dentro do capilar.

Um átomo movendo-se em regime molecular dentro de um tubo capilar desloca-se seguindo trajetórias retas entre duas colisões com as paredes do tubo. A evolução espacial do átomo dentro do tubo capilar durante um certo tempo t é dado por

$$\begin{cases} x_1 = x_0 + v_x t \\ y_1 = y_0 + v_y t \\ z_1 = z_0 + v_z t \end{cases} \quad 4.52$$

O tempo que o átomo voa livremente dentro do capilar antes de efetuar uma colisão com a parede é calculado resolvendo a seguinte equação:

$$x_1^2(t_c) + y_1^2(t_c) = R^2 \quad 4.53$$

onde R é o raio do tubo.

No tempo $t = t_c$ o átomo atinge a parede do capilar e efetua uma colisão. Obtém-se

$$R^2 = (x_0 + v_x t_c)^2 + (y_0 + v_y t_c)^2 \quad 4.54$$

$$(v_x^2 + v_y^2)t_c^2 + 2(x_0 v_x + y_0 v_y)t_c + (x_0^2 + y_0^2 - R^2) = 0 \quad 4.55$$

Na expressão (4.55), o primeiro termo é sempre positivo e o terceiro termo é sempre negativo, logo esta equação terá soluções reais se:

$$\Delta = (x_0 v_x + y_0 v_y)^2 - (v_x^2 + v_y^2)(\rho_0^2 - R^2) > 0 \quad 4.56$$

portanto,

$$t_c = \frac{\sqrt{\Delta} - (x_0 v_x + y_0 v_y)}{(v_x^2 + v_y^2)} \quad 4.57$$

As novas coordenadas que caracterizam o átomo ao colidir com a parede são

$$\begin{cases} t = t_0 + t_c \\ z_1 = z_0 + v_z t_c \\ \rho_1 \approx R \end{cases} \quad 4.58$$

Uma vez que o átomo se encontra nesta nova posição (x_1, y_1, z_1) justo na parede do capilar, ele vai ser desorvido com uma nova velocidade:

$$\vec{v} = v_x \hat{x} + v_y \hat{y} + v_z \hat{z} = v'_x \hat{x}' + v'_y \hat{y}' + v'_z \hat{z}' \quad 4.59$$

o sistema de eixos definido pelos vetores unitários ortogonais $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ é fixo no tubo, com Oz no eixo desse tubo, e é usado para descrever a propagação dos átomos no capilar. Os vetores unitários ortogonais $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ definem um sistema de eixos ligado ao átomo na parede do tubo (posição O'), com o eixo $O'y'$ normal à parede, de maneira a facilitar a descrição da distribuição angular de desorção. Passa-se então de um referencial sem linha para o referencial linha através das seguintes relações (ver Figura 4.10):

$$\begin{cases} \hat{z} = \hat{z}' \\ \hat{x}' = -\sin \varphi \hat{x} + \cos \varphi \hat{y} \\ \hat{y}' = -\cos \varphi \hat{x} - \sin \varphi \hat{y} \end{cases} \quad 4.60$$

onde φ é o ângulo que a direção $\hat{y}'$ faz com o eixo Ox $[(\hat{x}, \hat{y}') = \pi + \varphi]$.

Para as velocidades obtém-se (ver Fig. 4.11)

$$\begin{cases} v'_x = v \sin \varphi' \sin \theta' \\ v'_y = v \cos \theta' \\ v'_z = v \cos \varphi' \sin \theta' \end{cases} \quad 4.61$$

Onde θ' é o ângulo polar e φ' o ângulo azimutal de desorção.

Logo, das equações (4.60) e (4.61) temos que

$$\begin{aligned} \vec{v} = & (v \sin \varphi' \sin \theta')(-\sin \varphi \hat{x} + \cos \varphi \hat{y}) + \\ & + (v \cos \theta')(-\cos \varphi \hat{x} - \sin \varphi \hat{y}) + (v \cos \varphi' \sin \theta')\hat{z} \end{aligned} \quad 4.62$$

então,

$$\begin{cases} v_x = -v \sin \varphi' \sin \theta' \sin \varphi - v \cos \theta' \cos \varphi \\ v_y = v \sin \varphi' \sin \theta' \cos \varphi - v \cos \theta' \sin \varphi \\ v_z = v \cos \varphi' \sin \theta' \end{cases} \quad 4.63$$

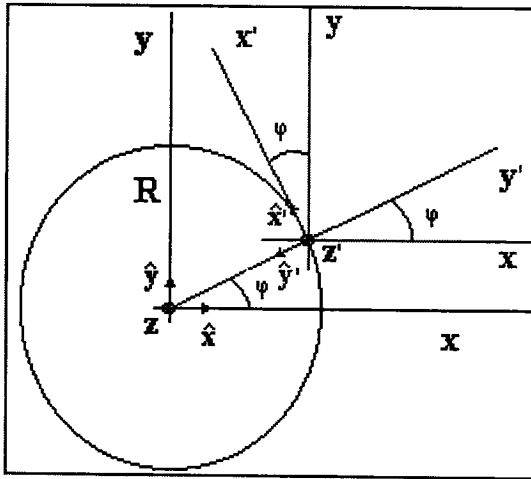


Fig. 4.10. Referenciais usados para descrever a propagação e desorção dos átomos no tubo capilar.

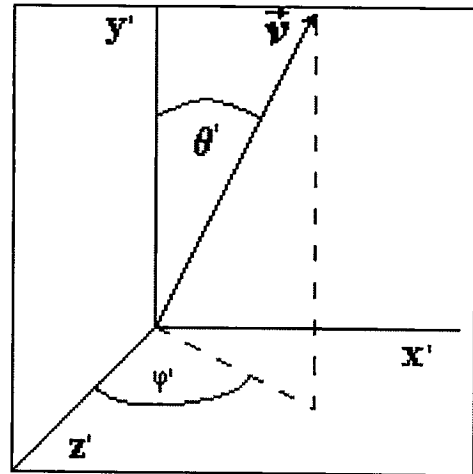


Fig 4.11. Sistema de coordenadas linha na parede do capilar. O átomo é desorvido com a velocidade $\vec{v}$ em um novo sistema de coordenadas como é mostrado.

3.5. Número de átomos para a simulação

As simulações foram feitas em regime pulsado, que dizer, que durante um certo período de tempo se monitorava o deslocamento de certo número de átomos (pulso) dentro do capilar, logo era solto o seguinte pulso, e assim sucessivamente. Então, para determinar o número de átomos necessários para as simulações, fizemos testes com 1000, 2000, 5000 e 10000 átomos. Com estes testes, procuramos determinar o número de átomos suficientemente grande para que a simulação represente bem o processo físico estatístico e, ao mesmo tempo, suficientemente pequeno para que os tempo de cálculo sejam razoáveis. Os testes foram realizados para uma temperatura de 400 K e com um tempo de adsorção de $\tau=0$ s. Os resultados são mostrados na Figura. 4.12. Os resultados apresentados nessa Figura foram ajustados a funções tipo raiz quadrada ($l \propto \sqrt{t}$), observamos uma convergência de resultados para uma distribuição de 5000 átomos. A simulação realizada com 10000 átomos leva praticamente aos mesmos resultados.

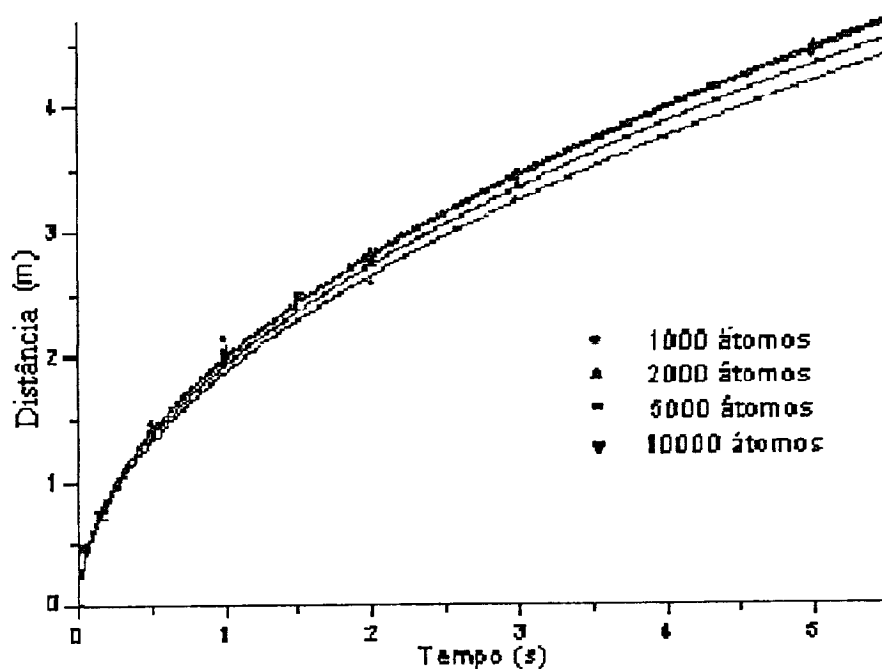


Fig. 4.12. Distância média percorrida pelos átomos no capilar em função do tempo de observação para diferentes quantidades de átomos. As curvas para 5000 (—) e 10000 átomos (—) estão quase superpostas. Portanto é suficiente realizar as simulações numéricas com um número de 5000 átomos para obter os resultados corretos.

4. Resultados das simulações Monte Carlo

Com a finalidade de se estudar o deslocamento ou fluxo de uma distribuição de átomos dentro de um capilar, nos desenvolvemos um programa Monte Carlo baseado na teoria apresentada nos itens anteriores. As simulações são feitas considerando-se um tubo capilar de dimensão longitudinal infinita. O comportamento de nossa distribuição de átomos no capilar é então comparado ao previsto pela equação (4.17).

Na experiência que foi realizada para observar-se a propagação de átomos de césio em um tubo capilar de vidro limpo, os átomos escapavam de maneira contínua de um reservatório, devido à pressão de vapor de equilíbrio na interface Cs em vapor-Cs líquido. Entretanto, vamos nós limitamos as simulações ao caso da propagação de um número finito de átomos, todos soltos no mesmo tempo t_0 e na mesma posição longitudinal $z_0=0$.

4.1. Evolução espacial de um pulso de átomos

As simulações foram realizadas com um número de 5000 átomos com uma velocidade média de 219 m/s, soltos em $z = 0$. Cada vez que estes átomos colidem com a parede do tubo, eles permanecem adsorvidos um tempo τ , definido no início da simulação. Considerando diferentes tempos de observação t e mantendo um tempo de adsorção fixo, mapeamos o deslocamento dos átomos dentro do capilar. A nossa distribuição inicial de 5000 átomos é gerada pelo programa GERA3D.cpp (ver anexo B1) e sua evolução no capilar é simulada pelo programa CAPXY3D.cpp (ver anexo B2).

Visualizamos em um histograma a distribuição espacial longitudinal (coordenada z) dos átomos para cada tempo de observação simulado. Um desses histogramas está representado na Figura 4.13 para o tempo de observação de $t = 1.5$ s e um tempo de

adsorção de $\tau = 10$ ms. Ajustamos à este histograma uma curva gaussiana. A medida em que o tempo de observação aumenta, observa-se que a curva gaussiana sofre um alargamento, tal como é mostrado nas Figuras 4.14 e 4.15 para $\tau = 0$ e 10 ms, respectivamente. As velocidades médias v_{av} dos átomos para ambas casos apresentados nestas Figuras é de 219 m/s.

