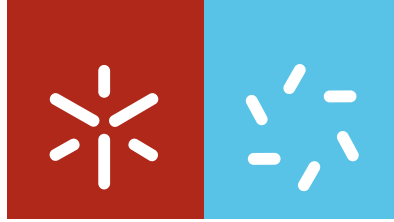




Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ana Rita de Faria Alves Pereira

**UMA ABORDAGEM ESTOCÁSTICA DO
APRISIONAMENTO
RADIATIVO ATÓMICO INCOERENTE**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Ana Rita de Faria Alves Pereira

**UMA ABORDAGEM ESTOCÁSTICA DO
APRISIONAMENTO
RADIATIVO ATÓMICO INCOERENTE**

Tese de Doutoramento em Ciências
Área de Conhecimento de Física

Trabalho efectuado sob a orientação do
Doutor Eduardo Jorge Nunes Pereira

Junho de 2007

É AUTORIZADA A CONSULTA E A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE
PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO
INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Dedicado à minha mãe, Inês Faria, e ao meu marido, André Pereira.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer profundamente ao Doutor Eduardo Jorge Nunes Pereira, orientador deste trabalho, pela dedicação e empenho que colocou neste projecto, sendo incansável no apoio que me prestou. Com a sua ajuda e incentivo cresci bastante, quer a nível científico, quer pessoal. À Doutora Marta Ramos e ao Doutor Michael Belsley, o meu muito obrigada pela disponibilidade que sempre demonstraram em ajudar-me a descobrir o caminho mais adequado e pelo apoio prestado no esclarecimentos de dúvidas.

Ao Grupo de Física Teórica e Computacional, na pessoa da Doutora Marta Ramos que o coordena, um agradecimento muito especial por disponibilizar os meios computacionais necessários à realização deste trabalho. Um obrigada especial ao Doutor Ricardo Ribeiro por, também ele, disponibilizar meios computacionais necessários para o célere desenvolvimento deste trabalho.

A todos os membros do Departamento de Física da Universidade do Minho, os meus sinceros agradecimentos por me acolherem tão bem e me fazerem sentir “em casa”. Mais ainda, por sempre que solicitados, se mostrarem disponíveis para me atenderem e esclarecerem qualquer dúvida, científica ou logística, que me surgisse. Em especial, queria agradecer ao Doutor José Carlos Gomes, por ser um companheiro de gabinete do melhor (muito ausente e pouco reivindicativo!...) e por ter uma paciência extrema para responder às minhas dúvidas mais absurdas. Aos com-

panheiros de luta Ana Célia Vila Verde, Sergej Filanovich, Katrina Hibberd, Daniel Bozi e Victor Boev, pelas horas de almoço partilhadas, onde um pouco de humor, descontração e boa disposição eram adicionados ao dia de trabalho.

Aos colegas do grupo de Física e Química, da Escola Secundária Carlos Amaranente, pela disponibilidade para me ajudarem em tudo o que necessitei e pela boa disposição de que me imbuíram em cada dia de trabalho, o meu muito obrigada. Em particular, o meu agradecimento sincero e sentido a Isabel Esteves, Jacinta Vilaça, Teresa Rocha e Domingos Araújo, por terem sido incansáveis no apoio que me deram e tudo terem feito para me subtraírem trabalho. MUITÍSSIMO obrigada.

Aos meus amigos de Braga e de Fafe, pelas ausências suportadas sem (muitos) queixumes, o meu agradecimento sentido. A amizade, a força, o companheirismo e a inabalável fé em mim que sempre deles senti foi determinante para o levar desta empreitada pessoal a bom termo. Estão todos no meu coração! Em particular, à Lena, ao Filipe e à Bruna que, por estarem mais perto, assumiram um papel mais presente, um obrigado muito, muito especial, por todo o apoio que me prestaram!

Do Quarteto Maravilha, as Cavaleiras, o que dizer? As palavras parecem curtas para exprimir tamanha amizade. Apenas digo que sem elas, Ana Célia, Raquel e Sandrine, a vida seria bem mais cinzenta e eu seria, com certeza, uma pessoa pior. Uma amizade assim é rara e preciosa. Por tudo, muito obrigada...

A minha família é o esteio que me suporta. Sem eles, em particular a minha mãe, Inês Faria, não seria o que sou hoje. A eles devo mais que a vida, devo a minha identidade. Por todas as ausências, os atrasos, as impossibilidades, as “visitas de médico” e outras agruras pelas quais os fiz passar, as minhas desculpas sinceras e a minha gratidão por tudo terem suportado tão estoicamente.

Ao meu maridão, André Pereira, que, desde a falta de tempo à sobrecarga de trabalho, da má disposição à rabugice que em alguns dias me caracterizava, tudo suportou com um sorriso nos lábios, a minha eterna gratidão. Sem ti e sem o teu apoio incondicional, a tua força, a tua alegria e o teu bom humor, tenho a certeza que não teria conseguido alcançar este objectivo. Por tudo isto e muito mais, muito, muito, muito obrigada...

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal), no âmbito da Bolsa de Doutoramento SFRH/BD/4727/2001.

Resumo

O aprisionamento radiativo incoerente de radiação ressonante em vapores atômicos é estudado fazendo uso de uma abordagem estocástica, que corresponde, essencialmente, a um modelo conhecido como representação de difusão múltipla. O fenómeno é simulado computacionalmente, em meios atômicos, para um modelo de dois níveis e em condições de resposta linear do sistema. São considerados os detalhes geométricos das células (formas e dimensões) e é dada particular ênfase aos efeitos de redistribuição parcial em frequências.

São calculados os parâmetros da teoria utilizando grandezas adimensionais, nomeadamente opacidades e frequências normalizadas, de modo a permitir uma maior generalidade e aplicabilidade dos resultados obtidos. São apresentados resultados de tempos de vida médios de retenção da excitação na amostra, rendimento global de reemissão para o exterior da célula, distribuições espectrais da radiação detectada, distribuições espaciais das espécies excitadas e decaimentos de intensidade para geometrias uni e tridimensionais. Dentro das últimas, foram feitos estudos para células paralelepípedicas e cilíndricas. É feita uma comparação dos resultados obtidos com resultados experimentais existentes na literatura para o modo fundamental, para as linhas ressonantes do mercúrio de 185 nm, em condições de redistribuição parcial em frequências, e de 254 nm, em condições de redistribuição completa em frequências. A concordância verificada é boa, sendo que as diferenças relativas são de cerca de 5% para o caso de redistribuição completa e variam de 0,4% em células sem argon a cerca de 30% na presença de argon, para o caso de redistribuição parcial. Conclui-se que, para a linha de 254 nm, as condições de redistribuição completa são válidas.

Pelo contrário, os resultados para a linha de 185 nm, mostram que os efeitos de redistribuição parcial têm de ser tomados em consideração. É ainda apresentado um caso de estudo unidimensional que permite discutir de forma extensa as vantagens relativas dos algoritmos de Monte-Carlo e de cadeias de Markov, duas das alternativas para a quantificação dos parâmetros do modelo estocástico.

O aprisionamento da radiação ressonante em vapores atômicos é tratado como um caso de difusão anómala, em particular de superdifusão, caracterizado por um espalhamento da excitação mais rápido que o previsto pela difusão Browniana padrão, em resultado de uma distribuição de tamanhos de saltos com momentos infinitos, conhecida como voo de Lévy. Define-se uma função de distribuição de opacidade de linha, em condições de redistribuição parcial, e discute-se a relação entre esta distribuição, os mecanismos de redistribuição de frequências entre absorção e posterior reemissão (alargamento de Doppler puro, alargamento de Doppler natural e alargamento combinado de Doppler, natural e colisional) e as funções de distribuição de tamanho de saltos. Conclui-se que a redistribuição parcial no referencial do laboratório retém um carácter da redistribuição considerada no referencial do átomo em repouso para opacidades elevadas e que, em consequência, há uma quebra do carácter de superdifusão no caso de alargamento combinado natural e de Doppler, algo ainda não identificado de forma clara na literatura.

Abstract

The trapping of incoherent resonance radiation in atomic vapors is studied, using a stochastic approach corresponding essentially to a model known as multiple scattering representation. The phenomenon is computationally simulated in atomic media for a two-level model and under conditions of linear response of the system. Its geometric details, such as shapes and dimensions, and the partial frequency redistribution effects are given special emphasis.

The parameters are calculated using dimensionless quantities, namely opacities and normalized frequencies, to allow greater generality and applicability of the obtained results. Results for the mean lifetime of the retention of excitation inside the sample, global emission yield for the exterior of the cells, spectral distribution of the detected radiation, spatial distributions of the excited species and intensity decays are presented, for uni and tridimensional geometries. For the tridimensional cells, studies for paralelepipedic and cylindrical cases were made. A comparison between the obtained results and the experimental results from the literature for the fundamental mode is made, for the resonance lines of mercury, namely the 185 nm, under conditions of partial frequency redistribution, as well as the 254 nm, under conditions of complete frequency redistribution. The observed agreement is good, the relative differences being about 5% for the case of complete redistribution and from 0.4% to 30%, for cells without and with argon, respectively, for the case of partial redistribution. One can conclude that, for the 254 nm line, complete redistribution is valid. By the contrary, the results for the 185 nm line show that the effects of partial redistribution must be taken into account. A unidimensional study

case is also presented, which allows a thorough discussion on the relative advantages of the Monte-Carlo and the Markov chains algorithms, two of the alternatives to the computational estimation of the stochastic model parameters.

The trapping of resonance radiation in atomic vapors is treated as a case of anomalous diffusion, namely a case of superdiffusion, characterized by a faster spreading of the excitation than the standard Brownian diffusion would predict, as a result of a jump size distribution with infinite momenta, known as Lévy flight. A line opacity distribution function is defined, for conditions of partial redistribution and its relation with the frequency redistribution mechanisms between absorption and posterior reemission (pure Doppler broadening, Doppler and natural broadening and combined Doppler, natural and collisional broadening) and the jump size distribution functions is discussed. One comes to the conclusion that the partial redistribution in the laboratory's frame holds the same character of the redistribution considered at the atom's rest frame for high opacities and that, consequently, the superdiffusive character for the case of combined natural and Doppler broadening does not hold. This is something not yet clearly identified in the literature.

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	v
Abstract	vii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e posicionamento do problema	2
1.2 Descrição do fenómeno de aprisionamento	3
1.3 Revisão histórica da evolução do estudo do fenómeno	6
1.4 Aplicações do aprisionamento radiativo	12
1.5 Equação de Holstein-Biberman	18
1.6 Representação de difusão múltipla	22
1.7 Difusão anómala e superdifusão	25
2 Interação da radiação com meios atómicos	31
2.1 Interação dos átomos com a radiação	32
2.2 Interação atómica com um campo ressonante	36
2.3 Funções de redistribuição em frequências	38
2.3.1 Mecanismos de alargamento da linha	38
2.3.2 Redistribuição completa e parcial em frequências	48
2.3.3 Funções de redistribuição dependentes do ângulo	52
2.3.4 Funções de redistribuição integradas no ângulo	63

3	Teoria estocástica do aprisionamento radiativo	71
3.1	Modelo cinético	72
3.2	Teoria estocástica	75
3.2.1	Formulação e resposta a um impulso delta	77
3.2.2	Condições de estado estacionário	93
3.3	Generalizações da teoria estocástica	95
3.3.1	Detalhes geométricos	96
3.4	Aprisionamento radiativo e funções de redistribuição em frequência	101
3.4.1	Funções de distribuição espectral em vapores atômicos	105
3.4.2	Funções de redistribuição em vapores atômicos	107
4	Simulações de aprisionamento radiativo	111
4.1	Algoritmos de Monte Carlo e cadeias homogêneas de Markov	115
4.1.1	Especificidades de cada algoritmo	116
4.1.2	Méritos relativos de cada método	129
4.2	Condições físicas reais e adimensionais	133
4.2.1	Cálculo das quantidades adimensionais	134
4.2.2	Distribuições espectrais consideradas	137
4.3	Simulações unidimensionais	138
4.4	Simulações tridimensionais	154
4.4.1	Geometria paralelepípedica	156
4.4.2	Geometria cilíndrica	160
4.5	Comparação com dados experimentais	167
4.5.1	Aprisionamento da linha de 254 nm do mercúrio	172
4.6	Aprisionamento da linha de 185 nm do mercúrio	180
4.6.1	Especificidades do algoritmo de Monte Carlo	183
4.6.2	Conjuntos de dados	187
4.6.3	Apresentação e discussão de resultados	190

5	Aprisionamento radiativo superdifusivo	217
5.1	Difusão anómala	218
5.2	Aprisionamento radiativo e superdifusão	230
5.2.1	Modelos unidimensionais	242
5.3	Superdifusão com redistribuição completa	246
5.4	Superdifusão com redistribuição parcial	253
5.5	Considerações finais	271
6	Conclusões	273

Capítulo 1

Introdução

O aprisionamento radiativo, quer em vapores atômicos, quer em meios moleculares ou ainda em plasmas é um tema largamente estudado. Assim, ao iniciar este trabalho é pertinente justificar a escolha deste tema como seu mote. Por este motivo, primeiramente é feito o posicionamento do problema particular na ampla gama de tópicos relativos ao aprisionamento radiativo estudados e explicitada a motivação que provoca o surgimento deste trabalho. De seguida, são evidenciados campos de interesse do fenómeno do aprisionamento radiativo, não só a nível teórico mas também, principalmente, das suas aplicações práticas. Assim, são apresentadas motivações para o estudo realizado, posicionando-o relativamente aos seus objectivos.

De seguida, faz-se uma revisão histórica da evolução do trabalho relevante relacionado mais ou menos directamente com o estudo do aprisionamento de radiação ressonante em vapores atômicos e clarifica-se o contexto científico e histórico em que certos desenvolvimentos foram levados a cabo.

Após a contextualização histórica é feita uma descrição sintética das descrições teóricas mais importantes do fenómeno de aprisionamento radiativo em vapores atômicos, nomeadamente a equação integro-diferencial de Holstein-Biberman e a teoria da difusão múltipla.

Por fim, o transporte de energia correspondente a situações de aprisionamento radiativo é relacionado com a difusão, conceito normalmente associado a partículas

materiais, e é introduzida a discussão sobre a classificação desse movimento como um caso de difusão anómala, nomeadamente de superdifusão.

1.1 Motivação e posicionamento do problema

A radiação e o seu aprisionamento são temas recorrentes, numa vasta gama de situações. Por todo o Universo há radiação em movimento. A luz das estrelas viaja pelo Universo até atingir a Terra. Por exemplo, a radiação demora cerca de oito minutos a percorrer a distância média do Sol à Terra (cerca de 150 milhões de quilómetros). Em última instância, é a energia radiativa que assegura a vida na Terra, devido aos incessantes processos de fotossíntese vegetal. Assim, o transporte de radiação é um tema de importância vital e que tem sido alvo de muitos estudos.

O aprisionamento radiativo é muito importante em áreas tão diversas como as atmosferas estelares [Mihalas 1978], a luminescência de plasmas e vapores atómicos [Molisch e Oehry 1998, Proud e Luessen 1986], a luminescência molecular [Berberan-Santos *et al* 1999, Pereira 2000], a óptica da atmosfera e dos oceanos terrestres [Thomas e Stamnes 1999], a transferência de radiação na região do infravermelho, usualmente em aplicações de engenharia [Modest 1993, Siegel e Howell 1992] e átomos frios [Bardou *et al* 2002].

No que se refere à área de luminescência de plasmas e vapores atómicos há várias situações concretas em que o aprisionamento radiativo tem bastante relevo. Uma delas prende-se com o recente desenvolvimento dos chamados *televisores de plasma*, os painéis de ecrã de plasma (no termo anglo-saxónico *plasma display panels*, PDP), onde o aprisionamento radiativo é muito importante no plasma que se encontra no interior do ecrã (usualmente misturas de vapores de xénon e néon) [Rauf e Kushner 1999a, Rauf e Kushner 1999b, van der Straaten e Kushner 2000]. Esta aplicação tem vindo a crescer em termos de importância económica nos últimos anos, mas o desenvolvimento tecnológico é ainda insuficiente, uma vez que a qualidade de imagem e a luminosidade que se obtêm para painéis de grandes dimensões estão ainda longe do ideal.

Outro fenómeno de luminescência em vapores atómicos onde o aprisionamento radiativo interpreta um papel importante é no funcionamento das lâmpadas fluorescentes comerciais, uma das fontes de iluminação artificial mais utilizada no mundo (estimativas apontam para cerca de 80% de toda a iluminação mundial ser baseada em lâmpadas fluorescentes [Abeywickrama 1997]). Existem estudos que indicam que um aumento na eficiência de conversão da energia eléctrica fornecida à lâmpada em energia luminosa de apenas 1%, se traduziria numa poupança de 1×10^9 kWh por ano, a nível mundial. Assim, um estudo detalhado de todos os processos que ocorrem nas lâmpadas fluorescentes e que contribuem para a sua maior ou menor eficiência é muito importante, quer do ponto de visto económico, quer do da poupança de recursos energéticos escassos, quer ainda do da simples vontade humana em ir além da fronteira do conhecimento já estabelecido.

O objectivo deste trabalho centra-se na descrição estocástica do aprisionamento radiativo ressonante em vapores atómicos recorrendo à representação de difusão múltipla (cujo acrónimo derivado da língua inglesa é MSR – *Multiple Scattering Representation*) e considerando a existência de redistribuição parcial em frequências. Deste modo, pretende-se provar a importância da consideração de redistribuição parcial em frequências no fenómeno de aprisionamento radiativo mediante determinadas condições físicas e a aplicabilidade da Teoria Estocástica da transferência de radiação, ao caso em que esta é radiação ressonante de um vapor atómico. Este trabalho insere-se numa tendência de diminuição do grau de aproximações analíticas efectuadas, face a um aumento do esforço computacional investido na obtenção de um modelo simulacional que melhor interprete, explique e preveja o fenómeno do aprisionamento radiativo em vapores atómicos, em particular sob condições de redistribuição parcial em frequências.

1.2 Descrição do fenómeno de aprisionamento

Desde o início do século XX que se conhece suficientemente o átomo para compreender o transporte radiativo de energia entre um doador e um aceitante. Quando

um átomo recebe energia apropriada para provocar a sua excitação, dois processos principais de desactivação podem ocorrer: o átomo pode libertar um fóton, decaindo assim para um estado energético mais baixo ou pode decair por processos não radiativos. No caso do decaimento radiativo ocorrer para o estado fundamental, a energia libertada chama-se *ressonante*. O processo principal de extinção não radiativa, para meios atômicos, é a extinção colisional, quer com outros átomos, quer com as paredes do recipiente onde a espécie atômica está colocada.

No que respeita a este trabalho, o processo de desactivação sobre o qual é necessário focar a atenção é o decaimento radiativo dos átomos excitados. Os fótons assim libertados ficam livres no meio onde se inserem e podem escapar da célula. Mas no seu percurso, podem também encontrar outros átomos que os podem absorver, levando assim à excitação dos mesmos que, mais tarde podem decair novamente com libertação de um fóton. A energia radiativa na célula pode sofrer um número indeterminado de reabsorções e reemissões antes de escapar da célula. A energia diz-se, assim, aprisionada no meio. Este fenómeno, objecto de estudo deste trabalho, é mencionado por vários nomes, tais como *aprisionamento radiativo*, *aprisionamento da radiação ressonante*, *transferência radiativa de linhas espectrais*, *transferência de linha* ou *difusão da radiação*. Nos meios moleculares, onde ocorre também frequentemente, a terminologia para este fenómeno é ligeiramente diferente: *transporte radiativo*, *migração radiativa*, *reabsorção* ou *auto-absorção*.

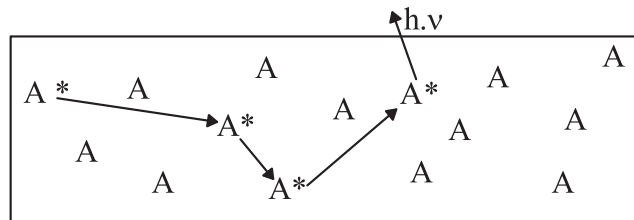


Figura 1.1 : Esquema representativo do aprisionamento radiativo.

A ênfase deste estudo é no aprisionamento radiativo em vapores atômicos, onde a espécie química doadora e aceitante de fótons é a mesma. Se não existisse aprisionamento, o decaimento da radiação era simplesmente uma lei monoexponencial

com o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea como taxa de decaimento – $\exp(-A_{si}t)$, onde os índices s e i se referem ao nível superior e inferior da transição electrónica.

Na situação em que o aprisionamento está presente, a taxa de decaimento será menor que o coeficiente A_{si} de Einstein, uma vez que os fótons permanecem mais tempo no interior da célula. Um modo intuitivo e aproximado de quantificar o tempo que um fóton permanece aprisionado na célula é definir um *factor de escape*, g , como o inverso do número médio de eventos de reabsorções e reemissões que o fóton sofre antes de abandonar a célula [Holstein 1951, Molisch e Oehry 1998]. Assim, a lei do decaimento será agora dada por $\exp(-gA_{si}t)$, o que mostra que a libertação da radiação para o exterior é cerca de $1/g$ vezes mais lenta do que comparado com o caso de não haver reabsorção.

O aprisionamento radiativo é muito mais significativo em vapores atómicos do que em meios moleculares em fase condensada, sendo o factor de escape bastante inferior em vapores atómicos. Nestes, a desactivação radiativa tem um peso bastante elevado, sendo o fenómeno absolutamente dominante. Em meios moleculares em fase condensada, o rendimento intrínseco de emissão radiativa é bastante reduzido. Além desta diferença, o integral de sobreposição dos espectros de absorção e reemissão, em vapores atómicos é muitíssimo superior ao verificado em meios moleculares em fase condensada. Em condições laboratoriais típicas, o aprisionamento radiativo em meios atómicos pode implicar um número médio de eventos de reabsorção e reemissão na ordem dos milhares (ver, *e.g.*, os trabalhos de [van de Weijer e Cremers 1985, Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000], entre outros), enquanto que nos meios moleculares, em condições equivalentes, pode apenas atingir cerca de uma dezena (ver por exemplo, [Pereira 2000, Barbosa 2005]).

1.3 Revisão histórica da evolução do estudo do fenômeno

O estudo da radiação ressonante atômica começou no início do século XIX, com as primeiras observações das linhas espectrais. Em 1802, William Wollaston observou, pela primeira vez, as linhas escuras do espectro solar, mas o trabalho marcante foi desenvolvido por Joseph Fraunhofer que, em 1814, tinha já identificado 450 destas linhas, tendo esse número crescido até às 570 durante o seu trabalho neste assunto. Foi o início da Espectroscopia. O passo seguinte foi identificar que a cada risca negra correspondia uma risca brilhante no espectro de alguma substância. A primeira correspondência foi estabelecida com a linha amarela do sódio, presente no espectro solar, na mesma posição, como uma linha escura. Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff usaram prismas para analisar a luz libertada pela chama de algumas substâncias e, em 1860, publicaram o livro *Chemische Analyse durch Spectralbeobachten (Análise Química por Observações Espectrais)* [Bunsen e Kirchhoff 1860], onde afirmavam que cada substância tinha o seu conjunto particular de linhas brilhantes, o que permitia a sua identificação.

Robert Wood, em 1904, descobriu que se irradiasse uma amostra de sódio com luz da chama da mesma substância, a amostra iria libertar radiação à mesma frequência que absorveu. Chamou a esta radiação ressonante. Wood prosseguiu os seus estudos e verificou que se irradiasse uma amostra de mercúrio com uma radiação típica da linha 253,7 nm do mercúrio numa determinada área de exposição, a amostra iria libertar radiação num volume superior ao delimitado por essa área. Assim, introduziu o problema da transferência da radiação no interior da amostra e mais tarde ainda observou o fenómeno de auto-inversão da linha. Os seus estudos neste campo estão condensados nas referências constantes em [Wood 1912-1934].

Baseado na análise do conjunto das linhas espectrais do hidrogénio, Niels Bohr postulou o seu modelo acerca da constituição e funcionamento do átomo, em 1915.

No início dos anos 20 do século passado, Compton assumiu que a difusão da

radiação podia ser tratada do mesmo modo que a difusão de partículas e aplicou as equações de difusão destas à radiação [Compton 1922, Compton 1923]. Isto originou alguns resultados estranhos, visto que, pelos seus cálculos, a excitação na amostra decairia mais rapidamente que o tempo de vida intrínseco da espécie excitada. Este problema levou Milne, em 1926, a modificar a equação de difusão para ultrapassar essa dificuldade, mas o autor negligenciou o efeito da forma do perfil de emissão espectral da substância em causa [Milne 1926]. O trabalho de Milne foi também influenciado pelas experiências de Lucy Hayner [Hayner 1925], que fez os primeiros estudos quantitativos de transferência radiativa na linha 253,7 nm do mercúrio. Zemansky continuou este trabalho e melhorou a montagem experimental de Hayner, mostrando que o tempo de aprisionamento da radiação podia ser até milhares de vezes superior ao tempo de vida intrínseco e que um aumento no tamanho da célula ou no número de átomos levava a uma desactivação mais lenta da excitação na célula [Zemansky 1927]. Apesar das tendências de comportamento estarem correctas, havia ainda diferenças quantitativas de várias ordens de grandeza por resolver [Zemansky 1927, Zemansky 1932]. Zemansky avançou com uma explicação para estas diferenças, dizendo que a distribuição espectral das linhas não podia ser ignorada. Para colmatar esta dificuldade, assumiu a existência de um coeficiente de absorção “equivalente”, mas não o definiu. Duas definições, baseadas em assunções diferentes, foram avançadas por Samson e Kenty em 1932 [Samson 1932, Kenty 1932]. Relacionado com o facto de os fótons de frequências afastadas do centro de linha existirem em pequena quantidade, mas darem uma contribuição importante para a difusão da radiação, Kenty concluiu que, para um meio infinito, o coeficiente de difusão seria infinito. Assim, Kenty provou que o formalismo da equação de difusão não era apropriado para tratar o problema do aprisionamento radiativo, um facto cuja importância não foi imediatamente reconhecida.

No fim da década de 40 (mais especificamente em 1947), Holstein e Biberman, separadamente, propuseram uma equação integro-diferencial para descrever o aprisionamento da radiação nos meios atómicos [Holstein 1947, Biberman 1947]. Hols-

tein, influenciado pelos trabalhos de Hayner e Zemansky, estudou o processo de relaxamento numa camada infinita, quando a amostra tinha estabilizado e tinha sido alcançada uma distribuição espacial das espécies excitadas qualitativamente inalterável. Mais tarde, foi chamado a este estado o modo fundamental de Holstein. Paralelamente, Biberman surgiu com a mesma equação, apesar da ênfase do seu estudo ser o estado estacionário, pelo que, ao contrário de Holstein, usou uma fonte de excitação contínua. Os resultados obtidos por ambos são similares. Os dois autores obtiveram tempos de vida de aprisionamento baseados num modo de decaimento monoexponencial e definiram um factor médio de escape, dependente da distribuição espectral.

Os anos seguintes ao aparecimento da equação de Holstein-Biberman foram férteis em testes experimentais e refinamentos teóricos, nomeadamente aproximações analíticas para a resolução da equação para diferentes condições. Após mais alguns anos, surge a necessidade de inclusão de efeitos adicionais como a estrutura isotópica e hiperfina das linhas atómicas [Alpert *et al* 1949, Walsh 1959], a possibilidade de a excitação primária ser feita por descarga eléctrica [Walsh 1957, Walsh 1959], a inclusão de alargamento de Doppler e colisional [Walsh 1959], a inclusão do alargamento natural [Huennekens e Gallagher 1983] e a consideração de redistribuição parcial em frequências [Klots e Anderson 1972, Payne e Cook 1970, Payne *et al* 1974, Post 1986, Post *et al* 1986, Parker *et al* 1993]. Outros desenvolvimentos importantes foram as soluções analíticas ou aproximações usadas na equação de Holstein-Biberman. Nestas inovações, van Trig (no período de 1969 e 1976 – [van Trig 1969, van Trig 1970, van Trig 1971, van Trig 1976]) teve um papel relevante, apresentando soluções para um variado número de modos para geometrias idealizadas de camada infinita e cilindro infinito. No entanto, a utilidade prática dessas soluções era relativamente reduzida, uma vez que os resultados só são assintoticamente válidos para opacidades infinitas. De modo a maximizar a conversão de energia numa lâmpada fluorescente, a teoria de Holstein foi aplicada por Anderson [Anderson *et al* 1985] e por Grossman [Grossman *et al* 1986]. A inclusão

de modelos atômicos mais complexos, tais como o de três níveis de energia proposto por Molisch [Molisch e Oehry 1998], assim como a consideração de efeitos não lineares [Molisch e Oehry 1998, Bezuglov *et al* 1997] foram outros dos importantes desenvolvimentos que ocorreram. Outras áreas que sofreram alguns melhoramentos foram a combinação da ocorrência simultânea de aprisionamento radiativo e difusão atômica [Alley 1983, Molisch *et al* 1994a] e a inclusão de efeitos de reflexão nas paredes das células, tomados em consideração por Molisch e colaboradores, em 1994, e por Pereira, em 1995 [Molisch *et al* 1994b, Pereira *et al* 1995].

A maioria dos desenvolvimentos analíticos foi feita utilizando geometrias idealizadas: camada e cilindro infinitos e esfera finita. Para o modelo de camada infinita existem alguns códigos computacionais de livre acesso disponíveis para qualquer utilizador (ver em [Molisch *et al* 1993, Molisch *et al* 1996] e nas referências existentes em [Molisch e Oehry 1998]).

Presentemente, os esforços teóricos neste contexto estão focalizados para a utilização cada vez menos frequente de soluções analíticas baseadas em aproximações e num maior aproveitamento do poder de cálculo dos computadores modernos, visando a obtenção de soluções analíticas cada vez menos aproximadas ou a elaboração de simulações cada vez mais fiéis à realidade do fenómeno. É neste âmbito que o presente trabalho se direcciona.

Paralelamente ao trabalho desenvolvido no contexto da física atômica, o mesmo problema foi abordado por astrofísicos, desde o início do século XX. Neste contexto, existem algumas particularidades que têm de ser tomadas em consideração. Por exemplo, o tempo que a radiação demora a deslocar-se entre a espécie emissora e a absorvente de fotões é substancialmente superior ao tempo médio de vida da espécie excitada que lhe dá origem, enquanto que, na escala laboratorial, esse tempo de voo é desprezável face ao tempo de vida intrínseco da espécie excitada. Outro aspecto importante é a dependência, face a diversas variáveis termodinâmicas, nomeadamente a temperatura, da distribuição das espécies entre os estados fundamental e excitado. Devido às densidades electrónicas elevadas no interior das atmosferas estelares, é

necessário considerar a influência dos processos conjuntos de reabsorção/reemissão, a difusão electromagnética e também a partição das espécies entre o estado fundamental e os estados excitados, com mais ou menos validade da condição de equilíbrio termodinâmico local. Além disso, a dinâmica da migração da radiação é mais complexa que nas experiências laboratoriais, uma vez que as equações de conservação da massa e de momento têm de ser tidas em consideração. Apesar da existência das diferenças apresentadas, as atmosferas estelares são gigantescas “células de vapores atômicos”, nas quais o processo de aprisionamento radiativo é de uma importância vital. De acordo com Frank Shu “O tempo de difusão típico (de um fóton) para abandonar o Sol é de 30 000 anos. Este é para ser comparado com os cerca de dois segundos necessários se o fóton pudesse ‘voar’ em linha recta.” [Shu 1982].

No início do século XX foram lançadas as fundações da radiometria, com o intuito de detectar fontes de radiação infravermelha. A teoria de transporte radiativo foi desenvolvida como uma extensão ao modelo radiométrico para a propagação da radiação em meios desordenados. A. Schuster e K. Schwarzschild em 1905 [Schuster 1905, Schwarzschild 1905] e A. S. Eddington in 1916 [Eddington 1916] obtiveram resoluções para a equação de transferência radiativa existente na altura. E. Hopf, em 1934, sistematizou a informação conhecida acerca deste assunto no seu livro intitulado “Problemas matemáticos do equilíbrio radiativo” [Hopf 1934]. Durante a década de 40 (mais propriamente entre 1944 e 1947), S. Chandrasekhar fez um trabalho impressionante nesta área e apresentou vários resultados importantes (ver o conjunto de artigos de [Chandrasekhar 1944] a [Chandrasekhar 1947e]). Este autor propôs uma generalização dos métodos de resolução da equação de transferência radiativa propostos por Schuster, Schwarzschild e Eddington que integrava todas as suas contribuições e estipula formalmente o problema do transporte incoerente da radiação com polarização arbitrária, usando para isso uma equação vectorial baseada nos parâmetros de Stokes. Adicionalmente, desenvolveu diversos procedimentos matemáticos que se tornarão de uso comum e fundamental nas décadas seguintes, no contexto da Astrofísica. No livro “Transferência radiativa”, de 1960, é apresentada

uma sistematização do trabalho de Chandrasekhar [Chandrasekhar 1960].

Durante os anos 50 e início dos anos 60, Jefferies, Thomas e os seus colaboradores desenvolveram uma formulação da equação de transporte radiativo semelhante à de Holstein-Biberman. Ao que consta, não conheciam o trabalho de Holstein e Biberman e estabeleceram uma formulação do problema equivalente à deles. Como é usual no meio astrofísico, a equação de transferência radiativa era baseada na cinética dos fótons e nas equações estatísticas do equilíbrio para átomos e não na densidade de excitação, como a equação de Holstein-Biberman. As duas formulações são equivalentes, como demonstrado por Cayless, em 1986 [Cayless 1986], e Molisch e Oehry (e referências aí existentes) [Molisch e Oehry 1998]. Em 1978, no seu livro “Atmosferas estelares”, Dimitri Mihalas chamou a atenção para o facto de, para se alcançar uma boa concordância entre a teoria e a experiência, outras linhas de absorção atómica que as altamente aprisionadas tinham de ser tidas em consideração no problema da transferência radiativa [Mihalas 1978]. Assim, todas as transições possíveis deveriam ser incluídas e a equação de Jefferies e Thomas seria válida sob condições de não-equilíbrio termodinâmico local (cujo acrónimo, derivado da expressão anglo-saxónica *non-local thermodynamic equilibrium*, é NLTE).

Durante as décadas de 60 e 70, o estudo do fenómeno de aprisionamento centrou-se na relação entre as frequências e a polarização da radiação absorvida e emitida, nomeadamente nas funções de redistribuição. Hummer contribuiu largamente para este estudo propondo diversas funções de redistribuição parcial em frequências que faziam uso de modelos atómicos semi-clássicos [Hummer 1962]. Nas duas décadas seguintes, mais desenvolvimentos foram feitos neste campo por Omont, Smith e Cooper [OSC 1972, OSC 1973], Ballagh [Ballagh e Copper 1977] e Stenflo [Stenflo 1996], recorrendo a modelos atómicos quânticos. Também Hubeny se destacou nesta área [Domke e Hubeny 1988, Hubeny e Lites 1995].

No final dos anos 80 surgiu um novo e importante avanço. P. Wiorkowski e W. Hartmann sugeriram uma maneira diferente de representar o problema de aprisionamento da radiação [Wiorkowski e Hartmann 1985]. Esta descreve uma res-

posta temporal da radiação emitida após um número desconhecido de eventos de reabsorção e reemissão e define alguns coeficientes importantes, tais como os factores de escape e aprisionamento. Esta abordagem é conhecida como Representação de Difusão Múltipla, MSR. Wiorkowski e Hartmann, juntamente com Fałęcki [Fałęcki 1989, Fałęcki *et al* 1991] provaram que esta abordagem é equivalente à de Holstein, o que foi confirmado por Lai [Lai *et al* 1993a, Lai *et al* 1993b] e Berberan-Santos [Berberan-Santos *et al* 1999]. A representação de difusão múltipla, enquanto teoria representativa do aprisionamento radiativo, é mais interessante do que a teoria de Holstein, uma vez que é significativamente mais fácil e intuitivo de lhe incluir fenómenos físicos adicionais. Lai, Liu e Ma chamaram a atenção para o facto de, se ambas as abordagens são equivalentes, os resultados da MSR devem convergir assintoticamente para o modo fundamental de Holstein [Lai *et al* 1993a, Lai *et al* 1993b, Ma e Lai 1994, Lai e Ma 1995].

1.4 Aplicações do aprisionamento radiativo

O fenómeno do aprisionamento radiativo é importante em diversas áreas. As suas aplicações são variadas e numerosas. No entanto, na maioria das situações, o aprisionamento fotónico constitui um processo degradativo de energia, o que se revela um efeito que se pretende minimizar.

A aplicação economicamente mais relevante e motivadora deste trabalho prende-se com as lâmpadas fluorescentes. Estas constituem a forma de iluminação mais utilizada no mundo inteiro. Este facto deve-se, por um lado, ao facto de serem bastante mais eficientes do que as lâmpadas de incandescência e, por outro, por terem um tempo de vida usualmente superior ao destas [Waymouth 1986]. Neste contexto, o aprisionamento radiativo é bastante significativo, podendo provocar o aumento do tempo de retenção da excitação na amostra até milhares de vezes o tempo médio de vida da espécie excitada [Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000]. Assim, não é de admirar que os trabalhos de Holstein e van Trig tenham sido desenvolvidos em laboratórios de investigação de companhias que comercializavam lâmpadas fluores-

centes.

As lâmpadas fluorescentes têm no seu interior um vapor atómico, normalmente de mercúrio, que é excitado por descarga eléctrica e decai radiativamente, libertando radiação ultravioleta, cuja conversão em radiação visível é feita por absorção de UV por parte da camada fosforescente que reveste o interior das lâmpadas. A eficiência destes dispositivos está limitada por diversos factores, entre eles a quantidade de energia efectivamente convertida em radiação UV e a fracção dessa radiação convertida em luz visível. O aprisionamento radiativo é um fenómeno que limita bastante a eficiência do primeiro processo, uma vez que a radiação emitida pelo vapor atómico não é, na esmagadora maioria dos casos, imediatamente libertada para excitar a camada fosforescente, mas antes é reabsorvida inúmeras vezes. Ora, durante este processo, a probabilidade de a excitação ser colisionalmente extinta aumenta significativamente, reduzindo assim a probabilidade de ser libertada e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de todo o processo de conversão energética.

O aumento da eficiência deste tipo de iluminação artificial é uma necessidade premente. As estimativas apresentadas por Molisch e Oehry apontam para que a melhoria de eficiência de 1% na conversão energética nestas lâmpadas represente uma poupança de cerca de 10^9 kWh por ano a nível mundial [Molisch e Oehry 1998]. A preços actuais da electricidade em Portugal, isto representa uma poupança de cerca de 108 milhões de euros anuais. É de salientar o aumento de eficiência conseguido por Anderson e Grossman e seus colaboradores através da alteração da constituição isotópica do mercúrio utilizado no interior das lâmpadas [Anderson *et al* 1985, Grossman *et al* 1986], enquanto investigadores da *General Electric*.

Uma segunda aplicação tecnológica onde o aprisionamento radiativo é importante e necessário de considerar é a construção dos PDP's, ou seja, os monitores ou televisores de plasma. Estes ecrãs, juntamente com os LCD's (*Liquid Crystal Display*), têm vindo a ganhar terreno na competição com os usuais monitores de tubos de raios catódicos, devido ao seu design e funcionalidade. No entanto, apre-

sentam ainda uma longa marcha até se efectuarem as melhorias necessárias para a sua equiparação em termos de eficácia luminosa e tempo de vida. Estas melhorias serão vitais para definir qual dos dois tipos de dispositivos, PDP's ou LCD's, será adoptado como universal, num futuro próximo. Em 2001 foram vendidos 300 000 exemplares de PDP's em todo o mundo, sendo a previsão de venda para 2007 de cerca de 6 000 000 de exemplares [Mentley 2001].

Os PDP's são constituídos por uma matriz de lâmpadas fluorescentes de dimensões sub-milimétricas controladas por um conjunto complexo de componentes electrónicos. O interior da célula fluorescente é preenchido com uma mistura de xénon e néon, em que o primeiro é a espécie emissora de radiação ultra-violeta e o segundo tem funcionalidades na protecção dos eléctrodos e na diminuição da diferença de potencial necessária para a descarga. Cada pixel apresenta um conjunto de três mini-lâmpadas, cada uma com um revestimento fosforescente que converte a radiação UV em cada uma das três cores primárias. A eficiência energética destes painéis é extremamente baixa; apenas cerca de 2,5% da energia fornecida para a descarga eléctrica nas lâmpadas é convertida em radiação visível que abandona o painel [Boeuf 2003]. Para a melhorar, um dos efeitos que tem de ser minimizado é o aprisionamento que a radiação UV sofre no seio do plasma. De facto, relativamente à quantidade de espécies excitadas de xénon formadas, 25% da energia é perdida sob a forma de extinção colisional ou emissão na gama do infra-vermelho. Dos 75% que originam radiação UV, apenas metade deste valor atinge a camada fosforescente [Boeuf 2003]. Estas perdas poderiam ser bastante diminuídas se o aprisionamento radiativo fosse minimizado. Na maioria dos trabalhos existentes na literatura, o efeito do aprisionamento radiativo é levado em conta fazendo uso da teoria de Holstein e determinando o factor de escape g por este definido [Holstein 1947, Holstein 1951]. Assim, em condições normais de funcionamento dos PDP's (fracção molar de xénon de 4%, distância inter-eléctrodos de $215 \mu\text{m}$ e para a linha ressonante de 147 nm do xénon), o factor g tem o valor de 0,0426, o que corresponde a um tempo de aprisionamento efectivo cerca de $1/0,0426 \simeq 23$

vezes superior ao tempo de vida intrínseco da espécie excitada que origina essa radiação [Rauf e Kushner 1999a, van der Straaten e Kushner 2000]. Para melhorar a eficiência total do dispositivo, torna-se necessário diminuir drasticamente o aprisionamento fotónico. A sobrevivência deste tipo de aparelhos reside na diminuição da razão preço/eficiência e, por conseguinte, no aumento da eficácia da sua conversão energética.

Um outro fenómeno para o qual o aprisionamento radiativo é também bastante importante é o dos filtros atómicos de riscas, ALF, acrónimo da expressão anglo-saxónica *Atomic Line Filters*. Estes sistemas são usados, por exemplo, em sistemas de transmissão de informação óptica através do espaço e em sistemas LIDAR, acrónimo da expressão anglo-saxónica *Light-Imaging Detection and Ranging*, em que são usados lasers para detectar posicionamento e distâncias de objectos no espaço distante. Essa detecção faz-se com base na reflexão sofrida pela radiação nos objectos a detectar. Usualmente o sinal detectado é fraco e vem sobreposto com a radiação oriunda de outros corpos, principalmente do Sol. Assim, o objectivo dos ALF's é filtrar a parte da radiação que efectivamente corresponde à reflexão pretendida e eliminar o resto [Gelbwachs 1988]. Estes sistemas são constituídos por dois filtros de corantes, substâncias opacas a praticamente toda a radiação, excepto uma gama estreita de comprimentos de onda. No meio deste dois filtros encontra-se um vapor atómico (usualmente um metal alcalino) que será excitado pela radiação que atravessa o primeiro filtro, podendo decair radiativamente para o nível fundamental, quer de um modo directo, quer decaindo primeiro para um nível energético intermédio e só depois para o fundamental. Este último processo é o mais frequente, pelo que a radiação libertada terá, na sua maioria, uma frequência de onda menor (maior comprimento de onda) do que a absorvida [Molisch e Oehry 1998].

Logicamente que este vapor atómico terá de ter, pelo menos, três níveis de energia passíveis de sofrerem transições entre si. A radiação de maior comprimento de onda incide agora no segundo filtro atómico e atravessa-o. No entanto, se a radiação

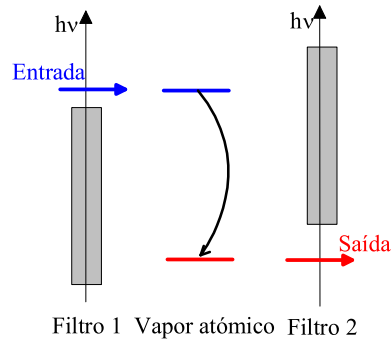


Figura 1.2 : Princípio básico de funcionamento de um filtro atômico de resca [Molisch e Oehry 1998].

incidente neste filtro não tiver o comprimento de onda correcto, será absorvida por ele e não o atravessará. A radiação de maior comprimento de onda pode também ser reabsorvida pelo vapor, mas, uma vez que o segundo filtro é-lhe transparente, este fenómeno é bastante menos comum do que para os fotões de maior frequência. Este sistema funciona como um filtro para a maioria das radiações permitindo utilizar apenas a gama estreita de frequências pretendida. Nesta situação, o aprisionamento radiativo é um fenómeno que vai beneficiar o funcionamento do sistema, uma vez que ao ocorrer a reabsorção dos fotões emitidos pelo vapor atômico, estão a ser aumentadas as hipóteses de o decaimento ser o correspondente à linha transmitida pelo segundo filtro, facto que poderia não ter ocorrido anteriormente, aumentando, assim, a probabilidade da radiação atravessar o segundo filtro.

Outra aplicação importante consiste nos concentradores solares luminescentes para conversão de energia solar em eléctrica. Estes sistemas são usados em painéis solares de modo a concentrarem a radiação recolhida em todo o painel numa pequena área onde se situam as células fotovoltaicas. De acordo com Batchelder, esta ideia imita o uso da clorofila na Natureza, que serve como antena e conduz a energia solar para o centro das células das plantas onde as reacções de transformação ocorrem [Batchelder 1982]. O objectivo é evitar a utilização das células fotoeléctricas nas grandes áreas correspondentes à área total dos painéis, devido ao seu

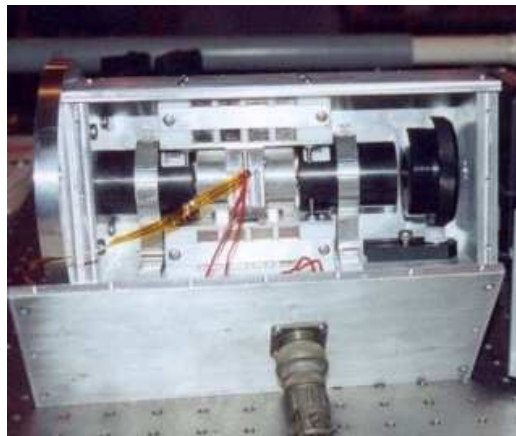


Figura 1.3 : Um filtro atômico de risca, desenhado e construído por Jonas Hedin para efectuar medidas de LIDAR no Observatório Arecibo [Hedin 2002].

elevado custo, e conseguir concentrar a radiação numa área pequena, de modo que somente essa área ser coberta pelas células fotoelétricas e, assim, diminuir o custo de produção destes painéis. Ora, para atingir este objectivo utiliza-se um meio altamente absorvente na região do espectro de emissão solar nas placas, que vai reemitir a radiação absorvida. Este meio, normalmente corantes orgânicos ou substâncias fosforescentes, está inserido numa matriz polimérica transparente com um determinado índice de refração. Se a emissão ocorrer de modo a que a radiação atinja a superfície separadora da matriz polimérica do exterior com um ângulo superior ao ângulo crítico para a refração, apenas acontece a reflexão total no interior do polímero. Menos de 50% da radiação emitida fá-lo na gama possível de ângulos para que este fenómeno tenha lugar [Debiye 2006]. Se a placa for paralelepipedica, ao atingir a superfície oposta a esta, a radiação sofrerá nova reflexão total e assim sucessivamente. Deste modo, a radiação solar será conduzida até à parede lateral do painel, local onde se encontram as células fotovoltaicas que a transformarão em energia eléctrica. A limitação inicial deste dispositivo é que toda a radiação que for emitida numa direcção fora da gama possível para ocorrer a reflexão total é desperdiçada. Além disto, na ocorrência de reabsorção por parte do meio este processo fica seriamente comprometido, diminuindo bastante a eficiência da conversão energética

pretendida. Conseqüentemente, é necessária a correcta interpretação e compreensão do fenómeno de transporte radiativo, para se poder encontrar um modo de diminuir a sua incidência nestes sistemas.

1.5 Equação de Holstein-Biberman

Em 1947, Holstein e Biberman, separadamente, chegaram à conclusão que a migração radiativa de um vapor atómico não pode ser descrita por uma equação de difusão, nem fazendo uso das correcções e alterações à equação de difusão padrão, como era até aí defendido.

Suponha-se então uma célula de volume finito e constante onde possa ocorrer o fenómeno de migração radiativa. No instante inicial, $t = 0$, uma pequena fracção das espécies existentes são excitadas. A densidade de espécies excitadas, em função do espaço e do tempo é representada por $n(\mathbf{r}, t)$ e a sua evolução temporal pode ser dada pela equação integro-diferencial do tipo de Boltzmann [Holstein 1947, Biberman 1947]:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma n(\mathbf{r}, t) + \Gamma_r \int_V n(\mathbf{r}', t) f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (1.1)$$

$f(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ é a probabilidade de um fóton emitido em \mathbf{r}' ser absorvido num elemento de volume unitário em torno do ponto de posição \mathbf{r} . De salientar que na notação original de Holstein esta probabilidade era designada por $G(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ e não por $f(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, como neste trabalho. Esta alteração é feita de modo a uniformizar a nomenclatura utilizada ao longo do trabalho. O termo Γ_r refere-se à taxa de decaimento radiativa da espécie excitada e corresponde ao inverso do tempo de vida médio dessa mesma espécie. A integração é feita para todo o volume da amostra.

