

## ESPECTROSCOPIA OPTOGALVÂNICA INTERMODULADA EM VAPORES DE URÂNIO

F C Cruz<sup>1</sup>, M G Destro<sup>2</sup>, A Mirage<sup>3</sup>, D Pereira<sup>1</sup>, A Scalabrin<sup>1</sup> e C Schwab<sup>2</sup>  
1 - UNICAMP/IFGW; 2 - CTA/IEAv; 3 - IPEN/CNEN

*A técnica de espectroscopia optogalvânica tem sido muito utilizada na obtenção de espectros atômicos e moleculares de espécies presentes em uma descarga elétrica, na região desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Além disso os espectros de materiais refratários, tal como o urânio, também podem ser convenientemente obtidos usando a detecção optogalvânica. Usamos esta técnica para determinar o desvio na frequência de absorção entre os isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , a estrutura hiperfina do  $^{235}\text{U}$  e o alargamento de linha da transição  $0 - 16900.4 \text{ cm}^{-1}$  do  $^{238}\text{U}$ . Neste trabalho descrevemos o princípio básico desta técnica e os experimentos realizados com uma lâmpada de cátodo oco de urânio natural.*

### 1 Introdução

Para observar transições atômicas ou moleculares adjacentes, a resolução imposta pelas laguras de linhas torna-se muito importante. Um átomo sujeito a baixa pressão ( $p \sim 1$  torr) tem a largura de linha das transições, na região do visível, 100 vezes mais alargada devido ao efeito Doppler do que devido ao tempo de vida dos níveis, colisões entre átomos, íons e perturbações do campo eletromagnético [1]. O principal problema encontrado em medidas experimentais dos espectros é o de eliminar a contribuição do efeito Doppler no alargamento da linha da transição. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para eliminar o efeito Doppler usando-se lasers. Elas estão agrupadas em três classes: técnica de espectroscopia por saturação, espectroscopia de dois fótons e espectroscopia por aprisionamento de partículas. Somente as duas primeiras têm sido utilizadas em combinação com a detecção optogalvânica [1].

Como o sinal optogalvânico (SOG) é proporcional à absorção da radiação pelos átomos presentes na descarga, os mesmos métodos de espectroscopia por saturação usados por outras técnicas, tais como espectroscopia por fluorescência ou fotoacústica, podem ser usados para se obter uma resolução sub-Doppler usando a espectroscopia optogalvânica (ESOG). A primeira observação sub-Doppler usando a detecção optogalvânica foi observada em 1978 por Johnston [1]. Uma descarga elétrica em uma mistura de He-Ne foi excitada por um laser de corante e o feixe transmitido foi refletido de volta para a região de descarga por um espelho. O registro do perfil de linha em função da frequência de sintonia do laser mostrou, no centro da ressonância, o característico "lamb dip", devido ao efeito de saturação dos átomos que possuem componentes de velocidade nula na direção de propagação dos feixes do laser. Para os casos em que a saturação do meio é baixa, a detecção da atenuação do feixe é muito difícil de ser observada e o pequeno "lamb dip" resultante pode ser confundido com os ruídos presentes dentro do perfil Doppler de fundo. Para se evitar que isso ocorra, é necessário desenvolver uma técnica que seja sensível apenas ao sinal saturado, devido aos átomos absorvedores de fótons provenientes de ambos os feixes. Este efeito pode ser obtido usando a técnica sub-Doppler de intermodulação que foi desenvolvida em 1972 por M. S. Sorem e A. L. Schawlow [2] para a espectroscopia por fluorescência.

Em 1979, J.E. Lawler et al [3] desenvolveram uma técnica sub-Doppler de espectroscopia optogalvânica intermodulada ("IMOGS - Intermodulated Optogalvanic Spectroscopy"). Esta é, essencialmente, a mesma técnica desenvolvida para a espectroscopia por fluorescência, a menos da utilização do esquema de detecção da ESOG. A sensibilidade da IMOGS é limitada somente pelos picos de ruídos que estão presentes na corrente que mantém a descarga [3].

Neste trabalho, descrevemos o princípio básico desta técnica e os resultados obtidos com experimentos realizados com uma lâmpada de cátodo oco de urânio natural (LCO). Os valores do desvio isotópico entre o  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ , a estrutura hiperfina da transição do  $^{235}\text{U}$  e o alargamento de linha da transição  $0 - 16900.4 \text{ cm}^{-1}$  do  $^{238}\text{U}$  também são apresentados.