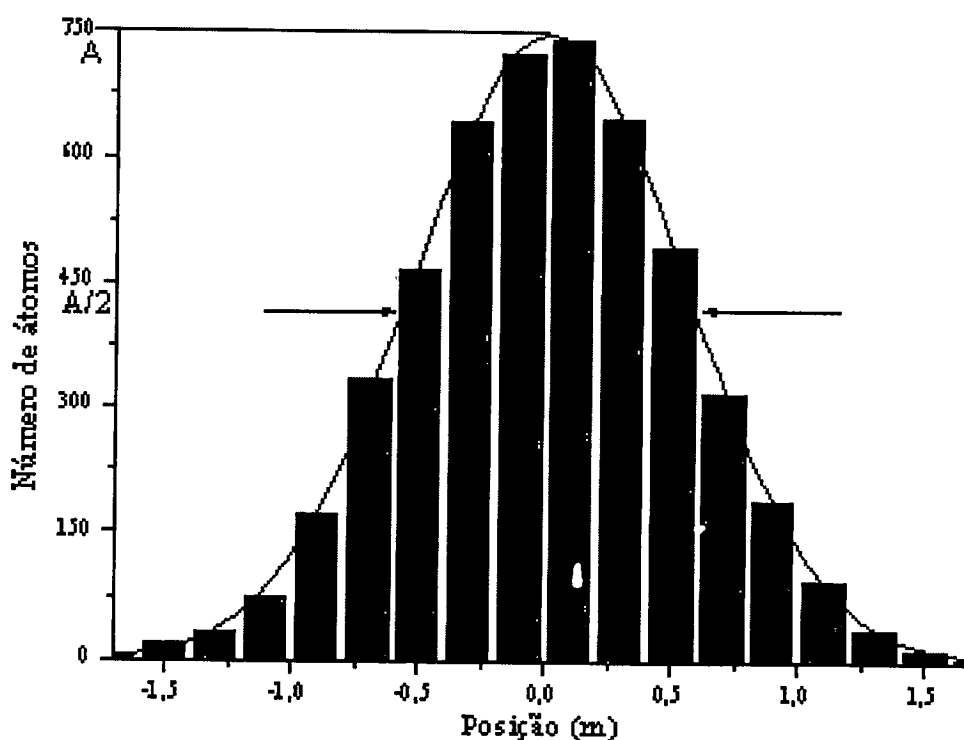


Fig. 4.13 Histograma da distribuição espacial longitudinal (posição z) dos átomos para um tempo de observação de $t = 1.5$ s, com $\tau = 10$ ms. A curva em vermelho é uma gaussiana.

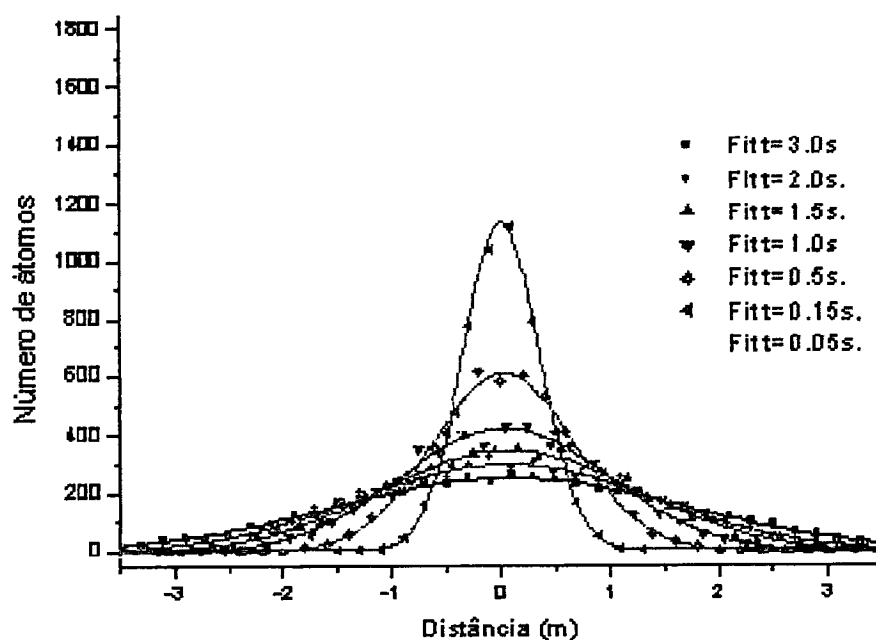


Fig. 4.14. Curvas gaussianas que mostram a distribuição dos átomos de césio dentro do capilar para diferentes tempos de observação. Neste caso, considerou-se que os átomos não sofrem adsorção, isto é, $\tau = 0.0$ s. A velocidade média dos átomos é de 219 m/s.

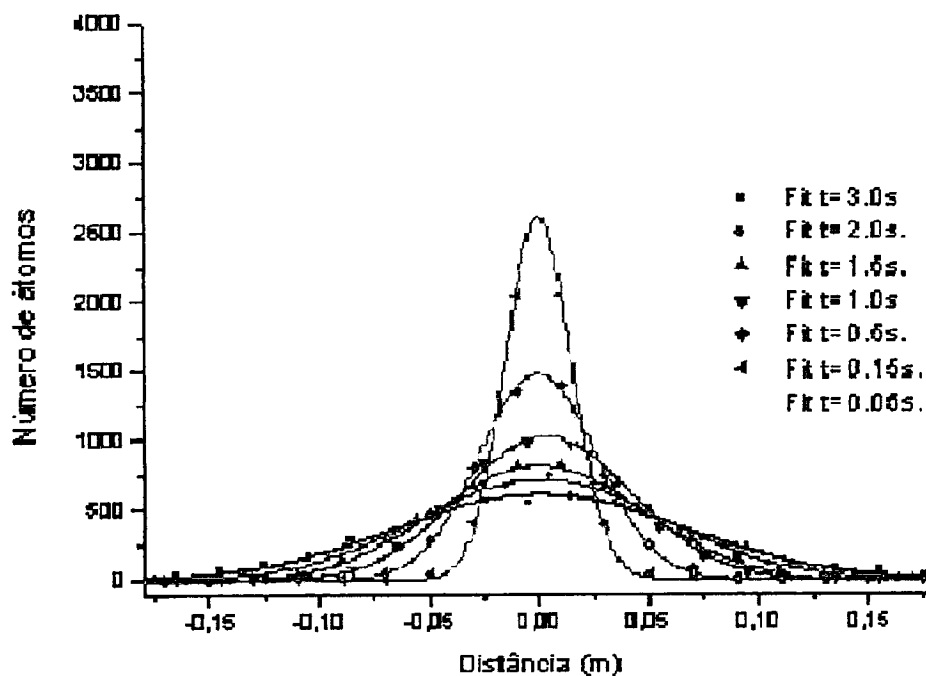


Fig.4.15. Gaussianas que mostram a distribuição dos átomos de césio dentro do capilar para diferentes tempos de observação e considerando um tempo de adsorção $\tau = 10$ ms. A velocidade média dos átomos é de 219 m/s.

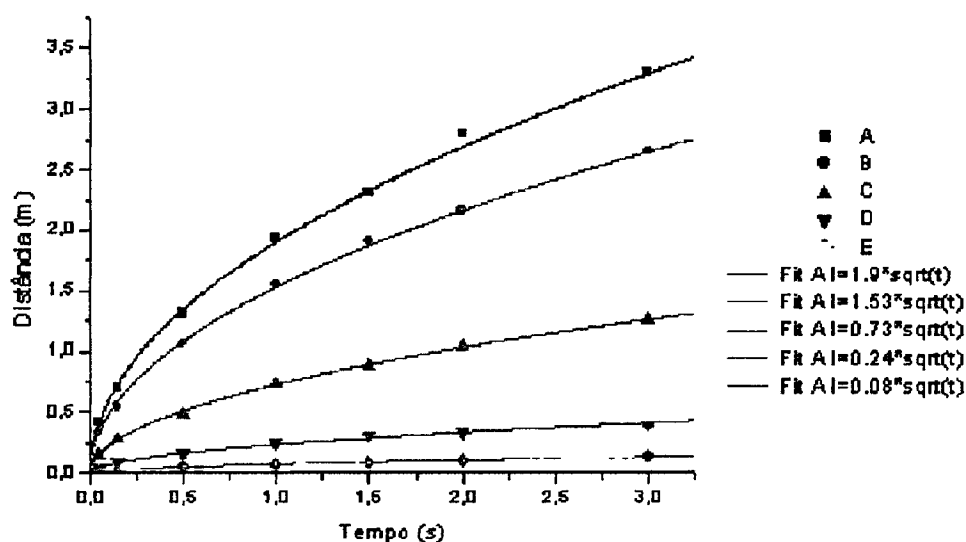


Fig. 4.16. Deslocamento da distribuição de átomos no capilar em função do tempo de observação para $\tau = 0$ s. (—), $\tau = 10$ μ s. (—), $\tau = 100$ μ s. (—), $\tau = 1$ ms. (—), $\tau = 10$ ms. (—). Os pontos são obtidos mediante simulação Monte Carlo e as curvas de linha cheia são ajustadas mediante uma função raiz quadrada. A temperatura considerada é de 300 K e o diâmetro do tubo capilar é $D = 5 \times 10^{-3}$ m.

Tabela 4.1. Lista de curvas da distância percorrida pela distribuição de átomos no capilar como função do tempo de observação ajustadas para os resultados apresentados na Figura 4.16

Tempo de adsorção (τ)	Equação ajustada $l(m) \propto \sqrt{t(s)}$	Temperatura (K)	Velocidade média (v_{av})	Número de átomos
0 s	$l = 1.90\sqrt{t}$	300	219 m/s	5000
10 μ s	$l = 1.53\sqrt{t}$			
100 μ s	$l = 0.73\sqrt{t}$			
1 ms	$l = 0.24\sqrt{t}$			
10 ms	$l = 0.08\sqrt{t}$			

Para cada uma das curvas gaussianas, medimos à largura a meia altura, o que nos proporciona a distância média percorrida pela distribuição de átomos dentro do capilar. Com estes resultados, fizemos o gráfico da posição média dos átomos no interior do capilar em função do tempo de observação, para valores fixos de τ . Para esses

resultados se ajustaram funções do tipo raiz quadrada (ver Fig. 4.16) e cujos resultados são apresentados na tabela 4.1.

4.2. Equação de Clausing

Com as simulações descritas acima, verificamos que a equação de Clausing dada pela equação (4.17) descreve qualitativamente os comportamentos observados; ou seja:

i) para $\tau=0$,

$$t \propto \frac{l^2}{v_{av}D}$$

Essas dependências foram verificadas variando-se seja o diâmetro do tubo, seja a velocidade térmica (i. e., a temperatura do tubo).

ii) para $\tau \neq 0$,

$$t \propto l^2$$

Entretanto, a descrição quantitativa não foi satisfatória.

O equação para o modelo cinético de Clausing para o deslocamento de átomos dentro de um capilar (equação 4.17) pode ser escrita da seguinte forma

$$t = \alpha \frac{l^2}{dv_{av}} + \beta \frac{l^2 \tau}{d^2} \quad 4.64$$

Onde temos substituído as duas constantes $1/2$ que aparece na equação original por duas novas constantes α e β . A finalidade é obter os valores numéricos dessas novas constantes que se ajustem aos resultados obtidos através das simulações, ou seja, a partir dos dados obtidos de nossas simulações Monte Carlo, desejamos obter novos valores para os parâmetros α e β na equação de Clausing modificada (4.64). Para isso desenvolvemos o seguinte procedimento:

Se o átomo não sofre adsorção, então $\tau=0$, e a equação (4.64) pode-se escrever da seguinte forma

$$l_0 = \alpha^{-1/2} \sqrt{t_0 d v_{av}} \quad 4.65$$

para obter o valor da constante α , usamos a equação obtida a partir das simulações Monte Carlo (curva A da Figura 4.16 e primeira equação da tabela 4.1). Para este caso

$$l_0 = 1.9 \sqrt{t_0} . \quad 4.66$$

Comparando as Eq. (4.65) e (4.66) para $d=5 \times 10^{-3}$ m e $v_{av}=219$ m/s, obtemos

$$\alpha = 0.30 \quad 4.67$$

com este valor a equação (4.64) torna-se

$$t = \left(0.30 \frac{1}{dv_{av}} + \beta \frac{\tau}{d^2} \right) l^2 \quad 4.68$$

ou,

$$l = \left(0.30 \frac{1}{dv_{av}} + \beta \frac{\tau}{d^2} \right)^{-1/2} \sqrt{t} \quad 4.69$$

Para obter-se o valor da constante β comparamos a equação (4.69) com cada uma das equações que aparecem na Figura 4.16 ou na tabela 4.1, e tendo em conta os valores de τ correspondentes obtemos o valor médio para β , isto é

$$\beta = 0.40 \quad 4.70$$

Logo, a equação que governa o fluxo de átomos no capilar será da forma

$$t = \left(\frac{0.30}{dv_{av}} + \frac{0.40}{d^2} \tau \right) l^2 \quad 4.71$$

Na equação original de Clausing (4.17), os parâmetros α e β têm os valores

$$A_c = \beta_c = 0.5 \quad 4.72$$

Como se observa existe uma discrepância entre os valores das constantes α e β por nós obtidos e os correspondentes valores propostos originalmente por Clausing. Essa

discrepância talvez se deva ao fato de que a equação obtida por Clausius é uma equação empírica da qual não temos maior informação de como e sob que aproximações teóricas e/ou experimentais foi deduzida, nem tampouco é nosso objetivo verificar, mas sim utiliza-la para descrever o processo em estudo. No entanto, essas discrepâncias são mínimas e o modelo se ajusta à nossos resultados simulados ainda em ausência de adsorção como é o caso da curva A da Figura 4.16 obtida para $\tau = 0$ s. Portanto, também utilizamos esse modelo para processar os resultados experimentais que são detalhados na seção 5 deste capítulo.