Holstein estabelece $T(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ como a probabilidade da radiação percorrer uma distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ sem ser absorvida e relaciona-a com o coeficiente de absorção do meio, $k(\nu)$, e o espectro de emissão da substância excitada, $F(\nu)$.

$$T(\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|) = \int F(\nu) e^{-k(\nu)\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\nu. \quad (1.2)$$

A função $f(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ está relacionada com esta probabilidade por:

$$f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^2} \frac{\partial T(\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|)}{\partial \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|}. \quad (1.3)$$

Procedendo à derivação de $T(\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|)$ e substituindo na expressão anterior resulta em:

$$f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^2} \int_0^{+\infty} F(\nu) k(\nu) e^{-k(\nu)\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\nu. \quad (1.4)$$

A equação de Holstein-Biberman é deduzida com base em algumas aproximações e só é válida mediante as condições que tornam válidas essas aproximações. A primeira aproximação prende-se com o facto de só serem considerados dois níveis energéticos, sendo um deles o fundamental e o outro o estado excitado de menor energia, de modo a garantir que o átomo não possa decair para outro estado que o fundamental. Outra aproximação relaciona-se com o tempo de voo dos fótons entre dois eventos consecutivos de emissão e reabsorção. Este é considerado negligenciável face ao tempo de vida médio do estado excitado, τ_0 . Em células laboratoriais, este preceito é facilmente observado, enquanto que, em escalas astrofísicas, o tempo de voo dos fótons é substancialmente maior que o tempo de vida médio da excitação. Assumindo que, numa célula laboratorial, um fóton percorre cerca de 10 cm sem ser reabsorvido, leva aproximadamente 1/3 de nanossegundo a fazê-lo. Este tempo deve ser comparado com dezenas de nanossegundos, tempo médio de retenção da excitação numa espécie atómica. Assim, na escala laboratorial a aproximação de Holstein é perfeitamente válida.

A consideração de paredes de célula não reflectoras é outra aproximação feita na dedução da equação integro-diferencial de Holstein-Biberman. Além disto, também não é considerada a possibilidade de ocorrer extinção colisional com as paredes do recipiente onde a amostra está colocada. Assim, quando a excitação atinge as

paredes da célula, considera-se que a abandonou ou que foi absorvida pelas paredes desta.

Outra aproximação importante é o facto de a emissão ser considerada isotrópica. Segundo Holstein, esta aproximação é perfeitamente válida, caso a radiação não esteja polarizada. A inexistência de relação entre as frequências de absorção e reemissão é também assumida, pelo que os perfis espectrais de ambos os processos são considerados iguais. Esta assunção de redistribuição completa em frequências é válida para a maioria das situações moleculares, mas não o é para diversos sistemas atómicos, como será provado neste trabalho.

A velocidade das espécies atómicas no vapor é pequena o suficiente para se assumir que as espécies excitadas não se deslocam durante o tempo em que permanecem nesse estado, ou seja, que a posição de absorção de um fóton e sua posterior reemissão são a mesma. Num vapor atómico de mercúrio à temperatura ambiente, os átomos movimentam-se com uma velocidade mais provável $\left(\sqrt{2k_B T/m}\right)$ de cerca de 157 m/s. Ora, durante uma dezena de nanossegundos (assumindo este tempo como τ_0), a distância percorrida por um átomo com esta velocidade é $1,57 \times 10^{-6}$ m, o que pode ser considerado desprezável. São desprezados também movimentos do tipo de correntes de convecção, o que poderá não ser válido apenas para alguns plasmas, para os quais a sua cinética global não se pode dissociar do movimento fotónico.

A distribuição espacial das espécies atómicas no estado fundamental é considerada uniforme por toda a célula. Em células laboratoriais isto é facilmente verificado, uma vez que corresponde a ter uma célula com temperatura constante em toda a sua extensão. Já em meios astrofísicos, esta assunção não pode ser considerada válida, devido aos fortes gradientes de temperatura que, geralmente, aí se verificam.

A distribuição das espécies atómicas pelo estado fundamental e excitado tem de garantir a inexistência de efeitos não lineares. Assim, a densidade de espécies excitadas tem de ser substancialmente menor que a do estado fundamental, de modo a garantir a ausência de emissão estimulada. Se isto se verificar, a densidade de

espécies no estado fundamental pode ser sempre assumida constante e a resposta do sistema a qualquer excitação será sempre linear.

A equação 1.1 admite várias soluções gerais, sendo a proposta por Holstein:

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i n_i(\mathbf{r})e^{-\beta_i t}, \quad (1.5)$$

sendo que as funções próprias $n_i(\mathbf{r})$ e os valores próprios β_i obedecem à relação:

$$\left(1 - \frac{\beta_i}{\Gamma_r}\right) n_i(\mathbf{r}) = \int_V f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (1.6)$$

A única função própria $n_i(\mathbf{r})$ que tem significado físico é a de ordem mais baixa. Todas as outras apresentam valores negativos, pelo que não possuem qualquer significado físico. A distribuição espacial da excitação correspondente ao primeiro modo identifica-se com a distribuição alcançada após um tempo longo de decaimento, quando essa distribuição atinge uma forma qualitativamente imutável. Nesta situação, todos os outros modos deixaram de existir e a solução geral pode ser aproximada apenas pelo modo fundamental.

$$n(\mathbf{r}, t) \underset{t \rightarrow \infty}{\approx} n_1(\mathbf{r})e^{-\beta_1 t}. \quad (1.7)$$

O coeficiente β_1 pode ser identificado como o inverso do tempo de médio de retenção da excitação.

Holstein fez uma comparação da teoria com resultados experimentais para vapores de mercúrio com densidades numéricas entre $1,0 \times 10^{21}$ e $2,4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e células de diferentes dimensões. Comparava a taxa de decaimento do modo fundamental β_1 com a medida, após algum tempo de decaimento. A concordância com os resultados de Zemansky foi razoável para os menores valores de densidade de mercúrio, enquanto que para valores superiores verificava-se a ocorrência de um claro afastamento entre teoria e experiência. Para densidades superiores a 10^{22} m^{-3} , Holstein afirmou que a teoria não explicava os resultados experimentais de Zemansky e apontou duas possíveis explicações para tal facto. A primeira prendia-se com o alargamento colisional, não contemplado pela teoria e a segunda com a possibilidade

de transições não radiativas do estado emissor 6^3P_1 do mercúrio para o metaestável 6^3P_0 .

Como já foi mencionado aquando da revisão histórica da evolução do estudo do fenómeno de aprisionamento radiativo, vários desenvolvimentos se seguiram aos trabalhos de Holstein e Biberman, mas a maioria deles baseava-se na equação integro-diferencial de tipo Boltzmann proposta por estes autores para os seus estudos. Foram feitos estudos no sentido de incluir efeitos como o alargamento de Doppler e Lorentz (natural ou colisional) simultaneamente, a inclusão de estrutura isotópica e hiperfina e a existência de memória parcial num evento de reemissão.

1.6 Representação de difusão múltipla

Em 1985 Wiorkowski e Hartmann elaboraram em conjunto uma nova abordagem ao problema do aprisionamento radiativo: a representação de difusão múltipla. Os autores abordam o processo seguindo a trajectória individual de cada fóton, desde que é primeiramente criado através da excitação externa infligida aos átomos da amostra, até este abandonar a célula, após um número indeterminado de eventos de reabsorção e reemissão. À fracção de fótons originalmente criados na célula que a abandona sem sofrer reabsorção, os autores chamaram a_0 , sendo a_1 a fracção de fótons que abandona a célula após exactamente um evento de absorção e reemissão e assim sucessivamente. Assim, os autores concluíram que a evolução temporal da radiação emitida num vapor atómico, após excitação com um impulso de luz, é dada por [Wiorkowski e Hartmann 1985]:

$$g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(t) = \frac{N}{\tau_0} \exp(-t/\tau_0) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} (t/\tau_0)^n \right), \quad (1.8)$$

onde N representa o número de fótons criados por excitação externa e $g_n(t)$ o sinal de fluorescência devido aos fótons que abandonam a célula após exactamente n eventos de reabsorção e reemissão. Esta expressão resulta da convolução do decaimento temporal dos fótons que sofreram já n eventos de reabsorção, pelo si-

nal que criou as espécies excitadas que lhes deu origem, ou seja, pela emissão de fótons de geração anterior. Desta convolução resulta o sinal observado na Eq. 1.8 [Wiorkowski e Hartmann 1985, Wiorkowski e Hartmann 1988].

Contrariamente à abordagem de Holstein-Biberman, todos os termos desta equação têm significado físico, sendo este bastante claro. Cada grandeza associada ao “modo” n corresponde à geração de fótons que já sofreram n reabsorções e reemissões no interior da célula.

A distribuição espaço-temporal das espécies excitadas foi proposta por Wiorkowski, em 1988, como [Wiorkowski 1988]:

$$n(\mathbf{r}, t) = \exp(-t/\tau_0) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n_n(\mathbf{r})}{n!} (t/\tau_0)^n \right). \quad (1.9)$$

Os termos $n_n(\mathbf{r})$ representam a distribuição espacial das espécies excitadas de geração n , ou seja, resultantes de n eventos de reabsorção.

Esta representação de difusão fotónica múltipla está assente em três aproximações principais: i) por um lado a assunção de um modelo atómico de dois níveis, em que um é o fundamental e o outro é o excitado de menor energia, ii) por outro, o tempo médio entre colisões que possam extinguir a excitação é bastante longo quando comparado com o tempo médio de vida do estado excitado, tornando desprezável a ocorrência de extinção colisional e iii) finalmente, o tempo de voo dos fótons é considerado desprezável face ao tempo de aprisionamento da radiação por parte das espécies excitadas.

A MSR permite uma interpretação física das grandezas envolvidas mais fácil e directa, além de permitir com bastante mais agilidade a inclusão de fenómenos físicos adicionais ao aprisionamento, não considerados na formulação original da teoria, tais como a dependência angular e em frequência dos eventos de reemissão passados. Além destes, também a difusão no sentido de redireccionamento da radiação ao interagir com átomos, pode ser com facilidade considerada.

Alguns anos após o surgir desta representação do problema do aprisionamento radiativo, Fałęcki, Hartmann e Bocksch provaram a equivalência entre esta teoria

e a equação de Holstein-Biberman [Falęcki *et al* 1991]. Através da manipulação das soluções $n(\mathbf{r}, t)$ da equação de Holstein-Biberman chegaram à conclusão que os coeficientes a_n poderiam ser escritos em função dos valores próprios β_i e das funções próprias $n_i(\mathbf{r})$, que surgem nestas soluções. Assim,

$$a_n = \frac{\tau_0}{\sum_{i=0}^{\infty} (\alpha_i/\beta_i)} \left(\sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i (1 - \tau_0 \beta_i)^n \right), \quad (1.10)$$

onde $\alpha_i = \beta_i \int_V n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ e β_i é a constante de desactivação correspondente a cada modo i de Holstein.

Ficou assim estabelecida a relação entre as abordagens da equação integro-diferencial e a representação de difusão múltipla dos fótons, comprovando a equivalência entre as duas.

R. Lai, S. Liu e X. Ma generalizaram o trabalho de Wiorkowski e Hartmann, estabelecendo uma importante relação entre o modo fundamental de Holstein e o comportamento assintótico da solução proposta por estes [Lai *et al* 1993a, Lai *et al* 1993b, Ma e Lai 1994, Lai e Ma 1995] e vem comprovar a equivalência entre os dois métodos, estabelecendo além disso uma ponte entre ambos. Este aspecto do comportamento assintótico é bastante importante e será desenvolvido durante o corpo deste trabalho.

J. M. G. Martinho, M. N. Berberan-Santos e colaboradores propuseram, de forma independente de Wiorkowski e Hartmann e sem conhecimento do trabalho destes, a formulação de difusão fotónica múltipla para o meio molecular [Martinho *et al* 1989] e definiram claramente as probabilidades de reabsorção e de escape, apenas superficialmente definidas por Wiorkowski e Hartmann [Martinho *et al* 1989, Berberan-Santos *et al* 1995, Pereira *et al* 1995, Pereira *et al* 1996, Berberan-Santos *et al* 1997a, Berberan-Santos *et al* 1997b, Pereira *et al* 1999]. Estes autores tiveram também a importante contribuição de diferenciar os decaimentos de intensidade resolvidos no ângulo de detecção e na frequência, aspecto experimental fundamental, uma vez que a fluorescência detectada é-o num determinado ângulo relativamente ao eixo da célula e numa certa gama de frequências. Muito raramente ocorrem situações em

que a detecção se faça em toda a volta, num ângulo sólido de 4π , o que corresponderia ao decaimento de intensidade global deduzido por Wiorkowski e Hartmann. Na esmagadora maioria das vezes, a detecção é feita com o detector colocado numa determinada posição relativamente à célula e sensível a uma gama de frequências limitada.

1.7 Difusão anómala e superdifusão

O conceito de difusão é normalmente aplicado a partículas materiais. No entanto, este termo é várias vezes utilizado no contexto de radiação electromagnética, como por exemplo na expressão da representação de difusão múltipla. Assim, será aqui introduzido o tópico da análise do movimento fotónico num vapor atómico como um movimento de difusão.

A difusão de partículas no seio de um meio foi pela primeira vez descrita pelo físico holandês Jan Ingenhousz, em 1785, que registou o movimento de pequenas partículas de pó de carvão num recipiente com álcool, em repouso. Mais tarde, Robert Brown observou ao microscópio o mesmo tipo de movimento errático de grãos de pólen e estudou esse movimento, que mais tarde foi, em sua honra, apelidado por Einstein de movimento Browniano.

O movimento Browniano ou difusão normal ou clássica caracteriza-se por um movimento estocástico, em que os tamanhos de saltos são variáveis aleatórias e independentes umas das outras. A sua descrição é perfeitamente alcançada com uma equação de difusão clássica, sendo possível a definição concreta de um coeficiente de difusão, D . A densidade de probabilidade de uma partícula difusiva estar numa posição genérica \mathbf{r} , num meio tridimensional, num instante t , após um número suficientemente elevado de saltos e tendo iniciado o movimento na posição $\mathbf{r}=\mathbf{0}$ é dada pelo propagador [Metzler e Klafter 2000]:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (1.11)$$

Com esta distribuição, a dependência temporal do valor médio do quadrado da

posição das partículas é linear e dada por [Metzler e Klafter 2004]:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (1.12)$$

Apesar desta ser a cinética clássica esperada para um movimento de difusão, existem diversos meios físicos em que esta não é a descrição correcta do movimento aí existente. Situações em que a equação de difusão não pode ser aplicada. Esse é o caso do movimento fotónico no interior de um meio atómico ou molecular, como foi já referido anteriormente aquando da explicação da falha da equação de difusão convencional, para explicar o aprisionamento radiativo e o surgimento da equação integro-diferencial de Holstein-Biberman. Assim, nesses contextos, a Eq. 1.12 deixa de ser válida e $\langle r^2(t) \rangle$ pode ser descrito por uma expressão empírica do tipo:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^\gamma, \quad (1.13)$$

onde γ é diferente de 1. Nestas circunstâncias a difusão é apelidada de *anómala*. Se o coeficiente γ for menor que 1, está-se na presença de *subdifusão* ou *movimento dispersivo*. Nesta circunstância o espriamento das partículas faz-se mais lentamente que no movimento de difusão clássico. Caso esse coeficiente seja superior a 1, esse espriamento é mais rápido que no movimento Browniano e é intitulado de *superdifusão* ou *hiperdifusão*.

O movimento dos fotões aprisionados pelas espécies atómicas que os radiam é, para os casos em que haja redistribuição completa em frequências, um movimento de superdifusão, também chamado de voo de Lévy, uma vez que obedece à estatística deste. O facto de o tempo de voo dos fotões ser considerado desprezável face ao tempo de retenção da excitação na amostra é um factor fundamental para esta classificação. Se esse tempo não for desprezável e o movimento for também superdifusivo, intitula-se passeio de Lévy [Shlesinger *et al* 1993, Metzler e Klafter 2000]. Para os movimentos superdifusivos, o propagador obtido, novamente num regime assintótico, é agora dado por uma lei estável de Lévy de índice μ , sendo que $0 < \mu < 2$ [Bouchaud e Georges 1990, Metzler e Klafter 2000]:

$$W(\mathbf{r}, t) \propto \frac{1}{t^{1/\mu}} L_\mu \left(\frac{r}{t^{1/\mu}} \right). \quad (1.14)$$

O valor médio da dependência temporal do quadrado da posição das espécies excitadas na célula é dada por:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{2/\mu}, \quad (1.15)$$

sendo o expoente $\gamma = 2/\mu$ superior a 1.

A Eq. 1.14 implica que a distribuição de tamanhos de saltos tenha a seguinte dependência assintótica:

$$p(\Delta r) \propto \frac{1}{\Delta r^{1+\mu}}, \quad (1.16)$$

onde Δr representa o tamanho de cada salto individual.

O carácter superdifusivo, de voo de Lévy, do aprisionamento radiativo foi provado por Pereira [Pereira *et al* 2004], para os casos de alargamento de Doppler, alargamento natural e, conjuntamente, alargamento de Doppler, natural e colisional. Para as três situações foi provado que o espriamento fotónico é mais rápido que na difusão clássica, devido ao facto de, contrariamente ao que ocorre no movimento Browniano, ocorrerem saltos de dimensão muito elevada, bastante acima do livre percurso médio que se poderia definir caso o movimento fosse Browniano. Estes saltos ocorrem um número muito reduzido de vezes, mas marcam a dimensão global da trajectória fotónica no vapor atómico. São os saltos de dimensão elevada que marcam a escala global do movimento, apesar de serem em reduzida quantidade, contrastando com o elevado número de voos de pequenas dimensões existentes. Embora apresentem uma baixa probabilidade de ocorrência, são, na realidade, estes pouquíssimos passos de grandes dimensões que marcam a forma global da trajectória e que ditam a sua escala.

Outra característica premente dos voos de Lévy e que está marcadamente presente no movimento dos fotões aprisionados radiativamente é o facto de as trajectórias a diferentes escalas serem *auto-semelhantes*, ou seja, de apresentarem o mesmo aspecto genérico. Assim, um movimento fotónico correspondente a 50000 passos apresenta a mesma forma genérica, aparte a escala, que uma trajectória correspon-

dente a 1000 passos. A característica de auto-similaridade é típica dos fractais. Da aplicação da definição de dimensão fractal à Eq. 1.16, conclui-se que o movimento de voo de Lévy pode ser considerado um fractal de dimensão μ [Mandelbrot 1982].

A dimensão fractal do movimento fotónico de aprisionamento radiativo depende da distribuição espectral considerada. Como comprovado por Eduardo Pereira e colaboradores, esta dimensão é de $\mu = \frac{1}{2} \frac{\ln[\ln(r)]}{\ln(r)}$, cujo valor tende para 1, à medida que $r \rightarrow \infty$ quando a distribuição espectral é a de Doppler e $\mu = 1/2$ quando se trata da distribuição de Lorentz (alargamento natural e/ou colisional) e Voigt (alargamento de Doppler e Lorentz simultaneamente) [Pereira *et al* 2004].

Este assunto será alvo de estudo mais detalhado no capítulo 5 deste trabalho. De momento, o objectivo desta discussão é apenas de introduzir o tema do aprisionamento radiativo como um movimento de superdifusão, pelo que não será aqui mais alongada.

O capítulo 2 deste trabalho pretende discutir os mecanismos de interacção entre a matéria, nomeadamente no estado atómico, e a radiação. Em particular, os efeitos de absorção e emissão de radiação ressonante são apresentados e é dada ênfase aos efeitos da redistribuição angular e em frequências que ocorrem durante um evento de absorção e posterior reemissão desse tipo de radiação. São evidenciadas as funções de redistribuição quando esta é considerada completa e parcial. As diferenças relativas entre ambas as situações são postas em evidência. São utilizadas funções de redistribuição parcial integradas no ângulo, em vez de neste resolvidas, o que permite uma utilização mais racional de recursos computacionais e é perfeitamente justificável.

No terceiro capítulo é feita uma descrição pormenorizada da teoria estocástica do aprisionamento radiativo, para vapores atómicos. As grandezas principais desta teoria, resultante da representação de difusão múltipla, como a probabilidade de reabsorção dos fótons de geração n , a probabilidade de existência de fótons de geração n , a distribuição espacial das espécies excitadas das diversas gerações, os decaimentos

de intensidade em diversas condições, o rendimento global de emissão e o tempo efectivo de aprisionamento, entre outros, são aqui deduzidos e apresentados. De seguida, é feita a análise aos efeitos da consideração de redistribuição parcial em frequências no aprisionamento radiativo e a sua inclusão na descrição estocástica deste fenómeno.

O quarto capítulo consiste na aplicação prática da teoria estocástica à modelização do aprisionamento radiativo. São descritos os modelos utilizados, assim como os algoritmos, para simular o fenómeno a uma e a três dimensões. Como modo de demonstrar a concordância entre os resultados experimentais e os do modelo teórico, são comparados resultados de simulações em condições realistas de redistribuição completa e parcial de frequências com resultados experimentais retirados da literatura, relativos a células apenas com mercúrio e com mercúrio e árgon.

O capítulo 5 consiste numa abordagem ao facto de o aprisionamento radiativo ter um carácter marcado de movimento superdifusivo, o que lhe confere características especiais. As propriedades gerais de um movimento de difusão anómala, quer de subdifusão, quer de superdifusão são discutidas e é demonstrada a sua aplicabilidade ao caso concreto do aprisionamento radiativo. É dada especial ênfase ao caso particular do aprisionamento em condições de redistribuição parcial em frequências, pondo em evidência as grandezas onde o carácter superdifusivo se manifesta.

O capítulo sexto e último compila as principais conclusões atingidas neste trabalho.

Capítulo 2

Interacção da radiação com meios atómicos

A interacção entre a radiação e a matéria é um tema amplamente estudado, mas em constante desenvolvimento. Desde há vários séculos que as propriedades da luz têm sido objecto de estudo. Neste capítulo, são discutidos os fenómenos principais que ocorrem quando a radiação interage com um meio atómico. Nesta abordagem, de cariz maioritariamente clássico, o átomo é tratado tendo por base o modelo do oscilador harmónico e a radiação é encarada como uma onda electromagnética.

É dada particular atenção ao caso em que, durante um processo de absorção e posterior emissão de radiação por um átomo, aquela sofre redistribuição de frequência. Esta redistribuição pode ser completa ou parcial, dependendo das condições físicas existentes, nomeadamente da relação entre a taxa de decaimento radiativo e colisional. Essas condições são analisadas e alguns efeitos da redistribuição em frequências no fenómeno global da interacção dos átomos com a radiação são explorados.

2.1 Interação dos átomos com a radiação

H. A. Lorentz, no seu livro de 1952, “A teoria dos Eelctrões” [Lorentz 1952], sintetizou o caso clássico da interação da radiação com o átomo. A situação mais simples refere-se ao modelo de dois níveis energéticos, sendo este o considerado nesta discussão.

A radiação é descrita por um campo electromagnético clássico, em que a parte eléctrica corresponde à parte real da descrição complexa do campo e é dada por:

$$\mathbf{E} = \text{Re}(\mathcal{E}e^{i\omega t})\hat{\varepsilon} = \mathcal{E} \cos(\omega t)\hat{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

sendo \mathcal{E} a amplitude do campo eléctrico, ω a sua frequência angular e $\hat{\varepsilon}$ representa o vector unitário que define a direcção do campo eléctrico.

A descrição básica e mais simples da interação da radiação com a matéria está assente num modelo em que os átomos são formados por um electrão e um ião monopositivo. Estes exercem uma atracção mútua por acção da parte eléctrica da força de Lorentz existente entre eles. A parte magnética desta força pode desprezar-se uma vez que, em condições usuais da ocorrência de fenómenos ópticos, as partículas não apresentam velocidades de ordem de grandeza suficientemente elevada de modo a serem sentidos efeitos relativistas.

As equações de movimento do ião e do electrão são dadas pela segunda lei de Newton:

$$\begin{aligned} m_e \frac{d^2 \mathbf{r}_e}{dt^2} &= e\mathbf{E}(\mathbf{r}_e, t) + \mathbf{F}_{i/e}(\mathbf{r}_{ei}) \\ m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} &= e\mathbf{E}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{F}_{e/i}(\mathbf{r}_{ei}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde $e\mathbf{E}(\mathbf{r}_{e,i}, t)$ representa a força eléctrica exercida no electrão/ião devido ao campo electromagnético externo onde o átomo está inserido, $\mathbf{F}_{i/e}(\mathbf{r}_{ei})$ representa a força eléctrica que o ião exerce no electrão (sendo $\mathbf{F}_{e/i}(\mathbf{r}_{ei})$ o seu par) e $m_{e,i}$ corresponde à massa do electrão/ião. Uma vez que a massa do ião é bastante superior à do electrão, a aceleração do primeiro torna-se desprezável quando comparada com a do electrão, a aceleração do primeiro torna-se desprezável quando comparada com a do segundo. A força eléctrica existente entre o núcleo e o electrão é suficientemente forte

para restringir os movimentos do electrão a pequenas excursões em torno do núcleo, enquanto este é considerado aproximadamente em repouso [Milonni e Eberly 1988]. As equações de movimento do electrão e do ião podem reduzir-se à equação do centro de massa do sistema ião/átomo, em que a origem do referencial coincide praticamente com a posição do núcleo do átomo ($\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_i \mathbf{r}_i}{m_e + m_i} \simeq \mathbf{r}_i$), sendo a posição do electrão definida relativamente a este como \mathbf{x} e a massa reduzida do sistema praticamente coincidente com a massa do electrão ($m = \frac{m_e m_i}{m_e + m_i} \simeq m_e$).

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = e \mathbf{E}(\mathbf{R}, t) + \mathbf{F}_{i/e}(\mathbf{x}) \quad (2.3)$$

Assim, a equação do centro de massa dos sistema é praticamente coincidente com a equação de movimento do electrão, definida relativamente ao núcleo do átomo.

Lorentz assumiu a hipótese, verificada *a posteriori*, de a força eléctrica $\mathbf{F}_{i/e}$ ser uma força do tipo elástico, ou seja, assumiu que o electrão reagiria a um campo electromagnético externo como se estivesse ligado ao ião por uma mola e oscilasse em torno do núcleo do átomo. Este modelo de funcionamento do átomo em presença de radiação externa é apelidado de modelo do electrão oscilador.

A consideração do modelo de Lorentz pode ser contabilizada pela substituição de $\mathbf{F}_{i/e}(\mathbf{x})$ por $-k_{mola} \mathbf{x}$ em que k_{mola} é a constante elástica da “mola” e, assumindo o electrão como um oscilador harmónico simples, tem o valor de $m_e \omega_0^2$. O parâmetro ω_0 corresponde à frequência natural de oscilação do electrão. A equação do movimento é então estabelecida como:

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t, \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

O electrão pode ser encarado como um oscilador harmónico, formando com o ião positivo um dipolo eléctrico com momento dipolar $\mathbf{d} = -e \cdot \mathbf{x}$, onde \mathbf{x} aponta no sentido do núcleo para o electrão.

Uma das propriedades básicas dos dipolos osciladores é a emissão de radiação electromagnética, devido à sua vibração. Nas expressões anteriores, o campo eléctrico do dipolo não foi tomado em conta. Para tal, é necessário considerar o fluxo

de energia que atravessa o sistema e considerar que, em estado estacionário, a energia se mantém constante ao longo do tempo. Como o oscilador tem um centro de oscilação praticamente fixo, a conservação local da energia é expressa na seguinte equação [Born e Wolf 1959, Allen e Eberly 1987]:

$$\nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{\partial U_{em}}{\partial t} + \frac{\partial U_{mat}}{\partial t} = 0. \quad (2.5)$$

Nesta expressão, \mathbf{S} é o vector de Poynting, U_{em} representa a densidade de energia do campo electromagnético da radiação externa e U_{mat} é a densidade de energia da matéria. O vector de Poynting representa a densidade de energia que atravessa por segundo uma área unitária normal à direcção de propagação do campo, ou seja, é a taxa instantânea de variação do fluxo de energia por um área unitária numa superfície delimitadora do meio atómico. Assim, para conhecer o fluxo de energia que atravessa essa superfície procede-se à integração do vector de Poynting no volume definido por essa curva. Procedendo deste modo para determinar o fluxo de energia que atravessa a superfície esférica delimitadora de um átomo, obtém-se:

$$\int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \, dS + \frac{\partial W_{em}}{\partial t} + \frac{\partial W_{mat}}{\partial t} = 0. \quad (2.6)$$

Na expressão acima deduzida os termos W_{em} e W_{mat} referem-se à energia associada ao campo electromagnético externo e à matéria, respectivamente. O integral $\int_V \nabla \cdot \mathbf{S} \, dV$ foi substituído pelo integral sobre a superfície fechada A que delimita o volume V , de acordo com o teorema de Gauss.

No intuito de resolver a Eq. 2.6, torna-se necessário recorrer à assunção (a ser justificada posteriormente) que as oscilações electrónicas no átomo são muito mais rápidas que o decaimento radiativo dos dipolos, *i.e.*, $\frac{2\pi}{\omega_0} \ll \tau_0$, sendo τ_0 o tempo de vida radiativo dos dipolos osciladores. Neste cenário, duas consequências principais emergem; primeira, a quantidade de energia electromagnética no interior do volume considerado varia lentamente (a sua derivada é aproximadamente nula), resultando numa contribuição desprezável do termo $\frac{\partial W_{em}}{\partial t}$; segunda, as oscilações dos dipolos são quase perfeitamente harmónicas e a sua energia é descrita por:

$$W_{mat}(t) = m\omega_0^2 \langle x^2(t) \rangle. \quad (2.7)$$

$\langle x^2(t) \rangle$ denota uma média sobre alterações na posição muito rápidas, devido às oscilações em torno da posição de equilíbrio.

Uma expressão para a quantidade de energia irradiada por um dipolo, que escapa do volume V , cuja fronteira é a superfície A é dada por [Born e Wolf 1959]:

$$\int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{2}{3c^3} \left[\frac{d^2 \mathbf{d}}{dt^2} \right]^2 \quad (2.8)$$

Esta expressão pode ser transformada, tendo em conta a definição do momento dipolar eléctrico e calculando a sua segunda derivada em ordem ao tempo.

$$\int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{2e^2 \omega_0^4}{3c^3} \langle x^2(t) \rangle. \quad (2.9)$$

Pela análise das relações expressas em 2.7 e 2.9, pode concluir-se que o fluxo de energia libertado pelo dipolo oscilador é proporcional à energia do próprio dipolo, como visto em:

$$\int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} \, dS = \frac{2e^2 \omega_0^2}{3m c^3} W_{mat}(t). \quad (2.10)$$

Uma vez que $dW_{em}/dt \simeq 0$, ou seja, que a energia fornecida pelo campo externo se mantém praticamente constante durante o tempo de oscilação do electrão, o dipolo oscila e radia. Assim, substituindo o valor do fluxo energético do dipolo na Eq. 2.6, chega-se a uma expressão muito simples para a energia do dipolo

$$\frac{\partial W_{mat}}{\partial t} = -\frac{2}{\tau_0}, \quad (2.11)$$

onde a taxa de decaimento é dada por $2/\tau_0 = 2e^2 \omega_0^2 / (3mc^3)$. Rearranjando esta expressão para $\frac{3mc^3}{2\pi e^2 \omega_0} \cdot \frac{2\pi}{\omega_0} = \tau_0$ é posta em evidência a relação entre o tempo de decaimento do dipolo e o tempo em que as suas oscilações ocorrem. O factor $\frac{3mc^3}{2\pi e^2 \omega_0}$ é, para qualquer espécie atómica considerada, muito superior a 1 (para o átomo de hidrogénio, considerando a primeira transição da série de Balmer, de frequência $\nu = 4,57 \times 10^{14}$ Hz, este factor vale cerca de 3×10^{20}), pelo que $\frac{2\pi}{\omega_0} \ll \tau_0$, ou seja, as oscilações dipolares são muito mais rápidas do que o tempo do seu decaimento radiativo. Este foi o pressuposto feito no início da dedução da expressão da energia do dipolo, que se vê agora confirmado.

A solução para a equação da energia do dipolo é, simplesmente:

$$W_{mat}(t) = W_{mat}(0)e^{-\frac{2t}{\tau_0}}. \quad (2.12)$$

A energia radiativa emitida por um dipolo oscilante decai exponencialmente, no âmbito das aproximações feitas.

A equação de movimento do dipolo pode ser agora reescrita tendo em conta a energia radiativa libertada pelo próprio dipolo, sendo que a Eq. 2.4 se transforma em

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + \frac{2}{\tau_0} \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2\mathbf{x} = \frac{e}{m}E(t, \mathbf{R}), \quad (2.13)$$

onde o termo $\frac{2}{\tau_0} \frac{d\mathbf{x}}{dt}$ introduz um efeito de amortecimento na oscilação electrónica.

2.2 Interação atômica com um campo ressonante

Uma das situações mais importantes da interação entre átomos e radiação é aquela onde o campo externo tem uma frequência angular ω muito próxima da frequência angular de vibração do dipolo ω_0 . Esta semelhança nas frequências leva a efeitos de ressonância.

A solução da Eq. 2.13 é dada por [Thorne *et al* 1999]:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m} \mathcal{E} \frac{e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\omega/\tau_0} \hat{\epsilon}. \quad (2.14)$$

Com base neste resultado determina-se a expressão do índice de refração complexo, onde a parte imaginária $n_I(\omega)$ está relacionada com o coeficiente de absorção $k(\omega)$ por [Milonni e Eberly 1988, Thorne *et al* 1999]:

$$k(\omega) = 2\omega n_I(\omega)/c. \quad (2.15)$$

A parte imaginária do índice de refração, com $\Gamma_r = 1/\tau_0$ é representada por [Milonni e Eberly 1988, Thorne *et al* 1999]:

$$n_I(\omega) = \frac{e^2 N}{\epsilon_0 m} \frac{\omega \Gamma_r}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 \Gamma_r^2}. \quad (2.16)$$

A consideração de um campo externo praticamente ressonante com as frequências de oscilação do dipolo eléctrico, implica que as frequências ω e ω_0 são muito próximas. Assim, é possível simplificar o termo $\omega_0^2 - \omega^2$ para: $\omega_0^2 - \omega^2 = (\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) \simeq 2\omega(\omega_0 - \omega)$. Em adição a esta alteração, há ainda a considerar que o coeficiente de absorção é usualmente descrito em termos de frequência linear e não angular, o que implica a substituição $\omega \rightarrow 2\pi\nu$.

A cada frequência natural de oscilação diferente pode atribuir-se um valor f da força do oscilador. Este parâmetro é empírico e representa o número efectivo de electrões por átomo para a transição particular associada com a absorção de radiação de frequência ω_0 . A densidade numérica de espécies atômicas deve ser então substituída por Nf . Comportando as três alterações na expressão de $n_I(\omega)$, o coeficiente de absorção virá:

$$k(\nu) = \frac{e^2 N f}{4\pi\epsilon_0 m c} \frac{\Gamma_r/(2\pi)}{(\nu_0 - \nu)^2 + [\Gamma_r/(2\pi)]^2}. \quad (2.17)$$

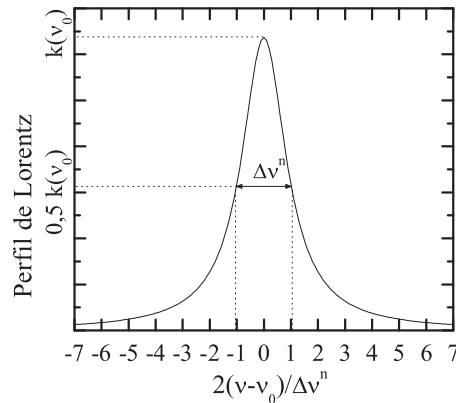


Figura 2.1 : Perfil espectral Lorentziano.

A expressão do coeficiente de absorção tem a forma de uma distribuição de Lorentz, com uma largura a meia altura dada por $\Delta\nu^n = \Gamma_r/(2\pi)$, como se observa na Fig. 2.1 (o índice n significa natural, sendo a origem do termo explicada na secção seguinte). Esta expressão tem um valor máximo quando $\nu = \nu_0$ e decresce rapidamente quando a frequência do campo externo se afasta da frequência de oscilação do electrão, evidenciando a absorção que ocorre quando o campo é ressonante.

A emissão posterior à absorção ocorre à mesma frequência e o perfil espectral de emissão tem, como será discutido de seguida, a mesma forma que o de absorção, ou seja, é uma linha alargada, com um perfil Lorentziano.

2.3 Funções de redistribuição em frequências

2.3.1 Mecanismos de alargamento da linha

Os átomos oscilam à sua frequência natural e na presença de um campo electromagnético externo de frequência próxima da sua natural absorvem energia que, algum tempo depois (em média τ_0), emitem sobre a forma de radiação. Este fenómeno ocorre com um perfil espectral alargado, como se verifica pela expressão do coeficiente de absorção. Os mecanismos físicos que estão na origem do alargamento das riscas são discutidos nesta secção. Adoptando agora um ponto de visto quântico, quando o campo externo apresenta uma frequência ν_0 e os níveis de energia do electrão no átomo entre os quais se pode dar a transição electrónica apresentam uma diferença de valores igual a $h\nu$ (sendo h a constante de Planck), ocorre absorção da excitação e posterior emissão à mesma frequência (após um tempo cujo valor médio é τ_0). O mecanismo de alargamento do que seria um perfil de emissão infinitamente estreito centrado em ν_0 é descrito de seguida.

Tomando como referência o modelo atómico de dois níveis de energia, verifica-se que quando há libertação de radiação por parte do átomo, este passa do nível de energia superior para o nível inferior. O nível superior apresenta um tempo de vida natural médio para a retenção da energia, enquanto que o inferior (no caso do modelo de dois níveis, o inferior é o nível fundamental) apresenta um tempo de vida infinito. A existência desse tempo finito associado ao nível superior implica, de acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg, uma incerteza associada à sua medição. Essa é da ordem de grandeza do próprio tempo de vida de decaimento radiativo. Deste modo, surge também uma incerteza nos valores de energia correspondente à

diferença entre os níveis envolvidos na transição, uma vez que:

$$\Delta E \cdot \Delta t = \hbar \Leftrightarrow \Delta E = \hbar/\Delta t. \quad (2.18)$$

Esta incerteza associada à energia, vai traduzir-se também numa incerteza associada à frequência da radiação libertada na transição entre os dois níveis energéticos, originando assim um alargamento da risca espectral. Uma vez que $E = h\nu$, a incerteza associada à frequência da radiação envolvida na transição electrónica será $\Delta\nu = \Delta E/h$. Por sua vez, esta incerteza dependerá de τ_0 pela relação de Heisenberg, pelo que [Molisch e Oehry 1998]:

$$\Delta\nu^n = \hbar/(h\Delta t) = \frac{h/(2\pi)}{\tau_0 h} = \frac{1}{2\pi\tau_0} \quad (2.19)$$

No caso do nível inferior não ser o fundamental, a expressão transforma-se em $\Delta\nu^n = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_i} \right)$, onde os índices s e i referem-se aos níveis superior e inferior, respectivamente.

O perfil espectral de emissão desenhado nestas condições corresponde a uma linha Lorentziana, com uma largura a meia altura, FWHM (o termo anglo-saxónico é *full width at half maximum*), de $\Delta\nu^n$ ou $\Gamma_r/(2\pi)$. Este parâmetro é o mesmo que para o perfil do coeficiente de absorção. O mecanismo descrito até aqui é conhecido como *alargamento natural* da risca.

Dependendo das condições de pressão e temperatura, os átomos excitados podem sofrer um número variável de interações com outras espécies antes de decaírem radiativamente. O tipo e efeito das interações ou colisões sofridas depende do tipo de partículas com que ocorrem e da distância a que as interações se tornam efectivas.

Em primeiro lugar é importante definir o que acontece quando um átomo excitado sofre uma colisão. Neste ponto, será apenas discutido o efeito das colisões elásticas, que não alteram o valor da energia do átomo excitado. As colisões inelásticas, que alteram essa energia, podendo provocar extinção não radiativa da energia absorvida pelo átomo não serão aqui discutidas.

No âmbito das colisões elásticas de átomos excitados podem definir-se duas situações limite [Milonni e Eberly 1988, Thorne *et al* 1999]. Por um lado, o caso em que as colisões são perturbações tão rápidas que podem ser assumidas praticamente instantâneas, ou seja, em que $t_0 \ll \tau_c$, sendo t_0 o tempo de duração da colisão e τ_c o tempo médio entre duas colisões consecutivas. Esta situação é conhecida como a *aproximação de impacto* e está assente em duas suposições básicas: a primeira é de que cada colisão ocorre apenas com um perturbador, ou seja, envolve apenas dois átomos – colisão binária, e a segunda prende-se com o facto de se considerar que o trajecto do átomo radiante é praticamente inalterado pela interacção. Admite-se que a colisão causa uma interrupção abrupta instantânea na fase, o que provoca uma descorrelação entre as fases de oscilação antes e após a colisão. Essa descorrelação causa a quebra de correlação entre as fases da radiação absorvida e reemitida.

No extremo oposto, o conceito de colisão está relacionado com o de uma perturbação contínua no tempo. Não se considera uma distância entre perturbadores variável, mas antes um quadro quase fixo em que cada partícula vai interagir com o átomo radiante. Este caso limite é identificado como a *aproximação quasi-estática* ou *teoria estatística*. Ambas as aproximações referem-se a interacções em que não ocorre transição electrónica do estado excitado para outro. Antes de discutir as condições de validade de cada um destes modelos, importa reflectir sobre o tipo de perturbadores, de espécies colisionais envolvidas nas colisões.

Os perturbadores podem ser partículas carregadas – electrões ou iões –, átomos da mesma espécie e átomos de outras espécies químicas. Cada um destes perturbadores interage de modo diferente com os átomos excitados. Genericamente, essa interacção é descrita por um potencial do tipo:

$$V(r) = \sum_k C_k r^{-k} \simeq \frac{C_n}{r^n}, \quad (2.20)$$

onde n corresponde ao primeiro termo do somatório não desprezável, C_n é uma constante correspondente ao termo de ordem n e r refere-se à distância entre as duas partículas. Os termos seguintes a n correspondem a interacções de menor alcance, pelo que podem ser desprezadas, quando comparadas com o termo em n

[Thorne *et al* 1999].

No caso de a partícula perturbadora ser carregada, o átomo excitado é perturbado pelo seu campo eléctrico e a interacção é denominada de efeito de Stark quadrático. O valor do coeficiente n é 4 (excepto para iões do átomo de hidrogénio, em que $n = 2$ e a interacção se designa por efeito de Stark linear). A interacção com partículas carregadas provoca o alargamento assimétrico da linha e o desvio da frequência central para valores menores [Thorne *et al* 1999].

No caso da partícula carregada ser um átomo da mesma espécie química que a espécie radiante, a interacção chama-se de ressonante é do tipo dipolo-dipolo, onde o potencial de interacção depende do inverso do cubo da distância que separa as partículas interactuantes, ou seja, o parâmetro n vale 3. Este tipo de interacção provoca perfis espectrais simetricamente alargadas e sem desvios do centro de linha [Thorne *et al* 1999].

Para o último caso de interesse, em que o perturbador é uma partícula neutra, de uma espécie química diferente da do átomo excitado, a interacção deve-se às forças de van der Waals, e resulta da interacção entre o dipolo da espécie radiante e o dipolo instantâneo por este induzido. Esta interacção é de muito curto alcance, pelo que ocorre numa região onde, além das forças atractivas, as forças repulsivas entre os dois átomos também se fazem sentir. O potencial que descreve esta interacção é do tipo Lennard-Jones, com um termo atractivo e um repulsivo: $V(r) = C_6/r^6 - C_{12}/r^{12}$, com ambos os coeficientes positivos. O termo dominante é o da sexta potência da distância. O potencial manifesta ser praticamente insensível ao valor concreto de n escolhido para o termo repulsivo e este pode ser mesmo ignorado para distâncias interatómicas superiores a cerca de dois raios atómicos médios, ou seja, para regiões onde não ocorra sobreposição da nuvem electrónica dos átomos (de notar que a distância média entre dois átomos num vapor atómico em condições de pressão e temperatura normais (PTN) é cerca de 10 vezes superior ao valor médio de dois raios atómicos – cerca de 3 nm para comparar com os 0,3 nm de diâmetro atómico). A interacção de van der Waals provoca um desvio da frequência central

para valores mais pequenos e um alargamento assimétrico em torno dessa frequência [Royer 1980, Thorne *et al* 1999].

A validade da aproximação de impacto ou da teoria estatística é aferida pelo raio de Weisskopf ρ_W , parâmetro de impacto crítico, que indica a distância máxima entre partículas para a qual a interação se faz ainda sentir [Sobel'man *et al* 1995, Thorne *et al* 1999]. Essa distância depende do tipo de perturbador envolvido na colisão com a espécie excitada (pelo parâmetro C'_n) e da velocidade relativa das espécies envolvidas na interação, através da expressão $\rho_W = (2\pi C'_n/v_{rel})^{1/(n-1)}$. Podem ser referidos quatro casos típicos de valores de ρ_W . Para condições específicas de um plasma, consideram-se que os perturbadores são electrões a uma temperatura de 10 000 K, situação em que a velocidade média relativa de aproximação entre estes e as espécies excitadas é cerca de $6 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$, o que faz com que o raio de Weisskopf seja à volta de 0,15 nm. Para iões com uma massa atômica relativa de cerca de 60 ua, à mesma temperatura, a velocidade média é de cerca de 2000 ms^{-1} e $\rho_W \sim 1 \text{ nm}$. Os dois tipos de perturbadores provocam uma interação de Coulomb e originam o efeito de Stark quadrático. A interação com átomos neutros de espécie diferente da radiante e massa atômica relativa de cerca de 60 ua, à temperatura ambiente, ocorre com uma velocidade relativa média de cerca de 300 ms^{-1} . Esta interação de van der Waals tem um alcance bastante curto, sendo ρ_W na ordem de 0,5 nm. Por fim, o caso de interações com espécies ressonantes à temperatura ambiente, manifesta o seu carácter de mais longo alcance que as forças de van der Waals, visto o raio de Weisskopf rondar os 2 a 4 nm, dependendo da temperatura das espécies [Thorne *et al* 1999].

O critério de validade de cada uma das aproximações acima mencionadas, a teoria de impacto e a aproximação quasi-estática, prende-se com a relação entre a diferença de frequências ao centro de linha e o raio de Weisskopf. A aproximação de impacto é válida quando a diferença de frequências é pequena, ou seja, para o centro da linha, enquanto que a quasi-estática é válida para as asas do perfil [Thorne *et al* 1999]. No entanto, o valor concreto da frequência a partir da qual deixa de ser considerado

centro de linha e passa a considerar-se asas da distribuição varia consoante o tipo de partículas interactuantes. O critério mais rigoroso de definição de validade da aproximação de impacto é, então [Sobel'man *et al* 1995, Thorne *et al* 1999]:

$$|\nu_0 - \nu| < \frac{v_{rel}}{2\pi\rho_W} \sim \left(\frac{v_{rel}}{C'_n}\right)^{1/(n-1)}, \quad (2.21)$$

tendo as grandezas C'_n e \bar{v} os significados já mencionados. Quanto maior for o termo da direita, maior será a gama de aplicabilidade da teoria de impacto. Partículas com um raio de Weisskopf pequeno e uma velocidade relativa média elevada interagem com as espécies radiantes de um modo descrito pela teoria de impacto, ou seja, a sua interacção quebra abruptamente a correlação entre as fases de oscilação do dipolo antes e após a colisão, que é considerada instantânea. A colisão com electrões pode ser analisada segundo esta teoria para praticamente todo o perfil espectral alargado resultante da interacção, uma vez que $v_{rel}/(2\pi\rho_W)$ é da ordem de grandeza das frequências envolvidas em transições na gama do visível e ultravioleta. As interacções com os átomos neutros de espécie diferente da do radiante em condições PTN também podem ser descritas para a maioria do perfil espectral segundo a aproximação de impacto, enquanto que as interacções com átomos ressonantes já só o podem ser para condições de pressão e temperaturas menores.

A partir de valores de $|\nu_0 - \nu|$ superiores a $v_{rel}/(2\pi\rho_W)$, as interacções têm de ser descritas segundo a luz da teoria quasi-estática ou teoria estatística [Sobel'man *et al* 1995, Thorne *et al* 1999]. As colisões com iões com raio de Weisskopf elevado e pequena velocidade média relativa devem ser descritas à luz desta teoria e não da de impacto.

Tendo em consideração que as condições físicas de particular interesse para este trabalho prendem-se com situações onde a pressão, quer das partículas que sofrem excitação, quer de outras partículas que possam ser adicionadas às primeiras, situa-se sempre numa gama de valores bastante baixos (menos de 50 Pa de pressão parcial de espécie radiante e menos de 4000 Pa de espécie atómica não radiante), pode concluir-se acerca da validade da aproximação de impacto para a descrição das colisões aí existentes. No que respeita às interacções com electrões, particularmente

interessantes quando se procede à excitação de uma amostra por aplicação de campo eléctrico externo, a aproximação de impacto é, como visto anteriormente, válida. A interacção com os iões, decorrentes da ionização das espécies atómicas, é diferente de acordo com o parâmetro ρ_W e v_{rel} . Nas condições descritas acima (de $\bar{v} = 2000 \text{ ms}^{-1}$ e $\rho_W = 1 \text{ nm}$) a aproximação de impacto é válida para a maioria da linha espectral. Para iões com um raio de Weisskopf menor e mais lentos, essas colisões teriam de ser contabilizadas recorrendo ao método da aproximação quasi-estática.

Assim sendo, o modelo adoptado para averiguar os efeitos das colisões no perfil de emissão do átomo radiante é o da teoria de impacto, onde se assumem colisões instantâneas e que quebram a correlação entre a fase da radiação absorvida, ou da oscilação do electrão, e a fase da radiação emitida. Esta quebra de fase traduz-se num *alargamento colisional* ou *alargamento de pressão* da linha do mesmo tipo do natural, ou seja, com uma forma Lorentziana. A largura a meia altura desta distribuição é dada por $\Delta\nu^c = \frac{1}{2\pi\tau_c}$, sendo $\Gamma_c = 1/\tau_c$ a frequência de ocorrência de colisões elásticas entre o átomo excitado e a outra espécie (o índice c referindo-se a colisional). Relativamente ao perfil de emissão surgir alargado assimetricamente ou com um desvio relativamente à frequência de centro de linha, nas condições relevantes para o estudo do aprisionamento radiativo em vapores atômicos, estes efeitos não se manifestam. Assim, o perfil espectral devido ao alargamento colisional surge simetricamente distribuído em torno da frequência central não desviada [Molisch e Oehry 1998].