### 2 Princípios Básicos

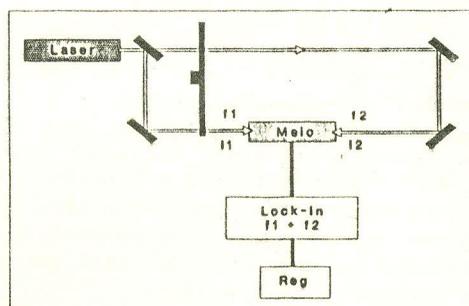


Figura 1: Diagrama típico usado em IMOGS.

A Figura 1 mostra o esquema típico de detecção do sinal sub-Doppler da IMOGS. Nesta, o feixe de um laser sintonizável contínuo é dividido em dois feixes de intensidades aproximadamente iguais ( $I_0 = h\nu_0\Phi_0$ ). Um dos feixes incide sobre o meio, modulado com uma frequência  $f_1$ , e o outro incide no sentido oposto, com uma frequência diferente,  $f_2$ .

Os conceitos básicos da IMOGS podem ser facilmente entendidos a partir de um modelo de dois níveis, para o caso de excitação por lasers contínuo, modulado [4]. Neste modelo, considera-se o SOG como sendo proporcional à variação de população do nível superior, ou seja:

$$\Delta V(v_z) = -A\Delta n_2(v_z) \quad (1)$$

onde,  $\Delta V(v_z)$  é a magnitude do SOG,  $v_z$  é a componente da velocidade dos átomos na direção dos feixes,  $A$  é uma constante de proporcionalidade positiva e  $\Delta n_2(v_z)$  é a variação de população do nível superior causada pela interação com o laser, ou seja  $\Delta n_2(v_z) = n_2(v_z) - n_2^0(v_z)$ , onde  $n_2^0(v_z)$  e  $n_2(v_z)$  são as populações do nível superior antes e após a interação do sistema com a radiação do laser, respectivamente. Esta variação de população é dada por [4]:

$$\Delta n_2(v_z) = \sigma\tau_s\Delta n^0(v_z)\frac{\Phi}{1 + \Phi/\Phi_s} \quad (2)$$

Nesta equação,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção no centro da transição,  $\tau_s$  é o tempo de vida espontâneo do nível superior,  $\Delta n^0(v_z)$  é a diferença entre as populações atômicas na ausência da radiação ressonante ( $\Delta n^0(v_z) = n_1^0(v_z) - n_2^0(v_z)$ ),  $\Phi$  é o fluxo de fótons incidente e  $\Phi_s$  o fluxo de saturação do meio. Dentro do limite de baixa saturação ( $\Phi \ll \Phi_s$ ), obtém-se:

$$\Delta V(v_z) = -A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z)\Phi(1 - \Phi/\Phi_s) \quad (3)$$

Desde que os feixes do laser estão modulados com frequências  $f_1$  e  $f_2$ , tem-se que  $\Phi_1 = \Phi_0[1 + \cos(2\pi f_1 t)]$  e  $\Phi_2 = \Phi_0[1 + \cos(2\pi f_2 t)]$ . Para  $v_z \neq 0$ , o SOG é dado por uma soma de sinais correspondentes à interação de dois feixes com dois grupos de átomos diferentes, que possuem velocidades opostas e de mesma magnitude, ou seja:

$$\Delta V(v_z \neq 0) = -A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z \neq 0)\Phi_1(1 - \Phi_1/\Phi_s) - A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z \neq 0)\Phi_2(1 - \Phi_2/\Phi_s) \quad (4)$$

Substituindo  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  nesta obtém-se:

$$\Delta V(v_z \neq 0) = -A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z \neq 0)\Phi_0\{2(1 - \Phi_0/\Phi_s) + (1 - 2\Phi_0/\Phi_s)[\cos(2\pi f_1 t) + \cos(2\pi f_2 t)] - (\Phi_0/\Phi_s)[\cos^2(2\pi f_1 t) + \cos^2(2\pi f_2 t)]\}$$