Vale resumir aqui que as simulações consideram que em um tempo inicial t_0 e na posição $z=0$, $x, y \neq 0$ existe uma distribuição uniforme de átomos com distribuição de velocidades dadas pela equação (4.39). Esses átomos depois de percorrer certa distância são adsorvidos e logo desorvidos com uma distribuição espacial que segue a lei coseno de Knudsen, porém conservando em velocidades a distribuição dada por (4.39). O processo se reproduz até que o tempo de observação haja terminado.

4.3. Número de colisões e tempo de atraso devido à adsorção

Da mesma forma que na equação original de Clausius, pode-se argumentar que o tempo para um átomo atravessar um tubo capilar de comprimento l e diâmetro D é dado por

$$t = \alpha l^2 + N_c \tau$$

$$t = 0.27 l^2 + N_c \tau \quad 4.73$$

O primeiro termo da equação (4.73) é o atraso devido ao deslocamento cinético dos átomos devido à lei coseno, o número 0.27 foi obtido fazendo-se o cálculo do valor da expressão $(0.3/dv_{av})$, considerando-se uma velocidade média de 225 m/s e o diâmetro do capilar sendo 5×10^{-3} m. O segundo termo, que é o atraso no voo dos átomos devido à adsorção, é dado pelo número de colisões que os átomos sofrem com as paredes

multiplicado pelo tempo médio τ que eles ficam adsorvidos na superfície do tubo capilar. N_c é o número de colisões que o átomo sofre durante todo o percurso. Para verificar este fato, necessitamos calcular o número de colisões N_c que aparece na equação (4.73) e compara-lo com os resultados dos números de colisões obtidas das simulações Monte Carlo. Então fazemos o seguinte teste: Primeiro calculamos o tempo t_0 que os átomos levam para atravessar uma distância $l=3.23$ m sem sofrer adsorção, isto é, para $\tau=0$ s, logo calculamos outro tempo t_5 para quando os átomos sofrem um tempo de adsorção $\tau=10^{-5}$ s. Os resultados são

$$t_0 = 2.92 \text{ s}$$

$$t_5 = 4.69 \text{ s}$$

A diferença ($t_5 - t_0$) nos proporciona o tempo total de atraso dos átomos devido a todas as adsorções que sofreram nas paredes do capilar ao percorrer a distância l , ou seja

$$t_5 - t_0 = N_c \tau$$

de onde obtemos,

$$N_c \approx 167000 \text{ colisões} \quad 4.74$$

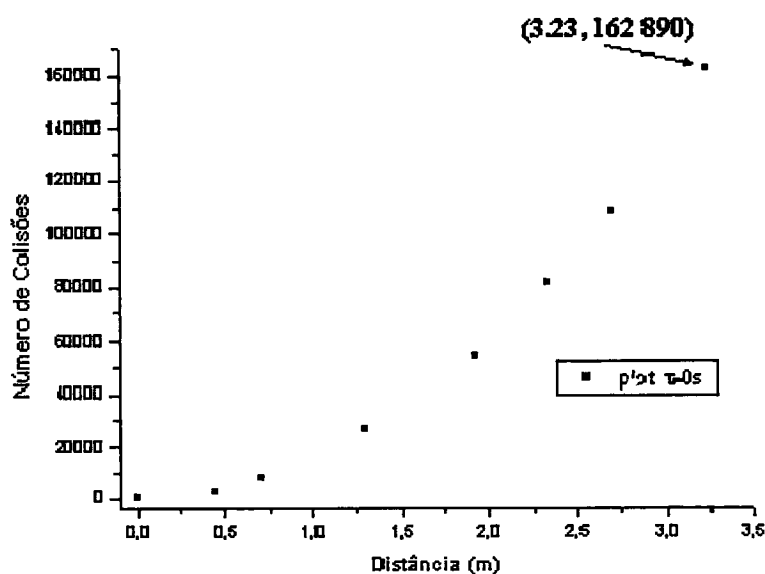


Fig. 4.17. Número de colisões que os átomos sofrem com as paredes como função da distância percorrida no capilar para uma temperatura de 300 K obtidas através da simulação Monte Carlo. Neste caso, para um tempo de adsorção $\tau = 0$ s, os átomos se deslocam uma distância $z = 3.23$ m no capilar e sofrem em média 162890 colisões.

Este valor concorda muito bem com os resultados obtidos nas simulações Monte Carlo que, para este caso (para $\tau = 0$), dão $N_c \approx 163000$ colisões (ver Figura 4.17). Pode-se testar também para os outros tempos de adsorção, os resultados também concordantes.

4.4. Número de colisões e deslocamento no capilar

A comparação do segundo termo da equação (4.73) com o segundo termo da equação original de Clausing (4.17) nos permite observar uma dependência do número de colisões dos átomos como função do deslocamento no capilar, isto é

$$N_c \propto l^2 \quad 4.75$$

ou,

$$N_c = \eta l^2 \quad 4.76$$

a constante η pode-se determinar a partir dos resultados simulados. A forma da equação (4.76) se conserva para qualquer tempo de adsorção como se observa na Figura 4.18) Desta forma, a constante η tem um valor médio de 16035 m^{-2} e a equação (4.76) toma a forma

$$N_c = 16035 l^2 \quad 4.77$$

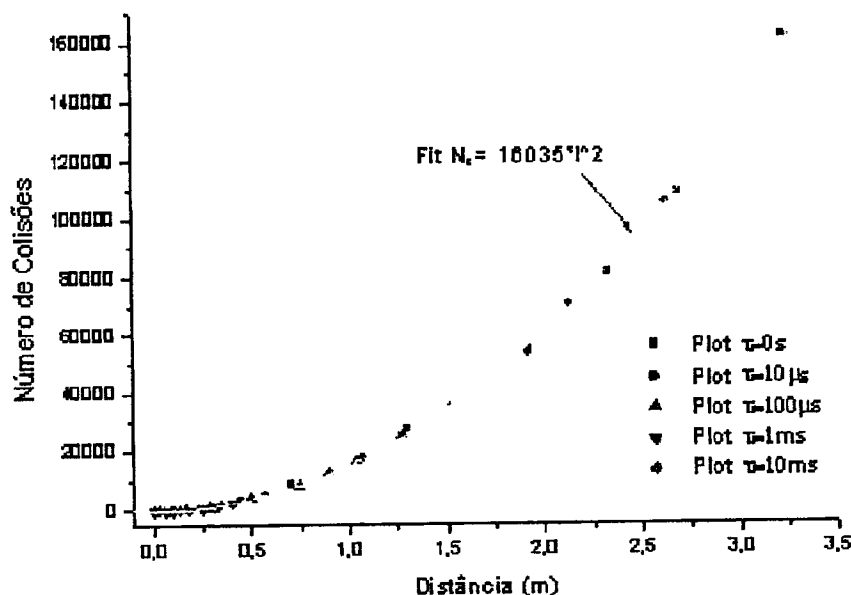


Fig. 4.18. Dependência do número de colisões dos átomos como função da distância percorrida em um capilar de diâmetro $D=5 \times 10^{-3}$ m a uma temperatura de 300 K.

Com o resultado obtido em (4.77) podemos escrever a equação (4.73) da seguinte maneira

$$l = (0.27 + 16035\tau) l^2 \quad 4.78$$

Este resultado concorda muito bem com a equação (4.71) a qual foi obtida sem se considerar o número de colisões que o átomo sofre com as paredes do tubo durante o tempo do percurso.

Vale mencionar aqui que o número de colisões sofridas para percorrer uma certa distância no capilar é relativamente bem definido: na simulação, esse número de colisões N_c é gravado para cada átomo, no final do tempo de observação. A distribuição de N_c é então normalizada na forma de um histograma traçando-se também uma curva gaussiana para cada uma das distribuições (ver Figuras 4.19 e 4.20) onde se pode observar que a largura ΔN das distribuições consideradas é muito pequena diante do valor central da distribuição, isto é

$$\frac{\Delta N}{N_c} \ll 1 \quad 4.79$$

Em todas as outras distribuições, o número de colisões resultadas das simulações também estão de acordo com a desigualdade 4.79 (veja Figuras 4.19 e 4.20, como exemplos).

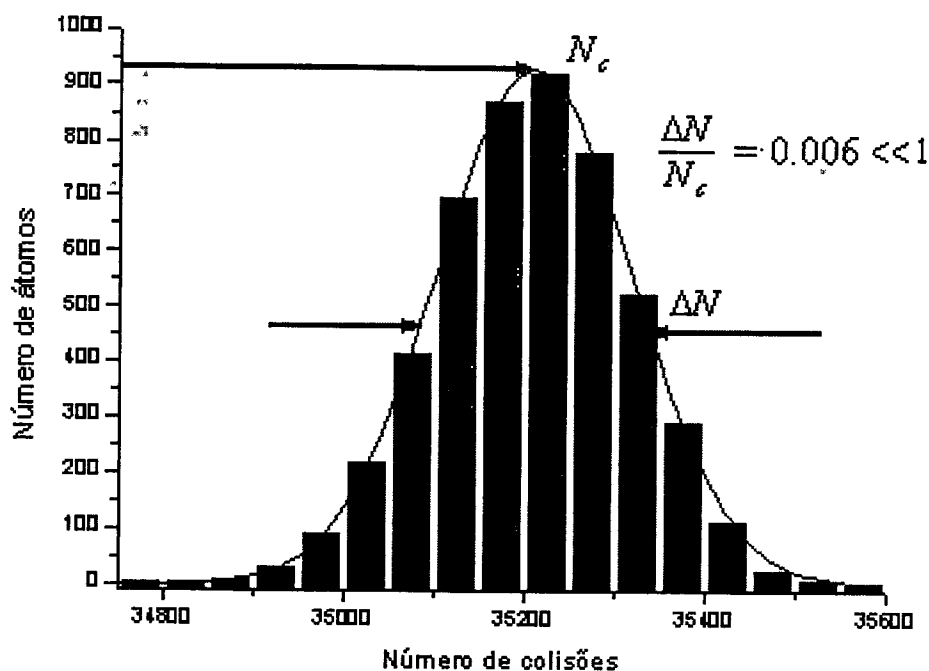


Fig. 4.19. Distribuição do número de colisões para cada átomo, neste caso considerando um tempo de observação $t = 1$ s, $\tau = 10 \mu\text{s}$ e a velocidade média dos átomos sendo de 219 m/s.

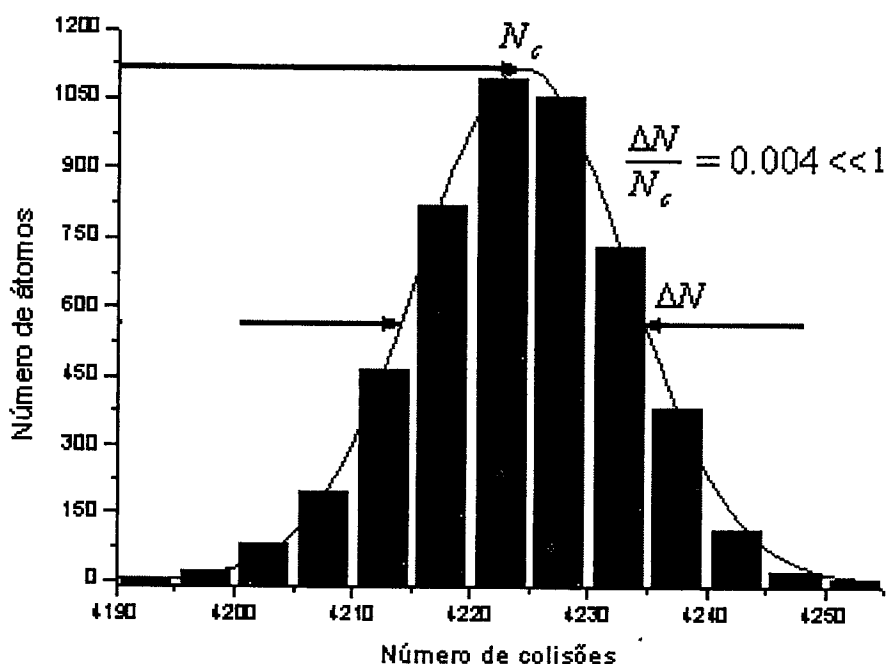


Fig. 4.20. Distribuição do número de colisões para cada átomo, para um tempo de observação $t = 2$ s, $\tau = 10 \mu\text{s}$ e a velocidade média dos átomos sendo de 219 m/s.