Ao considerar a ocorrência conjunta da perturbação colisional e do alargamento natural, o perfil de emissão resulta da convolução de duas Lorentzianas, também uma Lorentziana mas com diferente FWHM. Dado que os efeitos das colisões e o decaimento radiativo são processos estatisticamente independentes, com constantes cinéticas Γ_r e Γ_c , respectivamente, o parâmetro de largura do perfil resultante é $\Delta\nu^L = \frac{\Gamma_r + \Gamma_c}{2\pi}$. O coeficiente de absorção correspondente ao alargamento natural

e/ou colisional é então dado por:

$$k_L(\nu) = k_0^L \frac{1}{1 + \left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu^L} \right]^2}, \quad (2.22)$$

sendo k_0^L o coeficiente de absorção do centro de linha. No caso de existir apenas alargamento natural, este é definido por $k_0^L = k_0^n = \frac{e^2 N f}{4\pi\epsilon_0 m c}$, como se pode concluir da comparação desta equação com a 2.17.

Num vapor em equilíbrio térmico, a velocidade dos átomos tem uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Devido ao efeito de Doppler, a frequência da radiação emitida pelos átomos é percebida no laboratório com um desvio em relação ao valor no referencial do átomo em repouso.

$$\gamma = \frac{\nu \left(1 - \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c} \right)}{\left[1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (2.23)$$

onde γ e ν são as frequências no referencial do átomo e do laboratório, respectivamente. \mathbf{v} representa a velocidade do átomo e $\hat{\mathbf{k}}$ é definido como o vector de propagação, ou seja, o vector unitário que representa a direcção da radiação emitida.

Uma vez que a velocidade de propagação dos átomos é bastante menor que a velocidade de propagação da radiação (por exemplo, para um vapor de mercúrio a 300 K, a velocidade mais provável vale 158 ms^{-1}), os efeitos relativistas presentes na equação anterior podem ser ignorados e a expressão simplificada a

$$\gamma = \nu - \nu \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c}. \quad (2.24)$$

Além disso, se se assumir – muito realisticamente – que a frequência se afasta muito pouco da frequência do centro de linha, pode considerar-se que $\nu \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c} = \nu_0 \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c}$ e mencionar o desvio causado na frequência como sendo:

$$\Delta\gamma = \Delta\nu - \nu_0 \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c}. \quad (2.25)$$

A distribuição das velocidades dos átomos de massa m ao longo de uma direcção obedece à distribuição de Maxwell-Boltzmann. O perfil espectral da radiação emitida, detectado no referencial do laboratório vem alargado devido ao desvio de Doppler sentido e apresenta uma forma Gaussiana. É conhecido por *alargamento de Doppler*. A expressão para esse perfil Gaussiano é dada por:

$$k(\nu) = k_0^D \exp \left[- \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu^D} \sqrt{\ln 2} \right)^2 \right], \quad (2.26)$$

onde k_0^D é o coeficiente de absorção no centro de linha, dependente da frequência no centro de linha e da sua largura a meia altura, dada por $\Delta\nu^D = \frac{2}{c}\nu_0 \left(\frac{2\ln 2 k_B T}{m} \right)^{1/2}$. O termo $(2\ln 2 k_B T/m)^{1/2} = \bar{v}$ representa a velocidade mais provável dos átomos, à temperatura T .

Os três principais mecanismos de alargamento de linha, natural, colisional e de Doppler, têm de ser contabilizados conjuntamente para a definição do perfil espectral da espécie radiante. Uma vez que não é possível considerar o efeito de cada um dos mecanismos de alargamento da linha, visto pelo menos o natural e o de Doppler existirem sempre que se pretenda fazer medidas do perfil observado, é necessário considerar a convolução da forma intrínseca Lorentziana com o perfil de Doppler, devido às transformações entre o referencial do átomo em repouso e o referencial do observador. Este procedimento origina a distribuição de Voigt, que é expressa como [Milonni e Eberly 1988, Molisch e Oehry 1998]:

$$k_V(\nu) = k_0^D \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{a^2 + \left[\frac{2(\nu - \nu_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu^D} - u \right]^2} du. \quad (2.27)$$

O parâmetro a mede a contribuição relativa de cada um dos mecanismos de alargamento, sendo dado por $a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu^L}{\Delta\nu^D}$. Quanto maior este parâmetro, maior é a importância relativa da distribuição de Lorentz e menor a de Doppler.

Estas distribuições podem ser parametrizadas usando uma frequência adimensional x , em substituição da frequência real ν . Esta frequência é definida em relação

ao centro de linha, como sendo:

$$\begin{aligned} x_D &= \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu^D} \sqrt{\ln(2)} \\ x_L &= \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu^n}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Além disto, as distribuições podem também ser normalizadas a uma área unitária. Utilizando então a frequência adimensional para expressar as distribuições espectrais de Lorentz, Doppler e Voigt (na expressão de Lorentz x é x_L , enquanto que em Doppler e Voigt é x_D) e utilizando Φ como símbolo do perfil de emissão normalizado a área unitária no referencial do laboratório, obtém-se:

$$\begin{aligned} \Phi_L(x) &= \Phi_0^L \frac{1}{1+x^2}, & \text{com} & \quad \Phi_0^L = \frac{1}{\pi} \\ \Phi_D(x) &= \Phi_0^D e^{-x^2}, & \text{com} & \quad \Phi_0^D = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \\ \Phi_V(x) &= \Phi_0^D H(a, x) = \Phi_0^D \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{a^2 + (x-u)^2} du, \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde $H(a, x)$ é referida como função de Voigt.

Os perfis normalizados relacionam-se com os coeficientes de absorção através da seguinte relação (a frequência está expressa em termos de frequência adimensional): $k(x) = k_0 \frac{\Phi(x)}{\Phi(0)}$. Os termos k_0 e $k(x)$ referem-se aos coeficientes de absorção ao centro de linha e de uma frequência genérica x , respectivamente, e são expressos nas unidades habituais de cm^{-1} ou m^{-1} .

O perfil de Voigt apresenta propriedades de ambas as distribuições e pode ser do tipo Doppler ou do tipo Lorentz, conforme o valor do parâmetro de Voigt. Esta dependência é ilustrada na Fig. 2.2, onde a transição entre a distribuição de Lorentz e a de Doppler está bem patente. À medida que o parâmetro de Voigt aumenta o perfil assume uma forma Lorentziana, uma vez que a largura natural aumenta, relativamente à de Doppler. Isto verifica-se por observação na Fig. 2.2 que à medida que a aumenta as asas da distribuição, tipicamente Lorentzianas, passam a ter uma importância superior. Quando a diminui, o perfil aproxima-se de uma forma Gaussiana.

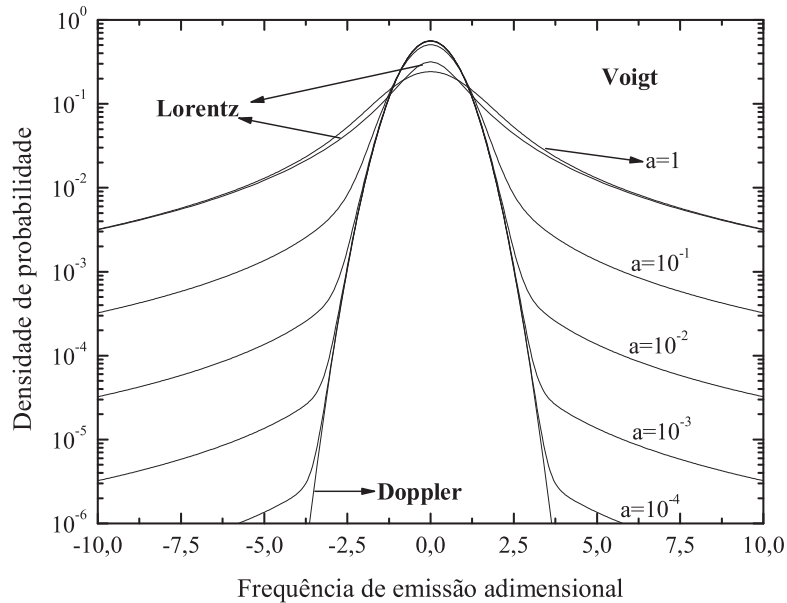


Figura 2.2 : Distribuições espectrais de Lorentz, Voigt $a = 10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} e 1 e Doppler.

2.3.2 Redistribuição completa e parcial em frequências

Durante muito tempo, no estudo de fenômenos ópticos, os autores consideraram a existência de coerência completa entre a frequência absorvida e emitida, no referencial do laboratório. Uma pequena nota para salientar que o termo *coerência* aqui empregue não se refere a diferenças de fase na onda electromagnética, mas é utilizado no sentido de a radiação absorvida e emitida terem a mesma frequência. Mark Zemansky, em 1927, foi o primeiro a advertir para a possível influência da redistribuição de frequências, quando se passava do referencial do átomo para o laboratório, no caso de radiação ressonante em vapores atômicos [Zemansky 1927]. Contudo, até 1932, com o trabalho de Kenty, a coerência completa foi sempre considerada. Este autor foi mais longe e foi o primeiro a incluir a redistribuição das frequências entre a absorção e a emissão da radiação. Fê-lo considerando um alargamento de Doppler puro e os fundamentos físicos por ele invocados eram tão fortes que, de uma situação onde não se considerava qualquer redistribuição, passou-se para o oposto, a redistribuição completa. Isto significa que as frequências da radiação absorvida e emitida

não tinham qualquer relação. O espectro de emissão e de absorção eram o mesmo. Esta assunção é chamada Redistribuição Completa em Frequências, cujo acrónimo CFR deriva do termo anglo-saxónico *Complete Frequency Redistribution*. Holstein, na dedução da equação integro-diferencial que define o fenómeno de aprisionamento radiativo [Holstein 1947] fez uso desta assunção. Contudo, Holstein dispendeu um esforço considerável na sua justificação. O Apêndice do seu artigo original de 1947, com aproximadamente seis páginas, foi dedicado a provar que o espectro de emissão seria proporcional ao coeficiente de absorção e, assim, ao perfil de absorção. Holstein conclui ainda que o alargamento de Doppler origina CFR, se a velocidade tiver uma distribuição Maxwelliana, e que para alargamento colisional esta condição também pode ser assumida com uma precisão relativamente elevada. Quanto ao alargamento natural, o quadro da redistribuição completa parecia mais difícil de se adaptar e apresentava algumas dificuldades que não foram, à altura, superadas.

Considerando o perfil de Voigt, são observados dois comportamentos distintos: (i) no centro de linha, onde o perfil é aproximadamente constante (varia num factor de três ou quatro vezes) e (ii) nas asas da distribuição (frequências muito afastadas do centro de linha), onde o perfil varia abruptamente. A região (i) apresenta um comportamento tipo Doppler e a região (ii) manifesta um comportamento tipo Lorentz. Este comportamento pode ser observado na Fig. 2.2.

A velocidade dos átomos varia durante um evento de absorção e emissão, uma vez que quando um fóton é absorvido, o seu momento linear é adicionado ao do átomo. Consequentemente, em vez de mv , o momento linear do átomo é alterado pelo do fóton, $hk = \frac{h\nu}{c}$, e a velocidade do átomo é alterada. Para uma das linhas de ressonância do mercúrio (185 nm), a uma temperatura de 300 K, a razão entre o momento linear do átomo e do fóton é da ordem de 14000. Assim, considerando este factor, é válido assumir que a velocidade do átomo permanece inalterada durante o processo de absorção. Durante a reemissão sucede o mesmo, com a diferença que o momento linear do fóton é agora subtraído ao do átomo, em vez de somado. Deste

modo, é assumido que a velocidade do átomo permanece praticamente constante durante um evento de absorção e posterior emissão. Uma vez que as frequências de absorção e de emissão coincidem no referencial do átomo em repouso e, de acordo com a Eq. 2.25, a diferença entre a radiação absorvida e a emitida, no referencial do observador, será provocada pela alteração da direção de propagação. Se se puder considerar que o processo de emissão é isotrópico, a direção de emissão será aleatória.

Devido ao perfil Lorentziano, os fótons com frequências elevadas serão absorvidos, principalmente, por átomos movendo-se lentamente. Por conseguinte, nas asas da distribuição, para que a radiação seja absorvida, os átomos têm de possuir uma velocidade muito reduzida. Quando ocorre emissão, o átomo excitado tem praticamente a mesma velocidade que tinha na altura da absorção e tem uma probabilidade muito elevada de reemitir um fóton na mesma asa da distribuição [Frisch 1980]. Nesta situação, não existe redistribuição completa da frequência, mas surge uma correlação entre as frequências de absorção e de emissão. Verifica-se, portanto, a existência de memória parcial do evento de absorção prévio. A redistribuição da frequência deixa de ser completa e passa a ser parcial, sendo esta situação conhecida como Redistribuição Parcial em Frequências – PFR (acrónimo do termo inglês *Partial Redistribution Functions*).

As condições de validade de CFR e PFR são discutidas de seguida com mais detalhe. Existem duas condições físicas principais que asseguram a validade da redistribuição completa em frequências em cada evento de absorção e posterior emissão. Em primeiro lugar, o nível energético correspondente ao estado atómico excitado possuir um tempo de vida natural médio grande o suficiente para que a espécie sofra um elevado número de colisões elásticas antes de emitir. Nesta situação, a espécie excitada sofre várias perturbações na sua fase de vibração e quando vai emitir, a frequência da radiação libertada não se apresenta correlacionada com a da radiação absorvida. A segunda situação que também gera redistribuição completa ocorre quando o meio considerado é muito denso. Este facto implica que as colisões elásticas sejam muito

frequentes, quer entre átomos no estado fundamental, quer envolvendo átomos no estado excitado. Deste modo, o mesmo fenómeno de redistribuição das frequências ocorre.

As duas situações anteriores resumem-se a uma única, onde o factor que determina se a energia do átomo excitado é alterada ou não é a comparação entre o tempo de vida do estado excitado e o tempo médio que decorre entre colisões. Se o segundo for inferior ao primeiro, então as colisões elásticas ocorrem enquanto o átomo está excitado e provocam o alargamento do perfil espectral emitido, originando Redistribuição Completa em Frequências.

Considerando um meio atómico que não esteja na situação limite supra descrita, verifica-se a ocorrência de “memória” parcial dos eventos passados e existe uma relação entre a frequência do fotão absorvido e libertado por uma espécie. Existe uma redistribuição apenas parcial das frequências dos fotões numa vasta gama de situações não englobadas nas descritas anteriormente. Tomando isto em consideração, verificam-se diferenças práticas importantes na previsão de grandezas com importância tanto teórica como experimental, relativas ao fenómeno de absorção e emissão de radiação.

O trabalho pioneiro no estudo da condição de PFR foi levado a cabo no campo da Astrofísica. As condições para a existência de redistribuição parcial foram inicialmente discutidas por Zanstra em 1941, de um modo qualitativo. Após algumas contribuições neste campo, David Hummer, em 1962, reuniu e organizou a informação existente e acrescentando-lhe novas funcionalidades [Hummer 1962], propondo uma definição de distribuições espectrais que reflectissem as condições de PFR. O seu artigo tornou-se uma referência clássica e indispensável neste campo. A nomenclatura por ele utilizada foi assumida como padrão pelos autores posteriores como Jefferies [Jefferies 1968], Mihalas [Mihalas 1978] e Cannon [Cannon 1985]. As funções de redistribuição em frequências são discutidas nas secções seguintes.

2.3.3 Funções de redistribuição dependentes do ângulo

Os efeitos da redistribuição são estudados tendo em consideração que uma parte desta é causada pelo espectro intrínseco da radiação emitida no referencial do átomo e outra parte deve-se à transposição desses efeitos para o referencial do laboratório. No processo de definição da redistribuição tanto no referencial do átomo em repouso, como no do laboratório, torna-se necessário considerá-la em termos de duas coordenadas diferentes: frequência e direcção dos fotões. Este procedimento é feito em duas fases distintas. A primeira fase compreende a consideração do perfil de emissão intrínseco das espécies excitadas, atendendo apenas à alteração da frequência de emissão relativamente à de absorção, no referencial do átomo em repouso. Seguidamente, é necessário operar as transformações necessárias para transpor as funções de redistribuição do referencial atómico para o do laboratório. Necessariamente, tem de recorrer-se à distribuição de velocidades dos átomos, o que causa um desvio de Doppler, no referencial do laboratório, entre as frequências de absorção e de emissão. Assim, surge uma redistribuição da frequência, adicionalmente à já existente no referencial atómico. Este efeito foi inicialmente discutido por Zanstra, de um modo qualitativo, e desenvolvido por Hummer no seu artigo de referência [Hummer 1962].

As frequências da radiação absorvida e emitida no referencial do átomo em repouso são designadas por γ' e γ , respectivamente. As grandezas com apóstrofo referem-se a eventos de absorção e as sem apóstrofo referem-se a emissão. A probabilidade da radiação de frequência γ' ser absorvida é $f(\gamma')$, enquanto que a probabilidade conjunta da radiação absorvida com frequência γ' seja posteriormente emitida com frequência γ é representada por $p(\gamma', \gamma)$. Assim, a primeira função é o perfil de absorção do átomo e a última é a função de redistribuição em frequências. Ambas as funções são normalizadas, tal que $\int_0^\infty f(\gamma')d\gamma' = 1$ e $\int_0^\infty p(\gamma', \gamma)d\gamma' = \int_0^\infty p(\gamma', \gamma)d\gamma = 1$. Para estabelecer a forma concreta das funções de redistribuição, serão consideradas algumas situações limite [Hummer 1962, Jefferies 1968, Mihalas 1978, Cannon 1985, Molisch e Oehry 1998].

(I) Emissão coerente com ambos os níveis estreitos

A situação de existir emissão coerente quando a transição electrónica se dá entre dois níveis infinitamente estreitos corresponde a uma transição em que ambos os níveis energéticos são estáveis e não têm tendência a decair, apresentando portanto tempos de vida média infinitos. Assim, não há alargamento natural dos níveis. Além disso, não existe alargamento colisional. Consequentemente, se nenhum dos níveis de energia envolvidos na transição sofre alargamento, a radiação emitida sê-lo-ia sempre com a mesma frequência, produzindo um espectro constituído por uma única linha. Há coerência completa entre a absorção e a emissão, não havendo lugar a qualquer redistribuição das frequências no referencial atómico.

O perfil de absorção corresponde à função δ , sendo $f(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma_0)$, onde γ_0 é a frequência correspondente à transição atómica. O perfil de emissão corresponde a $p(\gamma', \gamma) = \delta(\gamma' - \gamma)$. Isto implica que a emissão só ocorre à mesma frequência de absorção, ou seja, só ocorre a γ_0 . Verifica-se então a existência de coerência completa entre absorção e emissão.

Esta situação só é interessante como caso limite uma vez que, pelo menos um dos níveis envolvidos numa transição electrónica, é sempre alargado naturalmente. É portanto, uma conjuntura puramente teórica, mas útil porque permite isolar o efeito do alargamento de Doppler puro.

(II) Emissão coerente com o nível inferior estreito e o superior com alargamento natural

Neste caso, o nível inferior é usualmente o do estado fundamental, uma vez que este é o único que não apresenta um tempo de vida determinado, mas sim no qual é possível o átomo ficar indefinidamente. Se se tratar de um estado metaestável pode considerar-se uma aproximação razoável a este caso. O nível superior tem um tempo médio de vida, o que implica que o átomo decaia para o seu estado fundamental, em média, ao fim deste tempo. Assim, o nível superior está afectado pelo alargamento natural causado pela incerteza associada a τ_0 , como explicado anteriormente. No

quadro acima descrito está a considerar-se que não ocorrem colisões elásticas, pelo que não existe alargamento colisional.

O alargamento natural do nível superior envolvido na transição corresponde a um perfil de absorção Lorentziano, com $\text{FWHM} = \Gamma_r / (2\pi)$, como já mencionado.

Dado que o átomo excitado não sofre colisões, a oscilação do electrão não é interrompida, pelo que a emissão ocorre sem alteração da frequência do fóton libertado. Consequentemente, não há redistribuição na frequência dos fótons absorvido e emitido. O perfil de emissão para esta situação é, como para a (I), $p(\gamma', \gamma) = \delta(\gamma' - \gamma)$, o que implica que a emissão ocorre à mesma frequência da absorção, sabendo que esta apresenta um perfil Lorentziano.

(III) Redistribuição completa com o nível inferior alargado colisionalmente e o nível superior alargado radiativa e colisionalmente

Esta situação descreve transições entre um nível excitado do átomo e o seu estado fundamental (a mesma situação do caso (II)), mas onde as colisões assumem um papel importante. As condições físicas para tal acontecer estão reunidas e há indução da alteração do estado de vibração do dipolo eléctrico do átomo excitado, de acordo com a teoria de impacto. Consequentemente, ao decair para o estado fundamental o átomo emite fótons com uma frequência descorrelacionada da da radiação absorvida [Mihalas 1978].

A linha espectral correspondente à absorção é do tipo Lorentziano, onde o parâmetro de largura inclui, além do alargamento natural, também o colisional, ou seja, $\text{FWHM} = \Gamma / (2\pi) = (\Gamma_r + \Gamma_c) / (2\pi)$.

O perfil de redistribuição das frequências é totalmente independente da frequência de absorção, uma vez que não há correlação entre as frequências dos fótons absorvidos e emitidos. Assim, o perfil de emissão será o mesmo que o de absorção [Mihalas 1978], pelo que $p(\gamma', \gamma) = f(\gamma)$.

Existe ainda um quarto caso referenciado na literatura como correspondendo às

transições entre dois níveis alargados natural e colisionalmente, em que, logicamente, o nível inferior não é o fundamental. Uma vez que esta situação não apresenta interesse do ponto de vista deste trabalho, em que o foco é a radiação ressonante, e não contribui para a compreensão mais aprofundada da redistribuição no referencial do átomo, não será alvo de atenção detalhada.

Considerando os três quadros de condições físicas, os mais relevantes, do ponto de vista de mais próximos da realidade, são os descritos nas situações (II) e (III). O caso (I) é interessante para identificar o efeito de Doppler puro, mas não tem aplicabilidade.

Na maioria das situações de interesse prático, as condições físicas existentes não são descritas exclusivamente pelo cenário (II) nem pelo (III), mas sim por uma mistura de ambos. O alargamento radiativo existe, mas normalmente existe também uma fracção, mais ou menos significativa, de átomos que sofre colisões elásticas que redistribuem a frequência de emissão, originando também alargamento colisional. No entanto, se o efeito dessas colisões for pouco significativo, a coerência de frequências no referencial do átomo não é totalmente perdida, mas sim apenas parcialmente. Este facto implica que nem há coerência completa, nem redistribuição completa das frequências. Assim sendo, essa situação localiza-se entre os limites (II) e (III). Pode definir-se $(1 - P_c)$ como a fracção de átomos que se espera emitir radiação sem sofrer colisões que descorrelacionem as frequências de absorção e emissão e P_c como a fracção de átomos cujas colisões por eles sofridas quebram totalmente a relação entre absorção e emissão.

$$(1 - P_c) \simeq \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_c}, \quad P_c \simeq \frac{\Gamma_c}{\Gamma_r + \Gamma_c}. \quad (2.30)$$

A função de redistribuição para estas situações foi definida por Zanstra como:

$$p(\gamma', \gamma) = (1 - P_c)p_{II}(\gamma', \gamma) + P_cp_{III}(\gamma', \gamma). \quad (2.31)$$

A primeira fase de escrita das funções de redistribuição está agora concluída. A segunda fase passa por transformar as funções obtidas no referencial centrado no átomo para o referencial fixo do laboratório, considerando para tal a distribuição de velocidades dos átomos.

Na secção 2.3.2 foi assumido e justificado que a velocidade dos átomos durante o processo de absorção e posterior emissão é aproximadamente constante. As radiações absorvida e emitida têm direcções de propagação definidas por $\hat{\mathbf{k}}'$ e $\hat{\mathbf{k}}$, respectivamente. Transformar a frequência de um referencial para o outro através do desvio de Doppler resulta, como já mostrado, em $\gamma = \nu - \nu \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c}$.

Neste ponto é importante definir a função de redistribuição angular $g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})$; esta contabiliza a redistribuição das direcções de emissão da radiação, face à direcção da radiação absorvida. Representa assim a probabilidade conjunta de um átomo absorver um fóton que se desloca na direcção $\hat{\mathbf{k}}'$ e emitir na direcção $\hat{\mathbf{k}}$. Esta função é normalizada para todas as direcções possíveis, ou seja, para todos os ângulos sólidos descritos entre os dois vectores de propagação, de tal modo que $\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) d\Omega' = 1$. A distribuição angular pode assumir diferentes formas, sendo as mais simples a isotrópica e a dipolar. A primeira assume igual probabilidade de emissão para todos os ângulos sólidos, enquanto que a segunda é dada por:

$$g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta), \quad (2.32)$$

onde θ corresponde ao ângulo formado entre os vectores $\hat{\mathbf{k}}'$ e $\hat{\mathbf{k}}$.

Tendo estas considerações em mente, define-se a probabilidade conjunta de a absorção de um fóton de frequência compreendida em $(\gamma', \gamma' + d\gamma')$ e direcção definida, dentro do ângulo sólido $d\Omega'$, em torno de $\hat{\mathbf{k}}'$ e posterior emissão com frequência $(\gamma, \gamma + d\gamma)$ e direcção dentro do ângulo sólido $d\Omega$, em torno de $\hat{\mathbf{k}}$, no referencial em repouso do átomo como sendo:

$$g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) f(\gamma') p(\gamma', \gamma) d\gamma' d\gamma \frac{d\Omega'}{4\pi} \frac{d\Omega}{4\pi}. \quad (2.33)$$

Se as frequências forem transpostas para o referencial do laboratório, a função

de redistribuição neste referencial é definida pela expressão seguinte:

$$R(\nu', \hat{\mathbf{k}}'; \nu, \hat{\mathbf{k}}) = g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) f\left(\nu' - \nu' \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}'}{c}\right) p\left(\nu' - \nu' \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}'}{c}, \nu - \nu \frac{\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{k}}}{c}\right) \quad (2.34)$$

e representa a densidade de probabilidade da radiação de frequência ν' e direcção incidente $\hat{\mathbf{k}}'$ ser absorvida por um átomo de velocidade \mathbf{v} , dando origem à emissão de radiação com frequência ν e direcção $\hat{\mathbf{k}}$.

A fase final da dedução das funções de redistribuição no referencial do laboratório é ponderar a função com a distribuição de velocidades dos átomos (Maxwelliana). Esta operação resulta em [Mihalas 1978]:

$$R(\nu', \hat{\mathbf{k}}'; \nu, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\pi} g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u_1^2) f(\nu' - \Delta\nu^D u_1) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-u_2^2) p(\nu - \Delta\nu^D (u_1 \cos \theta + u_2 \sin \theta), \nu' - \Delta\nu^D u_1) du_2 du_1. \quad (2.35)$$

Repare-se que a função de redistribuição no referencial do átomo pode ser factorizada nas dependências angular e de frequência, como visto na Eq. 2.33, enquanto que para a função no referencial do laboratório, este procedimento já não é possível. Aqui, a frequência e a distribuição angular estão correlacionadas, devido à integração sobre a distribuição de velocidades dos átomos levada a cabo. A independência entre frequência e ângulo de emissão no referencial do átomo só é válida quando se considera que a radiação não é polarizada. Por este motivo, a teoria clássica de Redistribuição Parcial em Frequências apresentada aqui, só é válida para a absorção de luz não polarizada [Hummer 1962, Cannon 1985, Stenflo 1996].

Fazendo uso da equação geral Eq. 2.35 e considerando os perfis de absorção e de emissão para cada uma das situações descritas em (I), (II) e (III) é possível deduzir a função de redistribuição para cada um destes casos [Hummer 1962, Mihalas 1978, Cannon 1985]. Este procedimento será levado a cabo utilizando a frequência adimensional definida anteriormente x , em vez da frequência real ν .

Para o caso (I), existe coerência completa no referencial do átomo, uma vez que não há alargamento natural de nenhum dos níveis envolvidos na transição electrónica. No referencial do laboratório surge o efeito de Doppler e a função de redistri-

buição adopta a seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_I(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi \text{sen } \theta} \cdot \exp \left[-x^2 - \left(\frac{x' - x \cos \theta}{\text{sen } \theta} \right)^2 \right] \text{ se } \theta \neq 0 \\ R_I(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi^{1/2}} \delta(x - x') \exp[-x'^2] \text{ se } \theta = 0. \end{array} \right. \quad (2.36)$$

Na situação (II), surgem tanto o alargamento colisional como o natural, pelo que a função de redistribuição resulta na expressão seguinte, onde o parâmetro a é o parâmetro de Voigt já definido:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{II}(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi \text{sen } \theta} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x'}{\text{sen } (\theta/2)} \right)^2 \right] \cdot \\ \quad \cdot H \left[\frac{a}{\cos(\theta/2)}, \frac{(x+x')}{2 \cos(\theta/2)} \right] \text{ se } \theta \neq 0 \\ R_{II}(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi^{1/2}} \delta(x - x') H[a, x'] \text{ se } \theta = 0. \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Para o quadro (III), são considerados os três mecanismos de alargamento. A função de redistribuição no referencial do átomo $p(\gamma', \gamma)$ é totalmente independente da frequência de absorção, pelo que até se poderia representar por $p(\gamma)$. A função de redistribuição é

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{III}(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi^2} \frac{a}{\text{sen } \theta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u_1^2} H\left(\frac{a}{\text{sen } \theta}, \frac{x}{\text{sen } \theta} - u_1 \cot \theta\right)}{a^2 + (x' - u_1)^2} du_1 \text{ se } \theta \neq 0 \\ R_{III}(x', \hat{\mathbf{k}}'; x, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{g(\hat{\mathbf{k}}', \hat{\mathbf{k}})}{\pi^{1/2}} \left(\frac{a}{\pi}\right)^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u_2^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u_1^2}}{a^2 + (x' - u_1)^2} \frac{1}{a^2 + (x' - u_1 - u_2)^2} du_1 du_2 \text{ se } \theta = 0. \end{array} \right. \quad (2.38)$$

O trabalho original de Hummer, em 1962, acerca da função de redistribuição foi, como já referido, base para vários desenvolvimentos. Jong-Sen Lee [Lee 1974, Lee 1977, Lee 1982] complementou o trabalho de Hummer, fazendo uma reinterpretação probabilística das funções de redistribuição. Lee utilizou a regra de Bayes [Feller 1968] para obter a probabilidade condicional de emissão de um fóton de frequência x e com direcção de emissão $\hat{\mathbf{k}}'$, dado que houve absorção de um fóton de frequência x e direcção de incidência $\hat{\mathbf{k}}$. De acordo com esta regra, se $R(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}, x)$ é a densidade de probabilidade conjunta de $(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}, x)$, então a probabilidade de

emissão condicional a x na direcção $\hat{\mathbf{k}}$, dado que houve absorção a x' da direcção $\hat{\mathbf{k}}'$ é dada por $R(x|\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}) = R(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}, x) / P(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}})$, onde $P(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}})$ é a probabilidade de ocorrer emissão, dado que houve absorção a $(\hat{\mathbf{k}}', x')$. Esta probabilidade é descrita pelo espectro de absorção, se se assumir que este é independente da direcção da radiação absorvida. Deste modo, $P(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}) = \Phi(x')$, pelo que a probabilidade condicional surge como:

$$R(x|\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}) = \frac{R(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}, x)}{\Phi(x')}. \quad (2.39)$$

Uma vez que esta probabilidade de emissão é condicional ao facto de a absorção ter ocorrido, vem normalizada da forma usual $\int_{-\infty}^{+\infty} R(x|\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}) dx = 1$. A Eq. 2.39 mostra que se a probabilidade conjunta de emissão e absorção $R(\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}, x)$ pudesse ser descrita pelo produto de um espectro de absorção e um de emissão, *i.e.*, as condições físicas implicassem a existência de redistribuição completa em frequências, então $R(x|\hat{\mathbf{k}}', x'; \hat{\mathbf{k}}) = \frac{\Phi(x')\Phi(x)}{\Phi(x')} = \Phi(x)$. Este resultado confirmaria a existência de CFR.

As funções de redistribuição (condicionais) dependentes do ângulo para os casos (I), (II) e (III) são representadas graficamente e os efeitos de redistribuição patentes em cada uma são discutidos. O parâmetro de Voigt é escolhido considerando que o alargamento colisional não é fortemente sentido, uma vez que, se assim não for, a “memória” dos eventos passados desvanece-se e PFR não seria válida. Assim, o valor de 0,001 para este parâmetro é escolhido como um valor representativo destas condições [Gallagher 1996].

Os casos (I) e (II) negligenciam a existência de colisões e assumem total coerência no referencial atómico. Uma vez que a redistribuição no referencial do observador tem origem no desvio de Doppler entre as direcções de absorção e de emissão, se a emissão ocorrer na mesma direcção do que a absorção ($\theta=0$), não há redistribuição. Isto explica a função δ nas expressões de R_I e R_{II} , nas Eqs. 2.36 e 2.37. Para um ângulo de $\theta = \pi/2$, os vectores $\hat{\mathbf{k}}$ e $\hat{\mathbf{k}}'$ são ortogonais. Se se substituir o ângulo θ por $\pi/2$ nas expressões das funções R_I e R_{III} obtém-se, respectivamente, as expressões para as funções de Doppler e Voigt (ver Eq. 2.29). Este facto leva à conclusão que,

para este ângulo, a redistribuição é completa. Para todas as restantes situações (incluindo R_{II} para $\theta = \pi/2$) a redistribuição não é completa e a emissão é parcialmente condicionada pela absorção.

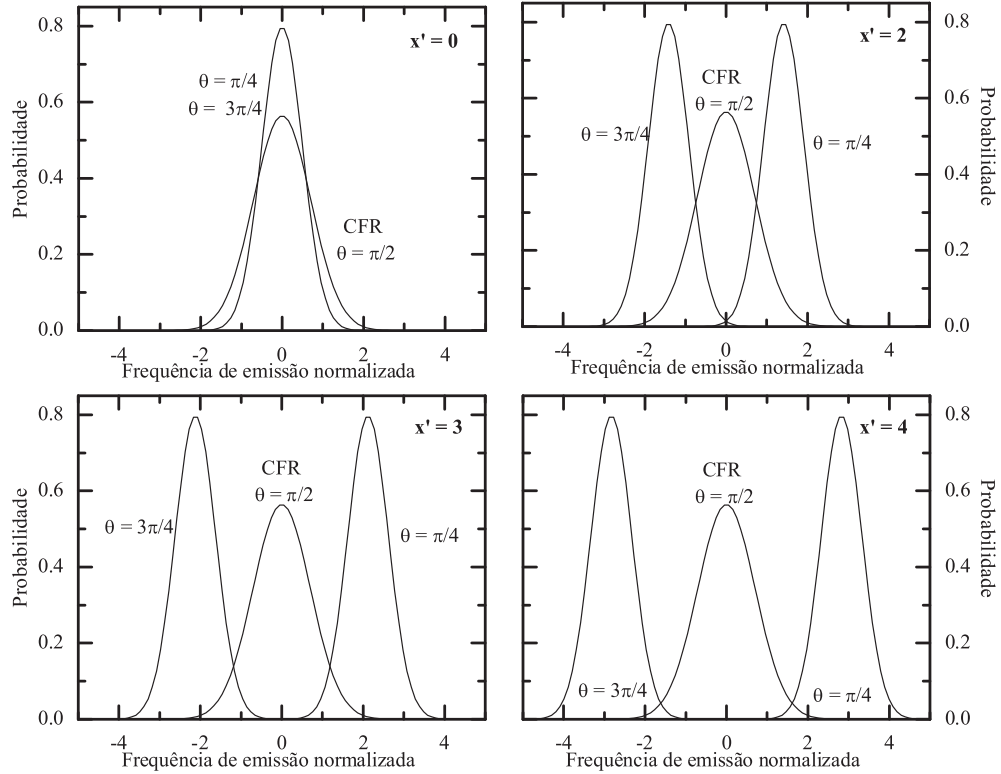


Figura 2.3 : Perfil de redistribuição condicional R_I , em função da frequência de absorção x' e do ângulo θ .

A Fig. 2.3 para a função condicional R_I mostra que, mesmo sob condições de coerência completa no referencial do átomo, há uma redistribuição considerável para uma vasta gama de situações, no referencial do laboratório. O comportamento desta função reflecte contribuições de redistribuição completa, assim como de coerência completa. A importância relativa de cada tipo de contribuição é ditada pelo ângulo entre absorção e emissão. Atendendo ao gráfico para a frequência de absorção $x' = 0$, verifica-se que no centro de linha a emissão está praticamente toda redistribuída; para a frequência de absorção 1, não é apresentada figura, uma vez que é muito semelhante à de $x' = 0$. À medida que se avança para as asas, aumenta a coerência entre absorção e emissão, uma vez que a probabilidade de haver emissão à frequência

de absorção é muito superior do que a outra frequência.

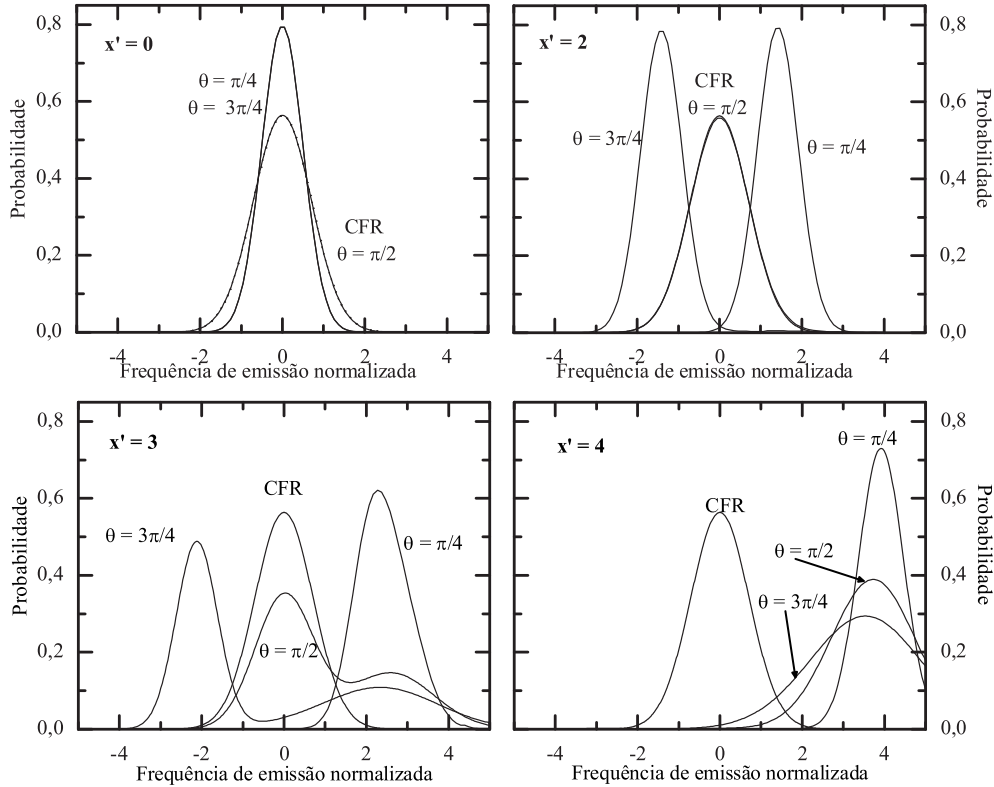


Figura 2.4 : Perfil de redistribuição condicional R_{II} , em função da frequência de absorção x' e do ângulo θ .

A função R_{II} está graficamente descrita na Fig. 2.4. O seu comportamento é bastante diferente do da função R_I . Há uma diferença qualitativa na frequência da emissão observada quando a absorção ocorre no centro de linha ou nas asas. Se a absorção acontecer no centro de linha, o comportamento é muito semelhante ao observado para um efeito de Doppler puro, como na Fig. 2.3. Por outro lado, quanto mais afastado do centro de linha, mais significativa se torna a coerência entre absorção e emissão. Observa-se que o perfil de emissão condicional torna-se centrado na frequência de absorção, à medida que esta se afasta para as asas da distribuição. Para além disto, mesmo para o ângulo de $\theta = \pi/2$, para o qual as funções R_I e R_{III} apresentam redistribuição completa, a coerência é revelada com o surgimento de um segundo máximo relativo ao valor da frequência de absorção.

A Fig. 2.5 mostra o comportamento da função R_{III} para as mesmas condições

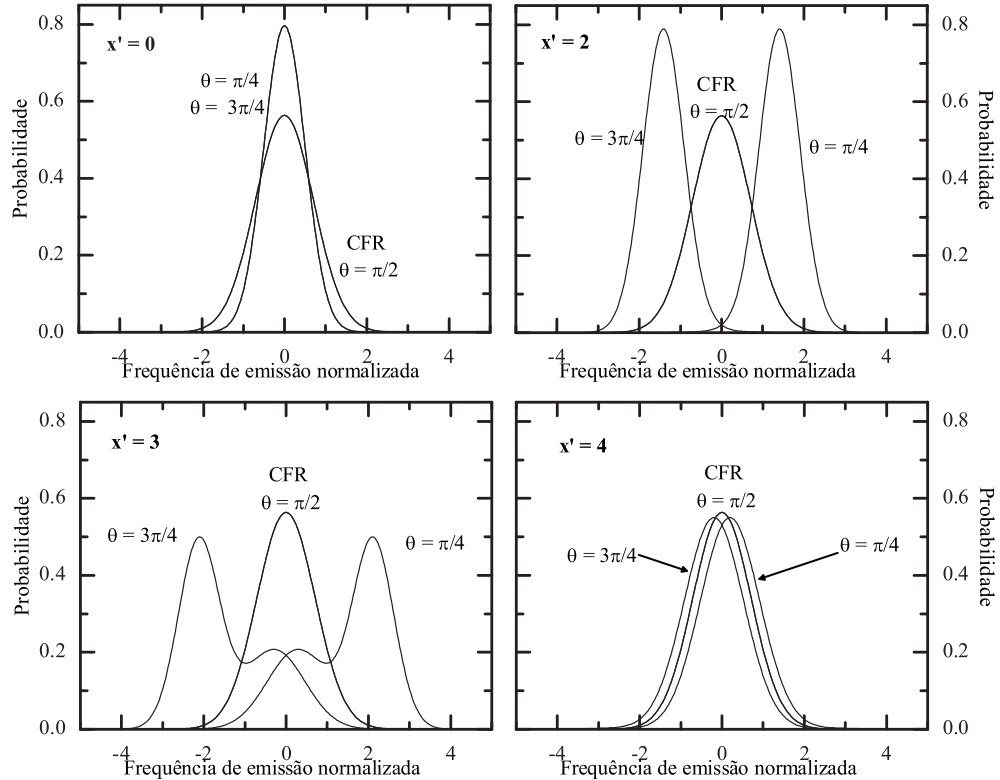


Figura 2.5 : Perfil de redistribuição condicional R_{III} , em função da frequência de absorção x' e do ângulo θ .

das figuras anteriores. A diferença qualitativa entre R_{II} e R_{III} é a redistribuição completa no referencial do átomo, antes da emissão. Devido a isto, a emissão na mesma direcção da absorção ($\theta = 0$) já não é coerente no referencial do laboratório. O comportamento ao centro de linha é similar ao da função R_{II} , com a diferença principal da existência de um pico estreito centrado na frequência de absorção.

Das três funções de redistribuição, R_I possui interesse apenas teórico, uma vez que a condição física que assume é irrealista. As funções R_{II} e R_{III} possuem interesse prático, dado que reflectem a situação de um alargamento do tipo Lorentziano no referencial do átomo, afectado pelo efeito de Doppler, quando observado de um referencial fixo, o que é uma situação realista.

O comportamento destas funções é semelhante quando a absorção ocorre ao centro de linha. De modo a absorver fótons nesta gama de frequências, os átomos

movem-se com velocidades baixas a moderadas. O efeito de Doppler não é muito forte a estes valores de velocidade, o que implica que os fótons absorvidos por estes átomos terão frequências muito próximas da do centro de linha.

Quando a absorção ocorre nas asas longínquas da distribuição, resulta essencialmente das asas da distribuição de Lorentz homogênea. Devido à distribuição térmica de Maxwell-Boltzmann das velocidades atômicas, a maioria dos átomos move-se a baixas velocidades. A reemissão será diferente para R_{II} e R_{III} , de acordo com o seguinte: uma vez que há coerência completa no referencial atômico para a função R_{II} e a velocidade atômica é tipicamente baixa, a emissão será maioritariamente coerente no referencial do laboratório. Para R_{III} , há redistribuição completa com o perfil de Lorentz no referencial do átomo, que sofre convolução com o perfil de Doppler, originando uma redistribuição quase completa no referencial do observador. Apesar disto, surge também alguma coerência, uma vez que a velocidade dos átomos é também baixa e o efeito de Doppler não é muito forte.

2.3.4 Funções de redistribuição integradas no ângulo

As funções de redistribuição presentes nas Eqs. 2.36 a 2.38 contêm toda a informação relativa à frequência e direcção da radiação incidente e emitida. Da sua análise, pode concluir-se que a dependência angular e da frequência estão fortemente interligadas. Observa-se, por exemplo, que para qualquer das funções estudadas, os fótons que são reemitidos com elevada coerência espacial (em que o ângulo feito pelas direcções de absorção e de emissão é pequeno), apresentam também uma grande coerência de frequências [Lee 1977].

No entanto, a informação sobre a parte angular das funções de redistribuição é particularmente importante para o caso da radiação polarizada. No estudo de luz não polarizada, esta informação não é fulcral. A redistribuição em frequências tem consequências muito mais importantes que as correlações entre as direcções dos fótons absorvidos e emitidos, uma vez que a distância que os fótons percorrem num meio atômico é altamente dependente da sua frequência (este tópico

será discutido no próximo capítulo, na secção 3.4.1). Este raciocínio leva à conclusão que, se de algum modo, a dependência angular puder deixar de ser explícita, para passar a ser implícita, haverá vantagens claras do ponto de vista de simplicidade de tratamento das funções e não haverá perda significativa de exactidão [Mihalas 1978, Cannon 1985, Hubeny 1984]. Assim, é proposto o uso de funções de redistribuição pesadas pela dependência angular, mas integradas para todos os ângulos. As funções de redistribuição integradas no ângulo são, portanto, uma aproximação às funções mais realistas, dependentes de x e θ , mas são uma muito boa aproximação. Estudos feitos tendo em conta tanto as funções resolvidas no ângulo, quanto integradas no ângulo em meios homogêneos mostram diferenças desprezáveis nos resultados obtidos com uma ou outra abordagem [Mihalas 1978].

As funções de redistribuição integradas no ângulo “...contabilizam completamente a alteração da frequência dos fótons emitidos, cuja acção afecta crucialmente (...) a probabilidade de escape...” [Mihalas 1978]. Esta abordagem é extremamente útil, dado que diminui em muito o esforço matemático e computacional exigido, considerando na totalidade a informação relativa à redistribuição em frequências – a mais relevante – e ultrapassando a dificuldade de tomar em consideração a informação secundária, relativa à redistribuição angular.

O procedimento necessário para obter as funções integradas no ângulo passa por integrar a Eq. 2.34 (com a dependência da velocidade) para todas as direcções possíveis, (ou seja, sobre o perfil angular $g(\mathbf{k}', \mathbf{k})$) e depois ponderar essa grandeza com a distribuição Maxwelliana de velocidades atômicas [Hummer 1962]. Essa integração pode ser feita considerando várias distribuições angulares possíveis, mas sê-lo-á com base numa distribuição isotrópica, por apresentar maior simplicidade e representar bem a gama de condições físicas que se pretende contemplar neste trabalho, como será discutido mais à frente no capítulo 3.

$$R(\nu', \nu) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} R(\hat{\mathbf{k}}', \nu'; \hat{\mathbf{k}}, \nu) d\Omega'. \quad (2.40)$$

Após este procedimento, as funções podem ser novamente apresentadas em termos de frequências adimensionais, pelo que se passa a considerar as funções de

redistribuição integradas no ângulo $R(x', x)$.

A dedução das expressões específicas das funções integradas no ângulo é omitida, uma vez que o processo foi já descrito no parágrafo anterior. Para uma completa dedução destas funções, verifique-se o artigo de 1962 de David Hummer [Hummer 1962], assim como a obra de Dimitri Mihalas [Mihalas 1978].

Uma figura que pretende resumir as condições de validade de cada função é apresentada a seguir (Fig. 2.6). Seguidamente, são também apresentadas as formas finais das funções integradas no ângulo para os casos (I), (II) e (III).

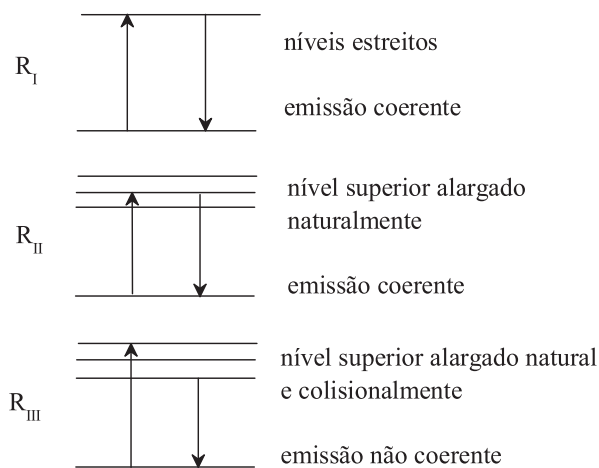


Figura 2.6 : Esquema das condições em que se descrevem R_I , R_{II} e R_{III} .