Esta expressão contém apenas termos modulados em  $f_1$  e  $f_2$ . Entretanto, para  $v_z = 0$  o mesmo grupo de átomos interage com ambos os feixes da radiação e  $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ . Neste caso o SOG é dado por:

$$\Delta V(v_z = 0) = -A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z = 0)(\Phi_1 + \Phi_2) + \frac{A\sigma\tau_s\Delta n^0(v_z = 0)}{\Phi_s}(\Phi_1 + \Phi_2)^2, \quad (5)$$

substituindo  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  obtém-se:

$$\begin{aligned} \Phi_1 + \Phi_2 &= \Phi_0[2 + \cos(2\pi f_1 t) + \cos(2\pi f_2 t)] \quad e, \\ (\Phi_1 + \Phi_2)^2 &= \Phi_0^2\{5 + (9/2)\cos(2\pi f_1 t) + (9/2)\cos(2\pi f_2 t) \\ &\quad + \cos[2\pi(f_1 + f_2)t] + \cos[2\pi(f_1 - f_2)t]\} \end{aligned} \quad (6)$$

Desta maneira, vê-se que a expressão final do SOG, para o caso em que  $v_z = 0$ , contém termos em  $f_1$ ,  $f_2$  e  $f_1 \pm f_2$ . Os termos na soma e diferença das frequências de modulação só aparecem neste caso ( $v_z = 0$ ). Esses sinais, podem ser facilmente discriminados na detecção do SOG sintonizando a leitura de um "Lock-In" na frequência  $f_1 \pm f_2$ . Obtém-se, assim, somente a resposta à excitação de átomos com componentes de velocidade nula na direção de propagação dos feixes e, portanto, um SOG sem o alargamento Doppler.

Contudo, o perfil do sinal da IMOGS, geralmente, apresenta um perfil homogêneo estreito superposto a um largo pedestal Gaussiano cuja largura corresponde à largura da linha alargada pelo efeito Doppler. Análises dos perfis de linha obtidos pelas técnicas de absorção saturada [5, 6], têm mostrado que esta superposição é o resultado de colisões, dentro da descarga, que alteram as velocidades dos átomos que estão interagindo com a radiação. A saturação do sinal pode aparecer se a componente de velocidade  $v_z$ , no sentido de propagação de um dos feixes, de um átomo ressonante com a frequência  $\omega + kv$ , é alterada para  $-v$  por colisão elástica, tornando-se assim ressonante com a radiação do outro feixe. O peso relativo da intensidade do pedestal Gaussiano em comparação com sinal homogêneo é uma função dos tempos de vida efetivos dos níveis envolvidos na transição [1, 5, 6]. Desta maneira, esse efeito torna-se mais evidente quando a transição origina-se no estado fundamental ou em um estado metaestável. Em uma boa aproximação, pode-se dizer que colisões conduzem a um decaimento da coerência associada com as transições eletrônicas devido ao efeito de "interrupção da fase", e a uma relaxação de velocidades das populações dos níveis devida à natureza das colisões que alteram a velocidade. A mudança de velocidade por colisões fracas e as colisões que interrompem a fase contribuem para o alargamento do perfil homogêneo, enquanto que a mudança de velocidade por colisões fortes contribuem para a largura do pedestal Gaussiano [6]. Restringindo a análise para o caso de baixa saturação e dentro do limite no qual a largura Doppler  $\Delta\nu_D$  é muito maior que a largura de linha colisional, e usando o modelo de colisões fortes, obtém-se a seguinte forma de linha para o sinal proveniente da IMOGS [5, 6]:

$$S(\nu - \nu_0) = B \left\{ \frac{\tilde{\gamma}^2/4}{(\nu - \nu_0)^2 + \tilde{\gamma}^2/4} + C \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right] \right\} \times \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right] \quad (7)$$

Nesta equação,  $B$  é uma constante de proporcionalidade,  $\tilde{\gamma}$  é a largura do perfil de linha homogêneo  $\gamma$  alargado por saturação, i.e.,

$$\tilde{\gamma} = \frac{1}{2}\gamma \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{\Phi}{\Phi_s}} \right), \quad (8)$$

$\Delta\nu_D$  é a largura Doppler (metade da largura a  $1/e$  do valor máximo) e  $C$  é um parâmetro que representa o peso relativo do pedestal Gaussiano em relação ao pico do perfil homogêneo estreito, o qual depende das taxas de termalização por colisões e de decaimento entre os níveis envolvidos na transição [6]. O perfil teórico, normalizado, obtido a partir da Eq. 7 usando  $\Delta\nu_D = 800$  MHz e  $\tilde{\gamma} = 400$  MHz e três valores diferentes de  $C$ , está mostrado na Figura 2.