5. Resultados Experimentais

Como descrito na introdução deste capítulo, a idéia desse experimento é usar superfícies que não foram contaminadas por átomos alcalinos (césio, no caso da presente experiência) para se medir o tempo de absorção de átomos de césio em vidro. Então para se obter células muito limpas para que sejam expostas pela primeira vez a um vapor de césio, uma condição necessária na presente experiência é um bom sistema de vácuo para pré-evacuar as células experimentais. A finalidade deste procedimento é garantir que os átomos de césio presentes nos capilares estejam somente sob regime de fluxo molecular, isto é, que eles estejam praticamente em vôo livre em cada trajeto, sem interação com outros átomos do vapor de césio. Além disso, temos de garantir que a pressão de fundo (residual) seja inferior à própria pressão de vapor do césio. Desta maneira os átomos só interagirão com as superfícies das células e as colisões entre átomos de césio e de outros elementos e moléculas residuais são desprezíveis. Com células capilares com um pequeno reservatório de césio em uma extremidade pudemos observar a evolução da presença de vapor no capilar e, utilizando um modelo termodinâmico simples, pudemos inferir o tempo de adsorção nas paredes de vidro em função da temperatura da superfície.

5.1. Preparação das células

Com a finalidade de se obter células não contaminadas para as experiências de fluxo de átomos em regime molecular, o nosso primeiro passo foi a preparação das próprias células, que decidimos que seriam capilares de cerca de 1 metro de comprimento e diâmetro de alguns milímetros. As etapas principais para a construção dessas células foram a confecção de quatro capilares com reservatórios para uma pequena gota de césio em fase condensada

e a transferência dessa amostra de metal alcalino, em cada um desses capilares. Para destilar uma gota de césio nos reservatórios, utilizamos uma montagem de vidro, que chamamos de “árvore” (Figura 4.18), em uma configuração adequada de células que nos permitiu evacuar as impurezas das células através de um sistema de vácuo, destilar uma gota de césio e selar cada tubo capilar. Vale mencionar aqui que o césio é um metal alcalino que reage violentamente com vapor de água atmosférico, e portanto deve ser manipulado sob vácuo ou em uma atmosfera neutra (nitrogênio ou gás nobre, por exemplo).

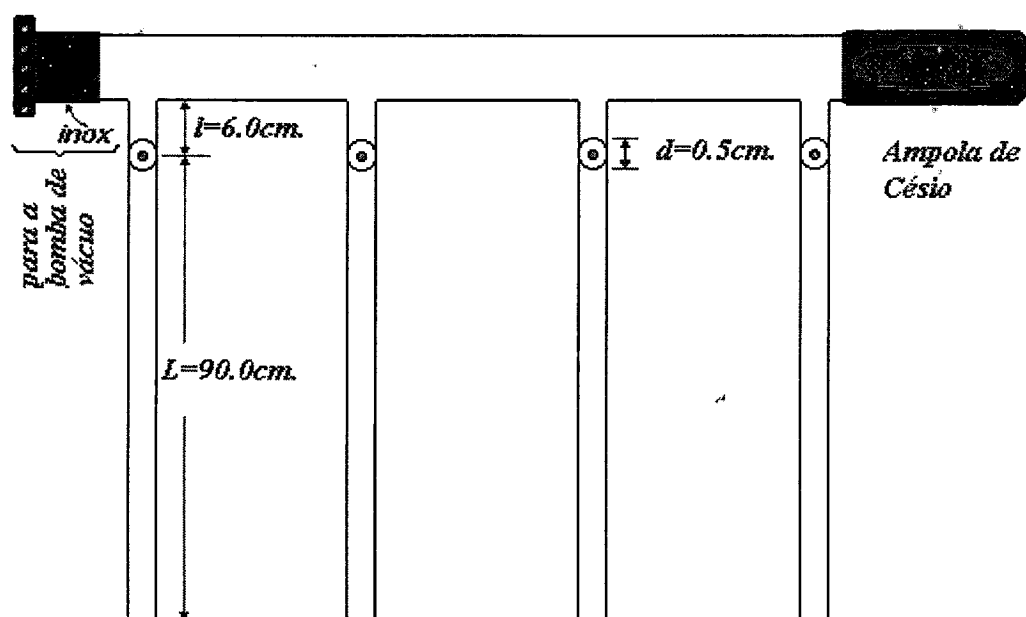


Fig. 4.18. Esquema da “árvore” para a obtenção dos tubos capilares utilizados em nossa experiência. Um tubo principal está conectado em uma extremidade ao sistema de vácuo e a outra a um tubo metálico com uma ampola com césio no seu interior. Os quatro capilares possuem um reservatório para se destilar uma gota de césio.

A árvore e os capilares foram confeccionados em vidro Pyrex, cuidadosamente soldados para evitar tensões térmicas no vidro e para não deixar fissuras nos pontos de conexão entre o braço principal e os braços secundários da árvore.

Antes de conectar-se a árvore ao sistema de evacuação realizamos um longo e cuidadoso processo de limpeza que envolve várias etapas: inicialmente lavamos o sistema com água corrente e detergente comum e então utilizamos uma solução de 5% de detergente especial (CHEMCO, especial para lavagem de vidraria de laboratórios) diluído em água destilada e deionizada. Em seguida enxaguamos o sistema por várias vezes com água destilada e deionizada e depois enxaguamos todo o sistema de tubos respectivamente com acetona (P. A.) e álcool isopropílico (P. A.). Cada uma destas etapas foi repetida cerca de dez vezes.

Esse processo extremadamente trabalhoso é necessário para se garantir que as células, uma vez seladas, não desgazeifiquem, o que significaria uma pressão residual excessiva e a perda do capilar. Ou seja, temos que preparar células onde exista um vácuo estático igual ou superior a 10^{-4} Torr, necessário para realizar esta experiência, como descrito acima.

Antes de se conectar a árvore ao sistema de vácuo, colocou-se um tubo de cobre em um de seus extremos (na extremidade oposta ao do bombeio). O tubo de cobre estava fechado de um lado e continha uma ampola com césio no seu interior. Esse tubo de cobre também foi antecipadamente limpo, passando-se pelas etapas descritas anteriormente para os dispositivo de vidro, porém em um procedimento feito em separado para se evitar a contaminação do sistema de vidro com partículas provenientes do metal. O tubo de cobre era suficientemente fino e flexível de maneira que permitisse quebrar a ampola quando o sistema estivesse sob alto vácuo e se pudesse fazer a transferência do césio para os reservatórios dos capilares na etapa anterior à selagem das mesmas. Para a colagem desta interface metal/vidro nós utilizamos uma cola especial para sistemas de vácuo (Torr Seal, Varian) que possui uma pressão de vapor muito baixa.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba de vácuo turbo/mecânica fabricado pela companhia EDWARDS HIGH VACUUM INT. de estágio duplo. Ela possui um primeiro

estágio mecânico que produz vácuos de até 10^{-3} Torr consta de uma bomba mecânica que possui um motor Modelo E2M1.5 da EDWARDS (50/60 Hz) de 0.16 kW de potência e com capacidade de evacuar $1.8 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ de ar. O segundo estágio pode produzir vácuo de até 10^{-7} Torr, este possui uma bomba turbomolecular de bombeio Modelo EXT70 da EDWARDS de 10 W de potência nominal e com capacidade de bombear 46 l s^{-1} (de H_2). Utilizamos também duas válvulas na conexão de bombeio para manter o alto vácuo produzido: a primeira destas válvulas é do tipo metálica que usa a deformação elástica de um metal suave por outro mais resistente para isolar o ambiente evacuado e pode suportar gradientes de pressão muito altos, a segunda válvula de um material plástico tipo Elastomer que usa as propriedades plásticas destes materiais para selar o volume evacuado. A diferença da primeira é que esta garante um gradiente de pressão muito menor. Para medir a pressão do sistema bombeado (a árvore como os capilares), a bomba consta de dois medidores: o primeiro deles, um medidor Pirani, para medidas de baixo vácuo, isto é, para medir pressões de até 10^{-4} Torr e o segundo, um medidor iônico que pode medir pressões de até $\sim 10^{-10}$ Torr.

Como esquematizado na Figura 4.18, temos a extremidade da árvore conectada à bomba de vácuo através de uma conexão vidro-metal comercial, com terminal com conector tipo anel de cobre a ser fixado ao braço de bombeio do sistema de vácuo. Para desgaseificar as células e deixa-las com superfícies livres de impurezas foram feitas séries de bombeio, que duraram cerca de três meses, sendo que nas últimas semanas aqueceu-se a árvore com a ajuda de uma caixa aquecedora até temperaturas de cerca de 50°C . Esta caixa aquecedora foi construída em madeira e tinha as seguintes dimensões: $1.4\text{m} \times 1.4\text{m} \times 0.2 \text{ m}$, foi pintada internamente de preto para otimizar o aquecimento e confeccionada de tal forma de poder conter no seu interior a árvore de capilares, as resistências e circuitaria elétrica e mecânica

necessárias. A caixa também foi revestida interiormente com lá de vidro para otimizar o aquecimento e isolar termicamente o sistema do meio ambiente. O aquecimento da caixa foi feito usando resistências de cerâmica, cuja temperatura foi monitorada por termopares conectados a multímetros digitais que mediam a tensão na junção bimetálica em miliVolts, relacionada à diferença de temperaturas entre o interior da caixa e o meio ambiente. Para homogeneizar a temperatura do sistema colocou-se um pequeno ventilador no interior da caixa.

Nos últimos dias antes de se efetuar a selagem, se realizou o bombeio das células durante as 24 horas do dia. Uma das dificuldades que surgiu durante este período foi os sucessivos cortes de energia elétrica no prédio dos laboratórios, que impediu um bombeio contínuo e que talvez tenha-se refletido nos nossos resultados experimentais.

O processo de preparação das células envolve também a quebra da ampola de césio e a transferência de uma gota para cada um dos reservatórios das células. Esse processo final foi realizado da seguinte forma: primeiro, quebramos a ampola de césio em ambiente evacuado e estrangulamos o tubo de cobre com um alicate. A transferência de gotas para os reservatórios é feita escorregando-se o césio ligeiramente aquecido para os reservatórios evitando-se contaminar o tubo capilar. Este processo é relativamente simples porém bastante delicado: tanto assim que durante o curso de preparação, perdemos uma célula devido a sobretensão exercida sobre uma delas que se quebrou antes de ser selada. Ela se desgaseificou ficando completamente contaminada e foi, portanto, descartada da experiência. Antes de realizar as medidas experimentais, verificamos que não havia vapor de césio no tubo e, para evitar seu avanço antes da experiência colocamos, a extremidade que continha o reservatório, a uma temperatura menor do que a ambiental, enquanto o resto da célula foi deixado à temperatura ambiente. Para este procedimento, usamos uma caixa

contendo gelo. Porém devido ao retardo em iniciar as medidas e o fato de que o reservatório várias vezes sem gelo e ao descuido no monitoramento do avance do césio, resultou em que as medidas experimentais foram realizadas com o vapor césio já tendo avançado cerca de 60% do comprimento total dos capilares. A montagem experimental para as experiências de medidas da evolução espacial do Cs no capilar está esquematizada na Figura 4.19.