(I) Emissão coerente com ambos os níveis estreitos

A situação (I) refere-se à existência de apenas alargamento de Doppler no referencial do laboratório como visto anteriormente, uma vez que resulta de coerência completa no átomo. Apesar desta coerência, devido ao movimento térmico dos átomos, as frequências detectadas no laboratório estão distribuídas de uma forma Gaussiana. Um observador só detecta a mesma frequência na absorção e emissão se a direcção do fóton emitido for a mesma do absorvido. Ora, isso só sucederá em alguns casos pontuais; na maioria das vezes em que um evento de absorção e emissão ocorra, as frequências serão diferentes. Apesar deste facto, não acontece que

a frequência de emissão seja totalmente independente da de absorção, como seria de esperar em condições de CFR.

Suponha-se que a radiação absorvida tem uma frequência numa das asas da distribuição de Doppler. Isto significa que o átomo que absorve tem necessariamente uma velocidade elevada. Devido à coerência no referencial atômico, a frequência da radiação emitida é a mesma da absorvida. Uma vez que o átomo mantém a sua velocidade durante o processo de absorção e emissão do fóton, esta mantém-se elevada, pelo que a probabilidade de emitir um fóton afastado do centro de linha é bastante significativa. Muito mais do que seria em condições de CFR, uma vez que o perfil espectral de Doppler é proporcional a e^{-x^2} , decaindo muito rapidamente. Este exemplo é explicativo da razão de ocorrência da redistribuição parcial em frequências, no âmbito da situação física de alargamento de Doppler puro.

A função de redistribuição integrada no ângulo para o caso (I) é:

$$R_I(x', x) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}[\max(|x'|, |x|)], \quad (2.41)$$

onde $\operatorname{erfc}(y)$ representa a função de erro complementar. A função R_I está representada na Fig. 2.7 para vários valores de frequência de absorção.

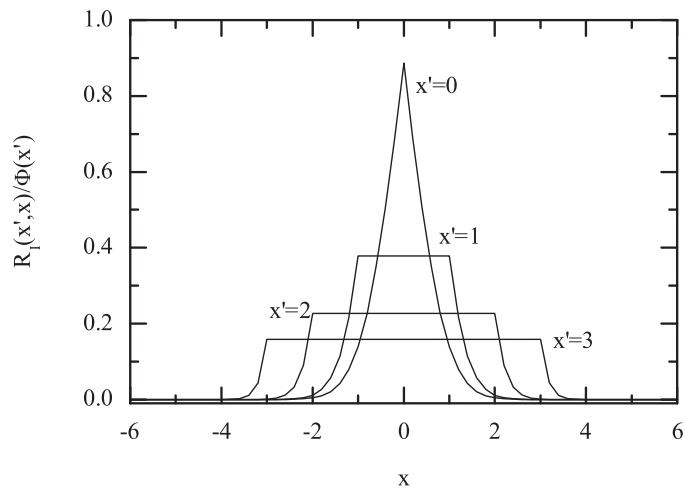


Figura 2.7 : Função $R_I(x', x)/\Phi_D(x')$ para as frequências de absorção 0, 1, 2 e 3.

(II) Emissão coerente com o nível inferior estreito e o superior com alargamento natural

Este quadro físico traduz-se num alargamento natural e de Doppler no referencial do laboratório, correspondendo a um perfil de absorção Lorentziano e coerência completa no referencial do átomo. A largura de Doppler é normalmente muito superior à largura natural, apesar do seu perfil $(1/\sqrt{\pi}e^{-x^2})$ decair muito mais rapidamente do que o natural $([\pi(1+x^2)]^{-1})$, à medida que a frequência se afasta do centro de linha. Assim, o centro de linha é dominado pelo perfil de Doppler, enquanto que as asas são do tipo Lorentziano.

Como visto anteriormente, se a radiação absorvida por um átomo tiver uma frequência nas asas da distribuição, torna-se mais provável que a radiação emitida o seja na mesma gama de frequências. Consequentemente, a coerência de frequências é praticamente mantida nas asas da linha. No centro de linha a redistribuição de Doppler é muito forte e a incoerência prevalece. Por este motivo, a frequência da radiação emitida é parcialmente redistribuída em relação à absorção, de acordo com a equação seguinte.

$$R_{II}(x', x) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{\frac{1}{2}|x-x'|}^{\infty} e^{-u^2} \left[\tan^{-1} \left(\frac{\underline{x} + u}{a} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{\bar{x} - u}{a} \right) \right] du, \quad (2.42)$$

$$\underline{x} = \min(|x'|, |x|) \quad \bar{x} = \max(|x'|, |x|).$$

Esta função está representada na Fig. 2.8, para cinco valores de frequência de absorção.

(III) Redistribuição completa com o nível inferior alargado colisionalmente e o nível superior alargado radiativa e colisionalmente

Este caso corresponde a ter alargamento natural, de Doppler e colisional. As colisões afectam todos os átomos excitados, de modo a que haja a quebra abrupta da fase de oscilação dos electrões e, concomitantemente, perda de correlação entre as frequências dos fótons absorvidos e emitidos. Assim, na emissão considerada no referencial atómico há redistribuição completa em frequências. Contudo, no

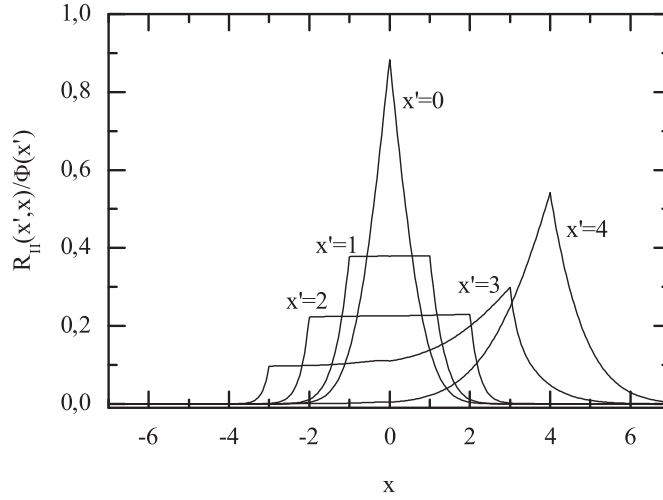


Figura 2.8 : Função $R_{II}(x', x)/\Phi_V(x')$ com parâmetro de Voigt $a = 0,001$ e para frequências de absorção de 0, 1, 2, 3 e 4.

referencial do laboratório mantém-se alguma “memória” das frequências dos fótons absorvidos aquando da emissão, especialmente nas asas da distribuição. A função de redistribuição integrada no ângulo que descreve a situação (III) é [Hummer 1962, Mihalas 1978]:

$$R_{III}(x', x) = \frac{1}{\pi^{5/2}} \int_0^\infty e^{-u^2} \left[\tan^{-1} \left(\frac{x' + u}{a} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{x' - u}{a} \right) \right] \cdot \left[\tan^{-1} \left(\frac{x + u}{a} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{x - u}{a} \right) \right] du \quad (2.43)$$

A probabilidade de emissão a uma certa frequência x , dado que houve absorção à frequência x' está representada graficamente na Fig. 2.9.

A situação descrita no caso (III), em que todos os átomos excitados sofrem colisões elásticas não é de todo realista. Na grande maioria das situações, alguns átomos sofrem essas perturbações, mas outros não. Donde se conclui que a situação mais realista é, como já referido, uma intermédia entre a descrita nos pontos (II) e (III). Para tomar isto em consideração, é definida uma função composta por R_{III} e R_{II} , cada uma na proporção da ocorrência de colisões ou não, respectivamente. Assim, como já feito para as funções de redistribuição no referencial

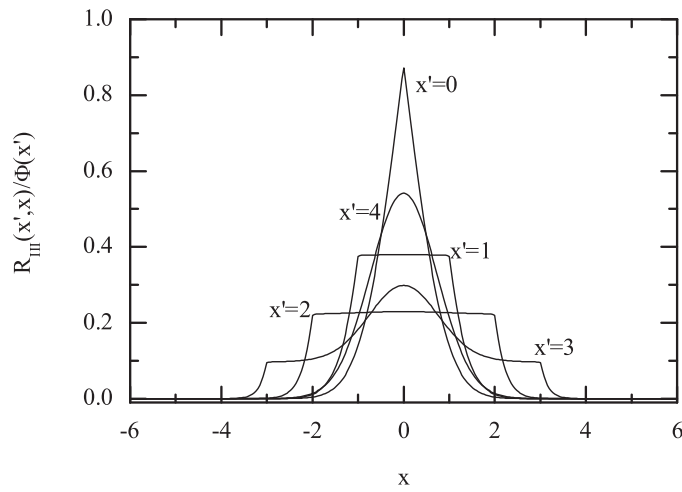


Figura 2.9 : Função $R_{III}(x', x)/\Phi_V(x')$ com parâmetro de Voigt $a = 0,001$ e para frequências de absorção 0, 1, 2, 3 e 4.

atômico [Mihalas 1978, Post 1986], vem:

$$R(x', x) = (1 - P_c)R_{II}(x', x) + P_c R_{III}(x', x). \quad (2.44)$$

Os termos P_c e $1 - P_c$ mantêm o significado previamente definido da probabilidade de haver decaimento dos átomos excitados após sofrerem colisões elásticas e desse decaimento na ausência de colisões, respectivamente.

Capítulo 3

Teoria estocástica do aprisionamento radiativo

Este capítulo foca os aspectos principais da teoria estocástica para o aprisionamento radiativo em vapores atômicos neutros. Um modelo cinético simples será usado como suporte para a dedução de vários parâmetros estocásticos relevantes para o estudo do aprisionamento radiativo. Este modelo baseia-se na descrição da evolução da excitação e transferência de energia num meio opticamente denso e é uma alternativa bastante vantajosa à utilização da equação integro-diferencial de Holstein-Biberman.

A teoria estocástica baseia-se na descrição probabilística do transporte de radiação no meio considerado. Para isso, leva em consideração parâmetros físicos do sistema, tais como os espectros de absorção e emissão das espécies químicas consideradas, a eficiência de emissão radiativa, a densidade numérica da espécie absorvente, detalhes da geometria das células e ainda da excitação primária da mesma. Estas quantidades físicas são utilizadas para simular computacionalmente o fenómeno de aprisionamento da radiação e obter as observáveis desejadas, quer directamente, quer através de manipulação algébrica posterior à modelização.

Neste capítulo, será dada especial atenção às distribuições espectrais de emissão e às condições físicas que as influenciam. Será ainda discutido em que condições são

válidas as suposições de Redistribuição Completa em Frequências (CFR) e Redistribuição Parcial em Frequências (PFR), dando particular ênfase à situação em que esta última se manifesta.

3.1 Modelo cinético

Considere-se uma célula preenchida com uma substância atômica genérica \mathbf{A} , sujeita a excitação externa. O processo de transferência de energia no gás pode ser descrito, de uma forma muito simples, pelo modelo cinético representado na Fig. 3.1.

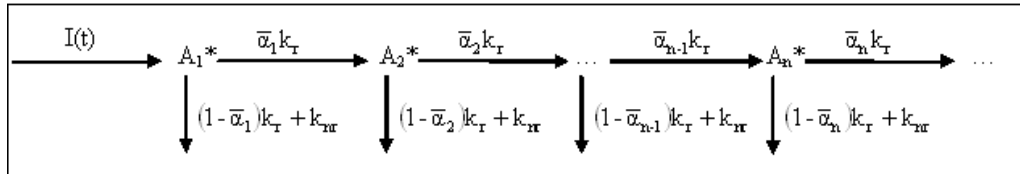


Figura 3.1 : Representação esquemática do processo de aprisionamento radiativo

De acordo com este modelo, a energia externa cedida à amostra vai ser absorvida pelas espécies \mathbf{A} e provocar a sua excitação, seguindo-se o seu decaimento, seja por processos radiativos ou não radiativos. O decaimento radiativo ocorre com uma constante cinética Γ_r , enquanto o não radiativo apresenta a constante Γ_{nr} . Os fótons libertados pelos átomos excitados directamente pela energia externa são chamados de *primeira geração*. Estes, podem abandonar a célula sem sofrer qualquer outra interacção ou podem colidir com outros átomos e ser absorvidos por eles, criando assim, a segunda geração de espécies excitadas. A probabilidade média de reabsorção de fótons de geração n é representada por $\bar{\alpha}_n$, enquanto que $(1 - \bar{\alpha}_n)$ corresponde à sua probabilidade de escape da célula. A segunda geração de espécies excitadas, após decaimento radiativo, originará os fótons de *segunda geração*. Como se infere rapidamente, o número da geração a que o fóton pertence corresponde ao número de eventos de absorção e reemissão que estiveram na génese do dito fóton. Este pode ser sucessivamente absorvido e reemitido no meio, antes de escapar para o exterior da célula.

A utilização do modelo cinético apresentado tem como pressuposto que se está na presença de condições de resposta linear, ou seja, que a densidade das espécies excitadas é muito menor que a das espécies no estado fundamental. Assim, assegura-se a inexistência de emissão estimulada. Considere-se agora um número N_0 de espécies excitadas, originadas por excitação externa instantânea. Nestas condições de impulso delta de excitação, a resposta temporal da evolução da excitação associada aos átomos de geração n é [Kilin e Rozman 1959, Wiorkowski e Hartmann 1985, Martinho *et al* 1989]:

$$N_n(t) = N_0 \bar{a}_n \frac{(\Gamma_r t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\Gamma_r t} \quad (3.1)$$

com

$$\bar{a}_n = \prod_{i=1}^{n-1} \bar{\alpha}_i \quad (\bar{a}_1 = 1). \quad (3.2)$$

A constante cinética de decaimento radiativo está relacionada com o tempo de vida intrínseco (na ausência de reabsorção) de um estado excitado, τ_0 , como visto anteriormente, por:

$$\Gamma_r = \frac{1}{\tau_0}. \quad (3.3)$$

Se agora forem tomadas em consideração as contribuições de todas as espécies excitadas, a evolução temporal da excitação no meio vem descrita por:

$$N(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} N_n(t) = N_0 \left\{ \sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \frac{(\Gamma_r t)^{n-1}}{(n-1)!} \right\} e^{-\Gamma_r t} \quad (3.4)$$

No estudo do fenómeno de aprisionamento torna-se importante obter quantidades que possam ser acedidas experimentalmente. Essas quantidades, como por exemplo a intensidade de emissão, são usualmente obtidas por detecção sob um ângulo sólido Ω . A intensidade da radiação detectada à frequência ν que atinge um ponto \mathbf{r}_b do limite da célula (o índice b refere-se ao termo inglês *boundary*), sob o ângulo sólido de observação Ω é:

$$I_{bn}^{\Omega}(\nu, t) = \Gamma_r [1 - \alpha_{bn}^{\Omega}(\nu)] N_n(t), \quad (3.5)$$

onde o termo $[1 - \alpha_{bn}^{\Omega}(\nu)] = \int_{\Omega} [1 - \alpha_{bn}(\nu)] d\Omega$ se refere à probabilidade de escape na direcção \mathbf{r}_b , integrada no ângulo sólido. Uma vez que os fotões das diversas

gerações são indistinguíveis, o sinal detectado tem de contabilizar as contribuições de todas as gerações, pelo que a intensidade total resultará em:

$$\begin{aligned} I_b^\Omega(\nu, t) &= \sum_{n=1}^{+\infty} I_{bn}^\Omega(\nu, t) = \\ &= \Gamma_r N_0 \left\{ \sum_{n=1}^{+\infty} [1 - \alpha_{bn}^\Omega(\nu)] \bar{a}_n \frac{(\Gamma_r t)^{n-1}}{(n-1)!} \right\} e^{-\Gamma_r t}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

A intensidade de emissão $I_b^\Omega(\nu, t)$ pode ser normalizada de modo a garantir que haja emissão a uma qualquer frequência, *i.e.*, $\int_0^{+\infty} I_b^\Omega(\nu, t)^{norm} d\nu = 1$. Assim, a intensidade de emissão passa a estar normalizada a área unitária. Esta normalização é útil pois permite isolar as alterações na forma do espectro detectado, resultantes apenas do aprisionamento radiativo.

$$I_b^\Omega(\nu, t)^{norm} = \frac{I_b^\Omega(\nu, t)}{\int_0^{+\infty} I_b^\Omega(\nu, t) d\nu} \quad (3.7)$$

Outra quantidade física importante é a fracção de fotões que abandona a célula, face à quantidade de espécies excitadas de primeira geração criadas. Esta grandeza denomina-se por rendimento global de reemissão, representa-se por ϕ e depende directamente da probabilidade intrínseca de um átomo decair radiativamente $\phi_0 = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$, assim como das probabilidades de reabsorção de cada geração de fotões. Do esquema cinético constante na Fig. 3.1 pode inferir-se que a sua expressão é ditada por:

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0(1 - \bar{\alpha}_1) + \phi_0 \bar{\alpha}_1 \phi_0(1 - \bar{\alpha}_2) + \phi_0 \bar{\alpha}_1 \phi_0 \bar{\alpha}_2 \phi_0(1 - \bar{\alpha}_3) + \dots \\ &= \left\{ \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} \right\} \phi_0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Se for possível admitir por razões não avançadas neste momento, que as probabilidades de reabsorção são independentes da geração e, conseqüentemente, constantes, as Eq. 3.6 e 3.8 transformam-se e originam as seguintes expressões simplificadas:

$$I_b^\Omega(\nu, t) = C e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.9)$$

para o decaimento de intensidade normalizado (sendo $C = \int_0^{+\infty} I_b^\Omega(\nu, t) d\nu$ a constante oriunda da normalização de $I_b^\Omega(\nu, t)$) e

$$\phi = \frac{(1 - \bar{\alpha})\phi_0}{1 - \bar{\alpha}\phi_0}, \quad (3.10)$$

para o rendimento global de reemissão. Nesta situação, o decaimento de intensidade apresenta um comportamento monoexponencial, com um tempo de retenção característico superior ao tempo de vida intrínseco do estado excitado em estudo.

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - \bar{\alpha}\phi_0}. \quad (3.11)$$

Estas equações correspondem aos resultados obtidos por Birks [Birks 1970], que assume sem mais justificações que as probabilidades de reabsorção e, portanto, de escape são constantes para qualquer geração.

3.2 Teoria estocástica

A ênfase principal desta teoria é colocada na descrição da evolução temporal da intensidade da radiação emitida por um meio homogêneo, em resposta a uma excitação externa. Esta pode ser muito curta (da ordem de grandeza dos fentossegundos) ou pode ser mantida por um período temporal extenso. Se a resposta do meio a esta excitação ocorrer durante um período substancialmente mais longo que a dita excitação, a evolução temporal da excitação é usualmente designada por *lei do decaimento* ou *resposta a um impulso delta*. Caso contrário, ou seja, se a excitação ocorrer continuamente, estar-se-á em presença do *estado estacionário*. Apesar da existência destes dois regimes, se a excitação externa for suficientemente baixa para prevenir a ocorrência de saturação do vapor e, como tal, a existência de efeitos não lineares, o sistema reagirá de modo linear ao estímulo externo e a sua evolução temporal da excitação poderá ser descrita a partir da lei do decaimento δ .

Ao longo deste trabalho, serão sempre assumidas condições de linearidade da resposta do sistema em estudo, pelo que a ênfase será dada à descrição física das quantidades obtidas como resposta a uma excitação inicial por impulso δ .

Antes de se prosseguir para a próxima secção é útil sintetizar a nomenclatura utilizada na descrição da teoria estocástica, pelo que se apresenta a Tabela 3.2, onde as principais quantidades em estudo, sua descrição e respectivos símbolos estão patentes.

Símbolo	Descrição
N_n	Número de átomos excitados de geração n
$\bar{\alpha}_n$	Probabilidade média de reabsorção de fótons de geração n
\bar{a}_n	Probabilidade média de existência de fótons de geração n
Γ	Constante de desactivação total
Γ_r	Constante de desactivação radiativa
τ_0	Tempo de vida intrínseco das espécies excitadas
τ	Tempo efectivo de aprisionamento
ϕ_0	Rendimento intrínseco de decaimento radiativo
ϕ	Rendimento global de reemissão
$g_n(t)$	Função densidade de probabilidade da distribuição temporal das espécies excitadas
$\rho(t)$	Decaimento normalizado da intensidade da radiação
$I(x, t)$	Intensidade da radiação detectada
$P_n(\mathbf{r})$	Distribuição espacial das espécies de geração n
$p_n(\mathbf{r})$	Função densidade de probabilidade da localização espacial das espécies excitadas
$f(\mathbf{r}', \mathbf{r})$	Probabilidade de transferência radiativa
$n(\mathbf{r}, t)$	Distribuição espaço-temporal normalizada das espécies excitadas
$n(t)$	Fracção das espécies inicialmente excitadas, existente no instante genérico t
$\Theta_n(\nu)$	Contribuição dos fótons de geração n

Tabela 3.1 : Grandezas utilizadas no desenvolvimento da teoria estocástica do aprisionamento radiativo.

3.2.1 Formulação e resposta a um impulso delta

Considere-se um meio absorvente que é excitado externamente (*e.g.*, por absorção de luz ou por acção de um campo eléctrico externo – por colisões com electrões) e que apresenta uma distribuição espacial das espécies excitadas de primeira geração descrita por $P_1(\mathbf{r})$. Esta situação pode levar a que um fotão de geração n e frequência ν escape através de um ponto \mathbf{r}_b da fronteira da célula, num instante compreendido entre t e $t+dt$, com a probabilidade $p_{bn}(\nu, t)$. Esta probabilidade pode ser factorizada numa função da frequência e noutra temporal, $f_{bn}(\nu)$ e $g_n(t)$, onde a primeira refere-se à probabilidade de um fotão de geração n e frequência ν atingir a parede da célula no ponto \mathbf{r}_b e escapar por aí, enquanto a segunda corresponde à probabilidade de uma espécie excitada de geração n emitir um fotão no intervalo considerado, condicional ao facto de ter emitido a qualquer instante ($g_n(t)$ é uma função densidade de probabilidade). Esta última será deduzida nas próximas linhas.

O instante em ocorre a emissão de um fotão, após n eventos de reabsorção e reemissão é dado por:

$$t = \sum_{i=1}^n \Delta t_i = \sum_{i=1}^n (\Delta t_i^v + \Delta t_i^r), \quad (3.12)$$

onde Δt_i é o intervalo de tempo do termo da i -ésima geração. Este tempo consiste em duas parcelas independentes: o tempo de voo dos fotões entre a espécie que o emite e a espécie seguinte a absorvê-lo, Δt_i^v , e o tempo de retenção da excitação nas espécies, Δt_i^r , que corresponde, em média, ao tempo de vida intrínseco de cada estado excitado. Ora, em condições laboratoriais, o tempo de retenção da excitação por parte dos átomos é largamente superior ao tempo de voo entre as espécies, pelo que este se pode desprezar. Por exemplo, para condições típicas de funcionamento de lâmpadas fluorescentes, o tempo necessário para o fotão percorrer 10 cm é cerca de 0,3 ns, enquanto que o tempo de vida dum estado excitado do mercúrio (o 6^3P_1) é de cerca de 120 ns. Os tempos de vida do estado excitado para as espécies de diferentes gerações são variáveis aleatórias independentes, cada uma com a função

densidade de probabilidade descrita por:

$$g(\Delta t) = \Gamma e^{-\Gamma \Delta t}. \quad (3.13)$$

Devido à independência das variáveis Δt_i , a variável aleatória t tem uma PDF – função densidade de probabilidade (do termo anglo-saxónico *probability density function*) – que resulta da convolução repetida da equação anterior com ela própria, ou seja, da PDF de cada variável por ela própria.

$$g_n(t) = \underbrace{g \otimes g \otimes \dots \otimes g}_{n \times} = \Gamma \frac{(\Gamma t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\Gamma t}. \quad (3.14)$$

A função $g_n(t)$ é a função densidade de probabilidade da distribuição temporal das espécies excitadas de geração n , mencionada anteriormente.

O desenvolvimento da teoria estocástica pode ser feito utilizando variáveis físicas com dimensões concretas ou recorrendo à alternativa prática e muito útil da utilização de grandezas adimensionais. Esta abordagem requer a adaptação das expressões das grandezas em estudo, de modo a comportarem esta alteração. Esta prática não implica perda de exactidão nos resultados e ganha até em generalidade, uma vez que um determinado conjunto de condições adimensionais pode representar vários conjuntos de condições físicas concretas. Além disso, com este procedimento podem ainda encontrar-se linhas de comportamento e tendências genéricas, que de outro modo, seriam mais difíceis de descobrir. Devido a este conjunto de razões, a formulação da teoria estocástica será feita com base em grandezas adimensionais.

A primeira grandeza a ser considerada é o tempo. Em lugar de considerar o tempo com dimensão, esta grandeza será contabilizada relativamente ao tempo de vida intrínseco (na ausência de reabsorção) do estado excitado em causa, sendo definido como $t = t'/\tau_0$, onde t' se refere ao tempo dimensional.

A próxima grandeza a ser convertida é a distância. O espaço percorrido por um fóton num meio depende da transparência deste à radiação e, portanto, da frequência do fóton, através do coeficiente de absorção a essa frequência (este tópico

será discutido na secção 3.4.1). Este, por sua vez, está relacionado com a densidade numérica do meio em estudo, fazendo com que a distância dependa directamente desta grandeza. A grandeza a ser utilizada em vez da distância é a *opacidade* ou *profundidade óptica* e reflecte também o grau de transparência do meio à radiação que nele circula. Assim, duas células de comprimentos diferentes podem ter a mesma opacidade para uma radiação de frequência ν se, por exemplo, a menor tiver maior concentração de gás no seu interior, dado que a opacidade à frequência ν , $r(\nu)$, é determinada por:

$$r(\nu) = k(\nu)\ell, \quad (3.15)$$

sendo ℓ a distância e $k(\nu)$ o coeficiente de absorção.

Na literatura, costuma ser utilizada a opacidade ao centro de linha, *i.e.*, $r(\nu_0) = k(\nu_0)\ell$ em vez de a opacidade em função da frequência genérica ν . Se se usar a frequência adimensional x , definida no capítulo anterior, pode mencionar-se a opacidade ao centro de linha como $r(0) = k(0)\ell$ ou, numa forma mais simplificada, $r_0 = k_0\ell$. Apesar do uso generalizado de r_0 , neste trabalho a ênfase será dada à opacidade total, visto esta ser independente da forma da distribuição espectral e depender apenas do coeficiente de absorção total $k_T = \int_{-\infty}^{+\infty} k_T\Phi(x)dx$. O coeficiente de absorção à frequência x pode ser obtido através do coeficiente de absorção total pesado pelo perfil espectral: $k(x) = k_T\Phi(x)$, pelo que $k_T = k(x)/\Phi(x)$.

$$r = k_T\ell \Leftrightarrow r = \frac{k_0}{\Phi(0)}\ell, \quad (3.16)$$

com $\Phi(0)$ sendo o perfil espectral de absorção à frequência do centro de linha.

A teoria estocástica será desenvolvida utilizando como base as grandezas adimensionais referidas até este ponto, ou seja, a opacidade r , o tempo t e a frequência x .

Voltando agora à Eq. 3.13 e fazendo uso do tempo adimensional, esta origina:

$$g(\Delta t) = e^{-\Delta t}. \quad (3.17)$$

Consequentemente, a PDF da distribuição temporal das espécies excitadas de geração n sofre também transformação e resulta em:

$$g_n(t) = \underbrace{g \otimes g \otimes \dots \otimes g}_{n \times} = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t}. \quad (3.18)$$

Esta equação é obtida sob a assunção da ausência de saturação do vapor, ou seja, em condições de resposta linear do sistema. Apesar de ter-se assumido que estas seriam as condições para este trabalho, é interessante observar o comportamento do vapor excitado em condições de saturação e onde existam efeitos não lineares.

O regime linear só pode ser assegurado quando a fonte de excitação do meio for fraca, de tal modo que tenha uma influência desprezável no coeficiente de absorção do meio [Molisch e Oehry 1998]. À medida que a excitação externa se torna mais forte e o vapor atômico tem que absorver mais radiação, mais rapidamente, a excitação no gás deixa de crescer exponencialmente, passando a ter um crescimento linear até que deixa de ocorrer [Allen e Eberly 1987]. O meio fica saturado e começa a induzir os átomos excitados a decair, de modo a aumentar a sua população do estado fundamental, ou seja, ocorre *emissão estimulada*. Se a intensidade da excitação externa for da ordem da intensidade de saturação, I_S – intensidade da excitação necessária para saturar completamente o meio – (entre $0.1I_S$ e $100I_S$), a alteração no coeficiente de absorção tem de ser tida em conta na descrição do aprisionamento radiativo. Quando a intensidade da excitação é muito elevada há uma forte interação do campo com os átomos e novos efeitos com influência no aprisionamento podem surgir, como desdobramento por efeito de Stark dos níveis energéticos das espécies atômicas [Molisch e Oehry 1998].

Retorne-se por um momento ao esquema cinético presente na Fig. 3.1. De acordo com este, o número de espécies excitadas de cada geração pode ser derivado tendo em conta as taxas de absorção e de decaimento da excitação. Assim, a população de espécies excitadas de geração n é descrita por:

$$\frac{d}{dt} N_n(t) = +\bar{\alpha}_{n-1} \phi_0 \Gamma N_{n-1}(t) - \Gamma N_n(t). \quad (3.19)$$

onde o termo $\phi_0 \Gamma$ corresponde à taxa de decaimento radiativa, Γ_r , presente no

esquema e Γ corresponde à taxa de decaimento total (radiativo e não radiativo), $\Gamma_r + \Gamma_{nr}$, como visto anteriormente.

Se existir emissão estimulada, um factor extra de decaimento é introduzido na equação anterior, reflectindo o diferente comportamento cinético do gás. Este factor quantifica a indução da emissão de fótons de geração n , por parte de fótons de qualquer outra geração. Assim, a equação anterior transforma-se em:

$$\frac{d}{dt}N_n(t) = +\bar{\alpha}_{n-1}\phi_0\Gamma N_{n-1}(t) - \Gamma N_n(t) - p_{est}\phi_0\Gamma \sum_{i=1}^{+\infty} \{N_i(t) \cdot N_n(t)\}, \quad (3.20)$$

onde o termo p_{est} representa a razão entre a ocorrência de emissão estimulada e espontânea ($p_{est} = \Gamma_{est}/\Gamma_r$). Este factor inclui a taxa de emissão estimulada, proporcional ao coeficiente de Einstein B_{si} . A sua expressão concreta não será derivada aqui, uma vez que o objectivo desta discussão é obter uma descrição meramente qualitativa da evolução da excitação no meio, quando ocorre emissão estimulada e não uma descrição quantitativa pormenorizada de $g_n(t)$.

Em oposição à situação em que se verifica o regime linear de funcionamento, para a qual a Eq. 3.19 tem uma solução analítica, no regime não linear a Eq. 3.20 não tem. A resolução numérica do conjunto de dez equações diferenciais resulta na representação gráfica da evolução temporal da excitação de geração n presente na Fig. 3.2 e representada por $g_n(t)^*$. O valor da razão entre a emissão estimulada e a espontânea foi considerado como sendo 20. É de salientar que $g_n(t)^*$ é uma função densidade de probabilidade, sendo, portanto, normalizada a uma área unitária. Como o seu decaimento é mais rápido do que para o caso linear, o seu valor inicial para as espécies de primeira geração será superior a 1, de modo a garantir que a área debaixo da curva seja sempre unitária. As primeiras cinco gerações da PDF para ambos os regimes estão representadas na Fig. 3.2.

No regime linear, $g_1(t)$ apresenta uma distribuição temporal monoexponencial, como esperado. As gerações seguintes apresentam distribuições que têm início em zero, uma vez que neste instante, aquando da excitação inicial, só existem ainda as espécies excitadas externamente, pelo que não existem espécies de gerações subsequentes. À medida que passa a haver na célula espécies excitadas de geração

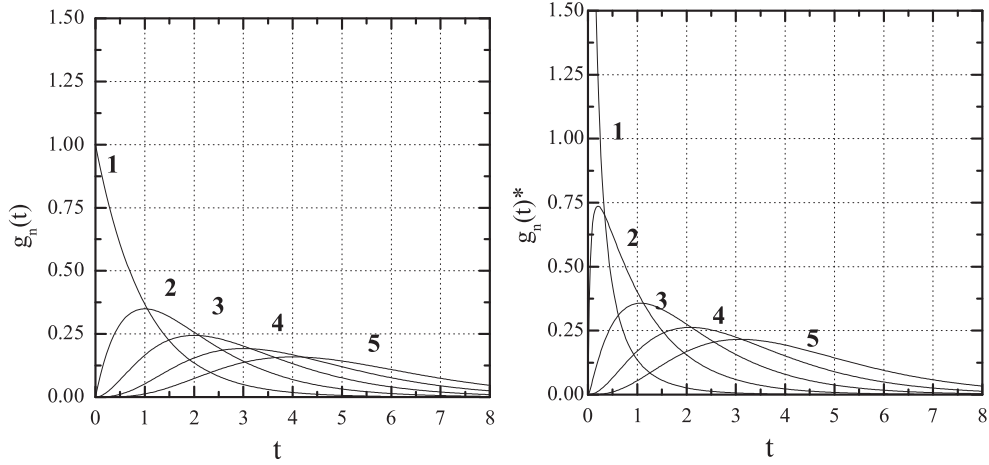


Figura 3.2 : PDF associada à n -ésima geração de espécies excitadas, para os casos linear e não linear, com $p_{est} = 20$ e um número máximo de 10 gerações consideradas.

$n - 1$ para originar as de geração n , a distribuição cresce para atingir um máximo a $t = n - 1$, passando de seguida a decrescer.

No regime não linear, o comportamento da função $g_n(t)^*$ será alterado pela emissão de fótons estimulada por todas as outras gerações, pelo que o decaimento será mais rápido do que para o regime linear. A distribuição temporal surge compactada no tempo, isto é, os máximos da distribuição surgem a tempos menores e o decaimento para valores de $g_n(t)^*$ pequenos dá-se muito mais rapidamente. O “grau de compactação” está directamente relacionado com a importância da emissão estimulada. Quanto maior for a razão entre esta e a espontânea (p_{est}), mais compactada será a distribuição, *i.e.*, mais visível é o efeito da emissão induzida.

A discussão anterior é útil para estabelecer as diferenças qualitativas entre o aprisionamento no regime linear e no não linear mas, como já referido, neste trabalho, será assumido que as condições escolhidas remetem sempre para a existência de linearidade. Os resultados experimentais para o modo fundamental de Holstein utilizados para comparação neste trabalho foram obtidos no regime linear [van de Weijer e Cremers 1985, Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000, Herd *et al* 2005].

Na dedução da distribuição temporal das espécies excitadas foi assumido que o tempo de voo dos fótons era desprezável quando comparado com o tempo de retenção da excitação na amostra. Ora, em situações fora da escala laboratorial, esta aproximação não é, de todo, válida. Por exemplo, no campo da Astrofísica, em que as distâncias são gigantescas, o tempo de voo dos fótons não pode ser, de todo, considerado desprezável. Mesmo em situações laboratoriais, mas tendo em estudo espécies com tempos de vida muito curtos, o tempo de voo dos fótons pode ser da mesma ordem de grandeza do que o tempo de retenção. Para analisar estas situações é necessário reescrever a Eq. 3.12 como:

$$t = \sum_{i=1}^n \Delta t_i = \sum_{i=1}^n \Delta t_i^r + \sum_{i=1}^n \frac{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}\|}{c\tau_0} = \sum_{i=1}^n \Delta t_i^r + \Delta t^v, \quad (3.21)$$

uma vez que os tempos de propagação e de retenção são estatisticamente independentes. As coordenadas \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_{i-1} correspondem, respectivamente, aos pontos de absorção e de emissão e c é a velocidade de propagação da radiação no meio. Δt^v tem a função densidade de probabilidade de $\delta(t - \Delta t^v)$ e executando, tal como anteriormente, a sua convolução repetida, obtém-se $g_n(t - \Delta t^v)$ para $t > \Delta t^v$ e 0 para os restantes valores de t . Isto está em concordância com o efeito de retardação que seria expectável. Repare-se que, uma vez que Δt^v é uma função de todas as coordenadas espaciais \mathbf{r}_i da sequência considerada, a distribuição temporal $g_n(t)$ passa a depender simultaneamente de coordenadas temporais e espaciais, pelo que uma factorização destas duas deixa de ser possível. Nos sistemas em estudo neste trabalho, a aproximação de desprezar o tempo de voo dos fótons será sempre considerada válida.

A probabilidade média de escape de um fóton de frequência x através de um ponto da fronteira da célula de opacidade global \mathbf{r}_b , após exactamente n eventos de reabsorção e reemissão, é dada por:

$$f_n(x) = \frac{1}{4\pi} \phi_0 \Phi(x) \int_V T(\theta_b, x) [1 - \alpha_b(\mathbf{r}, x)] P_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

onde $\alpha_b(\mathbf{r}, x)$ corresponde à probabilidade média de reabsorção de um fóton entre o

seu ponto de emissão \mathbf{r} e o ponto de detecção \mathbf{r}_b e é:

$$\alpha_b(\mathbf{r}, x) = \frac{1}{4\pi\|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}\|^2} \Phi(x) e^{-\Phi(x)\|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}\|}. \quad (3.23)$$

$\Phi(x)$ é o espectro de absorção normalizado e $P_n(\mathbf{r})$ representa a probabilidade de um fóton de geração n ser emitido no ponto de opacidade global \mathbf{r} . $T(\theta_b, x)$ corresponde à transmitância da superfície da célula. Se esta puder ser considerada totalmente transparente à radiação, a transmitância é $T(\theta_b, x) = 1$.

A distribuição espacial das espécies excitadas de geração n é uma grandeza importante a considerar na descrição estocástica do aprisionamento radiativo. Pode ser descrita por:

$$P_n(\mathbf{r}) = \int_V \dots \int_V \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{n-1}) \phi_0 f(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_{n-2}) \dots \phi_0 f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) P_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_{n-1} d\mathbf{r}_{n-2} \dots d\mathbf{r}_1, \quad (3.24)$$

sendo $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a probabilidade de a radiação emitida no ponto \mathbf{r}' ser absorvida dentro do elemento de volume unitário, que cerca o ponto \mathbf{r} . Este volume é definido em função da opacidade e não das dimensões físicas dimensionais da célula. A probabilidade $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, também designada por probabilidade de transferência, é definida como se segue.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{em}(x) \Phi(x) \frac{1}{4\pi\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^2} \exp[-\Phi(x)\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|] dx, \quad (3.25)$$

onde o perfil normalizado $\Phi_{em}(x)$ corresponde à emissão.

A distribuição espacial das espécies excitadas de geração n depende sempre da distribuição das de geração $n - 1$. Assim, pode ser representada por uma relação de recorrência em que a dependência das gerações anteriores é mostrada claramente. A Eq. 3.24 transforma-se então em:

$$P_{n+1}(\mathbf{r}) = \phi_0 \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) P_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n. \quad (3.26)$$

Esta forma é fisicamente mais apelativa uma vez que expõe de modo claro a relação entre o espalhamento da excitação de uma certa geração com a seguinte. Se

se pretender obter uma densidade de probabilidade, procede-se à normalização de $P_n(\mathbf{r}_n)$ para toda a excitação presente na célula, obtendo-se:

$$p_n(\mathbf{r}) = \frac{P_n(\mathbf{r})}{\int_V P_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \frac{\int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{n-1}) P_{n-1}(\mathbf{r}_{n-1}) d\mathbf{r}_{n-1}}{\int_V \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{n-1}) P_{n-1}(\mathbf{r}_{n-1}) d\mathbf{r}_{n-1} d\mathbf{r}}. \quad (3.27)$$

Esta distribuição espacial converge para uma situação invariante, imutável, $p_S(\mathbf{r})$, no limite do número de gerações das espécies excitadas ser muito elevado. Este facto significa que, após um certo tempo, a distribuição espacial da excitação alcança uma determinada forma e mantém-se inalterável. O decaimento correspondente a esta situação é monoexponencial e pode afirmar-se a existência de uma correspondência directa entre este estado e o modo fundamental proposto por Holstein.

À semelhança da definição da distribuição espacial de cada geração, a probabilidade média da excitação externa originar espécies excitadas de geração n , ou seja, a eficiência de população, é representada por \bar{a}_n e pode ser estimada por:

$$\begin{aligned} \bar{a}_n &= \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) \times \\ &\times \left\{ \int_V \int_V \dots \int_V f(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n-1}) \phi_0 f(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}_{n-2}) \dots \right. \\ &\dots \left. \phi_0 f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) P_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_{n-1} d\mathbf{r}_{n-2} \dots d\mathbf{r}_1 \right\} d\mathbf{r} = \\ &= \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) P_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

uma vez que $P_n(\mathbf{r})$ é definido por recorrência das distribuições das gerações anteriores.

Tendo em consideração que a eficiência de população de geração n é descrita pelo produto das probabilidades de reabsorção das gerações anteriores (*cf.* Eq. 3.2), cada uma destas é definida como a probabilidade de haver transferência de qualquer ponto \mathbf{r} da amostra para o ponto \mathbf{r}_n , ponderada com a densidade de probabilidade de haver criação de uma espécie excitada nesse ponto, $p_n(\mathbf{r}_n)$.

$$\bar{a}_n = \int_V \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_n) p_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n d\mathbf{r}. \quad (3.29)$$

A distribuição espacial e temporal das espécies excitadas pode ser considerada conjuntamente, através da definição de $n(\mathbf{r}, t)$. Esta grandeza, que toma em consideração a contribuição de todas as gerações de fótons para a distribuição total:

$\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t)$, pode ser normalizada tendo em conta toda a excitação existente na amostra, vindo:

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t)}{\int_V \sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) d\mathbf{r}} = \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t)}{n(t)}. \quad (3.30)$$

O termo $n(t)$ representa a fracção do número inicial de espécies excitadas, existente no instante genérico t . Esta expressão exprime tanto a evolução espacial como temporal da excitação na amostra. Se se pretender confirmar esta grandeza como sendo a densidade total de excitação na amostra, basta verificar que:

$$\begin{aligned} n(t) &= \frac{N(t)}{N_0} = \frac{\int_V \sum_{n=1}^{+\infty} N_0 \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) d\mathbf{r}}{N_0} = \\ &= \sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} \left\{ \int_V p_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} g_n(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t), \end{aligned} \quad (3.31)$$

o que traduz o resultado esperado.

A distribuição espacial das espécies excitadas pode ser usada para obter quantidades físicas passíveis de serem medidas experimentalmente, desde que a resolução experimental alcançada não limite a resolução global. Por exemplo, a intensidade da radiação que escapa da célula, a uma frequência x , resulta da soma das intensidades de radiação provenientes das diversas gerações de espécies excitadas no interior da amostra.

$$\begin{aligned} I(x, t) &= \sum_{n=1}^{+\infty} I_n(x, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \left\{ \int_V T(\theta_b, x) [1 - \bar{\alpha}_n(\mathbf{r}, x)] p_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} g_n(t) = \\ &= \sum_{n=1}^{+\infty} \left\{ \int_V T(\theta_b, x) [1 - \bar{\alpha}_n(\mathbf{r}, x)] p_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t) = \\ &= \sum_{n=1}^{+\infty} [1 - \bar{\alpha}_{bn}(x)] \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t). \end{aligned} \quad (3.32)$$

O termo da transmitância é incluído na probabilidade média de escape de radiação de frequência x , através da coordenada da superfície da célula, \mathbf{r}_b . Esta é integrada para todo o volume, dando origem a $\int_V T(\theta_b, x) [1 - \bar{\alpha}_n(\mathbf{r}, x)] p_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = [1 - \bar{\alpha}_{bn}(x)]$, como se verifica na equação anterior. Com o factor de normalização adequado, esta expressão corresponde à intensidade da radiação detectada, normalizada a área unitária, $I(x, t)^{norm}$.

A Eq. 3.32 é idêntica à 3.6, obtida através do modelo cinético, utilizado na secção anterior, para populações macroscópicas. Esta expressão corresponde à intensidade da radiação detectada a uma certa frequência x e limitada pelo ângulo sólido de detecção que atravessa o ponto da superfície da célula \mathbf{r}_b por onde o sistema de detecção obtém a informação. Assim, esta grandeza pode ser obtida experimentalmente. O decaimento total, integrado na direcção de detecção e na frequência da radiação detectada é estimado considerando a probabilidade média de reabsorção total $\bar{\alpha}_n$, em substituição da resolvida no ângulo e na frequência $\bar{\alpha}_{bn}(x)$.

$$\rho(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t). \quad (3.33)$$

Como mencionado anteriormente, as funções de distribuição espacial $p_n(\mathbf{r})$ vão convergir, após algum tempo, para uma distribuição invariável no tempo, que aqui se representa por $p_S(\mathbf{r})$. As probabilidades médias de reabsorção $\bar{\alpha}_n$ vão convergir para a probabilidade limite $\bar{\alpha}_S$, correspondente a um tempo ou, equivalentemente, a uma geração alta o suficiente para o estado invariante ser atingido. Se se considerar m como o número de gerações a partir do qual este estado seja alcançado, a equação anterior pode ser rearranjada do modo que se segue, onde \bar{a}_S corresponde à eficiência de população da geração m (de notar que $\bar{a}_{n>m} = \bar{a}_S \bar{\alpha}_S^{(n-m)}$) [Berberan-Santos *et al* 1999]:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} = \\ &= \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \sum_{n=m}^{+\infty} \frac{(\bar{\alpha}_S \phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} = \\ &= \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \cdot \\ &\quad \cdot \left[\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(\bar{\alpha}_S \phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} - \sum_{n=1}^{m-1} \frac{(\bar{\alpha}_S \phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-t}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Nesta altura existem duas alternativas para o rearranjo desta equação. Para as por em prática é necessário ter em conta duas pequenas notas matemáticas,

não imediatas. A primeira é a equivalência $\sum_{n=1}^{m-1} \frac{x^{n-1}}{(n-1)!} = e^x \frac{\Gamma(m-1, x)}{(m-2)!}$, com $\Gamma(a, z)$ a função Gama incompleta. A segunda prende-se com a igualdade: $\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(xt)^{n-1}}{(n-1)!} = e^{xt}$. Uma das alternativas de simplificação da expressão utiliza a função Gama incompleta e origina uma expressão bastante compacta. A segunda, embora menos compacta, resulta numa expressão muito menos sujeita a erros numéricos. Assim, a intensidade total da radiação libertada pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \cdot \\ & \cdot \left[1 - \frac{\Gamma(m-1, \bar{\alpha}_S \phi_0 t)}{(m-2)!} \right] e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

ou como:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} + \\ & + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \cdot \left[e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t} - \sum_{n=1}^{m-1} \bar{\alpha}_S^{n-1} \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} \right] = \\ = & \sum_{n=1}^{m-1} \left\{ \left[(1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n - (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-n}} \right] \frac{(\phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-t} \right\} + \\ & + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

A expressão que utiliza a função Gama incompleta pode tornar-se problemática em termos numéricos, se a geração para a qual se atinge o modo fundamental for muito elevada, visto que dá origem a um equilíbrio sensível de dois infinitos. A segunda forma, apesar de mais extensa, não apresenta esta fragilidade, sendo mais resistente a instabilidades numéricas.

As Eqs. 3.35 e 3.36 mostram explicitamente a existência de um limite assintótico para o decaimento, desde que a convergência para o regime invariante seja mais rápida que o abandono da excitação da amostra. Logicamente, se não houver excitação suficiente na amostra, não é possível atingir esse estado. Para radiação atômica ressonante, as probabilidades de reabsorção são elevadas e a radiação é aprisionada tempo suficiente para se manifestar o modo invariante. Para meios moleculares, isto

já não é verdade, uma vez que as probabilidades de reabsorção são, genericamente, baixas.

O limite assintótico do decaimento é um decaimento monoexponencial com a taxa de $1 - \bar{\alpha}_S \phi_0$, que depende directamente da probabilidade média de reabsorção no regime estacionário, do rendimento intrínseco de decaimento radiativo e da eficiência de população:

$$\rho(t) \simeq (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} e^{-(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0)t}. \quad (3.37)$$

Esta aproximação da lei do decaimento tem o mesmo significado físico que o modo fundamental da abordagem de Holstein-Biberman. O tempo médio de vida correspondente tem o valor de:

$$\tau = \frac{1}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0}. \quad (3.38)$$

A manipulação matemática levada a cabo na expressão da lei do decaimento é muito útil, uma vez que permite estabelecer a relação entre a representação de difusão múltipla e a equação integro-diferencial de Holstein ([Lai *et al* 1993a, Lai *et al* 1993b]). A relação com o modelo de Birks é também muito clara (compare-se as Eqs. 3.38 com 3.11, tendo em atenção o facto de na primeira o tempo corresponder à grandeza com dimensão, enquanto que nesta corresponde à grandeza adimensional).

Ao atender novamente à distribuição total – espacial e temporal – das espécies excitadas, verifica-se que é possível proceder à divisão entre as primeiras gerações e aquelas a partir do modo invariante, usando o mesmo tipo de expediente matemático que anteriormente. Assim, a Eq. 3.30 transforma-se de modo a tornar claramente distintas as duas fases do aprisionamento radiativo. O numerador é transformado em:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) &= \sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} p_S(\mathbf{r}) \times \\ &\times \left[\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(\bar{\alpha}_S \phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} - \sum_{n=1}^{m-1} \frac{(\bar{\alpha}_S \phi_0 t)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-t}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Neste ponto, novamente surgem duas possibilidades de rearranjo, equivalentes às obtidas para a lei de decaimento. Em primeiro lugar é apresentada a forma mais compacta, que recorre à utilização da função Gama incompleta.