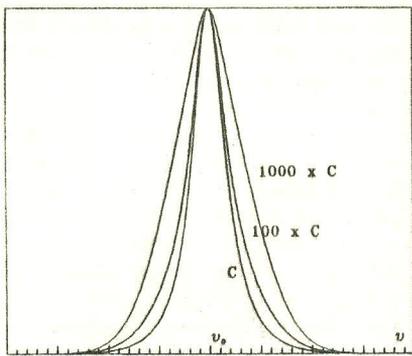


Figura 2: Perfil teórico característico da IMOGS.

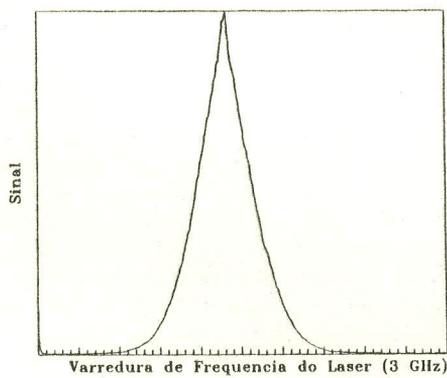


Figura 3: Perfil de linha da transição 0 - 16900,3866  $\text{cm}^{-1}$  do  $^{238}\text{U}$  obtido através da IMOGS

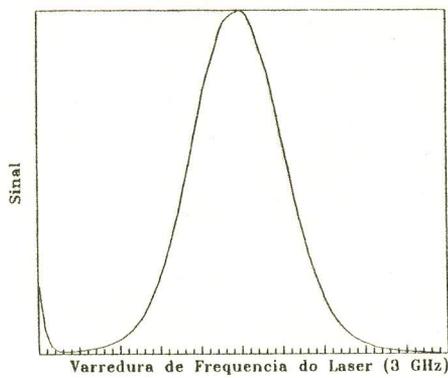


Figura 4: Perfil de linha da transição 0 - 16900,3866  $\text{cm}^{-1}$  do  $^{238}\text{U}$  obtido através da ESO convencional

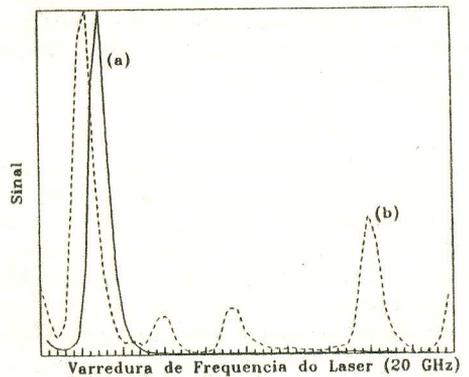


Figura 5: Transição 0 - 16900,3866  $\text{cm}^{-1}$  do  $^{238}\text{U}$ , obtido através da ESO convencional, em relação à transição do Iodo (16900,8228  $\text{cm}^{-1}$ ). Separação  $^{238}\text{U}$ -Iodo=13.1 GHz. (a)  $^{238}\text{U}$ ; (b) Iodo.

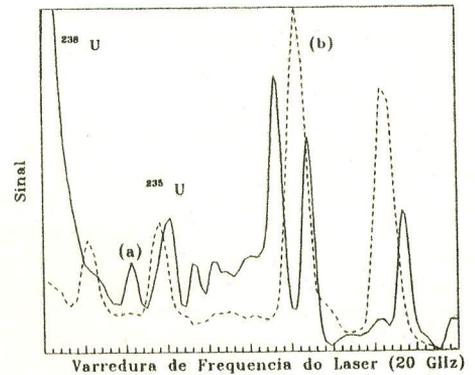


Figura 6: Estrutura hiperfina do  $^{235}\text{U}$ , obtido através da ESO convencional, em relação à transição do Iodo (16900,8228  $\text{cm}^{-1}$ ). Separação primeira componente  $^{235}\text{U}$ -Iodo=8 GHz. (a)  $^{235}\text{U}$ ; (b) Iodo.