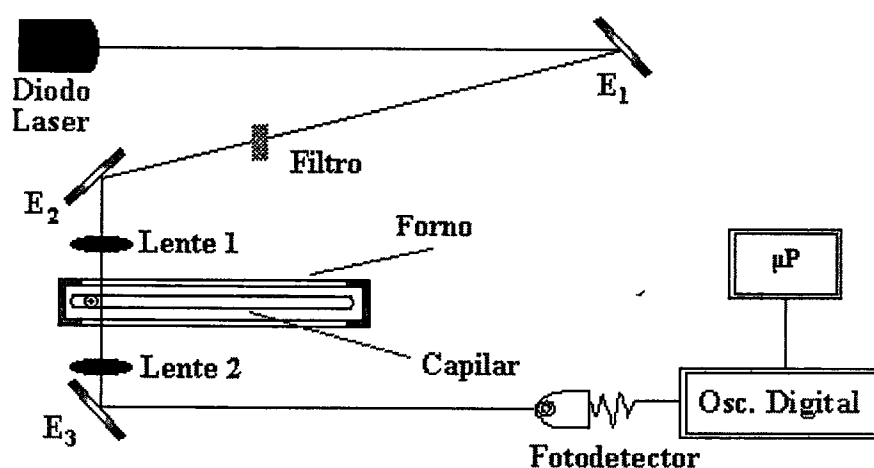


Fig. 4.19. Montagem experimental para medir a evolução do vapor do césio dentro de um tubo capilar em função do tempo. Um laser de diodo é usado para se sondar a absorção do vapor de césio. O tubo capilar fica em um forno que permite controlar a temperatura dessa célula.

Para as medidas com a temperatura colocamos os capilares dentro de um forno (ver Figura 4.19). Este forno construído em nosso laboratório e foi confeccionado em uma estrutura de madeira e vidro, contendo no seu interior uma resistência de metal de cerca de 1 m de comprimento e colocada ao longo dele. Essa resistência foi construída, sob encomenda, para essa experiência, com o objetivo de garantir a uniformidade de aquecimento do capilar. Para permitir a passagem do laser através do forno e do capilar, no seu interior, suas janelas laterais eram de vidro. A temperatura do capilar dentro do forno foi monitorada através de dois multímetros modelo DM 341 da Goldstar conectados a dois termopares do

tipo Chromel-Alumel, colados á parede exterior do capilar que mediam em miliVolts o gradiente de temperatura entre o capilar e o laboratório.

5.2. Deslocamento dos átomos de césio nos capilares

Para determinar o deslocamento da distribuição dos átomos de césio nos capilares, realizamos medidas de absorção em regime de transmissão. Ou seja, fizemos medidas de absorção linear de um feixe laser atravessando a seção transversal do tubo. A radiação ressonante provem de um diodo laser (SDL-5401-G1) sintonizado na linha D_2 do Césio ($\lambda=852$ nm). Através de uma experiência auxiliar absorção saturada, monitoramos finamente a frequência de emissão, mantida em torno da transição $F=4 \rightarrow F'=5$.

Devido ao pequeno diâmetro de nosso capilar ($D=0.5$ cm), o feixe laser que o atingia tinha de ser suficientemente fino e bem alinhado de forma a garantir que as medidas de absorção fossem feitas no diâmetro máximo da seção transversal e não nos extremos laterais do tubo (ver Figura 4.20). O feixe tinha um diâmetro de uns 2.0 mm e a sua potência antes do capilar era de 5.0 μ W. Essa potência é suficientemente baixa para garantir a não saturação da transição e evitar que o bombeio ótico esteja presente entre os estados hiperfinos envolvidos. Desta forma a modificação na população de átomos excitados devido ao bombeio ótico pode ser negligenciado.

Outra dificuldade técnica que apareceu nessa etapa de detecção foi devido à curvatura do tubo capilar: apesar do feixe laser ser estreito, um efeito de lente ocorria, resultando na divergência do feixe laser transmitido, após do tubo. Então para focalizar a radiação espalhada pelo capilar e fazer-la incidir diretamente sobre o detector, utilizamos uma lente convergente de 5 cm de foco (Lente 2 na Figura 4.19).

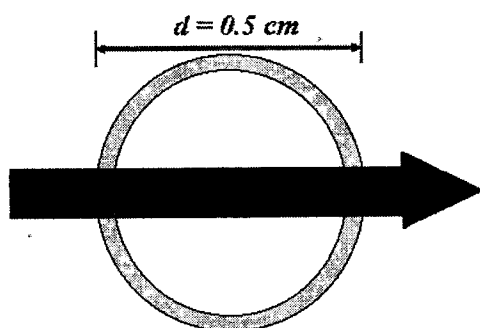


Fig. 4.20. Feixe sonda atravessando a seção transversal do tubo capilar de diâmetro $D = 0.5$ cm. O diâmetro do feixe sonda tem no máximo 0.2 cm para garantir a sua passagem através do diâmetro máximo do tubo.

O procedimento experimental das medidas da “posição” do vapor foi feito da seguinte maneira:

- Usando-se uma régua milimetrada e, tendo como ponto de referência o reservatório em um dos extremos (ver figura 4.21), dividimos o tubo capilar em comprimentos de 3, 5, ou 10 cm dependendo da temperatura à que foi submetido o capilar e o tempo disponível para o procedimento. Desta forma, para um dado tempo t_1 , se fazia medidas de absorção do feixe laser para cada ponto z do tubo contado a partir do ponto de referência $z=0$, até atingir o comprimento total do tubo capilar.

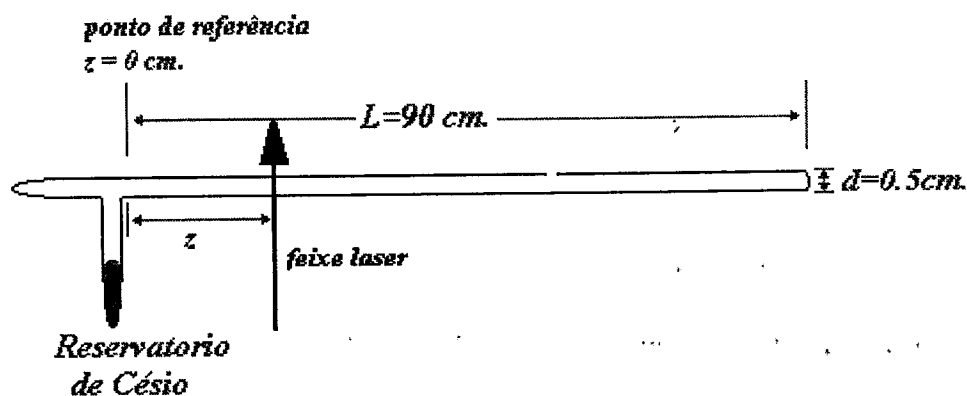


Fig. 4.21. Esquema do capilar para realizar as medidas de absorção. Os átomos dentro do tubo se encontravam sob regime de fluxo molecular. Para cada tempo considerado, monitoramos várias posições na célula (diferentes valores de z).

- Para um outro tempo t_2 se realizava novas medidas de absorção. Esse procedimento foi repetido até todo o capilar estar saturado com vapor de césio. Apresentamos na Tabela 4.2 algumas das medidas de absorção do feixe sonda obtidas, como relatadas acima, no segundo capilar à temperatura de 316 K.

Tabela 4.2. Medidas de absorção do feixe sonda em função do deslocamento dos átomos obtidas no capilar para diferentes tempos de observação e à temperatura de 316 K.

Deslocamento (cm)	Absorção (%)			
	A1	A2	A3	A4
	(t = 0.7 hrs)	(t = 2.3 hrs)	(t = 6.0 hrs)	(t = 32.2 hrs)
0	0,59	0.74	0.7	0.76
10	0.54	0.67	0.64	0.73
20	0.51	0.65	0.61	0.70
30	0.45	0.61	0.58	0.69
40	0.44	0.57	0.55	0.66
50	0.43	0.56	0.53	0.64
60	0.41	0.54	0.51	0.64
70	0.40	0.52	0.48	0.62
80	0.41	0.49	0.46	0.61
90	0.39	0.48	0.45	0.61

- As medidas de absorção foram coletadas usando-se um fotodiodo do tipo (FND100). Em um primeiro capilar, as medidas foram feitas a temperatura de laboratório de 297 K, em um segundo, a uma temperatura de 316 K e, em um terceiro, a uma temperatura de 336 K. Este sinal é monitorado através de um osciloscópio digital da Hewlett Packard

(Modelo 54602B). Os espectros convenientes são gravados e transferidos para análise em um microcomputador (para um exemplo ver Figura 4.22).

- Feitas as medidas de absorção e como era de se esperar, as curvas de absorção tinham uma diminuição da amplitude com a posição no capilar, pois o número de átomos de cério presentes no capilar diminui segundo o ponto de observação se afasta do reservatório (ver Figura 4.23).

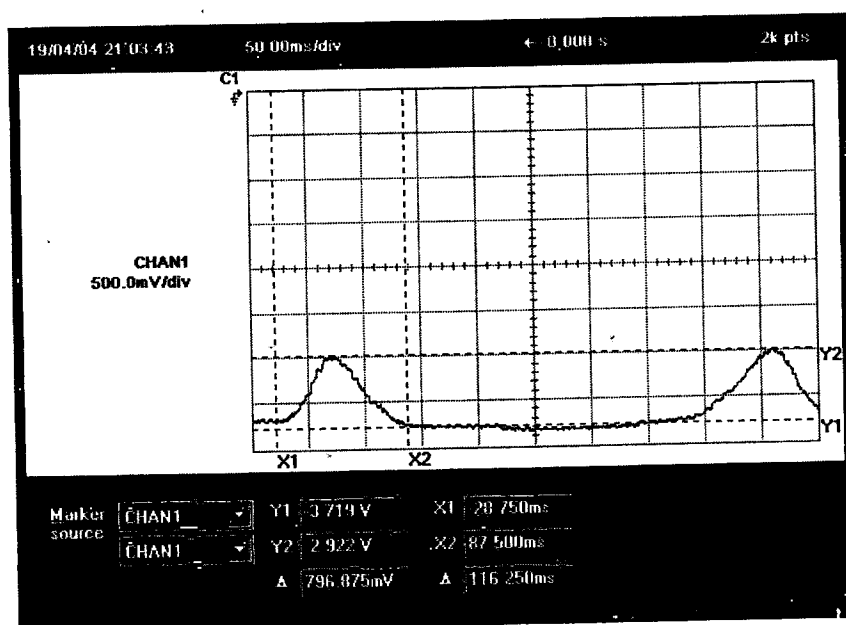


Fig. 4.22. Imagem da tela do osciloscópio mostrando uma medida de absorção no tubo capilar.

- O passo seguinte foi medir para um determinado tempo t fixo, a amplitude de cada curva de absorção obtida. Com isto, o que se obtém é um conjunto de pontos (número de átomos no estado excitado versus posição no capilar), estes pontos indicam o deslocamento médio dos átomos dentro do capilar. Este conjunto de pontos são graficados via um computador sendo traçadas curvas gaussianas para cada uma dessas distribuições.

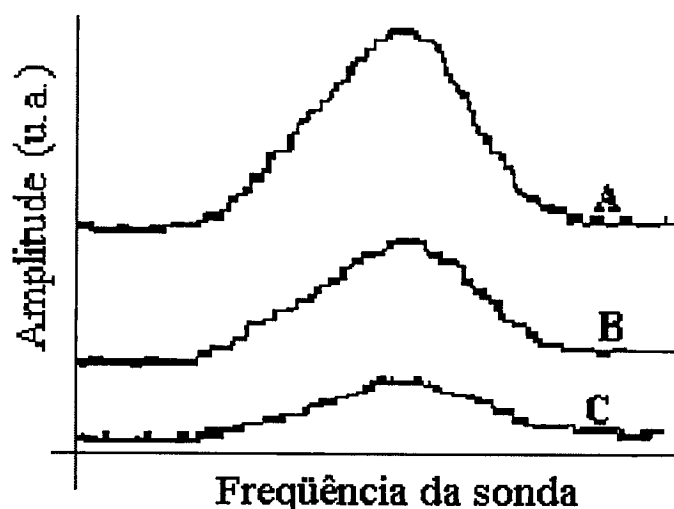


Fig. 4.23. Gráfico ilustrativo da diminuição da amplitude de absorção em função da posição no capilar para uma temperatura de 297K e para um tempo de observação de ~200 hrs. As distancias correspondentes no capilar são: $l=3$ cm, curva A; $l=33$ cm, curva B e $l=75$ cm, curva C.