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) = \sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} p_S(\mathbf{r}) \left[1 - \frac{\Gamma(m-1, \bar{\alpha}_S \phi_0 t)}{(m-2)!} \right] e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}. \quad (3.40)$$

Consequentemente, a forma final da distribuição total é:

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} p_S(\mathbf{r}) \left[1 - \frac{\Gamma(m-1, \bar{\alpha}_S \phi_0 t)}{(m-2)!} \right] e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}}{\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \left[1 - \frac{\Gamma(m-1, \bar{\alpha}_S \phi_0 t)}{(m-2)!} \right] e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}}. \quad (3.41)$$

Do mesmo modo que para a expressão da lei do decaimento, a Eq. 3.41 é mais sensível a erros numéricos, pelo que pode ser necessário recorrer a uma expressão mais robusta, mas menos elegante. A expressão final de $n(\mathbf{r}, t)$ que utiliza a segunda alternativa no cálculo do numerador e denominador é apresentada de seguida.

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{\left[\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) - \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} p_S(\mathbf{r}) \sum_{n=1}^{m-1} (\bar{\alpha}_S \phi_0)^{n-1} \right] g_n(t)}{\left[\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} - \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \sum_{n=1}^{m-1} (\bar{\alpha}_S \phi_0)^{n-1} \right] g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}} + \frac{\frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} p_S(\mathbf{r}) e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}}{\left[\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} - \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} \sum_{n=1}^{m-1} (\bar{\alpha}_S \phi_0)^{n-1} \right] g_n(t) + \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^{m-1}} e^{-(1-\bar{\alpha}_S \phi_0)t}}. \quad (3.42)$$

De um ponto de vista experimental, a intensidade da radiação detectada é a descrita pela Eq. 3.6. Se se pretender por em evidência a contribuição de cada geração de fótons para a intensidade total da radiação, é conveniente proceder a uma normalização à intensidade total em estado estacionário. Fazendo isto, a contribuição de cada geração de espécies excitadas, detectadas sob um ângulo sólido Ω , para a

intensidade total do sinal é estimada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\Theta_n^\Omega(x) &= \frac{\int_0^{+\infty} I_{bn}^\Omega(x, t) dt}{\int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} I_{bn}^\Omega(x, t) dt} = \\
&= \frac{\int_0^{+\infty} [1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n g_n(t) dt}{\sum_{n=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} [1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n g_n(t) dt} = \\
&= \frac{[1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n}{\sum_{n=1}^{+\infty} [1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n}. \tag{3.43}
\end{aligned}$$

O tempo de vida médio da excitação que é *efectivamente detectada*, sob as condições experimentais ordinárias, é definido como o valor médio da variável aleatória tempo de detecção da radiação, sujeita à função de distribuição dada pela intensidade da radiação detectada.

$$\begin{aligned}
\tau(x) &= \frac{\int_0^{+\infty} t I_b^\Omega(x, t) dt}{\int_0^{+\infty} I_b^\Omega(x, t) dt} = \\
&= \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} n [1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n}{\sum_{n=1}^{+\infty} [1 - \alpha_{bn}^\Omega(x)] \bar{a}_n} = \\
&= \sum_{n=1}^{+\infty} n \Theta_n^\Omega(x). \tag{3.44}
\end{aligned}$$

Esta expressão evidencia o facto de o tempo médio de detecção corresponder à soma dos tempos de retenção dos fotões de cada geração n , $\int_0^{+\infty} t g_n(t) dt = n$, pesados pela contribuição relativa de cada geração para a intensidade total [Pereira *et al* 1996, Pereira *et al* 1999], expressa pela grandeza $\Theta_n^\Omega(x)$.

Centralizando a atenção para aquilo que é o foco deste trabalho, os três parâmetros mais importantes que é necessário obter são o rendimento global de reemissão, o tempo médio de vida de aprisionamento e a constante de desactivação do modo fundamental. Nas primeiras duas quantidades é possível distinguir entre a contribuição das primeiras gerações e a do modo invariante. Para tal, usa-se o método já previamente demonstrado. Esta separação permite uma quantificação da importância relativa do modo fundamental de Holstein para cada uma destas grandezas.

O sinal de fluorescência detectado é fortemente dependente da frequência da radiação e da zona onde esta é detectada. Para meios moleculares, a dependência da frequência é facilmente estabelecida e incorporada nas quantidades estimadas,

enquanto que para meios atômicos isto não sucede. Como as linhas detectadas são muito mais estreitas do que no caso de substâncias moleculares, o sinal detectado é muito mais difícil de ser resolvido na frequência com, uma precisão aceitável. Em relação à zona de detecção, é igualmente fácil obter o sinal resolvido na posição para meios atômicos ou moleculares. Tendo estas considerações em mente, atenda-se agora à probabilidade média de escape integrada no ângulo e na frequência. Neste caso, o tempo médio de aprisionamento corresponde ao valor médio da distribuição temporal dada pelo decaimento total, e não resolvido na frequência.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\int_0^{+\infty} t \rho(t) dt}{\int_0^{+\infty} \rho(t) dt} = \frac{\int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n t g_n(t) dt}{\int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n g_n(t) dt} = \\ &= \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n \int_0^{+\infty} t g_n(t) dt}{\sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n \int_0^{+\infty} g_n(t) dt} = \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n n}{\sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

A fracção de excitação inicial que abandona a célula corresponde ao rendimento global de reemissão e coincide com o denominador presente na expressão anterior.

$$\phi = \int_0^{+\infty} \rho(t) dt = \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n. \quad (3.46)$$

Esta expressão está em concordância com a obtida directamente do modelo cinético descrito na primeira secção deste capítulo (Eq. 3.8).

A separação destas duas quantidades nas duas contribuições anteriormente referidas (pré e durante o modo invariante), surge com uma dupla utilidade. Em primeiro lugar, contabilizar a contribuição do modo invariante, identificável com o modo fundamental de Holstein-Biberman, e em segundo lugar, permitir o cálculo mais preciso do tempo médio de vida e do rendimento global de reemissão, uma vez que seria impossível contabilizar um número infinito de gerações de fótons. Consequentemente, fazendo a separação dos regimes, é apenas necessário somar as contribuições das gerações anteriores ao modo invariante, uma vez que este apresenta uma expressão analítica para a sua contribuição. Para proceder a esta separação é necessário lembrar duas identidades matemáticas necessárias para o efeito: $\sum_{n=1}^{+\infty} x^n = \frac{x}{1-x}$ e $\sum_{n=1}^m x^n = x \frac{1-x^{m+1}}{1-x}$. O numerador do tempo médio de vida global, representado por

num(τ) é dado por:

$$\begin{aligned}
\text{num}(\tau) &= \sum_{n=1}^{m-1} n (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^m} \left[\sum_{n=1}^{+\infty} n (\bar{\alpha}_S \phi_0)^n - \sum_{n=1}^{m-1} n (\bar{\alpha}_S \phi_0)^n \right] \\
&= \sum_{n=1}^{m-1} n (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^m} \cdot \\
&\quad \cdot \left\{ \frac{\bar{\alpha}_S \phi_0}{(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0)^2} - \frac{\bar{\alpha}_S \phi_0}{(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0)^2} [(m-1)(\bar{\alpha}_S \phi_0)^m - m(\bar{\alpha}_S \phi_0)^{m-1} + 1] \right\} \\
&= \sum_{n=1}^{m-1} n (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + \frac{(1 - \bar{\alpha}_S) \bar{a}_S \phi_0^m}{(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0)^2} [m(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0) + \bar{\alpha}_S \phi_0]. \quad (3.47)
\end{aligned}$$

O denominador do tempo médio de vida global, ou seja, o rendimento global de reemissão é transformado em:

$$\begin{aligned}
\phi &= \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^m} \left[\sum_{n=1}^{+\infty} (\bar{\alpha}_S \phi_0)^n - \sum_{n=1}^{m-1} (\bar{\alpha}_S \phi_0)^n \right] \\
&= \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + (1 - \bar{\alpha}_S) \frac{\bar{a}_S}{\bar{\alpha}_S^m} \left[\frac{\bar{\alpha}_S \phi_0}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0} - \bar{\alpha}_S \phi_0 \frac{1 - (\bar{\alpha}_S \phi_0)^{m-1}}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0} \right] \\
&= \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + \frac{1 - \bar{\alpha}_S}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0} \bar{a}_S \phi_0^m. \quad (3.48)
\end{aligned}$$

Assim, o tempo médio de vida é dado por:

$$\tau = \frac{\sum_{n=1}^{m-1} n (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + \frac{(1 - \bar{\alpha}_S) \bar{a}_S \phi_0^m}{(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0)^2} [m(1 - \bar{\alpha}_S \phi_0) + \bar{\alpha}_S \phi_0]}{\sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^n + \frac{1 - \bar{\alpha}_S}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0} \bar{a}_S \phi_0^m}. \quad (3.49)$$

3.2.2 Condições de estado estacionário

Quando a excitação externa é contínua no tempo em vez de pontual, está-se em condições de estado estacionário. Se a resposta do sistema à excitação for linear, pode dizer-se que as condições são aproximadas às de um estado estacionário. Neste contexto, a resposta do sistema em estado estacionário pode ser obtida a partir da resposta a uma excitação do tipo impulso δ [Berberan-Santos e Martinho 1992], como já referido. Em condições de resposta linear do sistema, a intensidade global da radiação em estado estacionário corresponde ao rendimento global de reemissão. A sua relação com a intensidade inicial pode ser descrita por (*cf.* Eq. 3.46):

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\phi}{\phi_0} = \sum_{n=1}^{+\infty} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^{n-1}. \quad (3.50)$$

Utilizando o expediente matemático já descrito para separar nesta grandeza as contribuições das primeiras gerações da do modo invariante e tendo a Eq. 3.48 em consideração, obtém-se:

$$\frac{I}{I_0} = \sum_{n=1}^{m-1} (1 - \bar{\alpha}_n) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} + \frac{1 - \bar{\alpha}_S}{1 - \bar{\alpha}_S \phi_0} \bar{a}_S \phi_0^{m-1}. \quad (3.51)$$

Uma das grandezas obtidas em estado estacionário mais importantes, no caso dos vapores atômicos, é o espectro detectado. Para o calcular, é necessário conhecer a probabilidade de escape média na direcção de detecção Ω , resolvida na frequência, que é dada por:

$$q_n^\Omega(x) = \int_{\Omega} \int_V e^{-\Phi(x)r} p_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} dS, \quad (3.52)$$

onde a probabilidade de escape (sobrevivência) de Beer-Lambert é ponderada tanto na distribuição espacial dentro do volume de detecção V , como na superfície S de detecção. r é a opacidade entre o ponto \mathbf{r} onde a radiação é emitida e o ponto na superfície por onde se efectua a detecção.

O espectro detectado, em estado estacionário, é dado por:

$$\begin{aligned} I^{SS,\Omega}(x) &= \sum_{n=1}^{+\infty} \Phi(x) q_n^\Omega(x) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} = \\ &= \frac{\sum_{n=1}^{m-1} q_n^\Omega(x) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} + \frac{q_S^\Omega(x) \bar{a}_S}{1 - \bar{\alpha}_S} \phi_0^{m-1}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_{n=1}^{m-1} q_n^\Omega(x) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} + \frac{q_S^\Omega(x) \bar{a}_S}{1 - \bar{\alpha}_S} \phi_0^{m-1} \right] \Phi(x) dx} \Phi(x). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Outra grandeza importante de conhecer, para correctamente descrever a resposta do sistema em estado estacionário, é a distribuição espacial das espécies excitadas. Na equação seguinte, a expressão para esta grandeza normalizada é apresentada e dividida nas contribuições anteriormente mencionadas: modo invariante e gerações anteriores a este modo.

$$\begin{aligned} n^{SS}(\mathbf{r}) &= \frac{\int_0^{+\infty} \left[\sum_{n=1}^{+\infty} p_n(\mathbf{r}) \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t) \right] dt}{\int_0^{+\infty} \left[\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} g_n(t) \right] dt} = \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} p_n(\mathbf{r}) \bar{a}_n \phi_0^{n-1}}{\sum_{n=1}^{+\infty} \bar{a}_n \phi_0^{n-1}} = \\ &= \frac{\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} p_n(\mathbf{r}) + \frac{\bar{a}_S \phi_0^{m-1}}{1 - \bar{\alpha}_S} p_S(\mathbf{r})}{\sum_{n=1}^{m-1} \bar{a}_n \phi_0^{n-1} + \frac{\bar{a}_S \phi_0^{m-1}}{1 - \bar{\alpha}_S}}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Os resultados obtidos em estado estacionário e os obtidos como resposta a um impulso δ apresentam uma diferença qualitativa importante. Comparando as Eqs. 3.36 e 3.37 (quantidades resolvidas no tempo) com as Eqs. 3.51 e 3.54 (quantidades em estado estacionário) verifica-se que, para os decaimentos, é possível obter informação directa sobre o limite assintótico do modo fundamental, ao passo que, para os resultados em estado estacionário, as primeiras gerações desempenham sempre um papel não negligenciável, não sendo justificável prever o comportamento em estado estacionário unicamente com base no modo fundamental. Por este motivo, e de modo a minimizar a importância relativa das primeiras gerações na intensidade global da radiação libertada da célula, em vapores atómicos é usual criar a primeira geração de espécies excitadas com a distribuição espacial semelhante à do modo fundamental [Payne e Cook 1970]. Este procedimento, faz com que mais rapidamente (para um menor número de gerações) se atinja o modo invariante, o que aumenta a sua importância relativa para a emissão em estado estacionário.

As expressões do decaimento da radiação libertada, do rendimento global de reemissão e do tempo médio de aprisionamento (Eqs. 3.36, 3.48 e 3.49, respectivamente) permitem, como já foi referido, a quantificação da importância relativa das gerações prévias ao modo invariante e as posteriores. Este conhecimento é muito importante porque mostra que contabilizar apenas os resultados para tempos elevados, ou seja, considerar apenas o modo fundamental, para descrever toda a cinética do sistema não é correcto e a imprecisão causada por este método, apesar de muito difícil de quantificar, estima-se que possa ser significativamente elevada [Molisch e Oehry 1998]. No capítulo seguinte será demonstrada, para condições concretas, a contribuição do modo fundamental para estas grandezas e comprovada a sua pequena importância (*cf.* Tabela 4.1, da página 148).

3.3 Generalizações da teoria estocástica

A teoria estocástica apresentada até aqui permite o cálculo rigoroso do efeito do aprisionamento radiativo nas grandezas experimentais de interesse prático. As gran-

dezas decaimento da intensidade da radiação, as distribuições espacial e temporal das espécies excitadas, a distribuição em estado estacionário, as distribuições espectrais e o rendimento global de reemissão estão directamente relacionadas com as variáveis físicas de que o aprisionamento radiativo depende: (i) densidade numérica da espécie absorvente, (ii) espectros de emissão e absorção, (iii) tamanho e geometria das células experimentais e (iv) detalhes (geométricos e outros) da excitação externa. A teoria estocástica não contém nenhum parâmetro ajustável. Pelo contrário, todos os parâmetros têm definição rigorosa e são passíveis de serem calculados. A única limitação a este cálculo é a existência de meios apropriados para o fazer.

A utilização de geometrias idealizadas em substituição das reais, mais complexas, é uma aproximação utilizada para diminuir o tempo de cálculo dos parâmetros da teoria estocástica. Esta aproximação é discutida nesta secção. Outra generalização, muito importante do ponto de vista da aplicabilidade e que obedece à condição de linearidade de resposta do sistema, imposta na descrição da teoria estocástica, é também considerada. A existência de correlação entre as frequências de absorção e reemissão deve ser tomada em consideração sempre que o tempo médio de vida da espécie excitada for da ordem de grandeza do tempo decorrente entre colisões de outras espécies com o átomo excitado. Este tópico, devido à sua extensão e importância para este trabalho, terá direito a discussão em secção independente da presente, embora se inclua na categoria de generalização à teoria estocástica.

3.3.1 Detalhes geométricos

A maioria do trabalho teórico relacionado com o aprisionamento da radiação em meios laboratoriais foi feito utilizando geometrias idealizadas infinitas, desde as contribuições pioneiras de Milne e Holstein [Milne 1926, Holstein 1947] até trabalhos mais recentes de, por exemplo, Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000]. Isto permite uma poupança de tempo e de esforço computacional bastante significativa. O processo real é simplificado ao ponto de todas as quantidades relevantes serem expressas unicamente em termos de uma coordenada física – usualmente um

parâmetro relacionado, mais ou menos directamente, com a dimensão espacial característica (raio no cilindro ou esfera ou espessura num paralelepípedo). O processo de aprisionamento é reduzido a um problema unidimensional na coordenada relevante (ver, *e.g.*, [Molisch *et al* 1992, Molisch *et al* 1993, Molisch e Oehry 1998]).

A utilização de geometrias idealizadas no estudo do aprisionamento é, como mencionado, bastante comum. A geometria unidimensional pode ser entendida como um modelo que apresenta um paralelo marcado com a realidade. De facto, uma geometria de placas paralelas infinitas com uma distância finita entre si, L , é uma geometria idealizada cuja direcção normal às placas é a única importante para o efeito do aprisionamento, sendo assim um modelo unidimensional [Molisch e Oehry 1998]. Uma aproximação bastante fidedigna deste modelo corresponde a um cilindro de comprimento L com os topos transparentes à radiação, mas com as paredes totalmente reflectoras.

Outra geometria idealizada que se resume a um modelo unidimensional do aprisionamento radiativo é o modelo do cilindro de comprimento infinito. Esta característica é bem mimetizada por um cilindro com o comprimento superior ao diâmetro. Em 1969, Avery mostrou que a distribuição radial de um cilindro com o comprimento superior ao seu diâmetro era praticamente igual à de um cilindro infinito [Molisch e Oehry 1998]. Um cilindro finito com os topos totalmente reflectores é comparável a um cilindro infinito.

A consideração de uma geometria unidimensional permite uma simplificação considerável do estudo do processo de aprisionamento. A adopção deste procedimento é bastante comum tanto em modelos de atmosferas estelares com estratificação vertical em planos infinitos [Mihalas 1978, Cannon 1985], como em vapores à escala do laboratório [Molisch e Oehry 1998]. No entanto, é importante ressaltar o facto de a consideração das geometrias unidimensionais idealizadas implicar a ausência de resolução espacial dos resultados, nos planos perpendiculares à direcção assumida, uma vez que apenas esta é considerada.

No entanto, neste trabalho, os detalhes geométricos das células, como dimensão

e forma, não são ignorados, nem serão utilizadas geometrias idealizadas. Os efeitos das dimensões finitas das células são contabilizados na probabilidade média de absorção de cada geração, assim como na eficiência de população.

A função de distribuição espacial da primeira geração de espécies excitadas é completamente especificada pelos detalhes geométricos da amostra, a direcção e posição de incidência da excitação externa e o mecanismo físico de interacção entre esta e o meio.

No caso de fotoexcitação pontual (cuja dimensão do feixe de radiação é substancialmente menor que a da amostra), com um perfil de emissão representado por $\Phi_{exc}(x)$, a distribuição espacial da primeira geração de espécies excitadas é dada por:

$$P_1(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \Phi(x) e^{-\Phi(x)\|\mathbf{r}-\mathbf{r}_b\|} \Phi_{exc}(x) dx, \quad (3.55)$$

onde \mathbf{r}_p é uma coordenada genérica ao longo do caminho da excitação externa no interior da célula, \mathbf{r}_b é a coordenada de incidência da excitação externa na parede da célula e a função δ garante que não há excitação inicial fora da linha de acção da excitação externa. $\Phi(x)$ corresponde ao perfil de absorção das espécies atómicas. A função $p_1(\mathbf{r})$ é obtida através da normalização proposta na Eq. 3.27.

Como se verifica pela simples análise da expressão de $P_1(\mathbf{r})$, esta distribuição depende do perfil espectral de absorção à frequência de excitação $\Phi(x)$. O facto desta dependência existir na distribuição espacial da primeira geração de espécies excitadas, implica a sua existência nas gerações seguintes, uma vez que estas se definem com recorrência às anteriores. Assim, todo o processo de aprisionamento é condicionado por este factor.

A criação de espécies excitadas por processos não radiativos pode ocorrer numa célula de descarga luminosa e ser causada por excitação colisional com electrões (provenientes do cátodo e da ionização do plasma aí existente). Nestas células, uma parte importante da radiação emitida, é-o na região da coluna positiva [Lister *et al* 2002].

A coluna positiva é a região localizada entre a camada do cátodo e o ânodo, onde se verifica a existência de um plasma electricamente neutro, fracamente ionizado

(grau de ionização cerca de 10^{-8} a 10^{-6}), sustentado por um campo eléctrico externo pouco intenso [Raizer 1991]. Esta região existe, apenas, quando as dimensões da célula de descarga assim o permitam, ou seja, quando o espaçamento entre electrodos for suficiente para a existência conjunta da camada do cátodo, essencial para o funcionamento da lâmpada, e a coluna positiva. Caso tal facto não se verifique, a coluna positiva não existe. Nesta região das células de descarga luminosa, o potencial eléctrico é praticamente constante, assim como as densidades electrónicas e iónicas. O plasma não se encontra em equilíbrio termodinâmico, visto as taxas de recombinação dos electrões com iões e de ionização das espécies atómicas, processos considerados como inversos um do outro, serem bastante diferentes entre si (aproximadamente 13 ordens de grandeza) [Raizer 1991]. A igualdade entre as taxas de reacções inversas é uma das condições fundamentais para a consideração desse equilíbrio.

As colisões inelásticas com os electrões mais energéticos são responsáveis pela excitação ou ionização das espécies atómicas. A primeira situação resulta na emissão radiativa das espécies que foram excitadas, enquanto que a segunda, principalmente, garante a sustentabilidade do processo de descarga.

Em condições normais de funcionamento de lâmpadas fluorescentes (intensidade de corrente da ordem das poucas centenas de miliampere, pressão de mercúrio da ordem dos miliTorr e diferença de potencial aplicada na ordem das poucas centenas de volt [Raizer 1991, Lister *et al* 2004, Bellan 2006]), a distribuição de velocidades das diferentes espécies (electrões, iões e átomos) é caracterizada por temperaturas diferentes. Devido às suas massas praticamente iguais, a troca de energia entre os iões positivos (acelerados pelo campo eléctrico externo) e os átomos é bastante rápida e faz com que os iões tendam a estar em equilíbrio térmico com as espécies atómicas, a temperaturas da ordem da temperatura ambiente [Raizer 1991, Bellan 2006]. Por outro lado, como os electrões apresentam uma massa quase quatro ordens de grandeza menor que a dos átomos e iões, a aceleração por eles sofrida é muito superior e, conseqüentemente, também o é a sua velocidade. Logo, a sua temperatura

é bastante maior que a das espécies mais pesadas, estando na gama das dezenas de milhares de kelvin (poucos eV) [Raizer 1991, Lister *et al* 2004, Bellan 2006]. Esta gama de temperaturas, em condições de equilíbrio termodinâmico, corresponderia a graus de ionização entre 10^{-2} e 1, o que, como já referido, não é verificado na prática, visto o plasma não se encontrar nessa situação.

A excitação das espécies atómicas por colisões inelásticas com electrões apresenta uma distribuição espacial proporcional à distribuição da densidade electrónica, de acordo com Dakin [Dakin 1986]. Em termos radiais, a distribuição espacial dos electrões, na direcção radial, $p_e(r)$, tem um perfil aproximadamente parabólico [Dakin 1986, Sommerer 1993], dado por (R representa o raio, medido em opacidade, da célula cilíndrica):

$$p_e(r) \propto \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (3.56)$$

Consequentemente, a distribuição espacial das espécies excitadas terá também uma forma aproximadamente parabólica, na direcção radial, como verificado nas referências [Dakin 1986, Lister *et al* 2004, Giuliani *et al* 2005]. Ao longo da direcção da descarga, a densidade electrónica é aproximadamente constante [Raizer 1991], pelo que a distribuição de espécies excitadas nesta direcção é considerada uniforme [Dakin 1986, Lister *et al* 2004].

Outros autores identificam a distribuição espacial electrónica e das espécies excitadas como proporcional à função de Bessel de ordem zero: $p_i(r) = p_{i0} J_0 \left(\frac{2,405r}{R} \right)$, sendo que o índice i se refere às diferentes espécies consideradas e p_{i0} à densidade de probabilidade da espécie i no eixo da célula ($r = 0$) [Baeva e Reiter 2003, Raizer 1991]. Esta distribuição e a parabólica, ambas com a condição limite de, na parede da célula, a densidade de espécies ser nula, são bastante semelhantes. Deste modo, dentro do âmbito das aproximações utilizadas neste trabalho, o nível de imprecisão introduzido por considerar uma ou outra é o mesmo. Foi então assumida a distribuição parabólica, por ser mais simples de, em termos computacionais, gerar uma variável com essa distribuição (procedimento explicitado no próximo capítulo, secção 4.1.1).

A consideração de que a excitação causada por aplicação de um campo eléctrico externo apresenta uma distribuição espacial uniforme, ao longo da direcção da descarga, e parabólica, com o pico no eixo da célula, nas direcções radiais, foi já utilizada em vários trabalhos simulacionais referentes ao processo de aprisionamento radiativo [Anderson *et al* 1985, van de Weijer e Cremers 1985, Sommerer 1993, Giuliani *et al* 2005] e é também neste trabalho assumida.

3.4 Aprisionamento radiativo e funções de redistribuição em frequência

As expressões das grandezas consideradas até este momento não tomam em consideração qualquer possível correlação entre as frequências dos fotões absorvidos e emitidos. É assumida redistribuição completa, ou seja, condições de CFR. Esta situação, como discutida anteriormente neste trabalho (ver capítulo 2, subsecção 2.3.2), corresponde a uma sobreposição total dos espectros de absorção e emissão, o que implica um espectro de emissão completamente independente da frequência de absorção.

Quando as condições físicas são tais que existe uma correlação entre as frequências de absorção e reemissão (o tempo médio entre colisões é superior ao tempo de vida intrínseco do estado excitado), a probabilidade média de transição do ponto \mathbf{r} para \mathbf{r}'' , descrita anteriormente pela Eq. 3.25, pode ser generalizada para a seguinte expressão:

$$f_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R(\hat{\mathbf{k}}, x; \hat{\mathbf{k}}', x')}{4\pi \|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}\|^2} \Phi(x) e^{-\Phi(x)\|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}\|} \Phi_{n-1}(x') dx' dx. \quad (3.57)$$

Esta probabilidade média de transição refere-se aos fotões de geração $n - 1$ e a função R engloba a informação física dos processos que causam a correlação das frequências. As quantidades com apóstrofo referem-se aos fotões de geração $n - 1$ que, após serem absorvidas, originam a espécie que irá libertar o fotão de geração n . Este é descrito pelas quantidades sem o apóstrofo. A função de redistribuição

$R(\hat{\mathbf{k}}, x; \hat{\mathbf{k}}', x')$ representa a probabilidade conjunta de um fóton de frequência x' que se desloca numa direcção definida por $\hat{\mathbf{k}}'$ ser absorvido e posteriormente reemitido com uma frequência x , numa nova direcção $\hat{\mathbf{k}}$ [Mihalas 1978]. A função $\Phi_{n-1}(x')$ é a distribuição espectral de emissão da radiação da geração $n - 1$. Esta pode ser descrita por uma relação de recorrência:

$$\Phi_n(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V \int_V \frac{R(\hat{\mathbf{k}}, x; \hat{\mathbf{k}}', x')}{4\pi\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^2} \Phi(x') e^{-\Phi(x')\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \Phi_{n-1}(x') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dx', \quad (3.58)$$

tendo em consideração que a distribuição espectral da primeira geração de fótons é ditada por detalhes de fotoexcitação externa ou, em caso de excitação por colisões com electrões, a emissão da primeira geração, assume-se ocorrer com CFR.

A utilização das Eqs. 3.57 e 3.58 induz a ideia que as coordenadas de absorção e emissão e as frequências dos fótons são variáveis independentes umas das outras. Esta premissa não é de todo verdadeira, uma vez que a distribuição espacial das espécies excitadas, criadas por fótons de uma certa frequência, é necessariamente diferente daquela das espécies criadas por fótons de outra frequência. Isto é facilmente compreendido se se mantiver em mente o facto de alguns fótons terem uma elevada probabilidade de serem absorvidos, enquanto que o meio pode ser praticamente transparente a outros. Existe, portanto, uma correlação entre absorção e reemissão, tanto em termos de coordenadas espaciais, como de frequências. A função de distribuição para as várias gerações é agora descrita, tendo em consideração esta correlação.

$$\begin{aligned} P_n(\mathbf{r}) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V \cdots \int_V \int_V \phi_0 f_{n-1}(\hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}; \hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2}) \\ & \phi_0 f_{n-2}(\hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2}; \hat{\mathbf{k}}_{n-3}, x_{n-3}) \cdots \phi_0 f_2(\hat{\mathbf{k}}_2, x_2; \hat{\mathbf{k}}_1, x_1) \\ & \phi_0 f_1(\hat{\mathbf{k}}_1, x_1; \hat{\mathbf{k}}_p, x_p) d\mathbf{r}_{n-1} d\mathbf{r}_{n-2} \cdots d\mathbf{r}_1 dx_{n-1} dx_{n-2} \cdots dx_1. \end{aligned} \quad (3.59)$$

$f_n(\hat{\mathbf{k}}_n, x_n; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1})$ representa a probabilidade de absorção na posição \mathbf{r}_{n+1} , dado que houve emissão de um fóton de frequência x_n em \mathbf{r}_n , criado pelo decaimento de uma espécie excitada que houvera absorvido, na coordenada \mathbf{r}_{n-1} , um fóton de frequência x_{n-1} . Os vectores unitários usados para definir as direcções de absorção

e emissão são definidos da forma usual $\left(\hat{\mathbf{k}}_n = \frac{\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n}{\|\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n\|}\right)$, como a direcção de propagação da radiação de geração n , emitida em \mathbf{r}_n e absorvida em \mathbf{r}_{n+1} . A função f_n é dada por:

$$f_n\left(\hat{\mathbf{k}}_n, x_n; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}\right) = \frac{R\left(\hat{\mathbf{k}}_n, x_n; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}\right)}{4\pi\|\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n\|^2} \Phi(x_n) e^{-\Phi(x_n)\|\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n\|}. \quad (3.60)$$

Do significado físico de f_n é imediato que a função f_{n-1} contém a coordenada à qual o fóton da $(n-1)$ -ésima geração é absorvido, *i.e.*, \mathbf{r}_n . A função da primeira geração resulta da excitação externa; no caso de fotoexcitação com perfil espectral $\Phi_{exc}(x)$, essa é descrita pela modificação da Eq. 3.55:

$$f_1\left(\hat{\mathbf{k}}_1, x_1; \hat{\mathbf{k}}_p, x\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_p) \Phi(x) e^{-\Phi(x)\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_p\|} \Phi_{exc}(x) dx. \quad (3.61)$$

As Eqs. 3.59 a 3.61 mostram que a distribuição espacial das espécies excitadas de geração n resulta de uma sequência de saltos caracterizados pelo par de coordenadas (\mathbf{r}, x) , todas elas relacionadas entre si. Para cada geração, existe *memória* relativamente aos eventos prévios de reabsorção e reemissão, que conduziram à criação das espécies excitadas dessa geração. Isto caracteriza a situação de Redistribuição Parcial em Frequências. Pelo contrário, no caso de CFR, uma vez criadas as espécies excitadas de geração n , a *memória* de qualquer evento passado é completamente perdida. Esta situação equivale a dizer que se trata de um processo de primeira ordem de Markov. Matematicamente, representa-se pela escrita da função $P_n(\mathbf{r})$ como uma relação de recorrência, como evidenciado na transposição da Eq. 3.24 para a 3.26. Na Eq. 3.59 é implicitamente assumido que o rendimento intrínseco de decaimento radiativo das espécies excitadas é constante, independentemente das frequências dos fótons absorvidos e emitidos. Se isto não se verificar, torna-se indispensável considerar esta dependência e incluí-la na função de redistribuição $R\left(\hat{\mathbf{k}}_n, x_n; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}\right)$. As equações anteriores teriam de sofrer as modificações necessárias para o efeito.

Ao considerar a existência de PFR uma consequência directa emana imediatamente: a maioria das grandezas físicas descritas na secção 3.2 teria de ser alterada. Nomeadamente, a probabilidade média da excitação original causar fótons de geração

n , \bar{a}_n , é obtida por modificação da Eq. 3.28.

$$\begin{aligned} \bar{a}_n = & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V \cdots \int_V \int_V f_n \left(\hat{\mathbf{k}}_n, x_n; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1} \right) \right. \\ & \phi_0 f_{n-1} \left(\hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}; \hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2} \right) \\ & \phi_0 f_{n-2} \left(\hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2}; \hat{\mathbf{k}}_{n-3}, x_{n-3} \right) \cdots \phi_0 f_2 \left(\hat{\mathbf{k}}_2, x_2; \hat{\mathbf{k}}_1, x_1 \right) \\ & \left. \phi_0 f_1 \left(\hat{\mathbf{k}}_1, x_1; \hat{\mathbf{k}}_p, x_p \right) d\mathbf{r}_{n-1} \cdots d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 dx_{n-1} \cdots dx_2 dx_1 \right\} d\mathbf{r}_n dx_n. \quad (3.62) \end{aligned}$$

A probabilidade de escape da radiação de geração n é estimada como o valor médio de todas as possíveis sequências (\mathbf{r}, x) e dá origem a:

$$\begin{aligned} f_{bn}^\Omega(x) = & \int_\Omega \int_V \left\{ \int_0^{+\infty} \cdots \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_V \cdots \int_V \int_V f_{bn} \left(\hat{\mathbf{k}}_b, x; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1} \right) \right. \\ & \phi_0 f_{n-1} \left(\hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1}; \hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2} \right) \\ & \phi_0 f_{n-2} \left(\hat{\mathbf{k}}_{n-2}, x_{n-2}; \hat{\mathbf{k}}_{n-3}, x_{n-3} \right) \cdots \phi_0 f_2 \left(\hat{\mathbf{k}}_2, x_2; \hat{\mathbf{k}}_1, x_1 \right) \\ & \left. \phi_0 f_1 \left(\hat{\mathbf{k}}_1, x_1; \hat{\mathbf{k}}_p, x_p \right) d\mathbf{r}_{n-1} \cdots d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 dx_{n-1} \cdots dx_2 dx_1 \right\} d\mathbf{r}_n d\mathbf{r}_b, \quad (3.63) \end{aligned}$$

onde a função f_{bn} é definida por:

$$f_{bn} \left(\hat{\mathbf{k}}_b, x; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1} \right) = \frac{R \left(\hat{\mathbf{k}}_b, x; \hat{\mathbf{k}}_{n-1}, x_{n-1} \right)}{4\pi \|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_n\|^2} e^{-\Phi(x)\|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_n\|} \quad (3.64)$$

e quantifica a probabilidade de emissão de um fóton de geração n na coordenada \mathbf{r}_n e direcção $\hat{\mathbf{k}}_p$ (sendo que a espécie emissora houvera sido criada por absorção de um fóton de frequência x_{n-1} , que se propagava na direcção definida por $\hat{\mathbf{k}}_{n-1}$), a multiplicar pela probabilidade da radiação não ser absorvida até à coordenada \mathbf{r}_b na superfície da célula.

Ao contrário do que sucede quando se está perante CFR, sob condições de PFR a migração fotónica não é um processo de Markov, no sentido em que não é possível definir todo o processo a partir da distribuição espacial da excitação no instante inicial e da probabilidade de transição entre quaisquer dois pontos no espaço, visto esta não ser independente de eventos passados. No entanto, a evolução espacial da excitação pode ser incluída num processo de Markov, como a migração da excitação tanto na coordenada espacial, como de frequência. Assim, este processo de Markov

alargado considerará explicitamente a redistribuição conjunta entre as frequências de absorção e reemissão.

Em condições em que a correlação entre fótons absorvidos e reemitidos tenha de ser tida em conta, as grandezas físicas básicas têm de sofrer alteração na sua forma. Contudo, as observáveis dependentes destas funções mantêm as suas definições, desde que utilizem as funções básicas já alteradas, de modo a levar em conta as modificações que PFR implica. Por exemplo, a densidade de probabilidade da distribuição espaço-temporal das espécies excitadas, $n(\mathbf{r}, t)$, continua a ser descrita pela Eq. 3.30, desde que \bar{a}_n e $p_n(\mathbf{r})$ sejam calculadas através das expressões modificadas.

A correlação entre coordenadas espaciais e frequências, em eventos consecutivos de reabsorção e reemissão, é um aspecto muito importante no estudo do aprisionamento radiativo, especialmente em meios atômicos e em Astrofísica. A discussão desta correlação será feita na secção 3.4.2. No entanto, antes de a iniciar, é feita uma breve apresentação sobre as distribuições espectrais típicas de vapores atômicos.

3.4.1 Funções de distribuição espectral em vapores atômicos

As funções de distribuição espectral, utilizadas como ponto de partida aos trabalhos em vapores atômicos, são os perfis de Doppler, Lorentz e Voigt, como visto no capítulo anterior.

Para meios atômicos onde o modelo de dois níveis de energia pode ser utilizado e as estruturas fina e hiperfina podem ser ignoradas, o uso de distribuições normalizadas é muito útil, uma vez que simplifica bastante o tratamento do processo, tem um carácter universal e oferece uma grande versatilidade em prever novas situações. Para meios moleculares, mesmo em condições de redistribuição completa em frequências e considerando apenas dois níveis electrónicos principais, a utilização de uma função normalizada não é possível. É necessário refazer todos os cálculos relativos à reabsorção de cada vez que o espectro molecular muda.

As expressões para as distribuições espectrais atômicas normalizadas são descri-

tas pelas Eqs. 2.29 que, por uma questão de simplicidade são aqui repetidas.

$$\begin{aligned}\Phi_L(x) &= \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2}, \\ \Phi_D(x) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}, \\ \Phi_V(x) &= \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{a^2 + (x-u)^2} du.\end{aligned}\tag{3.65}$$

Retornando por uns momentos à formulação estocástica do aprisionamento radiativo, pode verificar-se que a densidade de probabilidade do tamanho de salto dos fótons, *i.e.*, a distância percorrida por estes entre um evento de absorção e posterior reemissão, é dada pela lei de Beer-Lambert, ponderada com a distribuição espectral correspondente:

$$p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(r|x)\Phi(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Phi(x)]^2 e^{-\Phi(x)r} dx,\tag{3.66}$$

se se considerar redistribuição completa. Esta representação considera a opacidade r como uma variável aleatória, que depende da distribuição de uma outra variável aleatória x , esta distribuída de acordo com $\Phi(x)$. De acordo com o trabalho de Eduardo Pereira [Pereira 2000] e [Pereira *et al* 2004], isto implica que todos os momentos da distribuição de tamanhos de saltos sejam divergentes, pelo que é impossível definir um livre percurso médio e um coeficiente de difusão, *i.e.*, o aprisionamento radiativo não pode ser descrito por uma equação de difusão, como foi já exposto na introdução deste trabalho.

A equação 3.66 não tem solução analítica para nenhuma das distribuições supra-mencionadas (apesar de existirem expressões analíticas aproximadas, tema que será abordado no capítulo 5 deste trabalho), mas pode ser numericamente calculada. Os resultados estão patentes na Fig 3.3.

A escala logarítmica em que o gráfico é apresentado permite a conclusão directa que a distribuição de tamanhos de saltos não é exponencial. A figura mostra que, confirmando a expectativa, as distribuições para o perfil espectral de Voigt estão

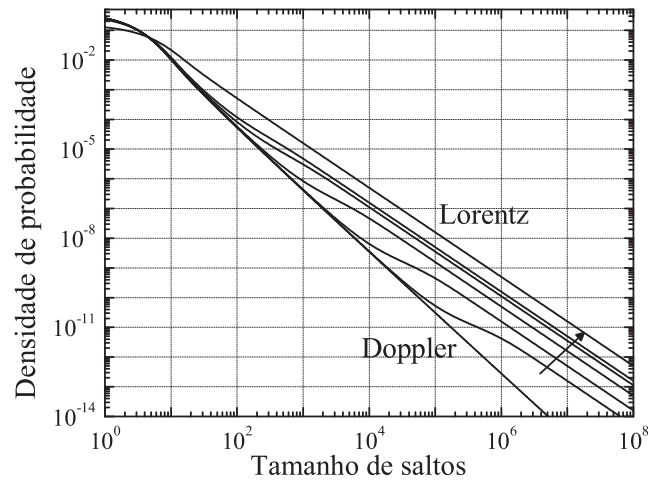


Figura 3.3 : Distribuição de tamanho de salto para perfis espectrais de Doppler, Lorentz e Voigt com os parâmetros $a=1 \times 10^{-4}$, 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} e 1×10^{-1} .

localizadas entre as de Doppler e Lorentz, sendo que, à medida que o parâmetro de Voigt aumenta, a distribuição tende assintoticamente para Lorentz; à medida que diminui, a tendência é a distribuição que considera o perfil de Doppler. A transição entre o comportamento tipo Doppler e tipo Lorentz, com o aumento do parâmetro a , não é contínua, mas consiste numa transição entre um comportamento do centro da linha tipo Doppler, para as asas de distribuição tipo Lorentz. À medida que isto sucede, ocorre uma mudança na opacidade à qual o regime assintótico de Doppler é substituído pelo de Lorentz. Esta transição, ocorre a menores opacidades com o aumento do parâmetro de Voigt. De acordo com o observado, para parâmetros de Voigt mais elevados, as asas da distribuição tornam-se mais relevantes e a transição para o regime assintótico de Lorentz ocorre a menores opacidades, resultando numa superior probabilidade de ocorrerem saltos de fótons de tamanho elevado.

3.4.2 Funções de redistribuição em vapores atômicos

A dedução das funções integradas no ângulo foi já efectuada no capítulo 2, na secção 2.3.4. Neste ponto, o propósito não é tanto a sua definição, mas a discussão das diferenças físicas no aprisionamento da radiação, para cada uma delas.

Na Fig. 3.4 é feita uma comparação entre as funções R_I , R_{II} e R_{III} e a distribuição espectral de Voigt correspondente, de modo a melhor ilustrar os efeitos de PFR.

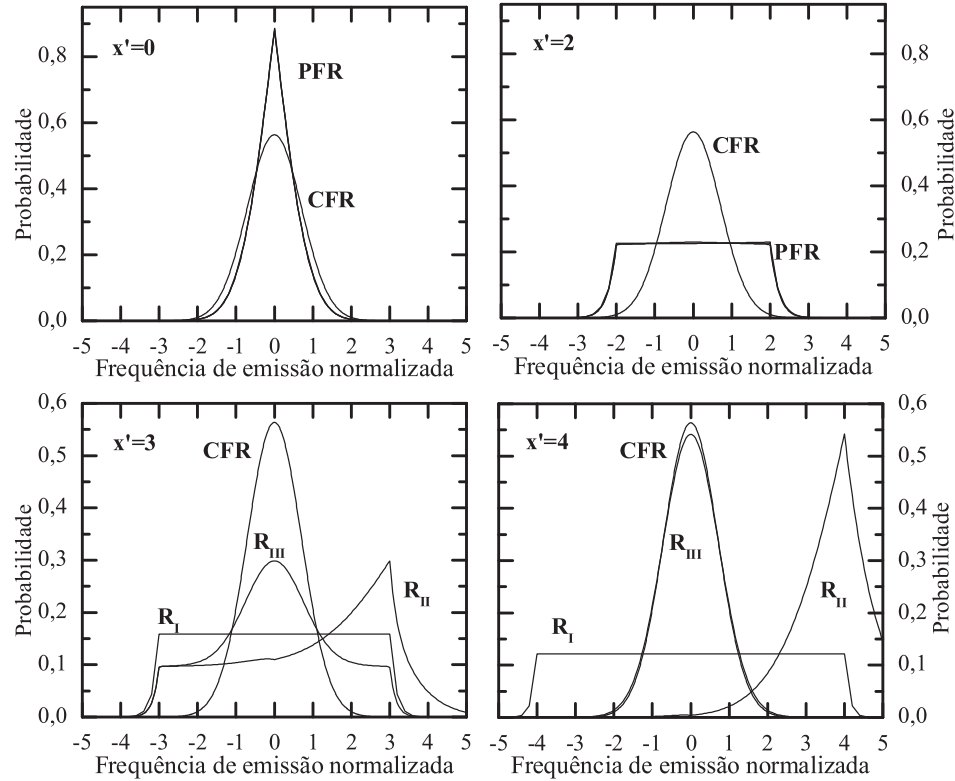


Figura 3.4 : Comparação entre as funções de redistribuição integradas no ângulo R_I , R_{II} e R_{III} e a função correspondente de CFR, para frequências de absorção adimensionais de 0, 2, 3 e 4. O parâmetro de Voigt é $a = 1 \times 10^{-3}$.

As figuras mostram que, para as frequências do centro de linha ($|x'| \leq 2$), não se manifestam significativamente efeitos de coerência entre as frequências de absorção e reemissão, como se verifica para frequências mais afastadas (é importante lembrar que o termo “coerência” refere-se, neste contexto, à concordância entre as frequências de absorção e reemissão). À medida que as frequências se afastam do centro da linha, os efeitos da redistribuição parcial tornam-se importantes. Verifica-se, como mencionado anteriormente, que a função R_{II} apresenta uma maior coerência do que R_I , enquanto que R_{III} apresenta menor coerência que R_I nas asas da distribuição. De salientar que a forma específica das funções de redistribuição e a frequência para

a qual ocorre a transição entre o centro e as asas depende do parâmetro de Voigt. Apesar disto, as conclusões qualitativas são as mesmas para qualquer parâmetro a considerado.

Nas três situações consideradas para a dedução das funções de redistribuição parcial, há um mesmo padrão de comportamento. Quando a emissão for originária de um átomo excitado por absorção de um fóton próximo do centro de linha, a probabilidade de o fóton emitido ter uma frequência nessa gama é superior do que para CFR. Este facto implica o aumento da eficiência do aprisionamento. Por outro lado, quando o átomo excitado foi criado por um fóton das asas da distribuição, a probabilidade de o fóton emitido ter uma frequência também nas asas, é superior à do caso de CFR, o que tende a diminuir a eficiência do aprisionamento. Para o caso particular da função R_{III} , quando a excitação é criada por um fóton nas asas da distribuição, o espectro de reemissão torna-se muito similar a CFR (função de Voigt). A probabilidade de um átomo excitado, criado por um fóton do centro de linha, emitir um fóton de frequência nas asas é muito pequena para todas as distribuições, sendo menor para todas as condições de PFR do que de CFR.

Para todos os perfis de emissão possíveis, considerando quer redistribuição completa, quer parcial, é possível inferir sobre a relação entre as frequências de emissão e as distâncias percorridas pelos fótons antes da reabsorção. Verifica-se que, para átomos excitados criados por fótons do centro de linha, uma vez que é mais provável que a reemissão corresponda a uma frequência também no centro, o coeficiente de absorção é superior ao que é nas asas e, conseqüentemente, o tamanho de salto é mais pequeno. Os fótons percorrem uma menor distância antes de serem reabsorvidos. Se, por outro lado, os átomos excitados o foram por um fóton das asas, a radiação emitida terá um menor coeficiente de absorção, o que implica uma maior distância percorrida antes da reabsorção.

Comparando estes efeitos para os meios em condições de CFR e de PFR, observam-se duas situações distintas. Em primeiro lugar, como a absorção no centro de linha corresponde, maioritariamente, a uma emissão na mesma gama, com probabilidade

de ocorrência superior para PFR do que para CFR, o tamanho de saltos dos fótons é menor para o meio em condições de redistribuição parcial. Em segundo lugar, para a excitação criada por fótons das asas, a reemissão resulta também em fótons das asas, com uma probabilidade muito superior para PFR do que para CFR (excepto no caso já mencionado de R_{III} , que apresenta probabilidades de reemissão semelhantes às da função de Voigt, para os fótons das asas), o que implica, necessariamente, um grande aumento no tamanho de saltos dos fótons. Assim, existem dois efeitos concorrentes na definição de uma escala de distâncias, para os efeitos do aprisionamento com redistribuição parcial de frequências. Por um lado, uma diminuição na distância percorrida pelos fótons próximos do centro de linha e, por outro, um aumento no tamanho dos saltos efectuados pelos fótons das asas. Para além disto, como é menos provável, para um meio sob condições de PFR do que de CFR, que um átomo excitado por um fóton do centro de linha origine um fóton das asas, a tipologia dos saltos dos fótons em condições de PFR é caracterizada por mais eventos de absorção e reemissão de menores dimensões e menos saltos de maiores dimensões, mas sendo estas últimas maiores do que para CFR.

As probabilidades médias de escape dos fótons de geração n , $(1 - \bar{\alpha}_n)$, dependem da opacidade da célula. Para células de pequenas opacidades, as probabilidades de escape são menores considerando PFR do que para CFR. De facto, isto significa que para menores opacidades, o primeiro efeito mencionado, da diminuição no tamanho de saltos para fótons do centro de linha, é dominante sobre o efeito do aumento do tamanho de saltos, para fótons das asas, visto também que a probabilidade de escape destes é sempre relativamente elevada. Para opacidades superiores, o segundo efeito começa a tornar-se mais importante, sendo possível que as probabilidades médias de escape sejam superiores, considerando redistribuição parcial em vez de completa. No entanto, para a elevada gama de opacidades utilizada neste trabalho, os resultados simulacionais obtidos não evidenciam a prevalência desse efeito, sendo que, em todas as condições testadas, o aprisionamento é mais eficiente em condições de PFR do que CFR (*cf.* secção 4.6.3, do capítulo 4).