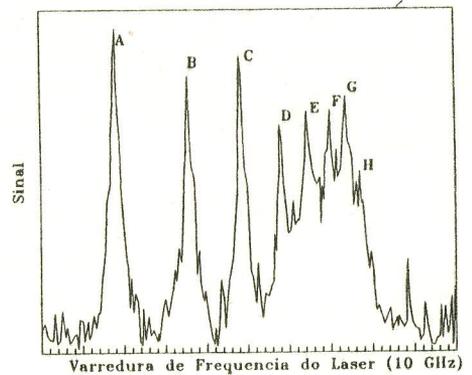


Figura 7: Estrutura hiperfina do  $^{235}\text{U}$ , obtido através da IMOGS

### 3 Resultados

O arranjo experimental usado está esquematizado na Figura 1 e descrito com maior detalhe na literatura [7]. Usou-se uma lâmpada de cátodo oco de urânio natural (0,7%  $^{235}\text{U}$  e 99,3%  $^{238}\text{U}$ ). Os resultados apresentados neste trabalho referem-se à transição 0 - 16900.4  $\text{cm}^{-1}$  do urânio [9] e são analisados com maior profundidade na literatura [7, 8].

Usando a técnica de IMOGS obteve-se [8] uma largura de linha, livre do alargamento Doppler, de 200 MHz para esta transição do  $^{238}\text{U}$ . Por outro lado, usando a ESOG convencional obteve-se [8] uma linha de 800 MHz, alargada pelo efeito Doppler (ver Figuras 3 e 4).

Usando a ESOG convencional obtiveram-se, também, as transições correspondentes aos isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$  em relação à transição do Iodo [10] que é usada como referência das medidas (ver Figuras 5 e 6). Usando a IMOGS, obteve-se a estrutura hiperfina para o isótopo  $^{235}\text{U}$  (ver Figura 7) e determinou-se [7] a separação isotópica de 8,4 GHz entre os isótopos  $^{235}\text{U}$  e  $^{238}\text{U}$ .

### 4 Conclusão

Pelo fato de que na IMOGS uma LCO do elemento de interesse serve tanto como dispositivo de produção de vapor atômico quanto como sistema de detecção, esta técnica torna-se muito mais simples e menos dispendiosa do que as outras técnicas disponíveis. Além disso, os resultados obtidos com a IMOGS comprovam a grande importância e sensibilidade desta técnica, uma vez que ela pode ser usada na medida da largura de linha, determinação dos desvios isotópicos e estruturas hiperfinas de elementos presentes em baixa concentração.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro dado pelo RIIAE/CNPQ e FAPESP.

### Referências

- [1] B.Barbieri, N.Beverini e A.Sasso, *Reviews of Moderns Physics*, 12 - 3,pg 603, 1990.
- [2] M.S.Sorem and A.L.Schwalow, *Optics Commun* 5 - 3, 148, 1972.
- [3] J.E.Lawler, et al, *Phys Rev Lett* 42 - 16, 1046, 1979.
- [4] A.Mirage, et al., *Il Nuovo Cimento* 14D - 6, 8, 1992.
- [5] P.W.Smith and T.Hänsch, *Phys Rev Lett* 26 - 13, 740, 1971.
- [6] C.Bréchnignac, R.Vetter and P.R.Berman, *J Phys B: Atom Molec Phys* 10 - 17, 3443, 1977.
- [7] F.C.Cruz, et al, "Medida de desvio isotópico e estrutura hiperfina do Urânio utilizando IMOGS", trabalho apresentado neste simpósio.
- [8] F.C.Cruz, et al, "Análise de formas de linhas em espectroscopia optogalvânica de intermodulação no Urânio", trabalho apresentado neste simpósio.

[9] G.A. Palmer, et al, Los Alamos Scientific Lab. NM-USA, 242, 1980.

[10] S.Gerstenkorn et P.Luc, Editions du Centre Nacional de La Recherche Scientifique, 45-64, 1978.

### Abstract

*Optogalvanic detection has been widely used in atomic spectroscopy between the ultraviolet and the infrared regions of the spectrum. The optogalvanic detection technique is also suitable for spectroscopy of refractory materials, such as uranium. We have used it to measure the isotopic shift between  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ , the spectral broadening of the  $^{238}\text{U}$  transition and the hyperfine structure of the  $^{235}\text{U}$  transition at 16900  $\text{cm}^{-1}$ . In this work we describe the basic principles of this technique and the experiments we have made with a natural uranium hollow cathode discharge.*