- Para uma determinada amplitude das curvas anteriormente obtidas realizamos medidas da largura de cada uma delas. A medida da largura nos proporciona o deslocamento médio da distribuição de átomos dentro do capilar (distância z de deslocamento) como função do tempo de observação (ver Figura 4.24, 4.25 e 4.27). Para os primeiro e segundo capilar, se considerou uma amplitude de 75% e, para o terceiro, uma amplitude de 95%. A razão para considerar estas diferentes alturas foi o fato de se obter um número de pontos suficiente para poder realizar os gráficos do deslocamento da distribuição de átomos como função do tempo. Como era de se esperar, com o aumento da temperatura o avanço do vapor foi muito mais rápido pelo que tivemos que aumentar as distâncias entre os pontos de medida com a finalidade de diminuir o tempo que levava a realizar a experiência. A consequência disto foi um menor número de dados.

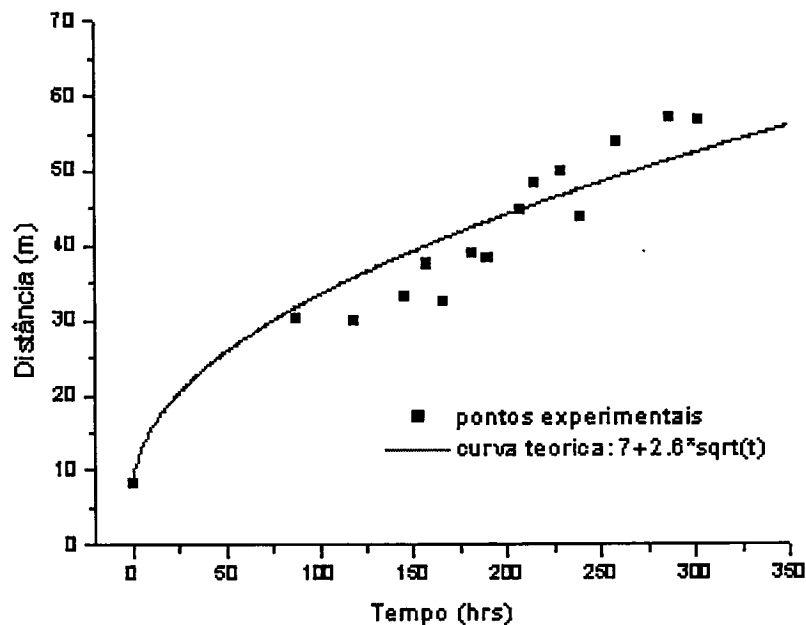


Fig. 4.24. . Deslocamento da distribuição de átomos dentro do primeiro capilar para uma temperatura de 296 K. Os pontos em preto representam as medidas experimentais e a curva em vermelho foi ajustada e traçada teoricamente a uma função raiz quadrada.

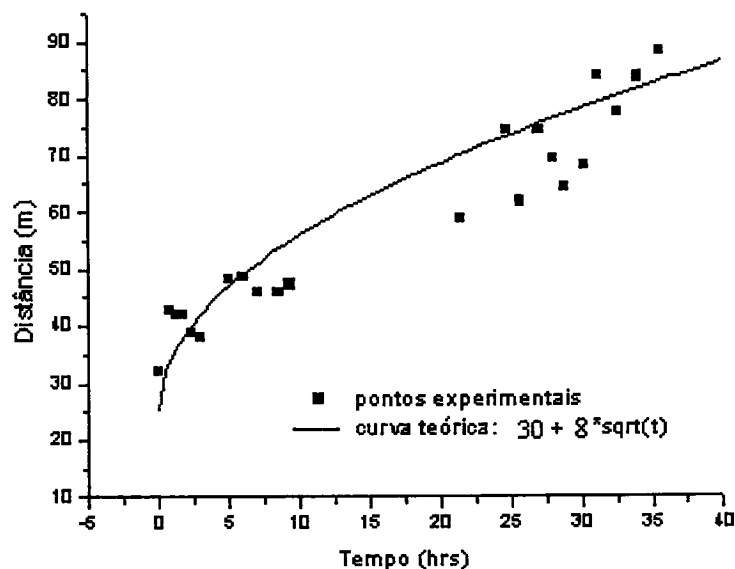


Fig. 4.25. Deslocamento da distribuição de átomos dentro do primeiro capilar para uma temperatura de 316 K. Os pontos em preto representam as medidas experimentais e a curva em azul foi ajustada e traçada teoricamente a uma função raiz quadrada.

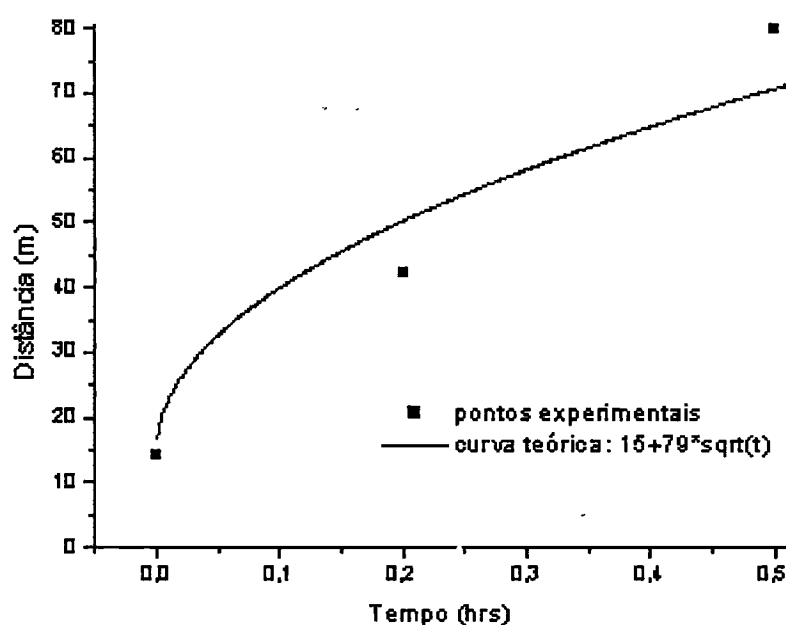


Fig. 4.25. Deslocamento da distribuição de átomos dentro do primeiro capilar para uma temperatura de 336 K. Os pontos em preto representam as medidas experimentais e a curva em verde foi ajustada e traçada teoricamente a uma função raiz quadrada.

5.3. Análise dos resultados

Vamos analisar o deslocamento dos átomos dentro do capilar segundo os resultados experimentais graficados nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 para deslocamentos de 40 cm, 50 cm e 55cm. Assim temos:

Deslocamento da distribuição de átomos de 50 cm

- (i) No primeiro capilar, observamos desde a curva traçada na Figura 4.24 que a distribuição de átomos de césio se deslocou 50 cm em um tempo t de ~ 267 horas ou de $\sim 0.961 \times 10^6$ s. Substituindo este valor de t na equação (4.78) e resolvemos para τ obtemos seu respectivo tempo de absorção, que neste caso é de ~ 239 s.
- (ii) No segundo capilar, observando a curva da Figura 4.25 vemos que o tempo necessário para a distribuição de átomos de césio se deslocar 50 cm foi de ~ 4.8 horas ou 17.28×10^3 s. O tempo de adsorção para este capilar é de ~ 4.31 s.

- (iii) No terceiro capilar foram necessários ~0.2 horas ou 720 s para a distribuição de átomos de césio se deslocara ~50 cm. O tempo de adsorção é de ~179 ms.

Os resultados obtidos para o tempo de absorção foram graficados em função do inverso da temperatura dos capilares em um gráfico ln-linear (ver Figura 4. 27) e se ajustou a esse gráfico uma reta.

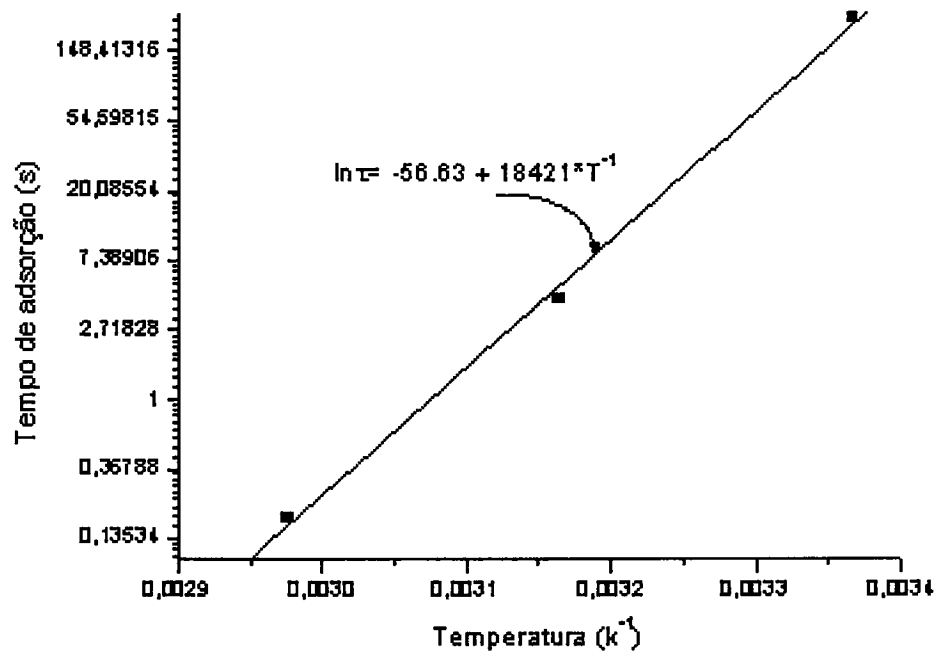


Figura 4.27. Curva do tempo de absorção em função do inverso da temperatura para uma distancia de deslocamento nos capilares de 50cm.

A equação da reta é:

$$\ln \tau = -56.63 + 18421 T^{-1} \quad 4.80$$

esta equação é comparada com a equação (4.16) depois de aplicar nela o logaritmo natural, ou seja, a equação (4.16) se transforma da seguinte forma

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \left(\frac{E_{ad}}{k_B} \right) T^{-1} \quad 4.81$$

então, de (4.80) e (4.81) obtemos tanto o tempo de absorção τ_0 como a energia de adsorção E_{ad} que para este caso se obtém

$$\tau_0 = 2.54 \times 10^{-25} \text{ s}$$

$$E_{ad} = 1.6 \text{ eV}$$

Os resultados resumidos para este e os outros casos (50, 40 e 55 cm) são apresentados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente.

Tabela 4.3. Dados do tempo e da energia de adsorção como função da temperatura calculadas para quando a distribuição de átomos se deslocou 50 cm dentro dos capilares.

l (cm)	t (s)	τ (s)	E_{ad} (eV)	τ_0 (s)	T (K)
50	0.96×10^6	239.5	1.6	2.54×10^{-25}	297
	17.28×10^3	4.31			316
	720	0.179			336

Tabela 4.4. Dados do tempo e da energia de adsorção como função da temperatura calculadas para quando a distribuição de átomos se deslocou 40 cm dentro dos capilares.

l (cm)	t (s)	τ (s)	E_{ad} (eV)	τ_0 (s)	T (K)
40	0.57×10^6	222.7	1.63	3.25×10^{-26}	297
	3.96×10^3	1.54			316
	360	0.14			336

Tabela 4.5. Dados do tempo e da energia de adsorção como função da temperatura calculadas para quando a distribuição de átomos se deslocou 55 cm dentro dos capilares.

l (cm)	t (s)	τ (s)	E_{ad} (eV)	τ_0 (s)	T (K)
55	1.19×10^6	245.2	1.4	3.87×10^{-25}	297
	2.95×10^4	6.1			316
	918	0.189			336

Com esses resultados apresentados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 podemos achar uma energia média de adsorção e um tempo médio de adsorção τ_0 . Esse tempo τ_0 pode ser interpretado como o tempo de residência do átomo sobre a superfície quando o valor da temperatura é muito alta ($T \rightarrow \infty$). Então os valores para a energia de absorção e para τ_0 são

$$\begin{cases} \tau_0 = 2.24 \times 10^{-25} \text{ s} \\ E_{ad} = 1.54 \text{ eV} \end{cases}$$

com estes resultados podemos escrever uma equação para o tempo de adsorção de átomos em superfícies como função da temperatura como era um de nossos objetivos neste experiência, ou seja, a equação 4.16 é modificada da seguinte forma

$$\tau = 2.2 \times 10^{-25} \exp\{1.54 / k_B T\} \quad 4.82$$

onde $(k_B T)$ deve ser dado em eletronsVolts.