Capítulo 4

Simulações de aprisionamento radiativo

Este capítulo descreve o processo global da simulação do aprisionamento radiativo, em particular as condições experimentais nele consideradas, e analisa os resultados que daí advêm. A descrição das características das células utilizadas nas simulações, assim como as condições de redistribuição de frequência sob as quais as simulações foram levadas a cabo, são apresentadas. Uma primeira parte do capítulo refere-se a simulações com geometrias unidimensionais e tridimensionais (cilindros e paralelepípedos finitos) e grandezas adimensionais, em condições de redistribuição completa em frequências. A última parte deste capítulo refere-se a simulações feitas tendo em conta geometrias tridimensionais reais, para comparação com resultados experimentais, tanto em condições de redistribuição em frequências completa, como parcial. Nesta situação o objectivo do trabalho é confirmar a adequação do modelo simulacional utilizado, ao verificado experimentalmente e confirmar a concordância das previsões por ele obtidas, com os resultados experimentais. Os factores passíveis de influenciar os resultados das simulações são também discutidos.

As simulações foram feitas utilizando duas técnicas computacionais diferentes: o método de Monte Carlo e o das cadeias homogêneas de Markov. É feita uma avaliação crítica dos méritos relativos e condições de aplicabilidade dos dois algoritmos.

A modelização e posterior simulação computacional de um processo físico constitui uma excelente fonte de informação para o estudo do fenómeno em causa. A influência de variadíssimos factores pode ser avaliada e analisada com pormenor, permitindo aprofundar o conhecimento sobre o fenómeno em estudo. Esta *experiência computacional* apresenta um carácter híbrido entre a experiência e a teoria.

O processo de aprisionamento radiativo tem sido estudado através de simulações computacionais que pretendem mimetizar o fenómeno de absorção e reemissão da radiação num meio atómico. Análises computacionais do fenómeno foram já levadas a cabo por vários autores (*cf.* por exemplo [Payne e Cook 1970, Anderson *et al* 1985, Post 1986, Sommerer 1993, Molisch *et al* 1996, Lawler *et al* 2000], entre outros). O processo é primeiramente definido do ponto de vista teórico, seguido pela criação de algoritmos, que permitem simular correctamente todas as suas fases.

Neste trabalho, a ênfase é dada à descrição do aprisionamento radiativo como um processo estocástico e à importância da consideração do correcto mecanismo de reemissão fotónica. Neste âmbito, o modelo atómico considerado apresenta várias limitações, que importa discutir. Em primeiro lugar, considera-se um modelo de dois níveis de energia apenas, que ignora todos os outros níveis energéticos existentes. Ora, isto não reflecte fielmente a cinética global do vapor, que é condicionada pelas transições entre todos os níveis e não apenas por uma única. Apesar deste facto, a consideração de um modelo atómico de dois níveis energéticos não introduz um erro significativo na simulação do fenómeno e é bastante comum nas simulações do aprisionamento radiativo [Anderson *et al* 1985, Post 1986, Post *et al* 1986, Lawler e Curry 1998, Baeva e Reiter 2003, Herd *et al* 2005]. Em algumas das referências citadas, os resultados das simulações são comparados com os experimentais e as aproximações consideradas não introduzem erros significativos, que se traduzam em diferenças acentuadas entre os modelos e a verificação experimental.

Cada evento de emissão é considerado isotrópico. Esta aproximação é perfeitamente justificada, desde que a frequência de colisões envolvendo átomos no estado

excitado seja suficientemente elevada para garantir a quebra de correlação entre as direcções de absorção e posterior emissão. Outra limitação a tomar em consideração prende-se com o facto de não ser considerada a descrição da polarização da radiação aprisionada no interior da célula, nem da radiação utilizada para provocar a excitação primária, no caso de fotoexcitação. Isto corresponde a considerar que a radiação não é polarizada o que, para uma célula onde ocorrem diversos eventos de absorção e emissão, é uma aproximação bastante razoável. Além disto, são ainda assumidas condições físicas em que a resposta do sistema é linear e não ocorre emissão estimulada de fotões. Para satisfazer esta condição, em caso de excitação inicial por feixe fotónico, tem de se operar em condições em que a fonte de radiação exterior não tenha uma intensidade demasiado elevada, de modo que tenha uma influência desprezável no coeficiente de absorção do meio [Molisch e Oehry 1998]. Em condições de excitação primária por colisões com electrões, a diferença de potencial aplicada tem de ser suficientemente reduzida para garantir o mesmo efeito anterior. Nas condições em que os resultados experimentais usados para comparação são obtidos, esta condição é perfeitamente válida.

No que se refere à distribuição espacial das espécies excitadas de primeira geração, esta sofre aproximações distintas, em função do tipo de simulações consideradas. Quando se considera a excitação primária causada por aplicação de campo eléctrico externo (células de descarga luminosa), a distribuição é homogénea ao longo da direcção da descarga. Além disso, pode assumir-se que a excitação está apenas concentrada do eixo da célula ou que a sua distribuição radial é parabólica [Baeva e Reiter 2003, Post 1986, Sommerer 1993]. A distribuição foi considerada nula fora do eixo da célula para todas as simulações a 1D e 3D genéricas e que não são directamente comparáveis com resultados experimentais (patentes nas secções 4.3 e 4.4). No caso das simulações directamente comparáveis com os resultados experimentais (presentes nas secções 4.5.1 e 4.6), a distribuição radial foi assumida parabólica, como discutido na secção 3.3.1, do capítulo anterior. Adicionalmente, uma vez que é mais próxima da distribuição das espécies excitadas quando se atinge

o modo invariante, fundamental, permite uma convergência mais rápida de toda a simulação para este modo [Baeva e Reiter 2003, Post 1986, Sommerer 1993]. Quando se considera a fotoexcitação como fonte primária de energia, a distribuição obedece à lei de Beer-Lambert, pesada pelo perfil de absorção da espécie em causa (ao longo da direcção de excitação) e foi considerada nula no resto da célula.

As simulações comparáveis com resultados experimentais têm como objectivo o alcançar do modo fundamental, pelo que não se torna necessária uma reprodução muito fiel da distribuição inicial da excitação no interior da célula, uma vez que, independentemente desta, a distribuição espacial no modo fundamental atingida é a mesma (este tópico será debatido e demonstrado na secção 4.3 deste capítulo). A ênfase particular deste trabalho centra-se nas condições de redistribuição entre as frequências de absorção e de reemissão e no modo fundamental. Este é relativamente insensível à falta de exactidão na especificação da excitação primordial, pelo que, as aproximações das distribuições espaciais das espécies excitadas de primeira geração, não se traduzem em erros significativos. A comparação dos resultados das simulações é feita com resultados da literatura obtidos em condições em que o modo fundamental é dominante, ou seja, resultados resolvidos no tempo e obtidos após a relaxação do sistema para o modo fundamental, altura em que o decaimento observado é monoexponencial.

As funções de redistribuição parcial em frequências implicam a aproximação extra do uso das funções integradas no ângulo isotrópicas, ou seja, sujeitas a uma média angular em vez das resolvidas no ângulo e onde a distribuição angular é considerada isotrópica. No entanto, esta aproximação pode considerar-se válida para situações em que o aprisionamento radiativo é bastante eficiente e se verifica um elevado número de eventos de absorção e reemissão, uma vez que ao fim destes eventos as correlações angulares existentes se vão perdendo. Além disto, a eficiência do aprisionamento, em particular à escala a que a transferência de radiação ressonante ocorre, é muito mais dependente da redistribuição em frequências do que da redistribuição angular [Mihalas 1978, Cannon 1985, Hubeny 1984]. O facto da distribuição

angular ser considerada isotrópica em vez de dipolar, como resultaria do modelo clássico do dipolo radiante não é, no entanto, muito significativa, uma vez que se encontra já provado que a dependência angular das funções de redistribuição, no regime assintótico, é irrelevante [Frisch 1980].

Como foi mencionando no capítulo anterior, as grandezas experimentais são convertidas em grandezas adimensionais, de modo a permitir uma poupança de meios computacionais e, também, a verificação de tendências genéricas de comportamento para uma vasta gama de situações concretas, nas quais são postos em evidência os efeitos do aprisionamento da radiação nos meios atómicos. É possível assim estabelecer escalas características para o aprisionamento e condições universais.

Os resultados das simulações são apresentados para células de uma e três dimensões, para diferentes geometrias. Os resultados adimensionais, para as condições genéricas, são apresentados e os efeitos observados são discutidos. Para comparação com resultados experimentais, são efectuadas simulações em que as coordenadas adimensionais reflectem certos conjuntos de dados físicos concretos.

4.1 Algoritmos de Monte Carlo e cadeias homogéneas de Markov

A formulação estocástica da abordagem teórica de Representação de Difusão Múltipla (MSR) ao processo de aprisionamento radiativo permite a quantificação da influência deste fenómeno nas observáveis, através da estimativa das probabilidades médias de reabsorção e, concomitantemente, de escape. Estas, a eficiência média de população de cada geração e a distribuição espacial das espécies excitadas são o “produto” principal das simulações. Como visto no capítulo anterior, estas são as grandezas fundamentais para obter outras mais importantes, uma vez que mensuráveis. Assim, o objectivo principal das simulações computacionais é obter $\bar{\alpha}_n$, \bar{a}_n e $p_n(\mathbf{r})$, para cada conjunto de condições iniciais. As observáveis comparáveis a resultados experimentais são obtidas utilizando aqueles resultados.

4.1.1 Especificidades de cada algoritmo

A modelização do aprisionamento radiativo em meios atômicos é feita utilizando dois tipos diferentes de algoritmos. Por um lado, os métodos de Monte Carlo e, por outro, as cadeias homogêneas de Markov. Entre eles existem algumas diferenças fundamentais.

O método de Monte Carlo permite estimar os parâmetros teóricos, com base numa formulação probabilística do processo em estudo. Este método foi originalmente desenvolvido por Nick Metropolis, Stanislaw Ulman e Jonh van Neumann, no *Los Alamos Scientific Laboratory*, no final da segunda guerra mundial e, desde aí, utilizado para resolução de uma vasta gama de problemas físicos (*cf.*, por exemplo, [Ciccotti *et al* 1987, Newman e Barkema 1999, Rubistein 1981]). Para uma resenha histórica da evolução deste método, consulte-se a referência [Newman e Barkema 1999].

A trajectória individual de cada fotão no interior da célula é simulada com base neste método de interpretação probabilística. O fotão cuja trajectória é simulada é tratado como uma partícula clássica. Assim, é reproduzida a excitação primária do meio e o trajecto óptico que o fotão percorre antes de ser absorvido ou de escapar da célula. Quando ocorre absorção, simula-se a reemissão e o processo repete-se. Cada vez que um fotão abandona a célula onde se encontra, a sua trajectória é dada como terminada e inicia-se a trajectória de um novo fotão. É criado um número suficientemente elevado de fotões de primeira geração, de modo a garantir resultados estatisticamente significativos, e as probabilidades médias de reabsorção dos fotões de geração n e de eficiências de população – $\bar{\alpha}_n$ e \bar{a}_n – são estimadas. O algoritmo é representado graficamente pelo diagrama de blocos patente na Fig. 4.1.

O método das cadeias homogêneas de Markov apresenta uma abordagem diferente. É baseado em modelos matemáticos de processos estocásticos, que podem ser definidos por uma cadeia de eventos definidos recursivamente, exclusivamente pelo elemento anterior da cadeia. O parâmetro de evolução da cadeia é, usualmente, o tempo. Assim, o processo em estudo é definido para o tempo presente, fazendo uso

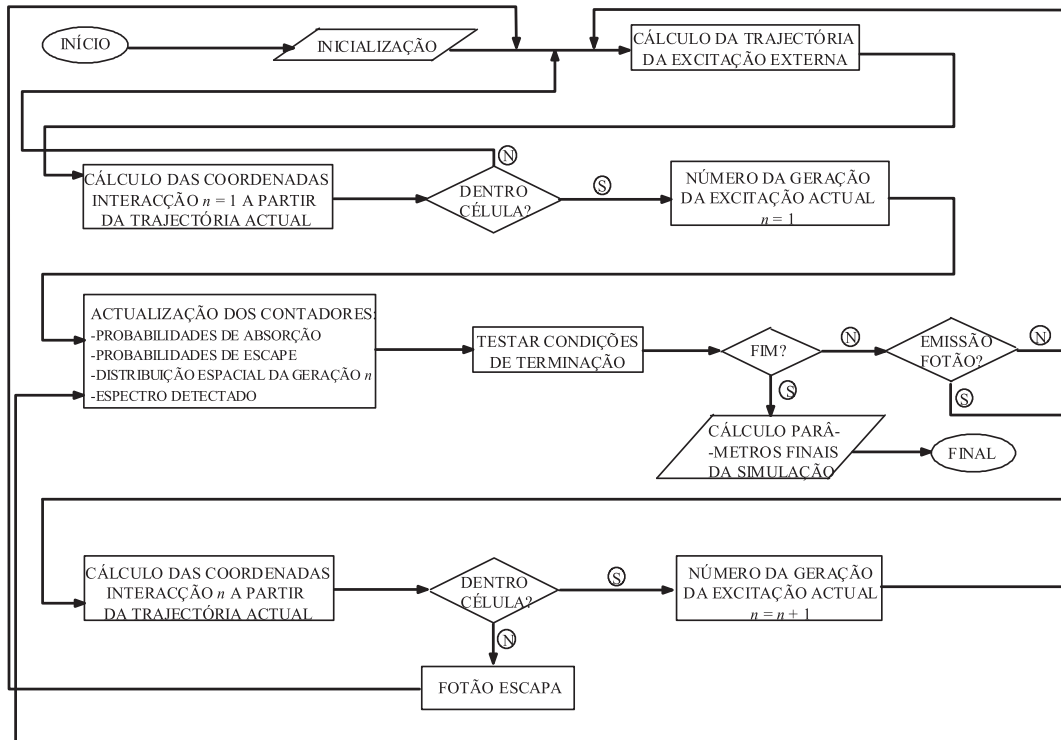


Figura 4.1 : Diagrama de blocos da simulação do aprisionamento radiativo pelo método de Monte Carlo.

exclusivo das características do tempo anterior (propriedade de Markov); o facto de se considerarem as cadeias como homogéneas, advém do facto de as distribuições condicionais serem invariantes no tempo. Uma definição mais completa e rigorosa deste método pode ser encontrada em [van Kampen 1992].

A aplicação do método das cadeias de Markov ao fenómeno do aprisionamento da radiação baseia-se na identificação do parâmetro temporal com o número de gerações dos fótons criados. Assim, em vez de eventos que ocorrem no instante t_0 , $t_0 + \Delta t$, $t_0 + 2\Delta t$ e assim sucessivamente, neste trabalho são consideradas as gerações $n = 1$ como correspondente ao instante inicial, $n = 2$ após um evento de absorção e emissão, $n = 3$ após a dois eventos de absorção e emissão, e assim por diante. Existe uma matriz de transição que contém as probabilidades de fótons serem transferidos de um qualquer ponto na célula para outro. Esta probabilidade é

descrita por $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (Eq. 3.25, capítulo 3). Assim, a distribuição inicial das espécies excitadas é calculada de acordo com o tipo de excitação externa utilizado e a probabilidade de a excitação passar de um ponto para outro na célula é estimada, utilizando o elemento correspondente da matriz de transição. Este processo é feito para a definição das várias gerações de espécies excitadas, até à correspondente à geração do modo invariante.

As principais características de cada método foram sumariamente apresentadas nos parágrafos anteriores. De seguida, é feita uma descrição mais detalhada de cada um deles.

Algoritmo de Monte Carlo

Relativamente ao algoritmo de Monte Carlo, comece-se por referir que as coordenadas da excitação inicial são escolhidas de acordo com o tipo de excitação externa a que a célula está sujeita. Se se considerar que esta é feita numa célula de descarga, ou seja, através de colisões inelásticas entre electrões e átomos, a posição do átomo excitado ao longo da direcção coincidente com o eixo da célula é escolhida aleatoriamente de uma distribuição uniforme. No resto da célula, ou se considera que não ocorre excitação, ou que a distribuição das espécies excitadas nas direcções radiais é parabólica, ou seja, é um parabolóide de revolução em planos perpendiculares ao eixo da célula [Post 1986, Sommerer 1993, Baeva e Reiter 2003, Giuliani *et al* 2005]. O método utilizado para gerar a posição das espécies excitadas de primeira geração é descrito seguidamente.

A geração dos números aleatórios com uma distribuição não uniforme é feita a partir de números aleatórios com distribuição uniforme em $]0,1[$ e recorrendo ao método da transformação [Press *et al* 1992]. Se se conhecer a distribuição normalizada $p(x)$ a que a variável x tem de obedecer e dado um número aleatório uniforme em $]0,1[$, n_{un} , a variável:

$$x(n_{un}) = P^{-1}(n_{un}) \quad (4.1)$$

tem a distribuição pretendida. P^{-1} é a função inversa da função de distribuição integrada, dada por:

$$P(x) = \int_{-\infty}^x p(u) du, \quad (4.2)$$

A posição radial da excitação de primeira geração é gerada de acordo a PDF parabólica já apontada no capítulo 3, na Eq. 3.56, recorrendo ao método da transformação, o que origina a seguinte expressão:

$$r = R\sqrt{1 - \sqrt{1 - n_{un}}}, \quad (4.3)$$

na qual R representa o raio da célula cilíndrica.

Neste trabalho, como mencionado atrás, no caso das simulações em que não foram usados resultados experimentais para comparação, a excitação considerou-se ser provocada apenas ao longo do eixo, enquanto que para as simulações a reproduzir condições realistas, a distribuição criada foi parabólica. Se a excitação primária for originada por fotoexcitação, as coordenadas de absorção são escolhidas aleatoriamente de acordo com a lei exponencial de Beer-Lambert. A frequência da radiação emitida no exterior da célula é escolhida de acordo com o perfil de emissão intrínseco das espécies existentes no interior da célula. Após este primeiro passo, os átomos excitados decaem quer por processos radiativos, quer colisionais. A probabilidade do decaimento ser radiativo é dada pelo rendimento intrínseco deste fenómeno $\phi_0 - \phi_0 = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$, como definido na página 74.

No entanto, por uma questão de se atingir uma maior confiança estatística nos resultados, com um menor número de fótons de primeira geração criados, faz-se uso de uma técnica de redução de variância, que consiste essencialmente em considerar na simulação apenas decaimentos radiativos e incluir o efeito da extinção não radiativa *a posteriori*. Este procedimento é levado a cabo analiticamente, através da inclusão do rendimento intrínseco de emissão nas expressões da eficiência média de aprisionamento e da probabilidade média de reabsorção.

A frequência do fóton emitido, a sua direcção e a distância percorrida por ele até à reabsorção seguinte, são geradas aleatoriamente com base nas distribuições

respectivas. Assim, a frequência é gerada de acordo com o espectro considerado (Doppler, Lorentz ou Voigt, para CFR e R_{II} ou R_{III} para PFR), a direção de emissão é isotrópica e a distância percorrida por ele é novamente gerada fazendo uso da distribuição exponencial da lei de Beer-Lambert, à frequência de reemissão. Assume-se que o fóton é emitido na mesma posição onde tinha já sido absorvido, uma vez que se utiliza a aproximação de a velocidade dos átomos ser de uma ordem de grandeza tal que, durante o tempo em que estão excitados, praticamente não alteram a sua posição. Pode demonstrar-se que esta aproximação é sustentável, nas condições usuais de funcionamento das lâmpadas fluorescentes, dado que a uma temperatura de $\simeq 310$ K a distância percorrida por um átomo de mercúrio excitado no estado 6^1P_1 (cujos fótons do centro de linha têm $\lambda = 184,9$ nm) é da ordem de grandeza de 10^{-7} m. No mesmo intervalo de tempo, um fóton percorre cerca de 39 cm.

A frequência com a distribuição espectral considerada é calculada fazendo uso do método da transformação. Este método só pode ser implementado analiticamente quando a função de distribuição espectral integrada for passível de inversão. Caso contrário, a implementação tem de ser feita numericamente. Por esta razão, pode implementar-se analiticamente este método para as distribuições de Doppler e Lorentz, mas não para as de Voigt, nem para qualquer das funções de redistribuição parcial. Assim, a frequência aleatória com distribuição de Lorentz é dada por $x = \tan[\pi(n_{un} - 1/2)]$, enquanto que para Doppler é dada, por exemplo, pela rotina computacional adaptada de GASDEV.f90 disponibilizada na referência [Press *et al* 1992]. Esta rotina cria variáveis com distribuição Gaussiana, de valor médio nulo e variância unitária, enquanto que a distribuição de Doppler apresenta uma variância de $1/2$. Esta alteração, ou a necessária para qualquer outra variância, é fácil de implementar nas mesmas linhas do algoritmo de Box-Mueller usado pela rotina original. Para as situações em que o cálculo não pode ser analítico, recorre-se à construção de uma tabela contendo os valores das frequências e os respectivos valores da função integrada do perfil de redistribuição. Para os obter calcula-se o perfil

de reemissão em vários pontos sucessivos e aproxima-se o integral da função à soma das áreas correspondentes a estes pontos. O espaçamento entre os pontos calculados varia consoante a região do espectro considerada. Para as frequências mais próximas do centro de linha, o espaçamento entre duas frequências consecutivas é constante e pequeno, enquanto que para regiões nas asas da distribuição, os pontos apresentam um espaçamento constante numa escala logarítmica. Nesta região espectral, a variação dos perfis espectrais é menos acentuada e consegue-se, com o mesmo número de pontos, abranger uma gama de frequências bem mais afastadas do centro de linha, do que se conseguiria caso o espaçamento fosse linear. No caso das funções de Voigt utilizadas, as tabelas criadas contêm 2001 pontos na região mais próxima do centro de linha ($-100 \leq x \leq +100$, o que implica um espaçamento de 0,1) e 2000 nas asas da distribuição ($100 \leq |x| \leq 1 \times 10^{10}$). Após a construção da tabela procede-se à interpolação das frequências correspondentes ao valor de $\int_{-\infty}^x p(u)du$, gerado aleatoriamente da distribuição uniforme entre 0 e 1.

A distância percorrida por um fóton entre dois eventos consecutivos de emissão e absorção é gerada aleatoriamente de acordo com a distribuição de Beer-Lambert (utilizando novamente o método da transformação), pelo que $r = -\frac{\ln(1-n_{un})}{\Phi(x)} = -\frac{\ln(n_{un})}{\Phi(x)}$, visto que se $0 < n_{un} < 1$, $(1 - n_{un})$ variará uniformemente entre 1 e 0.

A direcção de emissão é, como já referido, isotrópica, pelo que a direcção de emissão é escolhida aleatoriamente de acordo com isto. Dois ângulos são gerados de acordo com esta assunção. O esquema representativo destes ângulos está patente na Fig. 4.2.

A direcção correspondente ao eixo do cilindro ou do paralelepípedo é a do eixo dos zz . Em coordenadas polares esféricas, o ângulo φ coincide com o ângulo feito entre o eixo dos xx e a projecção no plano xOy da direcção de \mathbf{r} . Este ângulo varia entre 0 e 2π . O ângulo θ corresponde ao ângulo feito entre o eixo dos zz e a projecção neste eixo de \mathbf{r} . Varia entre 0 e π . O ângulo φ é gerado aleatoriamente, de modo a ser uniformemente distribuído no intervalo de valores que lhe pode corresponder.

$$\varphi = 2\pi \cdot n_{un}. \quad (4.4)$$

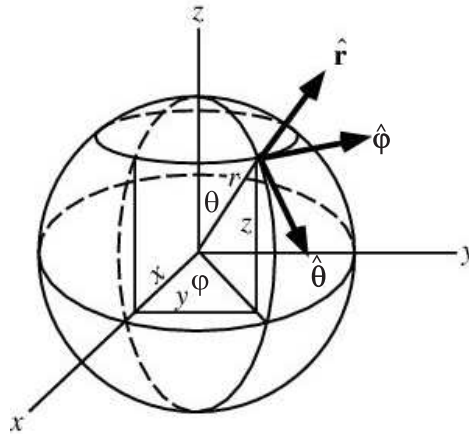


Figura 4.2 : Representação esquemática das variáveis consideradas em coordenadas esféricas.

O ângulo θ , para gerar uma distribuição isotrópica, tem uma função densidade de probabilidade de $\frac{\text{sen } \theta}{2}$. Aplicando o método da transformação, verifica-se que a variável aleatória θ é obtida através da seguinte expressão:

$$\theta = \cos^{-1}(1 - 2n_{un}). \quad (4.5)$$

Deste modo, garante-se que a direcção de propagação do fotão é completamente isotrópica.

Neste ponto, considerando a distância percorrida pelo fotão e a direcção em que o fez, testa-se se o fotão se encontra no interior da célula ou se ultrapassou alguma das suas fronteiras. Caso isto se verifique, esse fotão é contabilizado como tendo escapado, a sua trajectória é terminada e outra espécie excitada de primeira geração é criada. Caso contrário, o fotão é absorvido e as coordenadas físicas já mencionadas são novamente estimadas, repetindo o processo até deserção do fotão da célula.

O processo global é repetido um elevado número de vezes, de modo a obter-se significado estatístico dos dados. Este número depende das probabilidades de reabsorção e de escape dos fotões, pois quanto mais elevada for esta última, mais fotões serão necessários simular para obter a mesma confiança nos dados. Nas condições das simulações efectuadas neste trabalho, esse número varia entre 100 000 e 2 000 000

de primeiras gerações criadas. Estes números foram obtidos como sendo o número mínimo a partir do qual os resultados de \bar{a}_n e $\bar{\alpha}_n$ não apresentavam uma variação relativa maior do que a tolerância escolhida de 10^{-6} . Portanto, isto significa que, para os valores mínimos e máximos de opacidades utilizados, foram efectuadas simulações para diferentes números de espécies excitadas criadas inicialmente e foi escolhido o menor número de fotões de primeira geração para o qual, a partir dele (para quantidades mais elevadas), não se manifestavam diferenças nos valores observados para as grandezas referidas, resultados directos das simulações.

Em algumas simulações, foi incluído o cálculo do espectro observado, detectado quer pelos topos da célula, quer pela parte lateral. Este cálculo é feito com base na probabilidade de um fotão se encontrar na zona de detecção (zona em frente ao detector), de ser emitido na direcção certa e de percorrer a distância que separa o ponto de emissão do local onde se encontra o detector sem ser absorvido. O espectro em estado estacionário (não normalizado) é dado pela Eq. 3.53, do capítulo anterior.

No algoritmo de Monte Carlo, este espectro é calculado acumulando a contribuição relativa de cada fotão presente na zona de detecção (região frontal ao local de detecção seleccionado), em cada geração e a determinados valores de frequência, igualmente espaçadas e distribuídas em torno do centro da linha a estudar.

Algoritmo das cadeias de Markov

No método das cadeias de Markov, a célula considerada é dividida numa grelha, ou seja, em várias sub-células, em que cada uma corresponde a um *estado* do sistema. A cada um destes estados é atribuída uma probabilidade da excitação se encontrar aí. A excitação primária é definida de acordo com a fonte de excitação externa. Após a definição inicial da probabilidade de se encontrarem átomos excitados num determinado estado, a distribuição espacial da excitação da geração seguinte é calculada com base na matriz de transição, que indica qual a probabilidade de a excitação transitar de um estado para outro. A cadeia de Markov fica completamente definida com (i) um vector coluna contendo a distribuição da densidade de

probabilidade da primeira geração \mathbf{p}_1 ,

$$\mathbf{p}_1 = \begin{bmatrix} p_1^1 \\ p_1^2 \\ p_1^3 \\ \vdots \\ p_1^M \end{bmatrix}, \quad (4.6)$$

onde M representa o número máximo de estados considerado e (ii) a matriz de transição \mathbf{P} , definindo as probabilidades de, num único salto, a excitação ser transferida do estado i para o estado j , ou seja, ser emitido um fóton no estado i e absorvido no j . Os elementos p_{ij} da matriz de transição são calculados integrando a probabilidade de transição de i para j , para o volume de cada estado (V) e para todas as frequências de emissão possíveis, para o caso em que a redistribuição em frequências é completa. Aliás, este foi o único caso em que o método das cadeias de Markov foi utilizado. Nas situações em que a redistribuição é apenas parcial, a probabilidade de transição de um fóton de um estado para outro não depende só da distância entre os estados. Existe também a dependência com a frequência do fóton absorvido. Consequentemente, como há uma dependência de eventos anteriores para definição da distribuição da excitação presente, o processo já não é considerado Markoviano. No entanto, apesar deste constrangimento e adaptando o formalismo matemático, é ainda possível definir uma matriz de transição, sendo que esta tem de ter em conta, além dos estados espaciais, os vários valores possíveis de frequência dos fótons absorvidos. Cria-se então uma matriz em que cada estado espacial é agora um conjunto de estados com a mesma coordenada espacial, mas vários valores possíveis de frequência de absorção. A exigência computacional aumenta muitíssimo, uma vez que em substituição de uma matriz de $M \times M$ estados, surge a necessidade da utilização de uma matriz de $(M \times N) \times (M \times N)$ estados (N representa o número de frequências consideradas). Por este motivo tornou-se inoportuno utilizar este método na simulação do aprisionamento radiativo em situações de PFR.

A divisão do espaço real em estados discretos é uma aproximação da realidade fí-

sica. Concomitantemente, quanto maior for a discretização da célula em causa, mais fiável será esta aproximação. É necessário portanto, de modo a tornar o método o mais refinado possível, utilizar estados de dimensões muito reduzidas. No entanto, esta redução no tamanho dos estados, vem acompanhada de um aumento muito significativo do tempo de cálculo necessário e da utilização de memória de alocação de variáveis. Qualquer um destes factores pode ser limitativo do refinamento da grelha. No entanto, um método empírico e intuitivo que permite estabelecer o refinamento necessário, consiste em correr o algoritmo várias vezes, diminuindo sucessivamente o tamanho dos estados; quando os resultados não apresentarem diferença visível, torna-se evidente que foi alcançado um tamanho de compromisso. Células maiores implicam perda de precisão, menores implicam perda desnecessária de tempo e recursos computacionais. O valor da largura de estado máxima, para que a grelha seja fina o suficiente, é de 0,05, em escala de opacidade.

Os elementos da matriz de transição, se forem consideradas condições de redistribuição completa em frequências (como visto nos capítulos anteriores, $\Phi_{abs}(x) = \Phi_{em}(x) = \Phi(x)$) e células unidimensionais, são definidos por:

$$p_{ij}(r) \simeq \frac{1}{2}h \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^2(x) e^{-\Phi(x)r} dx, \quad (4.7)$$

onde o termo r é igual a $\|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\|$, ou seja, refere-se à distância entre os estados envolvidos na transição i e j , e h refere-se à largura de cada estado.

Como referido em cima, quando em condições de PFR, estes elementos não dependem exclusivamente da distância entre os estados, mas também da frequência do fóton absorvido que originou a excitação no estado i . No processo de emissão em i , com probabilidade condicional de $R(x', x)/\Phi(x')$ e de absorção em j , com espectro $\Phi(x')$, o elemento p_{ij} é definido como:

$$p_{ij}(r|x') \simeq \frac{1}{2}h \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R(x', x)}{\Phi(x')} \Phi(x) e^{-\Phi(x)r} dx. \quad (4.8)$$

A distribuição espectral de emissão é dada por uma das funções de redistribuição R , conforme as condições físicas consideradas, assim como a de absorção é a função

de Doppler ou Voigt, conforme se trate de R_I ou $R_{II/III}$. As limitações no cálculo destes elementos foram já alvo de discussão, alguns parágrafos atrás.

Na definição da probabilidade de transferência de radiação de um estado para o outro não é tida em conta a possibilidade de decaimento não radiativo, como se verifica pela ausência do factor ϕ_0 nas Eqs. 4.7 e 4.8. Assim, como na utilização de algoritmos de Monte Carlo, essa possibilidade é contabilizada incluindo analiticamente na expressão de $\bar{\alpha}_n$ e \bar{a}_n a dependência de ϕ_0 .

A matriz de transição para situações de redistribuição completa em frequências é independente da geração de espécies excitadas que se está a considerar, pelo que é calculada apenas uma vez.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} p^{11} & p^{12} & p^{13} & \dots & p^{1M} \\ p^{21} & p^{22} & p^{23} & \dots & p^{2M} \\ p^{31} & p^{32} & p^{33} & \dots & p^{3M} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p^{M1} & p^{M2} & p^{M3} & \dots & p^{MM} \end{bmatrix}. \quad (4.9)$$

Na realidade, não é necessário calcular toda a matriz, uma vez que esta é simétrica em relação à sua diagonal. A probabilidade de haver transferência de energia do estado i para o estado j é igual à da excitação passar de j para i . Assim, podem ser calculados apenas os elementos de um dos lados da diagonal da matriz e os da própria diagonal, uma vez que os elementos simétricos apresentam o mesmo valor de probabilidade.

As distribuições espaciais das gerações de espécies excitadas seguintes são calculadas utilizando a matriz de transição e a distribuição da geração anterior, fazendo uso da relação de recorrência:

$$\mathbf{p}_{n+1} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{p}_n \quad (4.10)$$

onde o índice n se refere ao número da geração.

A equação anterior corresponde a um sistema em que a resposta é linear, pelo que a evolução da distribuição espacial da excitação é dada pelo integral de convolução entre o perfil de excitação \mathbf{p}_n e a função δ , dado pela Eq. 4.7. O cálculo

deste integral pode ser feito utilizando algoritmos com transformadas discretas de Fourier, DFT – *Discrete Fourier Transforms* –, de um modo muito mais eficiente do que através do cálculo do integral para cada transição. O tempo de cálculo deste bloco do algoritmo de Markov pode ser drasticamente reduzido. Para simulações em condições de redistribuição completa em frequências com o perfil espectral de Lorentz e células unidimensionais, para uma opacidade global de 100, a diferença de tempo de cálculo do algoritmo total, utilizando as DFT's ou fazendo o cálculo do integral de convolução é de cerca de 63 vezes menos.

O pacote de rotinas de transformadas de Fourier utilizadas neste trabalho foi obtido no *site* www.fftw.org, onde FFTW é o acrónimo de *Fastest Fourier Transform in the West*, ou seja, as “Transformada de Fourier mais Rápidas do Oeste”, numa clara e divertida alusão à rapidez e eficiência destas rotinas [Frigo e Johnson 2004, Frigo e Johnson 2005]. Estas permitem efectuar os produtos de convolução patentes no cálculo do vector da distribuição espacial da excitação, para cada geração de espécies excitadas, \mathbf{p}_n . A transformada discreta de Fourier de uma função espacial $p_r(k)$ é dada por:

$$P(s) = M^{-1} \sum_{k=0}^{M-1} p_r(k) e^{-i2\pi(s/M)k}, \quad (4.11)$$

sendo a sua relação inversa:

$$p_r(k) = \sum_{s=0}^{M-1} P(s) e^{i2\pi(s/M)k}. \quad (4.12)$$

A convolução de duas funções pode ser calculada através do produto das suas transformadas de Fourier, conforme o especificado no Teorema de Convolução:

$$\begin{aligned} F(p_r(k) \otimes f_r(k)) &= M \cdot F(p_r) \cdot F(f_r) = \\ &= N \cdot P(s) \cdot F(s) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Consequentemente, o modo de calcular \mathbf{p}_n , através das transformadas de Fourier, implica o cálculo da transformada de \mathbf{p}_{n-1} e da transformada da matriz de transição, após esta ter sido expressa na forma de um vector unidimensional, cujo índice se refere à diferença de índices espaciais. De salientar que a descrição seguinte se

aplica apenas a situações de células unidimensionais. Por exemplo, o elemento p_{ij} da matriz de transição é dado pelo elemento p_k de um vector onde o índice k se refere à diferença entre índices $k = j - i$. Uma vez que a diferença de índices representa apenas uma distância, o elemento $p_{ij} = p(i, j)$ é igual a qualquer outro elemento onde a distância em causa seja a mesma, ou seja, $p(i, j) = p(i - m, j - m) = p(i + l, j + l)$, quaisquer que sejam os índices m e l , desde que os índices resultantes façam parte do vector considerado. Deste modo, a matriz de transição é substituída por um vector, onde o índice k se refere à diferença de índices da matriz de transição e, portanto, à distância envolvida na transição da excitação. Consequentemente, o produto das transformadas de Fourier destes dois vectores (afectado pela constante de normalização M , correspondente ao número de divisões espaciais da célula) resulta na transformada do produto de convolução dos dois vectores iniciais. No final do cálculo deste produto, faz-se a transformada inversa do vector resultante e obtém-se \mathbf{p}_n .

O procedimento descrito é bastante mais rápido do que o cálculo directo da distribuição espacial de cada geração, residindo aqui a grande vantagem da utilização deste método. No entanto, tem algumas limitações. A utilização de células muito grandes, onde esteja subjacente a necessidade de vectores com muito elementos, torna o processo mais difícil e por vezes mesmo impossível, em algumas máquinas computacionais. Esta dificuldade é acentuada pelo facto de os vectores utilizados terem de ter sempre a sua extensão dobrada (onde metade dos elementos têm o valor de zero) relativamente ao número de elementos em que a célula se divide. Esta necessidade prende-se com pormenores de cálculo computacional e tem como objectivo evitar problemas de convolução cíclica. O excesso de memória necessária para alocação de todas as variáveis limita a utilização das transformadas. Esta limitação torna-se mais efectiva à medida que se passa de células uni para bidimensionais e, ainda mais, para células tridimensionais. Apesar de teórica e computacionalmente possível, a utilização de matrizes para efectuar os cálculos respectivos torna o processo inviável do ponto de vista da memória necessária para alocar tais variáveis,

pelo menos com os recursos computacionais disponíveis neste trabalho.

Na simulação do aprisionamento radiativo, as distribuições espaciais de várias gerações são calculadas, quer pelo método do produto directo, quer pelo das transformadas de Fourier, até se verificar uma invariância entre duas gerações consecutivas, ou seja, até ser atingido o modo invariante. Esta invariância é verificada com um parâmetro de tolerância relativa ε , que ao longo deste trabalho foi considerado ser de 10^{-6} . Após todos os cálculos das distribuições espaciais da excitação, as probabilidades médias de reabsorção de cada geração são calculadas, como a razão entre a probabilidade de existir excitação no interior da célula na geração $n + 1$ e a probabilidade de existência à geração anterior.

$$\bar{\alpha}_n = \frac{\sum_{i=1}^M p_{n+1}^i}{\sum_{i=1}^M p_n^i} \quad (4.14)$$

Tendo esta probabilidade estimada, a eficiência de população é imediata. As grandezas observáveis são obtidas a partir destas duas, como descrito anteriormente.

4.1.2 Méritos relativos de cada método

A discussão das vantagens e desvantagens relativas dos dois métodos computacionais é bastante útil na medida em que permite uma escolha consciente do método mais conveniente, de modo a otimizar os recursos disponíveis. Sob algumas condições, é mais apropriado o uso do método de Monte Carlo e, sob outras, o algoritmo das cadeias de Markov revela-se de maior utilidade. A comparação entre os dois foca os seguintes aspectos: (i) clareza física, (ii) precisão de resultados, (iii) inclusão de efeitos físicos adicionais, (iv) tempo de cálculo e (v) limitações de memória das máquinas.

O método de Monte Carlo permite uma interpretação clara do fenómeno físico que é simulado. É também muito simples e directo incluir outros fenómenos concorrentes com o aprisionamento da radiação, como a sua difusão múltipla, a reflexão nas paredes da célula, a polarização da radiação ou a redistribuição parcial em frequências. A inclusão dos efeitos de redistribuição parcial em frequências no algoritmo

de Monte Carlo é apenas marginalmente mais complexo, enquanto que no algoritmo das cadeias de Markov a exigência sobe bastante, uma vez que há necessidade de incluir a dependência da frequência do fóton de geração anterior. Assim, em relação à clareza física do algoritmo e à facilidade de inclusão de outros efeitos físicos, os algoritmos de Monte Carlo são superiores aos dos das cadeias de Markov. Estes não permitem a inclusão de efeitos que não possam ser incorporados na matriz de transição e não são tão intuitivos em termos de implementação como os de Monte Carlo.

O método das cadeias de Markov tem como resultado da simulação probabilidades médias de reabsorção e de sobrevivência até à geração n , enquanto que no método de Monte Carlo as probabilidades médias são calculadas *a posteriori*. Os resultados para o método de Markov apresentam uma precisão muito mais elevada do que os de Monte Carlo, uma vez que a convergência para este último método é bastante lenta, enquanto que, para o método das cadeias de Markov, as grandezas médias são calculadas directamente. Este facto é particularmente importante no que se refere ao cálculo da probabilidade de reabsorção do modo invariante, uma vez que, em determinadas condições, uma pequeníssima diferença neste valor significa uma diferença na taxa de decaimento radiativo do modo fundamental bastante significativa. Tome-se como exemplo, uma situação em que $\phi_0 = 0,99987$ e $\bar{\alpha}_S = 0,84332$. O tempo médio de vida de aprisionamento para o modo fundamental resulta, nestas condições, em $\tau = 6,3780$. Uma pequena variação para $\bar{\alpha}_S = 0,89000$, correspondente a cerca de 6% de aumento, vai provocar um tempo médio de aprisionamento de $\tau = 9,0814$, o que significa um acréscimo de 42,4% relativamente ao primeiro valor.

O modo invariante é determinado, no algoritmo de Markov, quando a diferença relativa entre a probabilidade média de reabsorção dos fótons de geração n e $n + 1$ não variar mais do que a tolerância adoptada. Este critério não pode ser utilizado no método de Monte Carlo, pois é necessário predefinir o número máximo de gerações alcançado. Deste modo, o alcance do modo invariante está sujeito à consideração de

um número suficientemente elevado de gerações e, ao mesmo tempo, à limitação de a excitação poder ter abandonado a célula muito antes do número de gerações estipulado pelo utilizador. Estes constrangimentos podem ser atenuados se o número da geração à qual se atinge o modo invariante for previamente estimado através do método das cadeias de Markov. Para células a duas ou três dimensões faz-se uma simulação com o método das cadeias de Markov a uma dimensão, considerando-se esta como correspondendo à menor dimensão da célula considerada. O número de gerações necessário para atingir o modo invariante é aproximadamente igual ao da célula multidimensional [Alves-Pereira *et al* 2007b]. Este aspecto do modo fundamental é um em que o método das cadeias de Markov apresenta uma vantagem evidente relativamente ao de Monte Carlo.

A comparação em termos de tempo de cálculo tem de ser feita cuidadosamente. De facto, esta comparação não é de todo linear, uma vez que cada método apresenta tempos de cálculo com dependências diferentes do outro e, portanto, não comparáveis. O algoritmo de Monte Carlo depende do número de fotões de primeira geração criados, do número de gerações que se pretende seguir e da opacidade da célula. Quanto ao método das cadeias de Markov, o seu cálculo depende do número de gerações necessário para se atingir o modo invariante e do número de estados existentes na célula. Este cresce linearmente com cada dimensão da célula, uma vez que o tamanho de cada estado não pode ultrapassar o limite a partir do qual a integração sobre o seu volume deixa de ser fisicamente significativa (conferir discussão na página 125). Assim, à medida que a opacidade aumenta, o número de estados em que a célula se divide também cresce. Além disto, o número de operações necessárias para definir os vectores \mathbf{p}_n para as várias gerações é proporcional ao quadrado do número de estados M^2 e ao número de gerações até se atingir o modo invariante n_S . Consequentemente, um pequeno aumento na opacidade da célula corresponde a um aumento mais que quadrático do tempo de cálculo (devido ao número de estados aumentar, o tempo aumenta com M^2 ; mas como o tamanho da célula também aumenta são necessárias mais gerações para atingir o modo invariante). A utilização

das transformadas de Fourier para cálculo do integral de convolução é uma mais valia do método das cadeias de Markov, em termos de tempo de cálculo, uma vez que o número de operações necessárias para calcular cada vector \mathbf{p}_n varia com o número de estados com $M \log M$ [Frigo e Johnson 2005], em vez de M^2 . No entanto, este recurso só foi utilizado a uma dimensão, pelos motivos anteriormente apresentados.

Os algoritmos das cadeias de Markov (utilizando as DFT) são mais rápidos que os de Monte Carlo quando se trata de células com geometrias unidimensionais, enquanto que para células bi ou tri-dimensionais, torna-se preferível a adopção do último como ferramenta de simulação.

A escolha feita acima está também intimamente relacionada com o último factor de comparação. Nos limites testados neste trabalho, pode afirmar-se que os algoritmos de Monte Carlo não originaram nenhum problema com os recursos computacionais, ou seja, não se verificou qualquer limitação de memória virtual dos computadores utilizados e o tempo de cálculo era perfeitamente aceitável. Por outro lado, o algoritmo das cadeias de Markov apresenta bastantes problemas a este nível. Note-se que a matriz de transição implica uma matriz alocável de dimensão $M \times M$. Quando a opacidade da célula considerada aumenta um pouco, torna-se necessária bastante mais memória para alocar esta matriz. Pode fazer-se uso de alguns para diminuir este efeito, permitindo a utilização deste método para células maiores, mas, mesmo assim, se a opacidade crescer mais um pouco, a utilização do algoritmo de Markov fica irremediavelmente comprometida por falta de memória virtual (nos processadores utilizados ao longo deste trabalho). Um dos procedimentos referidos é o de não guardar todos os elementos da matriz de transição, mas apenas os elementos acima ou abaixo da diagonal e os da própria diagonal o que implica um número de $M^2/2 + \sqrt{2}M/4$ estados guardados.

Desta discussão, pode concluir-se que, sempre que possível é melhor utilizar o método das cadeias de Markov. No entanto, como para células multidimensionais isto não se revela possível (excepto para opacidades tão pequenas que não têm relevância experimental), o melhor a fazer é identificar a menor dimensão e correr

uma simulação do fenómeno de aprisionamento radiativo a 1D com a opacidade identificada, de modo a identificar a geração para a qual se atinge o modo invariante e depois utilizar este número de geração para correr o algoritmo de Monte Carlo com a geometria real de três dimensões [Alves-Pereira *et al* 2007b]. Também quando se queira simular células onde as condições são de redistribuição parcial em frequências, a utilização dos algoritmos de Markov está interdita, devido a limitações de alocação de variáveis.

4.2 Condições físicas reais e adimensionais

Na simulação de qualquer fenómeno físico é necessário conhecer as condições em que este se desenrola. Assim, para simular o aprisionamento radiativo é imperativo conhecerem-se os detalhes geométricos da célula onde este ocorre, como a sua forma e tamanho, a temperatura a que o gás se encontra, a sua densidade, a composição do vapor e a pressão no interior da célula. Como mencionado anteriormente, as simulações são feitas de modo a que os dados de entrada sejam adimensionais. A justificação para este procedimento foi já apresentada, mas prende-se, sobretudo, com a maior generalidade dos resultados obtidos, uma vez que as mesmas condições adimensionais podem descrever diferentes conjuntos de condições reais.

O procedimento prévio à simulação do aprisionamento radiativo consiste em converter todas as grandezas necessárias à simulação, em grandezas adimensionais. A partir da temperatura, densidade ou pressão do gás na célula (considerando também a existência ou não de um gás inerte), do tipo de material e das dimensões e geometria da célula obtém-se a opacidade, o rendimento intrínseco de emissão e o parâmetro de Voigt. Estes são os dados adimensionais necessários para se proceder à simulação do fenómeno.

Antes de prosseguir com a descrição do processo de conversão de grandezas reais em adimensionais, é conveniente fazer uma pequena nota paralela. Na maioria das situações, as lâmpadas fluorescentes contêm, além do vapor de mercúrio, um gás inerte, que é utilizado com três objectivos principais [Lister *et al* 2004]: i) estabe-

lecer o equilíbrio necessário entre a taxa de ionização do mercúrio, para manter o fluxo de electrões, e a excitação dos átomos para a produção de radiação, ii) minimizar os efeitos do bombardeamento dos eléctrodos e da camada fosforescente que reveste interiormente o tubo, por parte dos iões de mercúrio, prolongando o tempo de vida da lâmpada e iii) auxiliar no arranque da lâmpada, reduzindo a diferença de potencial necessária para iniciar a descarga. Um dos gases inertes mais utilizados nas lâmpadas fluorescentes é o árgon. Este gás não interfere no aprisionamento da radiação, uma vez que não absorve a radiação ressonante do mercúrio, mas causa um aumento na taxa de desactivação desta espécie, visto sofrer colisões com os átomos excitados e poder provocar a sua desactivação não radiativa, caso aquelas sejam inelásticas. Assim, na presença de um gás inerte o rendimento intrínseco radiativo diminui, visto $\phi_0 = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ e Γ_{nr} ter em conta o decaimento colisional, tanto com átomos de mercúrio, como também de árgon. Para além deste efeito, o parâmetro de Voigt aumenta, dado que o alargamento colisional se torna mais significativo, aumentando a largura da distribuição de Lorentz face à de Doppler, que se mantém inalterada. No entanto, este fenómeno, para a gama de condições físicas estudada neste trabalho, é muito pouco significativo. Comparando o rendimento intrínseco de reemissão, à temperatura de 293 K, de uma célula sem gás inerte com outra com árgon a 400 Pa (a 273 K), verifica-se que ϕ_0 sofre alteração de 0,9999891 para 0,9998606 com a adição do gás. Esta diferença corresponde a 0,013% de alteração sobre o valor sem árgon. Por outro lado, o parâmetro de Voigt também sofre um alteração, de cerca de 5,6%, com a excepção de ser no sentido de um aumento de a_V com o aumento da pressão de árgon.

4.2.1 Cálculo das quantidades adimensionais

A opacidade total da célula depende, como visto anteriormente, do tamanho da célula e do coeficiente de absorção global.

$$r = k_T \ell = \frac{k_0}{\Phi(0)} \ell, \quad (4.15)$$

em que o coeficiente de absorção no centro de linha é dado pelo produto da densidade numérica do vapor em estudo, pela secção recta eficaz de absorção ao centro de linha, $k_0 = N\sigma_0$. A expressão do coeficiente de absorção ao centro de linha é derivada da relação entre o coeficiente A_{si} de Einstein (representado por Γ_r), a força do oscilador correspondente à transição entre um estado i e um estado s , f_{is} e o coeficiente de absorção da linha. Assim, [Thorne *et al* 1999]:

$$\begin{aligned} \int k(\nu)d\nu &= \frac{e^2}{4\varepsilon_0 mc} N f_{is} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \int k(\nu)d\nu &= \frac{\Gamma_r c^2 N}{8\pi\nu^2} \frac{g_s}{g_i}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde g_s e g_i são as degenerescências dos níveis superior e inferior envolvidos na transição, respectivamente e ε_0 é a permitividade eléctrica do vazio. Tendo em atenção o integral $\int k(\nu)d\nu$ e fazendo uma mudança de variável de ν para x , frequência adimensional definida relativamente à largura a meia altura de Doppler $\left(\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu^D}\sqrt{\ln 2}\right)$, vem:

$$\int_0^{+\infty} k(\nu)d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x) \left| \frac{d\nu}{dx} \right| dx = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x) \frac{\nu_0}{c} \bar{v}_0 dx, \quad (4.17)$$

sendo \bar{v}_0 a velocidade mais provável dos átomos no meio. Por outro lado, o coeficiente de absorção definido em função da frequência adimensional, relaciona-se com o perfil normalizado por $k(x) = k_0 \frac{\Phi(x)}{\Phi(0)}$, pelo que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k(x) \frac{\nu_0}{c} \bar{v}_0 dx = \frac{k_0 \bar{v}_0}{\Phi(0) \lambda_0}, \quad (4.18)$$

uma vez que $\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) dx = 1$ (λ_0 corresponde ao comprimento de onda do centro de linha). Assim, substituindo o resultado da Eq. 4.18 na Eq. 4.16 e considerando a distribuição espectral de Doppler, em que $\Phi(0) = 1/\sqrt{\pi}$, chega-se à expressão utilizada por [Walsh 1959, Anderson *et al* 1985, Post 1986, van de Weijer e Cremers 1985]:

$$k_0 = \frac{\lambda_0^3 \Gamma_r N}{8\pi^{3/2} \bar{v}_0} \frac{g_s}{g_i}. \quad (4.19)$$

O parâmetro de Voigt fornece a relação entre os pesos das distribuições de tipo Lorentziana (alargamento natural e colisional) e de Doppler. Este parâmetro pode ser estimado por:

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu^L}{\Delta\nu^D} = \frac{\lambda_0 (\Gamma_r + \Gamma_c)}{4\pi \bar{v}_0} \quad (4.20)$$

onde $\Delta\nu^L$ e $\Delta\nu^D$ representam as larguras a meia altura das distribuições de Lorentz e Doppler, respectivamente. O parâmetro Γ_c é dado por $\Gamma_c = \Gamma_{cr} + \Gamma_{cgi}$, em que Γ_{cr} e Γ_{cgi} se referem à taxa de colisões elásticas ressonantes e com gás inerte, respectivamente; estas descorrelacionam a fase da radiação electromagnética absorvida e emitida no referencial do próprio átomo, provocando o alargamento colisional. A taxa de colisões elásticas ressonantes (relativas à espécie X) é dada por [Berman e Lamb 1969, Post 1986, Menningen e Lawler 2000]:

$$\Gamma_{cr} = 0,904 \frac{g_s}{g_i} \frac{N(X)\lambda_0^3}{6\pi^2} \Gamma_r. \quad (4.21)$$

A taxa de colisões elásticas com espécies de gás inerte (gi) é determinada a partir de B , o coeficiente de alargamento por colisões com gás inerte [Menningen e Lawler 2000, Herd *et al* 2005], como:

$$\Gamma_{cgi} = N(gi)B. \quad (4.22)$$

O rendimento intrínseco de desexcitação radiativa, relaciona as taxas de decaimento radiativo e não radiativo (colisional) pela expressão $\phi_0 = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$, como já visto. De salientar que esta taxa $\Gamma_{nr} = \gamma_c$ refere-se à extinção da excitação por colisões, enquanto que a Γ_c se refere às colisões elásticas sofridas pela espécie radiante. O parâmetro de extinção vem então:

$$\gamma_c = N(X)k_{X-X} + N(gi)k_{X-gi}. \quad (4.23)$$

Os factores k_{X-X} e k_{X-gi} representam os coeficientes das taxas de extinção entre átomos da espécie ressonante X, e entre átomos do gás inerte gi e da espécie ressonante. Estes coeficientes são específicos para cada transição considerada e para tipo de átomos envolvidos nas colisões.

Tendo em mente as expressões anteriores é agora possível proceder à transformação das condições reais nas adimensionais. A densidade numérica de um vapor atómico pode ser determinada conhecendo a sua temperatura e pressão, utilizando a equação dos gases ideais ou a equação de Van der Walls (a diferença entre N calculada por uma relação ou a outra é de apenas 0,01%). Caso só seja conhecida

uma das grandezas – P ou T – torna-se necessário fazer uso de uma relação empírica relativa à pressão de vapor de uma substância em equilíbrio com o seu estado líquido, válida para uma determinada gama de condições. Nas lâmpadas fluorescentes, motivação experimental deste trabalho, o mercúrio no estado líquido encontra-se em equilíbrio com o seu vapor. Para esta substância, a relação mencionada é dada por [Fuhr e Wiese 1998]:

$$\log(P) = 10,1222 - \frac{3190}{T}. \quad (4.24)$$

A equação vem nas unidades S.I. e foi estabelecida para temperaturas entre 298 e 400 K e para pressões entre 1×10^{-10} e 1×10^2 Pa.

Os cálculos do coeficiente de absorção no centro de linha, do rendimento intrínseco de emissão radiativa e do parâmetro de Voigt são efectuados utilizando os valores da densidade numérica do gás ressonante e da temperatura a que opera. Com o parâmetro de Voigt, determina-se o valor do perfil de absorção no centro de linha $\Phi(0)$ (assumindo que o perfil de absorção é sempre descrito pela função de Voigt), necessário para a determinação da opacidade. Assim, todos os dados adimensionais necessários para dar início à simulação estão reunidos.

Os resultados adimensionais obtidos da simulação são posteriormente convertidos em grandezas com dimensão. Para converter os tempos médios de vida e de aprisionamento, assim como a taxa de decaimento efectiva faz-se uso do tempo médio de vida real do estado excitado da espécie emissora.

4.2.2 Distribuições espectrais consideradas

As simulações são feitas utilizando as várias distribuições espectrais discutidas. A distribuição de Voigt representa a situação composta de alargamento de Doppler e Lorentz, pelo que a sua representação surge situada entre os casos limite de Doppler e Lorentz. À medida que o parâmetro de Voigt aumenta, a distribuição tende para a forma Lorentziana, enquanto que se o parâmetro de Voigt diminuir, a distribuição

espectral tende para a forma Gaussiana. Este comportamento é demonstrado na Fig 2.2 do capítulo 2.

A maioria das simulações feitas na assunção de CFR, usam a distribuição de Voigt como perfil de absorção e de emissão, com parâmetro a variável, desde 1×10^{-5} a 5×10^{-1} . Estes parâmetros foram escolhidos por porem em evidência a transição entre o carácter de Doppler e o de Lorentz e, além disto, devido ao facto dos dados referentes às condições reais apontarem para parâmetros de Voigt contidos nesta gama (entre 0,001 e 0,100). Nas circunstâncias em que foi assumida a existência de redistribuição parcial, o perfil de absorção é descrito pela função de Voigt, enquanto que o de emissão o é pela função R_{II} ou R_{III} , para o mesmo parâmetro de Voigt.

4.3 Simulações unidimensionais

A modelização do aprisionamento radiativo foi feita começando pela geometria mais simples: um segmento de recta (unidimensional). A radiação só apresenta dois caminhos possíveis de movimento: em direcção a um dos topos da linha ou em direcção ao outro topo. Assim, a condição isotrópica para a reemissão dos fotões traduz-se na probabilidade de $\frac{1}{2}$ para cada lado da célula.

Uma discussão sobre a consideração de modelos unidimensionais como representativos do fenómeno de aprisionamento radiativo foi já levada a cabo no capítulo 3, mais propriamente na página 97, pelo que se remete aqui para a leitura desses parágrafos como justificação da pertinência do estudo simulacional de uma geometria unidimensional. No entanto, é importante reforçar a ideia que a utilização de um modelo unidimensional no estudo do aprisionamento radiativo é bastante pertinente e permite obter resultados comparáveis a geometrias reais, relevantes para uma vasta gama de situações.

Para o estudo presente neste trabalho, a opacidade das células consideradas variou desde 1 até 11 000 e várias observáveis foram estimadas. É de salientar o facto de todas as grandezas aqui apresentadas serem adimensionais, como já referido anteriormente, inclusive o tempo de vida de aprisionamento, sendo que os resultados

a este referente surgem em unidades de tempo de vida intrínseco, ou seja, $t = t'/\tau_0$, sendo t' o tempo com dimensões e t o aqui apresentado, adimensional. Neste trabalho preliminar, o rendimento intrínseco de decaimento radiativo é considerado constante ao longo da gama de opacidades e considera-se que as condições físicas originam redistribuição completa em frequências. Foram utilizados os dois métodos computacionais supra referidos, permitindo assim a validação cruzada dos resultados obtidos.

Como descrito anteriormente, as quantidades directamente obtidas das simulações são a eficiência de população, \bar{a}_n , e a probabilidade de reabsorção, $\bar{\alpha}_n$, e é com base nestas que se estimam todas as outras, através das expressões para os parâmetros estocásticos apresentadas no capítulo 3. Para dois valores de opacidade da célula, 100 e 11000, a eficiência de população é representada na Fig. 4.3. Esta quantidade refere-se à fracção da excitação inicial que ainda se encontra na célula, após n eventos de reabsorção e reemissão. A excitação primordial é considerada homogénea. Os resultados para a distribuição de Voigt estão ordenados entre Lorentz e Doppler, de acordo com o parâmetro a , para esta grandeza, assim como para as seguintes.

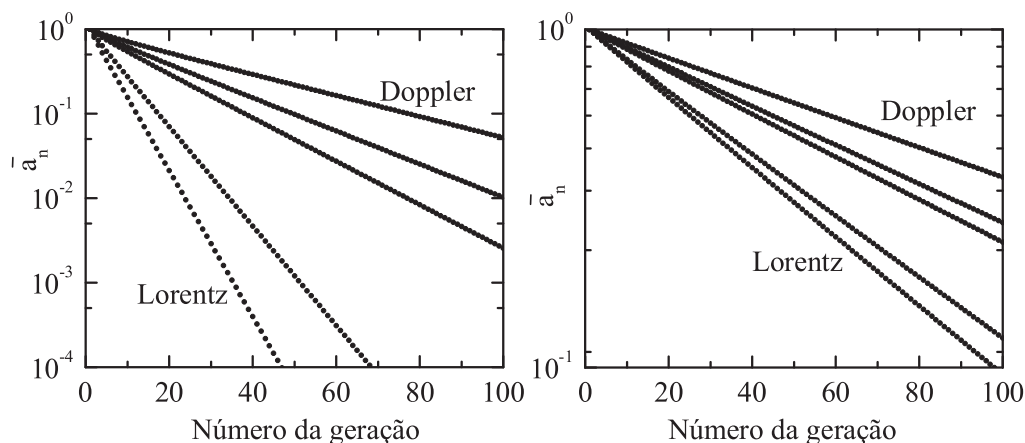


Figura 4.3 : Eficiência de população média para células de opacidades 100 e 11000, respectivamente, para Lorentz, Voigt $a = 5 \times 10^{-1}$, 10^{-1} e 5×10^{-2} e Doppler.

Para ambas as opacidades, a tendência é a mesma. A população no estado exci-

tado decresce significativamente com o número de gerações (grandeza com paralelo marcado com o tempo), para ambas as opacidades e todas as distribuições espectrais. A diferença principal entre o resultado para opacidade 100 e 11000 é a ordem de grandeza. Para a célula menor, a radiação escapa mais rapidamente, pelo que as gerações mais elevadas apresentam bastante menos átomos no estado excitado. Para a célula maior, os fótons demoram mais a escapar, uma vez que há uma maior hipótese de reabsorção no interior da célula e, conseqüentemente, maior aprisionamento.

As probabilidades de reabsorção correspondentes à situação supra descrita são apresentadas na Fig. 4.4. Neste gráfico é também visível que, para a célula mais pequena, $\bar{\alpha}_n$'s são também menores do que para a célula maior, como era intuitivamente previsto. Quanto maior a opacidade das células onde se encontra o vapor atômico, maior é o aprisionamento sentido pela radiação no seu interior.

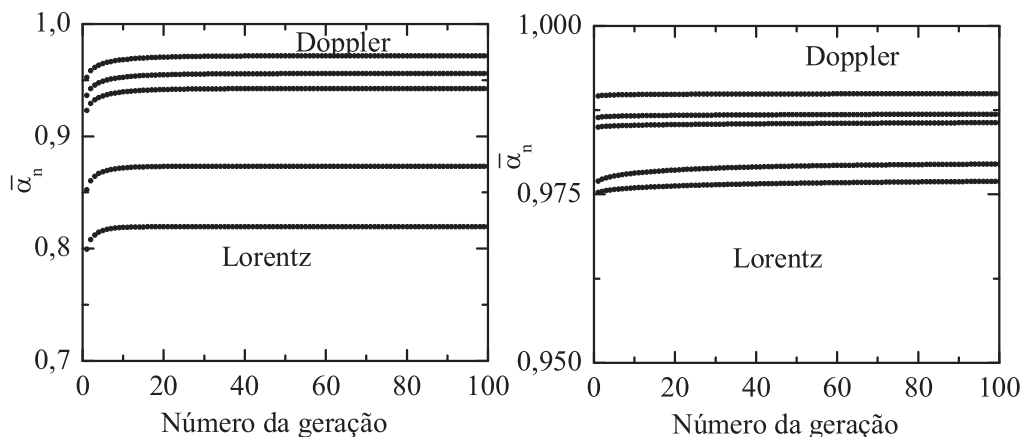


Figura 4.4 : Probabilidade média de reabsorção para células de opacidade 1 e 11000, respectivamente, para Lorentz, Voigt $a = 5 \times 10^{-1}$, 10^{-1} e 5×10^{-2} e Doppler.

Para o mesmo conjunto de simulações foram obtidos os rendimentos globais de emissão e os tempos médios de vida efectivos. Estes resultados são exibidos na Fig. 4.5, para meios onde se assumem as distribuições de Doppler, Lorentz e Voigt. Quanto a esta última, os parâmetros considerados foram: $a = 5 \times 10^{-2}$, 1×10^{-1} e 5×10^{-1} , sendo estes parâmetros típicos de condições reais. A excitação primária da célula foi considerada homogênea e o rendimento intrínseco de decaimento radiativo

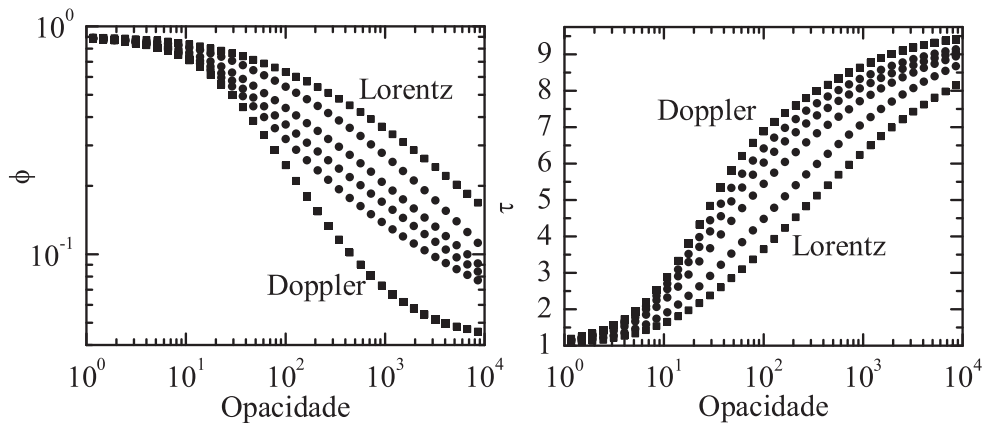


Figura 4.5 : Rendimento global de emissão e tempo médio de vida efectivo, com $\phi_0 = 0,90$ para Doppler, Voigt $a = 5 \times 10^{-2}$, 10^{-1} , 2×10^{-1} e 5×10^{-1} e Lorentz.

tinha o valor constante de 0,9. Este valor, apesar de ser inferior aos valores típicos em vapores atómicos em condições laboratoriais, foi adoptado de modo a ilustrar o efeito da desactivação não radiativa, mantendo ainda um forte carácter de desactivação radiativa, manifestado em condições laboratoriais. É conveniente reforçar a ideia que o tempo aqui apresentado é adimensional.

Como pode ser observado na Fig. 4.5, à medida que a opacidade cresce, o rendimento global de emissão diminui. O aumento da opacidade pode ser devido quer ao aumento do tamanho da célula, quer ao aumento da densidade do gás. Em ambos os casos, a radiação será mantida no interior da célula por mais tempo e escapará menos para o exterior. Consequentemente, o rendimento global de emissão diminui e o tempo médio de vida efectivo aumenta.

Outro aspecto importante a reter da análise do gráfico é a ordem relativa das observáveis, no que concerne à distribuição espectral considerada. Verifica-se que, o meio onde se assume a distribuição espectral de Doppler, sofre um aprisionamento mais eficiente, uma vez que τ é superior para este meio e ϕ é inferior comparativamente com os que assumem as outras distribuições. Os resultados para os meios com distribuição espectral de Voigt encontram-se, naturalmente, posicionados entre os

de Doppler e Lorentz. Quanto maior o parâmetro de Voigt mais próxima de Lorentz se torna a distribuição e quanto mais pequeno, mais próxima de Doppler. Tendo em mente que na distribuição de Lorentz os fótons das asas têm uma importância mais elevada, enquanto que para Doppler estes são estatisticamente menos significativos e os fótons do centro de linha são muito mais relevantes, é compreensível o facto da probabilidade de reabsorção ser menor nos meios Lorentzianos. Os fótons das asas percorrem distâncias substancialmente maiores antes de haver reabsorção, o que provoca uma diminuição da probabilidade de tal evento ocorrer. Em consequência disto, torna-se muito mais provável estes escaparem da célula sem reabsorção, o que induz uma diminuição das probabilidades $\bar{\alpha}_n$ e \bar{a}_n (como se pode verificar nas figuras anteriores), assim como um aumento no rendimento global de reemissão e uma diminuição no tempo médio de aprisionamento. Paralelamente, a probabilidade de um fóton das asas ser absorvido e reemitido como fóton de centro de linha, região espectral que facilitaria a sua reabsorção, é extremamente pequena. Por outro lado, para a distribuição de Doppler, a existência de fótons de centro de linha é muito mais provável. Estes percorrem pequenas distâncias antes de serem novamente absorvidos, pelo que permanecem aprisionados no meio durante mais tempo, aumentando a taxa de reabsorção e a população média de cada geração de espécies excitadas provocando, concomitantemente, a diminuição do rendimento global de reemissão e o aumento do tempo médio de aprisionamento. Em adição a este facto, é de salientar que os fótons do centro de linha apresentam uma elevada probabilidade de, ao serem reabsorvidos, serem reemitidos na mesma gama de frequências, o que dificulta ainda mais o seu abandono da célula.

Um factor condicionante do aprisionamento da radiação é o rendimento intrínseco do decaimento radiativo. Para avaliar a sua importância, foram feitas simulações nas mesmas condições anteriores (mesma gama de opacidades e excitação primária homogénea), utilizando perfis espectrais de Doppler e Lorentz, para vários valores de ϕ_0 entre 0,90 e 1,00. As diferenças observadas nos parâmetros ϕ e τ estão apre-

sentadas na Fig. 4.6, para o perfil espectral de Doppler. O rendimento global de reemissão é maior para o perfil de Lorentz do que para o de Doppler, enquanto que com o tempo de retenção da excitação sucede o oposto. Esta tendência tinha sido já discutida com base na Fig. 4.5.

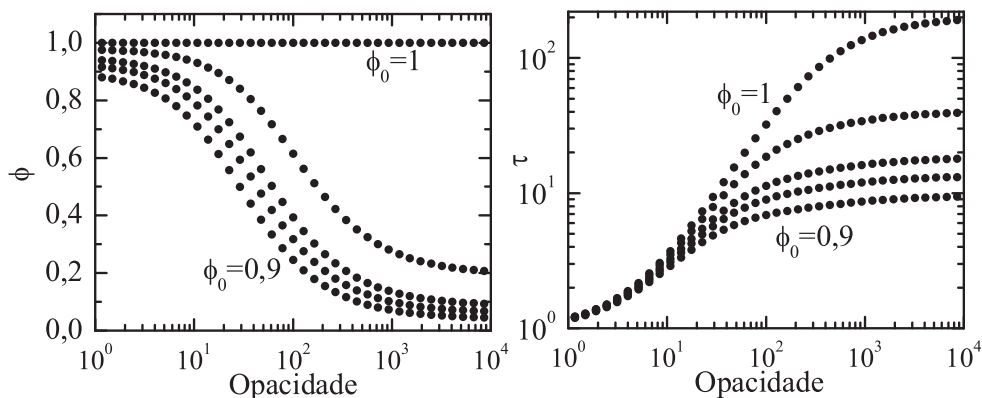


Figura 4.6 : Rendimento global de emissão e tempo médio de vida efectiva, para Doppler, com os valores de $\phi_0 = 0,90, 0,93, 0,95, 0,98$ e $1,00$.

Os parâmetros globais de relaxação são fortemente dependentes do valor de ϕ_0 , mas essa dependência é crítica quando o rendimento intrínseco de decaimento radiativo é muito próximo de 1. Quando este parâmetro é unitário, o rendimento global de reemissão também o será, como é observável na figura. Deste modo, o caso de $\phi_0 = 1$ constitui um teste rápido ao algoritmo, uma vez que, obrigatoriamente, o rendimento global de reemissão terá de ser também unitário. Na situação em que todas as espécies excitadas decaem radiativamente e não há qualquer processo de desactivação não radiativa, toda a excitação acaba por, eventualmente, abandonar a célula. Consequentemente, $\phi = 1$ e o tempo de aprisionamento é bastante superior ao que se verifica para valores de ϕ_0 inferiores.

Da observação directa dos gráficos verifica-se que quanto maior é o rendimento intrínseco de emissão radiativa, maior é o tempo de aprisionamento da radiação na célula e também maior é o seu grau de escape. De facto, um ϕ_0 mais elevado significa que maior proporção da excitação inicial é transformada em fótons, o que implica um aumento do rendimento global de emissão e do tempo médio de retenção

na célula. Quando ϕ_0 é menor, verifica-se uma maior importância da desactivação colisional em cada evento de reabsorção, o que origina um aprisionamento radiativo menos eficaz, traduzido na diminuição das grandezas ϕ e τ .

O próximo factor a ser analisado é a influência da forma da excitação primária no aprisionamento radiativo. Sendo a excitação primária homogénea ou criada por fotoexcitação, o comportamento da radiação no interior do meio é bastante diferente. Para analisar estas diferenças foram feitas simulações nas mesmas condições anteriores (mesma gama de opacidades, $\phi_0 = 90\%$ e perfil espectral de Doppler), mas onde a fonte de excitação externa era um feixe de fótons com a mesma distribuição espectral da radiação emitida pelo meio atómico. Este facto é comum na literatura [van de Weijer e Cremers 1985]. Os resultados são comparados com os da excitação homogénea na Fig. 4.7.

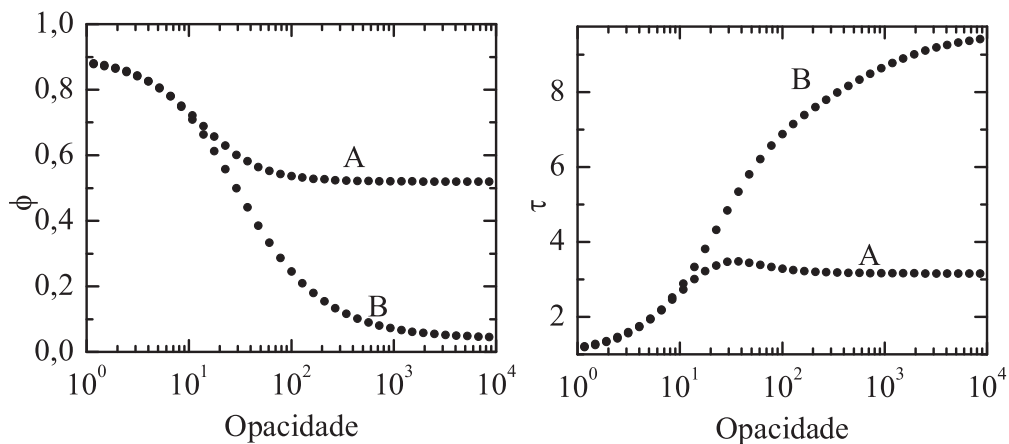


Figura 4.7 : Rendimento global de emissão e tempo médio de vida efectivo, para Doppler $\phi_0 = 0,90$, para excitação primária A – por feixe de radiação e B – por excitação primária homogénea.

O tempo de vida efectivo não apresenta a mesma tendência do que no caso de excitação homogénea. Em vez de crescer continuamente com a opacidade, aumenta apenas para valores pequenos daquela grandeza e depois mantém-se praticamente inalterável.

O feixe fotónico utilizado para provocar a excitação inicial é apontado para um dos topos da célula; a primeira geração de espécies excitadas distribui-se de acordo com a função distribuição de tamanho de saltos $p(r)$, com o máximo de concentração junto ao topo onde a radiação externa incide. À medida que se considera a zona mais afastada deste topo, a densidade de espécies excitadas diminui muito. Ao considerarmos células de opacidades tais, que o número de átomos no estado excitado no topo oposto ao da excitação é ainda significativo, o tempo médio de vida efectivo aumenta e o rendimento global de emissão diminui (pelos motivos já avançados, aquando da explicação da variação destes parâmetros com a opacidade das células). Ora, a partir de um determinado valor de opacidade, a excitação externa não consegue penetrar, fazendo com que seja negligenciável a existência de espécies excitadas de primeira geração para lá desse ponto. Concomitantemente, o tempo de vida de aprisionamento e o rendimento global de reemissão estabilizam num determinado valor. Para as condições físicas aqui reproduzidas, a opacidade para a qual este fenómeno acontece situa-se em torno de 100. Consequentemente, simular células de maior opacidade que esta não se revela vantajoso, uma vez que os parâmetros de relaxação tendem para um valor constante e aí se mantêm, mesmo que a opacidade da célula seja bastante aumentada.

A distribuição espacial das espécies excitadas é um ponto de interesse a focar, nesta análise qualitativa do aprisionamento a uma dimensão. Estas distribuições podem ser observadas para cada geração, $p_n(\mathbf{r})$, para o modo invariante ou fundamental, $p_S(\mathbf{r})$, ou ainda resolvida no tempo. Além destas, pode ainda analisar-se a distribuição em estado estacionário, $n^{SS}(\mathbf{r})$. Todas estas quantidades são definidas nas secções 3.2.1 e 3.2.2, do capítulo anterior.

A distribuição espacial em estado estacionário é muito diferente para as situações de excitação primária homogénea ou de fotoexcitação. Na primeira situação, $n^{SS}(\mathbf{r})$ tem uma forma aproximadamente plana, excepto nos topos, onde declina muito. Ora isto significa que a excitação está homogeneamente distribuída pela célula, com

excepção dos topos, locais por onde a radiação escapa e, conseqüentemente, apresentam menor concentração de espécies excitadas. Se a célula for muito pequena, o efeito de declinação junto aos topos é o único visível. Quando é a fotoexcitação responsável pela primeira geração de espécies excitadas na célula, a distribuição em estado estacionário adquire uma forma semelhante a uma exponencial, com o valor máximo junto ao topo de excitação. Um exemplo para uma célula de opacidade 250 está ilustrado na Fig. 4.8, onde se mostram $p_S(\mathbf{r})$, $n^{SS}(\mathbf{r})$ e ainda a distribuição da primeira geração $p_1(\mathbf{r})$, para ambas as situações de excitação primária e para os perfis espectrais de Doppler e Lorentz. O rendimento intrínseco de decaimento radiativo considerado foi de 90%.

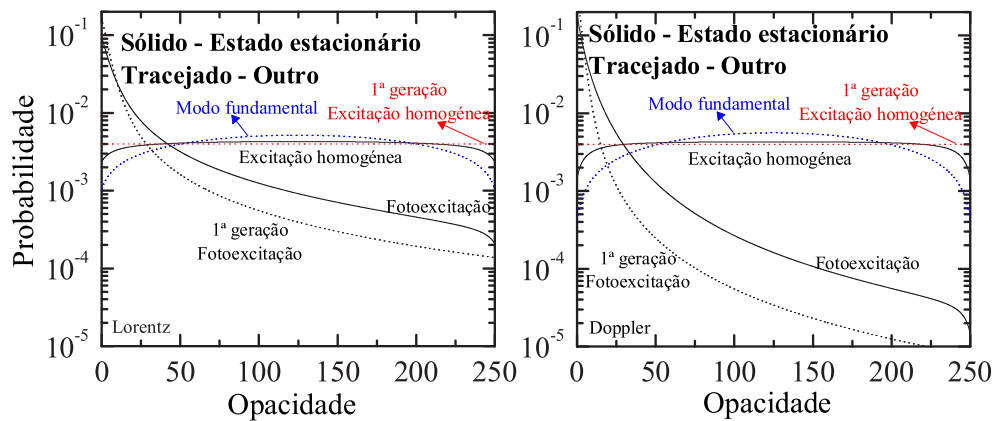


Figura 4.8 : Distribuição espacial da excitação para Lorentz e Doppler respectivamente, com $\phi_0 = 0,90$.

Quando se comparam as distribuições espaciais da excitação para as duas células com perfis espectrais diferentes, constata-se que a forma global e a magnitude são as mesmas. Apesar deste facto, para fotoexcitação primária, a intensidade da distribuição, em estado estacionário e para a primeira geração no topo oposto ao da excitação, é, pelo menos, uma ordem de grandeza superior para o perfil de Lorentz do que para o de Doppler. Isto deve-se ao facto de, para o perfil espectral de Lorentz, os fotões das asas terem um peso estatístico bastante superior ao de Doppler e terem a possibilidade de percorrer distâncias muito superiores sem sofrerem

reabsorção, pelo que a excitação se espalha mais facilmente até ao topo oposto ao da excitação primária, provocando uma intensidade superior nessa região.

Na literatura é comum usar-se a aproximação de descrever o estado estacionário, com recurso ao modo invariante. De acordo com os resultados expostos na Fig. 4.8, esta não é de todo correcta e pode ser substituída pela muito melhor aproximação de utilizar a distribuição da primeira geração de espécies excitadas. Como pode ser verificado pelo gráfico, estas duas distribuições apresentam semelhanças muito maiores do que as outras. A distribuição da primeira geração mantém bem visível o carácter do tipo de excitação primária, enquanto que no modo invariante todas as diferenças se desvaneceram. No entanto, na distribuição em estado estacionário, esse carácter manifesta-se vincadamente, pelo que se considera ser uma muito melhor aproximação usar a distribuição da primeira geração $p_1(\mathbf{r})$ para descrever o estado estacionário, $n^{SS}(\mathbf{r})$, em vez da distribuição do modo fundamental.

A contribuição relativa do modo fundamental para os parâmetros de relaxação do sistema pode ser determinada, para várias situações, de modo a melhor inferir sobre a validade ou não da substituição da globalidade do fenómeno de aprisionamento, pela consideração apenas do modo fundamental. Essa contribuição relativa, tanto para o tempo médio de aprisionamento, como para o rendimento global de reemissão, é apresentado na Tab. 4.1, para células de diferentes opacidades e distribuições espectrais.

Da análise da tabela, várias conclusões podem ser retiradas. Em primeiro lugar, observa-se prontamente que, nos sistemas com distribuição espectral de Doppler, a contribuição do modo fundamental é bastante superior aos com distribuição Lorentziana, uma vez que para o primeiro perfil espectral o aprisionamento é sempre bastante mais eficaz. Para a distribuição de Doppler, o espalhamento espacial da excitação é sempre menor, dando origem assim a um número de geração para a qual se atinge o modo invariante superior às células com perfil espectral de Lorentz.

Relativamente à aproximação de utilizar o modo fundamental como representativo de todo o fenómeno, em particular no caso de a excitação primária ser causada

Opacidade	Homogénea						Fotoexcitação					
	Doppler			Lorentz			Doppler			Lorentz		
	m	ϕ	τ	m	ϕ	τ	m	ϕ	τ	m	ϕ	τ
10	10	6%	20%	7	1%	3%	10	3%	14%	7	1%	3%
100	70	10%	40%	30	0,5%	3%	100	2%	20%	35	0,1%	1%
1000	200	25%	60%	80	1%	6%	550	0,2%	6%	100	0,1%	1%

Tabela 4.1 : Contribuição do modo fundamental para o rendimento global de reemissão ϕ e para o tempo médio de aprisionamento τ , quando $\phi_0 = 1$. m corresponde ao número da geração a partir da qual se atinge o modo invariante, determinado com uma tolerância de 10^{-6} .

por uma fonte externa de radiação, essa nunca será válida. Como se observa na tabela, a contribuição máxima que este modo apresenta é de cerca de 20% (para τ , opacidade 100 e perfil de Doppler), sendo, para as outras condições, substancialmente menores. Consequentemente, assumir que este modo é representativo da contribuição de todas as gerações, não é simplesmente reducionista, mas completamente inválido. Também a utilização do modo fundamental para as células com distribuição de Lorentz (e, em menor extensão, de Voigt), devido às reduzidas contribuições que este proporciona para as grandezas relevantes, não é de todo justificável. Deste modo, as únicas condições em que poderá ser válido aproximar a cinética de todas as gerações à contribuição exclusiva do modo fundamental, referem-se a células com a distribuição espectral de Doppler, excitadas uniformemente e com uma opacidade elevada.

Dois pontos adicionais relacionados com a prática comum de considerar apenas o modo fundamental para descrever os efeitos do aprisionamento são de seguida mencionados. Primeiramente, o modo fundamental corresponde ao decaimento mais lento possível e a excitação que lhe corresponde está localizada mais no interior da célula, simetricamente posicionada nesta. A utilização única do modo

fundamental, provoca a sobrestimativa do tempo médio de aprisionamento e a subestimativa do rendimento global de reemissão, introduzindo na análise um erro sistemático. Em segundo lugar, a consideração de apenas o modo fundamental é frequentemente confundida com as aproximações assintóticas propostas por Holstein [Holstein 1947], apenas válidas no limite de altas opacidades e para geometrias ideais [Molisch e Oehry 1998]. A representação de difusão múltipla tem a vantagem evidente de permitir uma estimativa clara e correcta do modo fundamental, como aquele onde a distribuição espacial das espécies excitadas é invariante, sem depender para isso da opacidade da célula em questão ou da sua geometria.

Outro tópico importante a discutir e analisar é o perfil espectral da radiação que escapa da célula. Para tal, foi simulado um detector num dos topos da célula, de modo a que este registasse a frequência a que cada fóton escapava. O espectro detectado é dado pela Eq. 3.53 (capítulo 3).

No caso da excitação primária homogénea, é indiferente em que topo se coloca o detector, mas no caso de fotoexcitação, as diferenças são significativas, caso se escolha um ou outro lados da célula. Esta diferença será evidenciada alguns parágrafos abaixo.

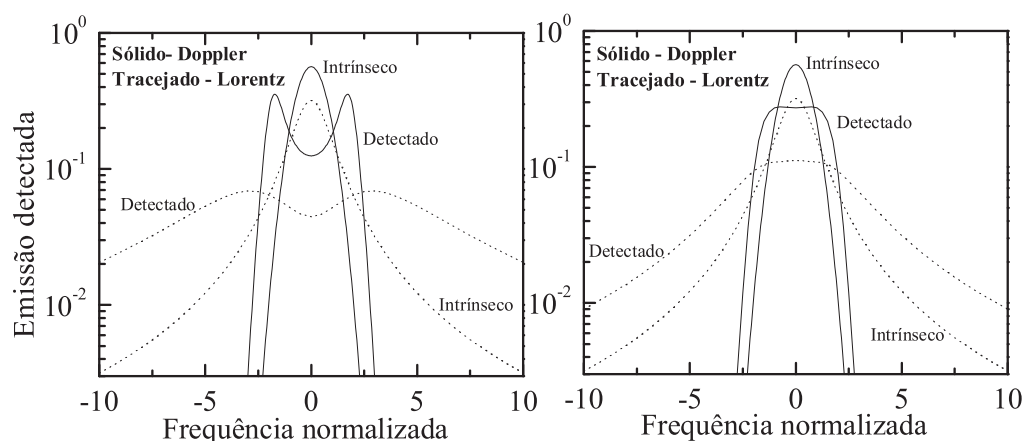


Figura 4.9 : Perfil espectral detectado para Lorentz e Doppler, com $\phi_0 = 0, 90$ e para excitação homogénea e fotoexcitação, respectivamente.

Os resultados são mostrados na Fig. 4.9 para uma célula de opacidade 100, onde os perfis espectrais intrínseco e detectado são comparados. No gráfico da esquerda, os perfis detectados para as distribuições de Doppler e Lorentz, obtidos para uma situação em que a excitação primária foi homogénea, são comparados com os seus perfis intrínsecos (na ausência de reabsorção). No gráfico da direita, as quantidades são as mesmas, mas as células foram excitadas por radiação externa e a detecção é feita pelo mesmo lado da excitação.

O primeiro aspecto que se destaca é o facto de o centro de linha surgir diminuído, para ambos os tipos de excitação primária. Para o caso da excitação primária homogénea da célula, o centro de linha surge mesmo invertido, sendo este fenómeno conhecido como *self-reverse*, ou, numa tradução livre do termo, *auto-inversão* do centro de linha. Além deste facto, verifica-se ainda que a distribuição vem “alargada”, ou seja, que as frequências mais afastadas do centro tornam-se mais importantes do que para o perfil sem reabsorção. Estes fenómenos advêm do facto de os fótons do centro de linha serem os de maior probabilidade de reabsorção, o que os torna menos passíveis de escaparem da célula. Estes são repetidamente reabsorvidos e, em cada reemissão, aumenta a probabilidade da sua frequência se afastar do centro de linha. Como nesta gama de frequências existe maior probabilidade de escape, há um aumento na detecção de fótons das asas e uma diminuição na detecção da emissão ao centro de linha. Justifica-se assim, tanto a auto-inversão do centro de linha, como o aumento da importância dos fótons das asas, relativamente ao espectro sem aprisionamento radiativo.

Um segundo tópico importante na análise dos espectros detectados prende-se com o tipo de excitação primária que a célula sofreu. É facilmente observável que a diminuição do centro de linha é mais significativa para o caso de excitação primária homogénea do que para a fotoexcitação. Antes de se prosseguir com a interpretação deste facto, é útil parar um momento para atender a um comentário fora do âmbito directo desta discussão, mas para ela relevante.

As distribuições exibidas estão normalizadas para área unitária. Consequente-

mente, não revelam a quantidade de fótons detectados. No entanto, os espectros não normalizados revelavam que uma quantidade ligeiramente superior de fótons era detectada no caso de fotoexcitação. Este resultado é previsível, se se tiver em consideração que o detector foi colocado no mesmo topo da excitação externa e que a maioria dos fótons escapava por ali, havendo apenas uma pequena parte que escapava pelo topo oposto. Se o detector tivesse sido colocado neste, o espectro não normalizado revelaria uma menor libertação de fótons do que no caso da excitação homogénea, mas com um centro de linha marcadamente mais afectado pela auto-inversão, uma vez que uma grande parte dos fótons detectados escaparia após sofrer vários eventos de reabsorção e reemissão no interior da célula.

Voltando agora à discussão prévia, é possível concluir que, para fotoexcitação, há mais fótons perto do topo do detector, o que torna menos visível o efeito do aprisionamento nesse lado da célula. Logo, em vez de um pico totalmente invertido, é observada a existência de um patamar, de um valor constante, que reflecte o equilíbrio entre (i) o efeito de um maior número de fótons existir perto do topo da célula, ou seja, o efeito de uma penetração reduzida e, conseqüentemente, escaparem mais facilmente sem reabsorção e (ii) o facto dos fótons que são absorvidos após percorrerem maiores distâncias na célula, terem já sofrido um maior número de eventos de reabsorção, sofrendo inversão de linha.

As conclusões alcançadas durante toda a discussão precedente, presente nesta secção, são importantes para o estudo do aprisionamento radiativo em dispositivos de iluminação. É o caso das lâmpadas fluorescentes e, de um modo menos evidente, dos PDP's. Nestes dispositivos, quanto menos eficiente for o aprisionamento, melhor, uma vez que uma maior quantidade de fótons escapa da célula. Por outro lado, interessa também que a opacidade global seja elevada, uma vez que este facto implica uma maior densidade de espécies excitadas de primeira geração (considerando o tamanho da célula fixo). De modo a obter uma estimativa da importância relativa dos efeitos induzidos pelo aumento da opacidade, assume-se, em primeira aproxi-

mação, que a eficiência global de uma lâmpada, representada por Ψ , é directamente proporcional ao produto do rendimento global de reemissão pela opacidade e, conseqüentemente, directamente proporcional ao número inicial de espécies excitadas [Alves-Pereira *et al* 2007b].

$$\Psi \propto \phi r. \quad (4.25)$$

A variação da eficiência de uma lâmpada fluorescente não é de todo evidente, uma vez que a opacidade é um factor que apresenta contribuições contraditórias. Uma opacidade maior significa, efectivamente, um meio mais denso e, conseqüentemente, maior intensidade de radiação no interior da célula, contribuindo para aumentar a eficiência da lâmpada. No entanto, a opacidade mais elevada implica, também, que haja maior taxa colisional, quer de extinção, quer de alargamento de risca. A primeira provoca a diminuição de ϕ_0 , e, conseqüentemente, maior degradação de energia, diminuindo a eficiência da lâmpada. A segunda causa o aumento do parâmetro de Voigt, aumentando a importância do perfil Lorentziano na distribuição, originando, por isso, um rendimento global de reemissão mais elevado.

Com o intuito de ter uma ideia geral do efeito global na eficiência, foram efectuadas uma série de simulações unidimensionais para os casos espectrais limitantes de Doppler e Lorentz, onde o rendimento intrínseco de emissão, determinado com base no valor de Γ_r e $\Gamma_{nr} \equiv Cr$, era dado por:

$$\phi_0 = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + Cr}, \quad (4.26)$$

onde se assumiram os valores de $\Gamma_r = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $C = 2,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [Alves-Pereira *et al* 2007b]. Estes valores são puramente ilustrativos, embora estejam dentro de uma gama de valores representativos das condições físicas de funcionamento das lâmpadas fluorescentes. Os resultados das simulações com ϕ_0 variável e determinado pela equação anterior são apresentados na Fig. 4.10.

Como se verifica na gráfico da esquerda dessa figura, quando ϕ_0 diminui com a opacidade, apesar do rendimento global de reemissão continuar a apresentar uma tendência decrescente, como acontecia quando o valor de ϕ_0 era constante, o tempo efectivo de aprisionamento não apresenta a mesma tendência que nessa situação, que

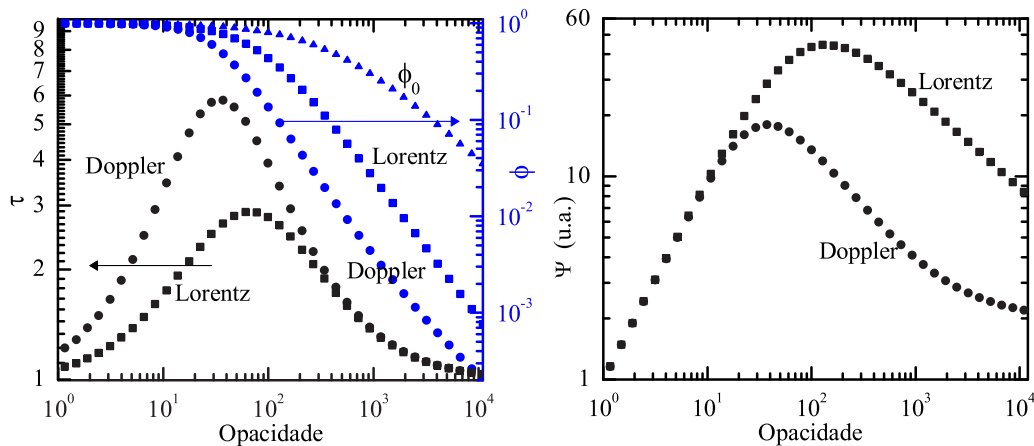


Figura 4.10 : Tempo médio de aprisionamento, rendimento global de reemissão e eficiência aproximada, para as distribuições de Doppler e Lorentz, com ϕ_0 variável.

correspondia a ser sempre crescente. Apresenta um máximo, a diferentes valores de opacidade para as duas distribuições espectrais diferentes.

A eficiência da célula, apresentada no gráfico da direita, evidencia também um valor máximo, que difere tanto de intensidade como de localização, conforme o perfil espectral considerado. Para opacidades pequenas, a eficiência em células com alargamento de Doppler ou com alargamento natural e/ou colisional cresce do mesmo modo. No entanto, sob condições de alargamento de Doppler, a eficiência luminosa da célula atinge o seu máximo para menores opacidades de células, iniciando uma tendência descendente a partir dessa altura. Assim, para um perfil espectral Lorentziano, o máximo de eficiência é maior e é atingido em células de maiores opacidades.

Esta análise revela o quão dependente do rendimento intrínseco de emissão e da distribuição espectral, a eficiência da célula é. Para valores de ϕ_0 suficientemente próximos de 1, um aumento na opacidade implica um aumento na eficiência luminosa, uma vez que corresponde a um aumento na densidade de espécies excitadas. Quando o valor de ϕ_0 se começa a afastar significativamente de 1, o aprisionamento implica uma maior extinção colisional das espécies excitadas, em vez de radiativa. Esta dualidade de efeitos faz com que, a um determinado valor de opacidade, surja

o máximo de eficiência da célula. A Fig. 4.10 mostra, também, que a distribuição de Doppler provoca uma menor eficiência radiativa da célula do que a distribuição de Lorentz, devido ao carácter de maior aprisionamento que a distribuição de Doppler acarreta.

Esta reflexão sobre a eficiência radiativa de uma célula é apenas indicativa e bastante aproximada. No entanto, revela-se bastante interessante como uma primeira aproximação, totalmente despretensiosa, que permite uma discussão primária dos fenómenos que para ela contribuem.

4.4 Simulações tridimensionais

As simulações do processo de aprisionamento radiativo a uma dimensão tiveram como motivação três conjuntos de factores. Por um lado, serviram para fazer um estudo genérico do fenómeno do aprisionamento da radiação, analisando as tendências de comportamento das várias grandezas estudadas e o efeito da variação de diversos factores na evolução dessas grandezas. Por outro lado, aperfeiçoar as práticas computacionais, optimizar os algoritmos utilizados e ganhar sensibilidade para os pormenores técnicos que possam fazer a diferença. Além disto, também se pretendia utilizar os conhecimentos adquiridos com o método de Markov, de modo a ganhar sensibilidade para definir o número de gerações necessário para se atingir o estado estacionário, permitindo a utilização desse número nas simulações tridimensionais de Monte Carlo.

No recurso ao método das cadeias homogéneas de Markov, foram utilizadas as transformadas de Fourier, para cálculo da distribuição espacial de cada geração de espécies excitadas. No entanto, e devido à quantidade de memória virtual necessária para esta computação, apenas para células unidimensionais foi possível utilizar esta alternativa. Nestas, o ganho de tempo é bastante considerável, como mencionado anteriormente, e a memória de alocação foi suficiente para todas as opacidades que se pretenderam considerar.

A evolução natural, em termos de complexidade de algoritmo, seria a passagem

para a simulação de células bidimensionais. Isto foi feito, mas não serão aqui apresentados nenhuns resultados sobre isso, uma vez que não fornece nenhuma vantagem adicional ao alcance do objectivo do trabalho. Nenhum resultado obtido para células a duas dimensões vem demonstrar tendências inversas às observadas nas células unidimensionais, nem traz à luz nenhum outro efeito que não tenha sido discutido previamente. Os resultados unidimensionais, além de ilustrativos, manifestam todas as tendências que são observadas em células tridimensionais.

Os motivos acima expostos para a omissão dos resultados em células bidimensionais são perfeitamente válidos, mas não implicam que da realização destas simulações não tenham advindo concretizações importantes para o presente trabalho. A que se pretende realçar neste momento prende-se com a sensibilidade adquirida para detectar os limites de aplicabilidade dos métodos computacionais. Em relação ao método das cadeias homogéneas de Markov, verificou-se que estes funcionavam excepcionalmente bem em células unidimensionais, na gama de opacidades testada. A rapidez de execução e a ausência de flutuação estatística, flutuação esta presente no método de Monte Carlo, fizeram das cadeias homogéneas de Markov, o método de eleição para as simulações de aprisionamento em células unidimensionais. No entanto, para células bidimensionais, os problemas começaram a surgir. O número de estados a definir aumentou de forma aproximadamente quadrática (passando de uma linha com N estados para um quadrado com $N \times N$ estados ou para um rectângulo com $N \times M$ estados) e o tamanho da matriz de transição necessária aumentou muitíssimo. Assim, para células de dimensões médias, deixou de ser possível utilizar o método das cadeias de Markov, para modelizar o aprisionamento radiativo. De notar que estas limitações prendem-se com a memória virtual das máquinas utilizadas. Contudo, se forem utilizadas máquinas mais sofisticadas, estas limitações desvanecem-se, pelo menos até se pretender simular uma célula de maior opacidade. Por este motivo, as simulações a duas dimensões foram, na sua maioria, realizadas utilizando o método de Monte Carlo. Para este, virtualmente, a única limitação é o tempo de cálculo. No entanto, para as células de opacidades médias que foram simuladas, o tempo

de cálculo permanece dentro do perfeitamente aceitável: de alguns minutos até a algumas horas.