5.4. Conclusões e perspectivas

Com estes estudo conseguimos construir uma equação para o tempo de adsorção de átomos de césio em uma superfície de vidro como função da temperatura, equação (4.82). Temos de observar aqui que para superfícies limpas que são expostas pela primeira vez a um vapor de césio e para temperaturas próximas de 300 K se tem tempos de adsorção de cerca de 240 segundo (ver tabelas 4.3, 4.4 e 4.5). Verifica-se então, o fato experimental realizado por Dalibar citado na referência [38] onde se observou, utilizando-se um tubo capilar de 2 mm de diâmetro à temperatura de 300 K, que o tempo de absorção de átomos de césio numa superfície limpa de vidro foi de algumas centenas de segundos .

Uma questão que levantamos de nossos resultados é que, embora a energia de absorção (1.54 eV) concorda relativamente bem com os resultados experimentais obtidos para essa

energia (~ 1 eV), o valor muito curto de τ_0 discrepa respeito dos valores de 10^{-12} e 10^{-13} s encontrados na literatura [2, 4], cremos que esse fato pode-se dever as dimensões geometrias de nosso tubo capilar experimental (Fig. 4.21) que de fato é unidimensional e de tem comprimento finito, caso contrário do tubo capilar usado nas simulações, onde usamos (para facilitar a construção do programa) um tubo capilar de comprimento infinito. Isto implicaria que os átomos que estão batendo no extremo curto do capilar estariam voltando e como consequência influenciando na distribuição dos átomos indo na outra direção do tubo capilar. Outro fator que cremos influi muito em os resultados experimentais é o fato de ter começado a realizar a medidas experimentais quando já o vapor de césio tinha coberto um comprimento de cerca de 60 % do tubo capilar. Por isto, medidas mais cuidadosas e uma minimização das dificuldades no bombeio das células poderiam conduzir a resultados mais satisfatórios e em acorde com os dados obtidos por outros grupos na determinação de τ_0 . Outro ponto interessante é que só se realizou simulações considerando pulsos de átomos, isto é, um só pulso com um determinado número de átomos eram soltos em $z = 0$, sendo que durante um certo tempo t de observação, seu comportamento (número de colisões, velocidades, posições) no capilar era explorado através das simulações Monte Carlo. Então, para representar mais realisticamente o fluxo dos átomos, que é um fluxo contínuo, deveria-se soltar vários pulsos de átomos a intervalos adequados e observar seu comportamento, ou, ainda melhor, desenvolver um programa de tal de forma a simular um fluxo contínuo de átomos dentro do tubo capilar.

Referencias para a parte B

- [1] J. H. de Boer. *The Dynamical Character of Adsorption*. Oxford, 1953.
- [2] H. N. de Freitas, M. Oria, and M. Chevrollier, *Appl. Phys.* **B75**, 703 (2002).
- [3] J. F. O'Hanlon, *A User's Guide to Vacuum Technology*, (Wiley Interscience, New York, 1980).
- [4] D. M. Hoffman, B. Singh, and J. H. Thomas, III, (*Handbook of Vacuum Science and Technology*. Academic Press, San Diego, CA, 1998).
- [5] F. Reif., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, singapore 1985).
- [6] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley Intersciences, New York, 1994).
- [7] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, (Wiley Intersciences, New York, 1994).
- [8] G. L. Weissler and R. W. Carlson (eds.), *Vacuum Physics and Technology*, vol. 14 of *methods of Experimental Physics*, (Academic Press, San Diego, CA, 1979).
- [9] S. Roy Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, (Plenum Press, New York, 1978).
- [10] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, (Havard Univ. Press, Cambridge, MA, 1961).
- [11] V. P. Sokhan, D. Nicholson, and N. Quirke. *J. Chem Phys.*, **117**, 8531 (2002).
- [12] P. Nordlander and J. Harris, *J. Phys. C* **17**, 1141 (1984).
- [13] Z. Wang, and E. G. Seebauer, *Appl. Surf. Sci.*, **181**, 111 (2001).
- [14] P. Clausing, *Ann. d. Physik*, **7** (1930).
- [15] V. P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.* **12** 183 (1991).

- [16] G. Comsa, and R. David., *Surf. Sci. Rep.* **5** 145 (1985).
- [17] J. C. Tully, *Surface Sci.* **299** 667 (1994).
- [18] J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **170** 231 (1879).
- [19] M; Knudsen, *Ann. Physik* **28**, 75 (1909)
- [20] M. Knudsen, *Ann. Physik* **48**, 1113 (1915)
- [21] J. B. Taylor, *Phys. Rev.* **35** 375 (1930).
- [22] D. Grishkowsky, *Appl. Phys. Lett.* **36** (8) (1980).
- [23] R. Feres , and G. Yablonsky., *Chem. Eng. Sci.* **59** 1541 (2004).
- [24] G. Comsa., *J. Chem Phys.* **48** 3235 (1968).
- [25] W. van Willegen., *Phys. Letters* **28A** 80 (1968).
- [26] R. L. Palmer, and D. R. O'Keefe., *Appl. Phys. Lett.* **16** 529 (1970).
- [27] R. L. Palmer, and J. N. Smith., *J. Chem. Phys.* **60** 1453 (1974).
- [28] A. E. Dabiri, T. J. Lee, R. E. Stickney., *Surface Sci.* **26** 522 (1971).
- [29] G. Comsa, R. David, and K. D. Rendulic., *Phys. Rev. Lett.* **38** 775 (1977).
- [30] G. Comsa, R. David, and B. J. Shumacher., *Surf. Sci.* **85** 45 (1979).
- [31] C. A. Becker , J. P. Cowin, L. Wharton, and D. J. Auerbach., *J. Chem. Phys.* **67** 3394 (1977).
- [32] R. P. Thorman, D. Anderson, and S. L. Bernasek., *Phys. Rev. Lett.* **44** 743 (1980).
- [33]; R. P. Thorman, S. L. Bernasek., *J. Chem. Phys.* **74** 6498 (1981).
- [34] H. R. Robota, W. Vielhaber, M. C. Levi, J. Segner, and G. Ertl., *Surface Sci.* **155**
- [35] V. W. Cohn and A. Ellett, *Phys. Rev.* **52**, 509 (1937).
- [36] J. H. McFee, P. M. Marcus, and I. Estermann, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 1013 (1960).
- [37] M. D. Boeckman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 353 (1986).
- [38] M. Oriá, Thèse de Doctorat, Université Paris-Nord (1990).

Anexo A. Estrutura hiperfina da linha D₂ do césio

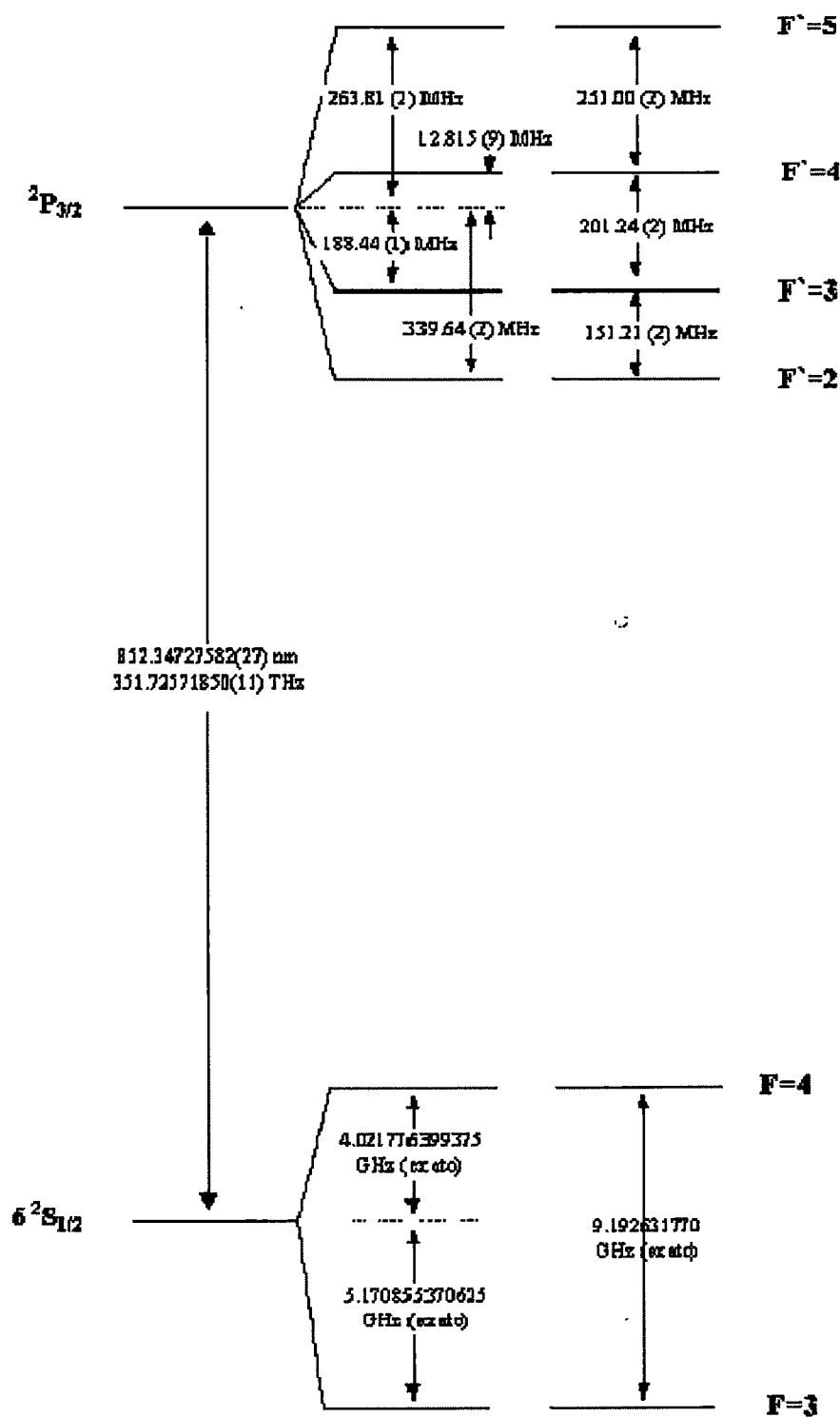


Figura A-1: Diagrama de níveis da linha D₂ do césio mostrando o deslocamento em frequência dos níveis hiperfinos

Anexo B

B1. Gera3D.cpp: arquivo com sub-rotinas para geração de distribuições de velocidades tridimensionais, em coordenadas cilíndricas.

```
#define LIMITE (10.0)
#define PI 4.0*atan(1.0)

typedef struct tVetor2D {
    double x,
           y,
           norma;
};

tVetor2D IniTermico2D(double velocidadeTermica)
{
    double velAleat, probabilidade, alturaAleat, probabNorm;
    tVetor2D k, veloc;

    do {
        // Sorteia uma velocidade entre 0 e (LIM*vTermica)
        velAleat = LIMITE*velocidadeTermica*ran2();
        // Calcula a probabilidade dessa velocidade
        probabilidade = velAleat*exp (-PI/4*(velAleat/velocidadeTermica)*
                                (velAleat/velocidadeTermica));
        // Normalizando a probabilidade
        probabNorm = probabilidade/(sqrt(2/PI)*velocidadeTermica*velocidadeTermica
                                *exp(-0.5));
        // Sorteia um numero de 0 a 1.
        alturaAleat = ran2();
        // Enquanto a probabilidade for menor ...
    } while (alturaAleat > probabNorm);
    // Definindo o vetor k
    k.x = ran2();
    k.y = (ran2()*2.0)-1.0;
    k.norma = sqrt(k.x*k.x+k.y*k.y);
    // Definindo a velAleat na direção de k
    veloc.x = velAleat*k.x/k.norma;
    veloc.y = velAleat*k.y/k.norma;

    return veloc;
}
```

```

double GeradorGaussiano(double velocidadeTermica)
{
    double velAleat, maxwell, alturaAleat;

    do {
        // Sorteia uma velAleat entre -(LIM*vTermica) e +(LIM*vTermica)
        velAleat = LIMITE*velocidadeTermica*(1.0-2.0*ran2());
        // Calcula a probabilidade daquela velocidade
        maxwell = exp (-
0.5*(velAleat*velAleat/(velocidadeTermica*velocidadeTermica)));
        // Sorteia um numero de 0 a 1.
        alturaAleat = ran2();
        // Enquanto a probabilidade for menor ...
    } while (alturaAleat > maxwell);

    return velAleat;
}

tVetor2D GeradorTermico2D(double velocidadeTermica)
{
    double velAleat, probabilidade, alturaAleat, probabNorm;
    tVetor2D k, veloc;

    do {
        // Sorteia uma velocidade entre 0 e (LIM*vTermica)
        velAleat = LIMITE*velocidadeTermica*ran2();
        // Calcula a probabilidade daquela velocidade
        probabilidade = velAleat*exp (-PI/4*(velAleat/velocidadeTermica)*
            (velAleat/velocidadeTermica));
        // Normalizando a probabilidade
        probabNorm = probabilidade/(sqrt(2/PI)*velocidadeTermica*velocidadeTermica
            *exp(-0.5));
        // Sorteia um numero de 0 a 1.
        alturaAleat = ran2();
        // Enquanto a probabilidade for menor ...
    } while (alturaAleat > probabNorm);
    // Definindo o vetor k
    k.x = (ran2()*2.0)-1.0;
    k.y = (ran2()*2.0)-1.0;
    k.norma = sqrt(k.x*k.x+k.y*k.y);
    // Definindo a velAleat na direcao de k
    veloc.x = velAleat*k.x/k.norma;
    veloc.y = velAleat*k.y/k.norma;

    return veloc;
}

```

```

}

double GeradorGaussParede3D(double velocidadeTermica)
{
    double velAleat, probabilidade, alturaAleat, probabNorm;

    do {
        // sorteia uma velocidade entre 0 e (LIM*vTermica)
        velAleat = LIMITE*velocidadeTermica*ran2();
        // Calcula a probabilidade dessa velocidade
        probabilidade = velAleat*velAleat*velAleat*exp (-
4/PI*(velAleat/velocidadeTermica)*
                (velAleat/velocidadeTermica));
        // Normalizando a probabilidade
        probabNorm =
probabilidade/(sqrt((27*PI*PI*PI/512))*velocidadeTermica*velocidadeTermica*
                velocidadeTermica*exp(-1.5));
        // Sorteia um numero de 0 a 1.
        alturaAleat = ran2();
        // Enquanto a probabilidade for menor ...
    } while (alturaAleat > probabNorm);

    return velAleat;
}

```

B.2. capXY3D.cpp: programa que simula a evolução no tempo e choques de átomos, com uma distribuição de velocidades térmica tridimensional, nas paredes de um tubo cilíndrico INFINITO (coordenadas cartesianas).

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include "aleat.cpp"
#include "GERA3D.cpp"

#define NUM_ATOMOS 10000
#define TEMPO_OBS (5.0)
#define ARQ_FINAL "dfinxyz.dat"
#define VEL_TERMICA (252.0)

```

```

#define RAIO (0.0025)
#define TAU (0.0)

struct {
    double posx;
    double posy;
    double posz;
    double velx;
    double vely;
    double velz;
} atomo;

int main(void)
{
    double distInfima = 1.0e-6,
        tempoColisao, // Do atomo com a proxima parede.
        tempoRestante,
        velAleat,
        thetav,
        phi,
        phiv,
        ro2,
        ro,
        A,BP,C,DP;

    int i,
        ultAtomo;

    unsigned long N;

    FILE *arqInicial,
        *arqFinal;
    clock_t inicio = clock(), // Medir o tempo de exec. do programa.
        termino;

    // Abre arquivo com a distrib. inicial dos atomos
    if ((arqInicial = fopen("inixyz3D.dat","rb")) == NULL) {
        printf("capxy3D.cpp: Erro na abertura de \"dist_ini.dat\".");
        exit(1);
    }
    // Abre arquivo para gravar a distrib. final dos atomos
    if ((arqFinal = fopen(ARQ_FINAL,"w")) == NULL) {
        printf("capxy3D.cpp: Erro na abertura de \"%dFinal.dat\".");
        exit(1);
    }
}

```

```

for (i = 1; i <= NUM_ATOMOS; i++) {
    fscanf(arqInicial, "%d %le %le %le %le %le %le\n", &ultAtomo,
&atomo.posx,
    &atomo.posy, &atomo.posz, &atomo.velx, &atomo.vely, &atomo.velz);
    printf("processando atomo ==> %d %le %le %le %le %le %le\n", i,
        atomo.posx, atomo.posy, atomo.posz, atomo.velx, atomo.vely, atomo.velz);
    tempoRestante = TEMPO_OBS;
    N=0;
    do {
        // expressao dos coeficientes da equacao do 2o grau r*r =
        A*(t*t)+2*BP*t+C=0
        // obtida a partir da relacao: r = r0+v*t
        ro2 = (atomo.posx * atomo.posx) + (atomo.posy * atomo.posy);
        A = (atomo.velx * atomo.velx) + (atomo.vely * atomo.vely);
        BP = (atomo.posx * atomo.velx) + (atomo.posy * atomo.vely);
        C = ro2 - (RAIO * RAIO);
        // calculo do discriminante
        DP = (BP * BP) - (A * C);
        tempoColisao = (sqrt(DP)- BP)/A;
        //printf("A, BP, C, DP, tempo colisao==> %12.6le %12.6le %12.6le %12.6le
%12.6le\n",
        //A, BP, C, DP, tempoColisao);
        //printf("tempocol==> %12.6le\n", tempoColisao);
        if (tempoColisao >= tempoRestante) {
            atomo.posx = atomo.posx + atomo.velx * tempoRestante;
            atomo.posy = atomo.posy + atomo.vely * tempoRestante;
            atomo.posz = atomo.posz + atomo.velz * tempoRestante;

            tempoRestante = 0.0;
        }
        else {
            tempoRestante = tempoRestante - tempoColisao - TAU;
            atomo.posx = atomo.posx + atomo.velx * tempoColisao;
            if (atomo.posx >= 0)
                atomo.posx = atomo.posx - distInfima;
            else atomo.posx = atomo.posx + distInfima;

            atomo.posy = atomo.posy + atomo.vely * tempoColisao;
            if (atomo.posy >= 0.0)
                atomo.posy = atomo.posy - distInfima;
            else atomo.posy = atomo.posy + distInfima;
            atomo.posz = atomo.posz + atomo.velz * tempoColisao;
            //printf("x, y, z ==> %12.6le %12.6le %12.6le\n",
            //atomo.posx, atomo.posy, atomo.posz);
            if (atomo.posx >= 0.0) phi = atan(atomo.posy/atomo.posx);
            else phi = atan(atomo.posy/atomo.posx) + PI;
            ro = sqrt((atomo.posx * atomo.posx) + (atomo.posy * atomo.posy));

```

```

//printf("phi, ro ==> %12.6le %12.6le\n", phi, ro);

//sorteia a velocidade do atomo desorvido
velAleat=GeradorGaussParede3D(VEL_TERMICA);
//sorteia o angulo de desorcao para uma probabilidade tridimensional
//em cos(theta)
    thetav = asin(sqrt(ran2()));
    phiv = 2*PI*(2*ran2()-1);
    atomo.velx = - velAleat * sin(thetav) * sin(phiv) * sin(phi)-
        velAleat * cos(thetav) * cos(phi);
    atomo.vely = velAleat * sin(thetav) * sin(phiv) * cos(phi)-
        velAleat * cos(thetav) * sin(phi);
    atomo.velz = velAleat * sin(thetav) * cos(phiv);
//printf("tc, phi, thetav, phiv, vy, vz ==> %12.6le %12.6le %12.6le %12.6le
%12.6le %12.6le\n",
    //tempoColisao, phi, thetav, phiv, atomo.vely, atomo.velz);
    }

    N=N+1;
//printf(" %lu ", N);
//printf("N ==> %u\n",N);
//printf("tc, phi, thetav, phiv, vy, vz, N ==> %12.6le %12.6le %12.6le %12.6le
%12.6le %12.6le %u\n",
    //tempoColisao, phi, thetav, phiv, atomo.vely, atomo.velz, N);
//} while(N < 2);
} while (tempoRestante > 0.0);
//printf("N, r0, z ==> %u %12.6le %12.6le \n", N, ro, atomo.posz);
fprintf(arqFinal,"%4d %12.6le %12.6le %12.6le %12.6le %lu\n", i,
    atomo.posx, atomo.posz, atomo.velx, atomo.velz, N);
}

fclose(arqInicial);
fclose(arqFinal);

termino = clock();
printf("Tempo decorrido: %f segundos\n", (termino - inicio)/CLK_TCK);
return 0;
}

```

B.2.1. INIXY_3D.cpp: gera a distribuição inicial de átomos, caracterizada pela posição no plano transversal (seção circular) xOy, posição longitudinal z = 0, e as componentes transversais e longitudinal da velocidade (coordenadas cartesianas)

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include "aleat.cpp"

#define VELOC_TERMICA (252)
#define POS_PAREDE (0.0025)
#define PI 4.0*atan(1.0)
#define LIMITE (10.0)

int main(void)
{
    struct {
        double posx, posy, posz;
        double velx, vely, velz;
    } atomo;
    FILE *arqSaida;
    double velAleat, probabilidade, alturaAleat, probabNorm;
    double num, thetav, phiv, phi, ro, velro;
    unsigned long NUM_ATOMOS;

    NUM_ATOMOS = 50000;
    // Cria ou sobrescreve o arquivo para gravar as distribuições.
    arqSaida = fopen("iniXYZ3D.dat", "wt");
    printf("Gerando distribuições inicial: %u tomos.", NUM_ATOMOS);

    for (unsigned long i = 1; i <= NUM_ATOMOS; i++) {
        // Atribui ao atomo posição e velocidade aleatórias
        atomo.posx = POS_PAREDE * (2*ran2()-1);
        atomo.posy = sqrt((POS_PAREDE*POS_PAREDE)-
(atomo.posx*atomo.posx))*(2*ran2()-1);
        atomo.posz = 0;
        do {
            // Sorteia uma velocidade entre 0 e (LIM*vTermica)
            velAleat = LIMITE*VELOC_TERMICA*ran2();
            // Calcula a probabilidade dessa velocidade
            probabilidade = velAleat*velAleat*velAleat*exp(-
4/PI*(velAleat/VELOC_TERMICA)*
(velAleat/VELOC_TERMICA));
            // Normalizando a probabilidade
            probabNorm =
probabilidade/(sqrt(27*PI*PI*PI/512)*VELOC_TERMICA*VELOC_TERMICA*V
ELOC_TERMICA
*exp(-1.5));
            // Sorteia um numero de 0 a 1.
            alturaAleat = ran2();
            // Enquanto a probabilidade for menor ...

```

```

} while (alturaAleat > probabNorm);
//Sorteando os ângulos theta e phi para a direção de propagação do átomo:
    num = 2*ran2() - 1;
    if (num >= 0.0) thetav = asin(sqrt(ran2()));
    else thetav = PI - asin(sqrt(ran2()));
    phiv = 2*PI* ran2();
//calculando as componentes de velocidade
    atomo.velx = velAleat * sin(thetav) * cos(phiv);
    atomo.vely = velAleat * sin(thetav) * sin(phiv);
//velro = sqrt((atomo.velx * atomo.velx) + (atomo.vely * atomo.vely));
    velro = velAleat * sin(thetav);
    atomo.velz = velAleat * cos(thetav);

    // Grava pos. e vel. do atomo no arquivo
    fprintf(arqSaida,"%lu %2.4le %2.4le %2.4le %2.4le %2.4le %2.4le\n",
        i, atomo.posx, atomo.posy, atomo.posz, atomo.velx, atomo.vely, atomo.velz);
}
fclose(arqSaida);
return 0;
}

```

B.2.2. Função que gera um número aleatório entre zero e um.

```

#define M 7140251
#define IA 1366
#define IC 1508891

float ran2()
{
    static long iy,ir[98];
    static int iff=0;
    static long idum=-1;
    int j;

    if (idum < 0 || iff == 0) {
        iff=1;
        if ((idum=(IC-idum) % M) < 0) idum = -idum;
        for (j=1;j<=97;j++) {
            idum=(IA*idum+IC) % M;
            ir[j]=idum;
        }

        iy=idum=(IA*idum+IC) % M;

```

```
}  
j=(int)(1 + 97.0*iy/M);  
if (j > 97 || j < 1) printf("RAN2: This cannot happen.");  
iy=ir[j];  
ir[j]=idum=(IA*idum+IC) % M;  
return (float) iy/M;  
}
```

```
#undef M  
#undef IA  
#undef IC
```