Ao assunto dos condicionalismos logísticos voltar-se-á sempre que necessário. Neste momento, a atenção será focada então na modelização do fenómeno feita para células tridimensionais.

As geometrias consideradas para modelização do processo de aprisionamento radiativo foram o paralelepípedo e o cilindro. A escolha destas geometrias deveu-se aos factos de i) em trabalho laboratorial as células utilizadas serem, geralmente, paralelepípedos e ii) uma das motivações principais deste trabalho prender-se com a aplicação da teoria estocástica no estudo do aprisionamento radiativo em lâmpadas fluorescentes. Estas são, como referido na introdução a este trabalho, uma aplicação económica importantíssima, merecendo portanto, especial relevo.

O estudo feito em geometrias paralelepipedicas será apresentado em primeiro lugar, seguido do efectuado em células cilíndricas.

4.4.1 Geometria paralelepipedica

As células paralelepipedicas consideradas apresentam base quadrangular e a dimensão maior ao longo do eixo dos zz , como representado na Fig. 4.11.

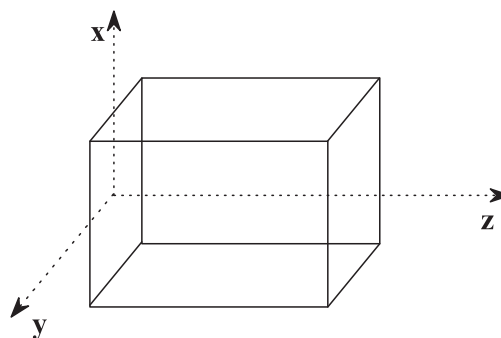


Figura 4.11 : Forma genérica e orientação das células paralelepipedicas consideradas.

A excitação inicial homogénea era provocada ao longo do comprimento, pela linha que une os meios geométricos dos dois topos. Esta corresponde ao eixo dos zz

marcado na figura. A excitação primária é criada ao longo deste eixo, enquanto que no resto da célula é considerada nula. As proporções usadas para estas células são de 1:1:10, para algumas células, e de 1:1:4, para outras.

Para esta geometria foram analisados o tempo médio de vida de retenção da excitação na amostra e o rendimento global de emissão, para uma vasta gama de condições. Em primeiro lugar, a opacidade da célula na direcção do eixo dos zz foi variada desde 40 até 4000; as opacidades nas outras direcções foram variadas de acordo com a proporção já estabelecida. Considerou-se haver condições de redistribuição completa em frequências, onde as distribuições espectrais assumidas foram as de Doppler, Lorentz e Voigt, com parâmetro variável $a = 1 \times 10^{-2}$, 1×10^{-1} e 5×10^{-1} . O rendimento intrínseco de decaimento radiativo foi assumido ser de 90%. Os valores obtidos para ϕ e τ estão representados na Fig. 4.12.

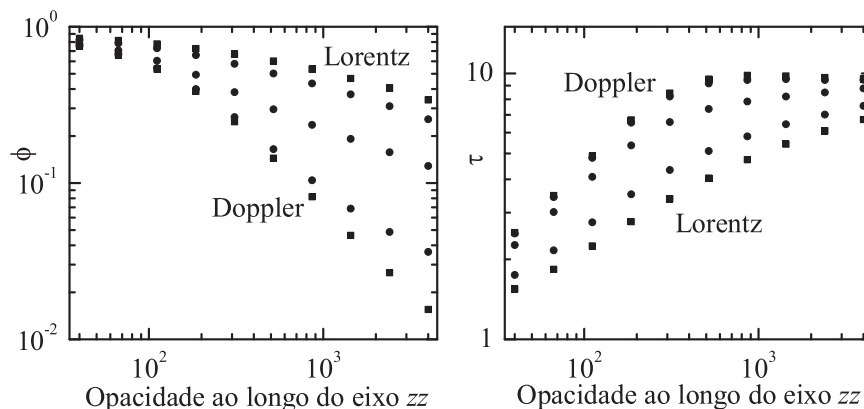


Figura 4.12 : Rendimento global de emissão e tempo médio de vida efectivo, com $\phi_0 = 0,90$ para Doppler, Voigt $a = 1 \times 10^{-2}$, 1×10^{-1} e 5×10^{-1} e Lorentz.

O aumento da opacidade da célula traduz-se, como seria de prever, num aumento da eficiência do aprisionamento. Consequentemente, tanto o rendimento global de emissão diminui, como o tempo médio de aprisionamento aumenta, com o aumento da profundidade óptica da célula.

Em relação à influência das distribuições espectrais no aprisionamento, esta manifesta ser a mesma já observada para as células unidimensionais. Os resultados para as células com distribuições de Doppler e Lorentz ladeiam os de Voigt, sendo

que os deste se ordenam com o parâmetro menor mais próximo de Doppler e o maior mais próximo de Lorentz. Verifica-se assim que as conclusões tiradas e as suas explicações para o aprisionamento nas células unidimensionais são perfeitamente válidas para uma geometria realista, como a de um paralelepípedo finito (de notar que não é feita qualquer aproximação a um meio semi-infinito e os limites físicos das células são bem definidos).

Para averiguar o efeito da dimensionalidade das células procede-se à comparação de ϕ e τ , para uma célula unidimensional com uma a três dimensões, em que a sua opacidade coincida com a opacidade do eixo do cilindro. Apesar destas duas condições não serem totalmente comparáveis, este procedimento é justificado pelo facto do modelo unidimensional ser utilizado como representativo de meios tridimensionais finitos [Molisch e Oehry 1998], como discutido anteriormente. A comparação é feita para células de opacidade 100 (na direcção dos zz , para o paralelepípedo, sendo a base um quadrado de 25×25) e com uma distribuição espectral de Lorentz.

	1 D	3D
ϕ	0.6313	0.7773
τ	3.652	2.245

Tabela 4.2 : Comparação de 1D com 3D, para Lorentz.

Esta comparação põe em evidência o efeito de a radiação poder escapar por toda a superfície que envolve o volume do paralelepípedo ou de só poder escapar pelos topos de uma linha. Naturalmente que é mais fácil escapar pela superfície delimitadora da célula tridimensional, pelo que o rendimento global de emissão apresentado para esta é superior ao da célula 1D. Pelo mesmo motivo, a radiação fica mais tempo aprisionada no interior da linha do que no paralelepípedo, como se constata pela diferença nos tempos médios de vida de aprisionamento.

Um aspecto importante para analisar, trata-se da distribuição espacial da excitação, numa célula tridimensional. Sabendo que a excitação primária é criada ao

longo de um eixo no centro do paralelepípedo, é interessante observar a forma como esta se espalha ao longo da célula. Para tal, foi analisada uma porção da célula, correspondente a um plano no sentido longitudinal do paralelepípedo, que contém os eixos dos zz e dos yy (*cf.* Fig. 4.11). A excitação é provocada ao longo do eixo central do paralelepípedo, cujas dimensões são de $5 \times 5 \times 20$. O perfil espectral da célula é o de Voigt, com um parâmetro de 1×10^{-3} e o rendimento intrínseco de decaimento radiativo é considerado unitário, de modo a existirem mais fótons no interior da célula por mais tempo, sendo mais fácil a visualização da excitação. De notar que o valor de ϕ_0 é, em todas as simulações, contabilizado de modo analítico *a posteriori*, pelo que, a única diferença relativamente ao caso em que se assumiu $\phi_0 = 0, 90$, foi essa contabilização não se ter efectuado. Na Fig. 4.13 é apresentada a distribuição espaço-temporal das espécies excitadas, para vários instantes, igualmente espaçados (mais uma vez se frisa o facto do tempo ser apresentado relativamente ao tempo de vida intrínseco do estado excitado).

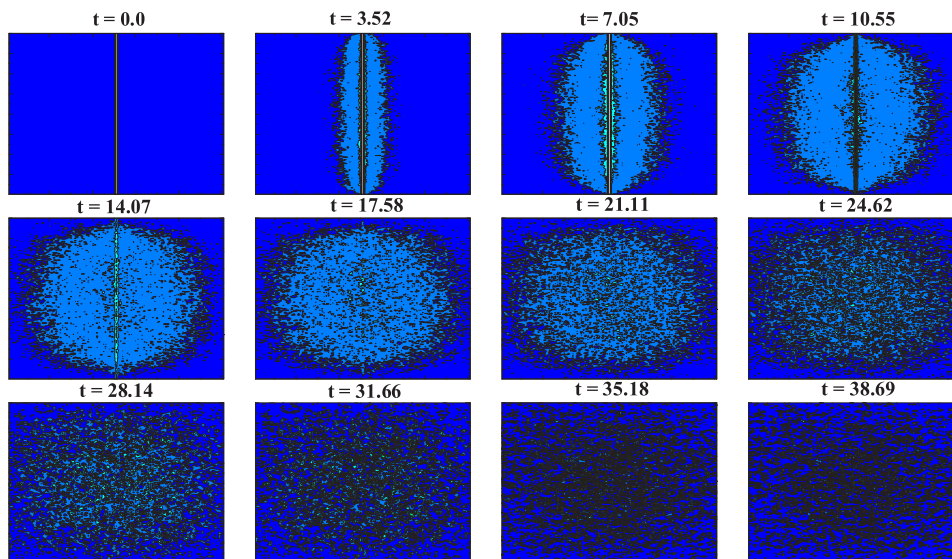


Figura 4.13 : Distribuição espaço-temporal de uma secção de um paralelepípedo, com perfil espectral de Voigt $a=1 \times 10^{-3}$.

A primeira nota a fazer é que o espalhamento da excitação se fez neste plano, de igual modo ao que ocorreu nos planos resultantes da rotação deste, em torno do seu

eixo (com a ressalva que esta figura é um paralelepípedo e não um cilindro, como resultaria dessa rotação). Assim, ao analisar o alargamento da excitação neste plano está-se a fazê-lo em qualquer outra direcção.

Como se verifica pelas imagens apresentadas, a excitação vai, ao longo do tempo, espalhando-se na célula, primeiro pelos locais mais próximos do eixo de excitação primária, até atingir indistintamente todos os pontos da célula. Apesar de intuitiva, a forma como é feito o transporte da radiação merece alguma reflexão. Sendo a distribuição espectral escolhida a de Voigt com um parâmetro pequeno, os fótons do centro de linha têm tendência a percorrer distâncias curtas entre reabsorções e os fótons das asas, que apresentam maior probabilidade de saltos mais longos, ocorrem pouco frequentemente. Se a tipologia dos saltos feitos pelos fótons fosse diferente, nomeadamente fosse composta por muitos saltos de grandes comprimentos, o que se assistiria era a um espraiamento mais rápido da radiação. No entanto, a probabilidade de os fótons serem reemitidos com frequências do centro da distribuição e, conseqüentemente, percorrerem uma distância menor antes de serem absorvidos é substancialmente maior do que serem emitidos nas asas e efectuarem um salto longo sem sofrerem absorção.

Mais um aspecto importa destacar nesta análise. Junto às paredes da célula, a densidade de espécies excitadas é mais reduzida, senão mesmo nula, uma vez que os fótons emitidos nesta zona escapam com grande facilidade, não originando novas espécies excitadas, o que provoca esta diminuição da concentração das mesmas. O mesmo fenómeno tinha sido observado nas células unidimensionais, em que se verificou que a distribuição para o estado estacionário era praticamente plana, ou seja, constante por toda a célula, excepto junto dos topos em que o seu valor decrescia (*cf.* a Fig. 4.8 da página 146).

4.4.2 Geometria cilíndrica

As simulações efectuadas nas células cilíndricas tentaram manter as proporções estabelecidas anteriormente para os paralelepípedos. Assim, as dimensões carac-

terísticas do raio e do comprimento foram tomadas na proporção de 1 : 20 ou 1 : 8 (a primeira proporção assemelha-se à existente nas dimensões típicas das lâmpadas fluorescentes). O mesmo estudo da evolução do rendimento global de emissão e do tempo médio de vida efectivo foi feito para células cilíndricas, onde a excitação primária (homogénea) foi feita ao longo dos seus eixos. De modo a manter a mesma gama de condições utilizada nas células paralelepipedicas, o rendimento intrínseco de desactivação radiativa, ϕ_0 , foi assumido ser 90% e a gama de opacidades ao longo do eixo do cilindro variou entre 40 e 4000. Os resultados deste estudo estão expostos na Fig. 4.14.

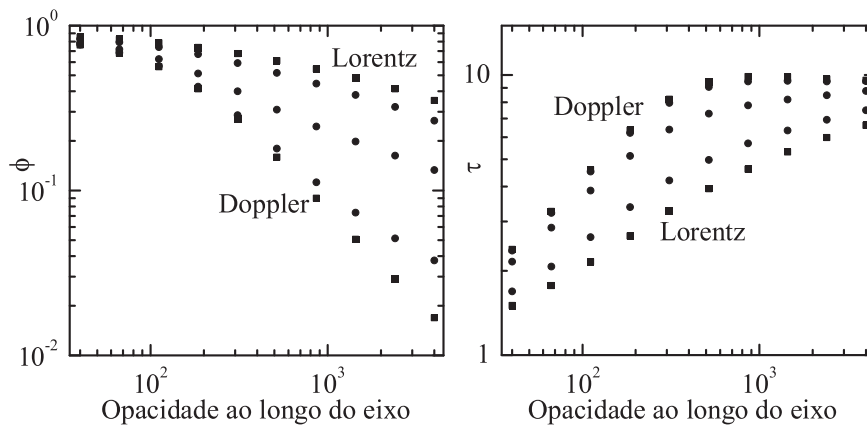


Figura 4.14 : Rendimento global de emissão e tempo médio de vida efectivo, com $\phi_0 = 0,90$ para Doppler, Voigt $a = 1 \times 10^{-2}$, 1×10^{-1} e 5×10^{-1} e Lorentz.

Mais uma vez se verificam as tendências já discutidas anteriormente, tanto para células unidimensionais, como para as células paralelepipedicas. Estas tendências referem-se tanto a um aumento do tempo de aprisionamento, como a uma diminuição da fracção de radiação que acaba por abandonar a célula, com o aumento da opacidade.

A tendência das ordens de grandeza relativas entre as várias distribuições espectrais confirma-se mais uma vez.

As células cilíndricas foram pensadas de modo a serem o mais semelhante possível com as paralelepipedicas. Deste modo, as dimensões dos eixos correspondem e as das bases são o mais próximas possíveis, sendo que a largura da base do para-

lelepípedo coincide com o diâmetro da base do cilindro. Por este motivo, não é de espantar que os valores das grandezas estudadas sejam tão próximos para as duas formas (comparar as Figs. 4.12 e 4.14). No entanto, analisando os valores numéricos concretos, verifica-se que ϕ dos cilindros é sempre ligeiramente maior do que o dos respectivos paralelepípedos, sendo a diferença relativa maior de 8,4% (medida, relativamente a ϕ do cilindro, para o perfil espectral de Doppler e para as células de maior opacidade). Do mesmo modo, o tempo médio de vida efectivo, para as células cilíndricas, é ligeiramente menor do que para as paralelepipedicas. Neste caso, a diferença relativa (nas mesmas condições anteriores) é ainda menor: 1,4%. Estas diferenças são no sentido de o aprisionamento no paralelepípedo ser mais eficaz do que no cilindro e isto é explicado pelo facto de o volume do paralelepípedo ser ligeiramente superior ao do cilindro, para as dimensões estudadas (o volume do cilindro é $V_c = \pi r^2 z$, enquanto que o do paralelepípedo é $V_p = (2r)^2 z = 4r^2 z$).

A conclusão mais genérica que se pode inferir desta discussão é uma anteriormente já alcançada e facilmente intuída; o aprisionamento da radiação é tanto mais eficaz quanto maior for o volume da célula independentemente da sua forma, salvaguardando que as condições de desactivação intrínseca sejam mantidas constantes com o aumento da célula. Caso contrário, a afirmação anterior não é inteiramente verdade. Mas a este tópicio voltar-se-á mais à frente, quando for mais apropriado para o rumo da discussão.

A excitação primária causada no cilindro ao longo do eixo vai espalhar-se pela célula de forma idêntica à do paralelepípedo. De facto, a excitação afasta-se da zona primária de formação dos fotões de um modo isotrópico e, conseqüentemente, sem nenhuma direcção preferencial. Isso é bem patente na distribuição espacial já apresentada.

Um aspecto ainda não focado no estudo das células tridimensionais prende-se com a distribuição espectral da radiação detectada. Para iniciar tal estudo é conveniente, primeiro, definir duas zonas de detecção no cilindro. Nas células unidimensionais

o espectro só podia ser detectado numa única direcção, enquanto que no cilindro a detecção da radiação será feita segundo duas direcções. Os detectores, assume-se, só conseguem perceber a radiação que lhes chegue frontalmente e possuem uma superfície receptora circular.

Um dos receptores é colocado num dos topos do cilindro, alinhado com o eixo, mas o seu diâmetro é inferior ao da célula. O outro é colocado lateralmente, a meia distância do eixo e tendo o seu centro alinhado com a linha horizontal que cruza o eixo do cilindro. Este sistema de detecção lateral em células cilíndricas é utilizado em vários trabalhos experimentais de estudo do aprisionamento radiativo, nomeadamente nas medidas feitas por fluorescência induzida por laser, de Post e colaboradores [Post *et al* 1986] e nas medidas de [van de Weijer e Cremers 1985], [Menningen e Lawler 2000] e [Herd *et al* 2005].

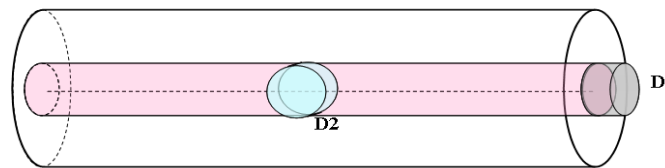


Figura 4.15 : Esquema de colocação dos detectores no cilindro.

O detector assinalado como D_1 na Fig. 4.15 está apto a receber toda a radiação proveniente do cilindro imaginário delimitado pela área do detector e coaxial com a célula; a este chama-se detector frontal. O D_2 , detector lateral, vai colectar toda a radiação proveniente do cilindro delimitado por ele, que se estende até ao outro lado da célula.

Com este esquema simulacional montado, foi possível estabelecer a distribuição espectral da radiação detectada em duas zonas distintas da célula e analisar possíveis diferenças. Para um cilindro de opacidade radial 5 e longitudinal 40, com um meio atómico com um perfil espectral de Voigt, com $a = 1 \times 10^{-3}$, onde se considerou que 90% do decaimento era radiativo, que a excitação primária era homogénea e que o diâmetro dos detectores era igual entre si e valia 0,5, as distribuições espectrais da radiação detectada lateral e frontalmente são apresentadas na Fig. 4.16.

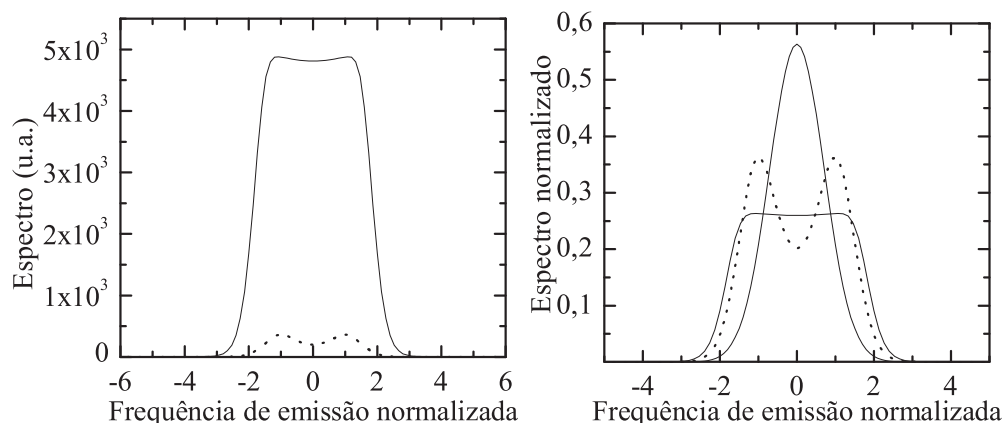


Figura 4.16 : Espectro detectado frontal (sólido) e lateralmente (tracejado), para opacidade radial de 5 e perfil espectral Voigt $a = 1 \times 10^{-3}$. A linha sem auto-inversão refere-se ao espectro intrínseco.

Na figura do lado esquerdo, observam-se os espectros não normalizados, obtidos quando na simulação de Monte Carlo são inicializados 1×10^8 fótons. Os espectros normalizados a área unitária, juntamente com o espectro intrínseco da distribuição são representados no gráfico do lado direito da figura.

Como se verifica, a quantidade de fótons detectados frontalmente é muito superior à dos detectados lateralmente, visto a zona de detecção coberta pelo detector frontal ser muito superior à do detector lateral. Além disto, na zona de detecção frontal existem muitos fótons de gerações mais baixas que nela foram criados, enquanto que ao alcançarem a zona de detecção lateral, os fótons já sofreram vários eventos de reabsorção e reemissão, em todas as direcções, existindo assim em menor quantidade.

Outro aspecto que se destaca é o facto de a auto-inversão ser bastante evidente na radiação detectada lateralmente, enquanto que para a detectada frontalmente ocorre uma diminuição do centro de linha, mas sem este chegar mesmo a inverter. Este facto verifica-se visto que, na zona de detecção frontal, são contabilizados fótons de primeira geração localizados muito próximo do topo do cilindro e que, como tal, podem escapar facilmente sem sofrerem reabsorção, evitando assim a inversão do centro de linha. Para o detector colocado lateralmente, isto já não sucede e a

auto-inversão manifesta-se fortemente.

O alargamento do perfil espectral detectado face ao espectro intrínseco deve-se ao mesmo motivo apresentado aquando da discussão do perfil espectral detectado a uma dimensão.

Sendo a excitação primária causada por um feixe de radiação, o fenómeno de aprisionamento manifesta-se de forma diferente, como já foi visto aquando da discussão deste factor nas simulações a uma dimensão. No entanto, os espectros detectados apresentam qualitativamente o mesmo aspecto que os obtidos para excitação homogénea, embora a inversão do centro de linha seja menos evidente.

Uma grandeza importante de analisar, especialmente por ser experimentalmente acessível, é o decaimento da intensidade da radiação. Utilizando os detectores disponíveis no cilindro, obtiveram-se previsões para as intensidades da radiação detectada, nas mesmas condições dos espectros, e o resultado está exposto na Fig. 4.17. Também nesta figura, encontra-se o decaimento da intensidade global da radiação que abandona a célula – $\rho(t)$, Eq. 3.33 do capítulo anterior.

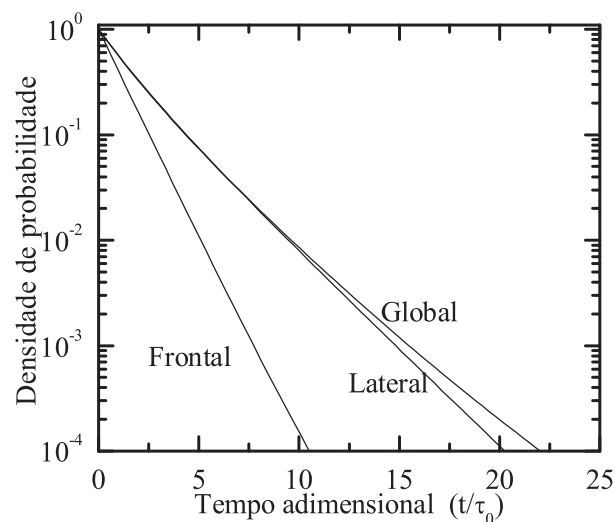


Figura 4.17 : Decaimento da intensidade da radiação, detectado frontal e lateralmente – esquerda – e decaimento médio global – direita –, para Voigt $a = 1 \times 10^{-3}$ e opacidade radial de 5.

A radiação detectada frontalmente decai mais rapidamente para zero, do que a detectada na zona lateral. Ora este fenómeno ocorre uma vez que, como já referido anteriormente, na região frontal de detecção o número de espécies excitadas de gerações mais baixas é bastante superior ao existente na região de detecção lateral, o que implica um decaimento mais rápido na primeira região.

O decaimento global é o que corresponde a detectar toda a radiação que abandona a célula, por qualquer ponto da sua superfície limitadora. Este não é frequentemente obtido experimentalmente, uma vez que para o fazer é necessária a utilização de um dispositivo que recolha a radiação emitida, simultaneamente, a toda a volta da célula, ou seja, uma espécie de “esfera integradora” para recolher toda a radiação que abandona a célula, segundo uma qualquer direcção. Este procedimento não é de todo comum. Mais comum é, contudo a utilização de detectores frontais [Post *et al* 1986] e laterais [van de Weijer e Cremers 1985, Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000, Herd *et al* 2005].

O decaimento global ocorre mais lentamente do que qualquer um dos detectados, uma vez que toma em conta a radiação proveniente de todas as gerações, oriunda de todos os pontos da célula e com todas as frequências possíveis, o que implica um tempo médio de retenção superior ao dos decaimentos que reflectem apenas a libertação de uma porção da radiação existente.

Se se deixar passar tempo suficiente, este decaimento torna-se monoexponencial, atingindo-se o modo fundamental, como já discutido anteriormente. Sabendo que a constante de decaimento do modo fundamental é o inverso do tempo de vida associado ao modo fundamental, $\beta = 1/\tau_f$, pode calcular-se esse tempo. Assim, para este cilindro de opacidade 5×40 , o tempo associado ao modo fundamental, calculado através da lei do decaimento é $\tau_f = 2,749$. No entanto, este não corresponde ao tempo médio global de retenção da excitação, τ , calculado com recurso à sua expressão matemática (Eq. 3.49). Na verdade, esta grandeza vale 2,270. Ora esta diferença vem corroborar a ideia que não é correcto assumir o comportamento do modo fundamental como representativo da cinética global do vapor. O tempo médio

de aprisionamento associado ao modo fundamental constitui um limite superior para o tempo de retenção médio global, sendo sempre igual ou superior a este.

4.5 Comparação com dados experimentais

Após o desenvolvimento e teste do algoritmo para células a três dimensões e a verificação das mesmas tendências observadas nas grandezas obtidas a uma dimensão, é fundamental fazer uma comparação entre as grandezas estimadas pelas simulações e as medidas experimentalmente. Este procedimento irá contribuir para a validação do uso da teoria estocástica no processo do aprisionamento radiativo e aferir da necessidade da assunção das correctas condições de redistribuição em frequência, para cada linha ressonante considerada.

A comparação foi feita para a radiação ressonante do mercúrio, cujo número atómico é 80 e a massa atómica relativa é 200,59 ua. Apresenta sete isótopos, com números de massa desde 196, o menos comum, até 204. A estrutura electrónica do mercúrio no estado fundamental é $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$.

Um pequeno excerto do diagrama de energia deste elemento, no qual não se consideram as estruturas finas ou hiperfinas, é apresentada na Fig. 4.18, onde se vêem, entre outras, duas das suas linhas ressonantes: a resultante da transição $6^1P_1 \rightarrow 6^1S_0$, com comprimento de onda $\lambda = 184,9$ nm e a resultante de $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$, com comprimento de onda $\lambda = 253,7$ nm.

No âmbito das lâmpadas fluorescentes, estas duas linhas são duas das mais importantes para a produção de radiação ultravioleta. De acordo com Jack [Jack 1986], sob condições típicas de funcionamento deste tipo de lâmpadas, 83,6% da energia eléctrica fornecida é direccionada para a coluna de descarga. Dessa, apenas 74% é convertida em radiação ultravioleta (ou seja 61,9% da energia eléctrica fornecida à lâmpada), dos quais 60% provêm da radiação de 253,7 nm e 10% da radiação de 184,9 nm [Menningen e Lawler 2000] (os outros 4% provêm de outras transições na região do UV). Esta proporção entre as contribuições de cada linha pode ser alterada se a potência da lâmpada for aumentada. Post afirma que a contribuição da linha

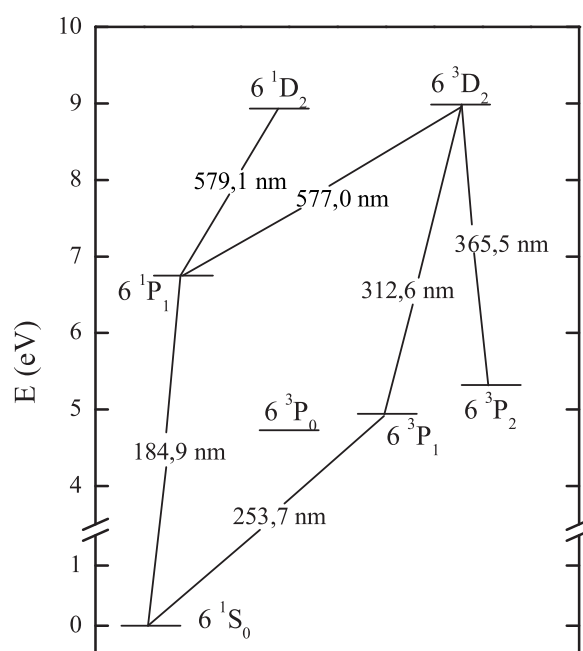


Figura 4.18 : Extracto do diagrama de energia do mercúrio.

de 184,9 nm pode crescer até um valor de 30% [Post 1986].

A constituição isotópica do mercúrio manifesta-se num desdobramento de cada uma destas linhas, originando assim uma estrutura isotópica. Este desdobramento da linha deve-se ao facto de os diferentes isótopos terem a mesma carga nuclear, mas diferentes massas atómicas. Surgem dois efeitos que contribuem para a pequena, mas mensurável, dependência dos níveis energéticos da constituição isotópica. Em primeiro, o efeito do volume nuclear. Por terem diferente número de neutrões, o volume nuclear é diferente, provocando um campo eléctrico causado pelo núcleo ligeiramente diferente e, conseqüentemente, uma diferente interacção com os electrões. Em segundo lugar, como os electrões e o núcleo se movem em torno do centro de massa do átomo, os isótopos movem-se de modo diferente uns dos outros. Assim, a massa reduzida do átomo, grandeza de que depende a energia de cada nível electrónico, varia para cada isótopo, provocando também alteração no valor da energia de cada um destes níveis [Thorne *et al* 1999, Molisch e Oehry 1998].

Nos isótopos onde o número de massa é ímpar, surge ainda outro efeito de desdobramento da linha. O spin intrínseco de cada próton e neutrão origina um momento angular \mathbf{I} , chamado de spin nuclear. Se o número de prótons igualar o de neutrões, o spin nuclear é zero e o desdobramento não se verifica. Se, pelo contrário, o número de massa for ímpar, o spin nuclear tem um valor semi-inteiro. Associado ao spin nuclear, surge o momento magnético $\mu_{\mathbf{I}}$, que se relaciona com \mathbf{I} por: $\mu_{\mathbf{I}} = g_I \frac{e}{2m_P} \mathbf{I}$, onde m_P é a massa do próton e g_I é um factor que resulta da adição de momentos magnéticos dos prótons e neutrões e tem pequenos valores positivos ou negativos. Da interacção deste momento magnético com o campo magnético criado pelos electrões resulta uma pequena alteração nos valores dos níveis de energia atómicos. Surge assim a estrutura hiperfina [Thorne *et al* 1999, Molisch e Oehry 1998].

A abundância natural dos isótopos de mercúrio, assim com a sua estrutura isotópica e hiperfina é apresentada na Tab. 4.3 [Baeva e Reiter 2003]. As diferenças de energia vêm expressas em termos de diferenças de frequência relativamente à do centro de linha do isótopo ^{198}Hg .

As linhas ressonantes em estudo são caracterizadas por um conjunto de propriedades físicas específicas, que se encontram sistematizadas na Tab. 4.4 [van de Weijer e Cremers 1985, Fuhr e Wiese 1998, Menningen e Lawler 2000].

O tempo médio de vida do estado excitado 6^1P_1 é, como se pode ver na tabela apresentada, muito menor que o do estado 6^3P_1 . Assim sendo, durante o período em que o átomo no estado 6^1P_1 está excitado, sofre um número muito reduzido de colisões elásticas ou mesmo nenhuma, o que lhe permite manter, no referencial do átomo em repouso, a correlação entre as fases da radiação absorvida e emitida. Consequentemente, o alargamento da linha espectral devido ao fenómeno colisional deverá ser pouco significativo. Logo, existem condições de redistribuição parcial de frequências no referencial do laboratório, para a linha 185 nm [Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000]. Para a de 254 nm, o tempo de vida do estado excitado que lhe corresponde é longo o suficiente para poder sofrer várias colisões elásticas, pelo que se verifica redistribuição completa [van de Weijer e Cremers 1985,

Número de massa (UA)	Abundância relativa	Desdobramento da linha 253,7 nm (GHz)	Desdobramento da linha 184,9 nm (GHz)
196	0,0015	4,347	3,852
198	0,0997	0	0
199A	0,0562	-15,379	3,034
199B	0,1125	6,715	-2,327
200	0,2310	-4,826	-4,31
201A	0,0659	-14,629	-3,76
201B	0,0439	-0,689	-7,46
201C	0,0220	6,895	-8,72
202	0,2986	-10,132	-9,23
204	0,0687	-15,319	-14,07

Tabela 4.3 : Constituição isotópica natural do mercúrio e suas estruturas isotópica e hiperfina, para as linhas 254 e 185 nm [Baeva e Reiter 2003].

Herd *et al* 2005]. Deste modo, conclui-se que, para a linha 253,7 nm é de esperar que sejam válidas condições de CFR, enquanto que para a linha 184,9 nm, as condições esperadas são de PFR.

Os coeficientes de extinção colisional são diferentes para as duas linhas consideradas. Uma vez que o gás inerte a ser considerado nos dados experimentais recolhidos é o árgon, os coeficientes de extinção apresentados na tabela seguinte incluem as colisões inelásticas de mercúrio com árgon. Esta tabela inclui também outros valores para este coeficientes propostos na literatura.

Os coeficientes para a linha 254 nm do mercúrio foram propostos por Herd, Lawler e Menningen [Herd *et al* 2005], enquanto que o coeficiente k_{Hg-Ar} da linha 185 nm foi avançado por dois dos mesmos autores, num trabalho anterior [Menningen e Lawler 2000]. Neste mesmo trabalho é proposto um coeficiente de

	Linha 184,9 nm	Linha 253,7 nm
Transição atômica	$6\ ^1P_1 \rightarrow 6\ ^1S_0$	$6\ ^3P_1 \rightarrow 6\ ^1S_0$
Frequência	$1,62 \times 10^{15}$ Hz	$1,18 \times 10^{15}$ Hz
Tempo médio de vida	$1,31 \pm 0,08$ ns	120 ± 2 ns
Coeficiente A_{si} de Einstein	$7,63 \times 10^8$ s ⁻¹	$8,33 \times 10^6$ s ⁻¹
Intensidade relativa	1 000	15 000
Degenerescência do nível superior	3	3
Degenerescência do nível inferior	1	1

Tabela 4.4 : Características físicas das linhas ressonantes do mercúrio [van de Weijer e Cremers 1985, Menningen e Lawler 2000, Fuhr e Wiese 1998].

Linha		k_{Hg-Hg} (m ³ s ⁻¹)	k_{Hg-Ar} (m ³ s ⁻¹)
184,9 nm	Utilizado	$2,0 \times 10^{-16}$	$1,0 \times 10^{-18}$ [1]
	Alternativo	$1,0 \times 10^{-16}$ [2]	$5,0 \times 10^{-19}$ [1]
		$3,0 \times 10^{-17}$ [1]	$2,0 \times 10^{-18}$ [1]
253,7 nm	Utilizado	$1,0 \times 10^{-18}$ [3]	$1,0 \times 10^{-20}$ [3]

Tabela 4.5 : Coeficientes de extinção colisional. [1]: [Menningen e Lawler 2000]; [2]: [Baeva e Reiter 2003]; [3]: [Herd *et al* 2005].

extinção colisional entre átomos de mercúrio de 3×10^{-17} m³s⁻¹, para a linha de 185 nm. Todos estes valores foram obtidos por comparação entre os resultados experimentais e os de simulações de Monte Carlo realistas, onde os fenómenos do alargamento espectral devido à estrutura isotópica e hiperfina, a redistribuição parcial em frequências e a inclusão de gás inerte na célula são considerados. Com base na discrepância dos valores obtidos, os autores chegaram aos valores propostos, sendo que, ao incluí-los nas simulações, os resultados (taxa de decaimento do modo fundamental) tornaram-se muito próximos dos experimentais. As simulações utilizadas no trabalho citado incorporam os mesmos efeitos que as simulações efectuadas neste

trabalho. O valor de k_{Hg-Ar} para a linha de 254 nm é referenciado como sendo o valor máximo para este coeficiente, enquanto que todos os outros vêm afectados de um erro de, pelo menos, um factor de dois.

O trabalho de Baeva e Reiter apresenta outro valor para o coeficiente de extinção colisional entre os átomos de mercúrio. Segundo estes autores, a concordância entre resultados de simulação e experimentais é melhor se for utilizado o valor de $1 \times 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ [Baeva e Reiter 2003], ou seja, cerca de três vezes superior ao proposto por Menningen e Lawler. No entanto, o valor utilizado neste trabalho foi ainda diferente destes dois. Por comparação das simulações com os resultados experimentais que estas pretendem mimetizar, chegou-se à conclusão que o valor que permitia obter melhor concordância era o presente na Tabela 4.5, $k_{Hg-Hg} = 2 \times 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$.

Um factor bastante importante a determinar antes de serem iniciadas as simulações é o número máximo de gerações de fótons que é considerado, ou seja, o número da geração a partir da qual se assume ter atingido o modo invariante, fundamental. Esse número foi determinado através da simulação unidimensional de uma célula com a opacidade mais elevada considerada quer para a linha de 254 nm, quer para a de 185 nm, através do método das cadeias homogéneas de Markov. Nas condições deste trabalho, para os resultados referentes a estas duas linhas, utilizou-se então um número de gerações máximo de 250. Gerações superiores a esta não foram criadas e a sua contribuição foi introduzida analiticamente nas grandezas respectivas.

4.5.1 Aprisionamento da linha de 254 nm do mercúrio

Em primeiro lugar são apresentados os resultados para a linha de 254 nm. A estrutura isotópica e hiperfina desta linha tem bastante influência na constante de decaimento da excitação, conforme é discutido em [Walsh 1959, Anderson *et al* 1985, Sommerer 1993, Lister *et al* 2004], entre outros. O perfil espectral associado tanto à absorção, como à emissão (uma vez que as condições são de redistribuição completa em frequências) vem afectado dos desvios causados pelos diversos componentes isotópicos do mercúrio, não sendo constituído por uma única linha, como considerado

até este ponto. Se se considerar a existência de alargamento natural, colisional e de Doppler, o perfil espectral de absorção resulta da soma do perfil de Voigt para cada componente isotópico da mistura natural de mercúrio, como se mostra na Fig. 4.19. Como a frequência normalizada é-o em relação à largura de Doppler e esta depende da temperatura, também a distribuição espectral, considerando a constituição isotópica do elemento em causa, vai ser dependente da temperatura. A figura mostrada foi obtida para uma temperatura de 300 K. Para temperaturas superiores, o perfil espectral surge ainda mais alargado, comparativamente com o de uma única linha sem a consideração da estrutura isotópica.

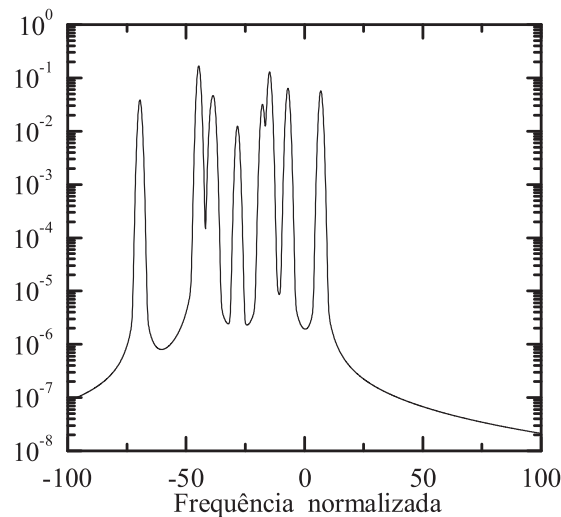


Figura 4.19 : Distribuição espectral da linha 254 nm, com perfil de Voigt $a=1\times 10^{-3}$, a $T=300$ K, tendo em conta a constituição isotópica natural do mercúrio.

Os dados experimentais para comparação são retirados de um artigo de van de Weijer e Cremers [van de Weijer e Cremers 1985], onde o tempo médio de retenção da excitação é medido em função da opacidade ao centro de linha da amostra gasosa. Os pormenores da montagem experimental utilizada, são apresentados nas secções II e III do artigo citado, mas é feita de seguida uma pequena resenha do método.

A excitação é provocada por um laser de corante, ao longo do eixo da célula cilíndrica onde se encontra o mercúrio com as suas fases líquida e gasosa em equilíbrio. A intensidade do laser é mantida praticamente constante ao longo de todo o eixo.

Esta fonte de energia vai promover a excitação do estado metaestável do mercúrio 6^3P_0 para o estado 7^3S_1 , que decai radiativamente para os estados 6^3P , inclusive para o 6^3P_1 . O decaimento radiativo deste estado para o nível fundamental é então monitorizado.

O tubo de vidro onde estes fenómenos ocorrem está colocado, coaxialmente, com outro tubo exterior a ele. No meio dos dois tubos corre água ou uma mistura de água com etilenoglicol, conforme se pretenda estabelecer a temperatura no interior da célula para valores superiores ou inferiores a 5°C , respectivamente (o etilenoglicol provoca o abaixamento crioscópico da solução, retardando o seu congelamento). No caso de se usar a mistura de água com etilenoglicol, e uma vez que esta não é transparente à radiação de 254 nm, usa-se um terceiro tubo, exterior aos outros dois e faz-se correr o líquido de refrigeração entre os dois tubos exteriores. Nestes, cria-se um pequeno “túnel”, um pequeno orifício, de modo a ser possível aceder e colectar a radiação libertada pela amostra de mercúrio. A radiação emitida na direcção perpendicular ao eixo do cilindro atravessa um filtro, no intuito de eliminar radiação do laser que pudesse ter sofrido difusão naquela direcção e chega depois a um fotomultiplicador. O sinal de fluorescência é visualizado no ecrã de um osciloscópio e é depois registado.

A montagem experimental descrita foi também utilizada, sem alterações significativas, para a obtenção das taxas de decaimento efectivas para a linha de 185 nm, sob várias condições, num trabalho conjunto de Post e van de Weijer e Cremers, em 1986 [Post *et al* 1986].

Os resultados de van de Weijer e Cremers foram comparados com vários existentes na literatura até 1985, nomeadamente os patentes nas referências 1 a 7 desse trabalho [van de Weijer e Cremers 1985b]. Em vários trabalhos posteriores, foram tomados como referência no estudo da linha ressonante de 254 nm do mercúrio, nomeadamente por Baeva e Reiter [Baeva e Reiter 2003], que utilizam os resultados de van de Weijer e Cremers para comparação com os resultados das suas simulações, e Grossman, Lagushenko e Maya [Grossman *et al* 1986], que utilizam o valor do

tempo de vida intrínseco do estado 6^3P_1 obtido experimentalmente pelos autores referidos.

Um trabalho de Herd, Lawler e Menningen [Herd *et al* 2005] apresenta dados mais recentes para a taxa de decaimento do modo fundamental desta linha ressonante do mercúrio. O procedimento experimental utilizado é muito semelhante ao utilizado por van de Weijer e Cremers e os dados são obtidos nas mesmas condições de decaimento monoexponencial. A diferença principal entre um e outro conjuntos de resultados prende-se com o raio da célula cilíndrica utilizada. Nesse artigo, era de 10,5 mm, em vez dos 6,5 mm utilizados no artigo de van de Weijer. Estes dados ficaram disponíveis após a realização do trabalho relativo à transição $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$ do mercúrio, razão pela qual não foram utilizados como referência principal. Além disto, a gama de densidades de mercúrio utilizada na experiência nele relatada é bastante mais reduzida do que a tida em consideração no artigo de van de Weijer e Cremers. Apesar de não serem directamente comparáveis, uma sobreposição dos dois conjuntos de resultados no mesmo gráfico, patente na Fig. 4.20 mostra que os tempos de vida de aprisionamento são bastante próximos uns dos outros. Mais ainda, que os tempos de aprisionamento obtidos por Herd e colaboradores são maiores do que os de van de Weijer num factor que ronda a proporção dos raios dos dois cilindros, ou seja, $R_H/R_W = 1,6$. Estes tempos devem ser comparados com o tempo de vida intrínseco do estado 6^3P_1 , (120 ± 2) ns.

van de Weijer e Cremers fizeram um conjunto de medições em função da opacidade do centro de linha da amostra, tendo esta sido estimada através da temperatura do gás (*cf.* discussão sobre o tópico na página 134), a qual variou desde -15°C até $+84^\circ\text{C}$. Não foi adicionado ao mercúrio qualquer gás inerte. A célula usada foi cilíndrica, de comprimento 500 mm e raio 6,5 mm. Foram medidos 21 valores de densidade e, conseqüentemente, de opacidade ao centro de linha, igualmente espaçados numa escala logarítmica. Para efectuar as simulações correspondentes, estes valores foram então transformados em opacidades globais. Para tal, é necessário conhecer o parâmetro de Voigt, pelo que este foi calculado para cada densidade de

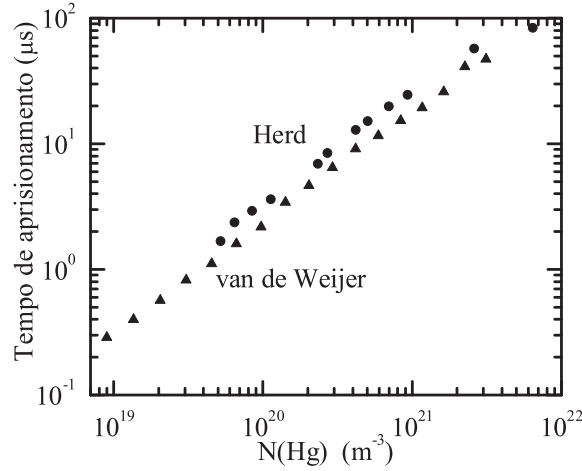


Figura 4.20 : Comparação dos tempos de aprisionamento da radiação obtidos por van de Weijer e Cremers [van de Weijer e Cremers 1985] e Herd e colaboradores [Herd *et al* 2005].

mercúrio (ver Eq. 4.20). No entanto, uma vez que este não variava muito ao longo da gama de densidades consideradas ($a_V = 1,133 \times 10^{-3}$ para a menor opacidade considerada e $1,036 \times 10^{-3}$ para a maior, correspondendo a uma variação de 9%), foi considerado um único valor e foi escolhido como sendo um valor aproximado aos estimados – $a_V = 1 \times 10^{-3}$. A informação relativa aos dados limite necessários para a execução das simulações está condensada no quadro da Tab. 4.6.

T (K)	$N_{Hg} (\times 10^{18} \text{ m}^{-3})$	a_V	r_0	r	ϕ_0
258	1,6075	$1,133 \times 10^{-3}$	0,64482	1,1444	0,99999988
357	3117,9	$1,036 \times 10^{-3}$	1063,2	1886,6	0,99977214

Tabela 4.6 : Condições de densidade e opacidades mínimas e máximas utilizadas (r_0 refere-se à opacidade do centro de linha, enquanto as outras grandezas possuem o significado habitual).

Para tratar convenientemente a estrutura isotópica e hiperfina da linha 254 nm do mercúrio, a simulação de Monte Carlo foi feita usando como distribuição espectral a presente na Fig. 4.19. A excitação inicial foi criada uniformemente distribuída ao longo do eixo do cilindro e todo o algoritmo de Monte Carlo foi utilizado como

descrito anteriormente.

O perfil isotópico desta linha é relativamente complicado de tratar em termos computacionais, pelo que originou já tentativas de simplificar a sua utilização em simulações computacionais. A primeira e mais importante foi levada a cabo por Walsh [Walsh 1959], que deduziu uma expressão para a transmissão de radiação no interior de uma amostra, em função da distância. Para uma única linha, sem estrutura isotópica ou hiperfina, essa probabilidade seria dada por (admitindo condições de CFR):

$$T(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x) \exp[-\Phi(x)r] dx, \quad (4.27)$$

onde r seria a distância percorrida no interior da célula antes de ocorrer reabsorção.

No caso da linha em estudo apresentar uma estrutura fina e hiperfina, o coeficiente de absorção vai ser diferente para cada um dos componentes dessa estrutura, assim como o centro de linha. Se $\Phi(x)$ se refere a uma única linha, uma linha com estrutura isotópica e hiperfina será representada por $\sum_i W_i \Phi_i(x)$, onde o índice i representa cada componente da linha e W_i o seu peso relativo. Deste modo, a condição de normalização do espectro de modo a que $\int \Phi(x) dx = 1$ é agora representada por $\int \sum_i W_i \Phi_i(x) dx = 1 \Rightarrow \sum_i W_i \int \Phi_i(x) dx = \sum_i W_i = 1$. Assim, a Eq. 4.27 sofre uma modificação necessária para comportar esta alteração, tornando-se:

$$T(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i W_i \Phi_i(x) e^{-\sum_i W_i \Phi_i(x)r} dx. \quad (4.28)$$

Walsh assumiu que nas condições típicas de funcionamento de uma lâmpada fluorescente T12, a estrutura isotópica e hiperfina da linha de 254 nm do mercúrio era constituída por, aproximadamente, cinco componentes de igual intensidade e igual separação entre si. Estes componentes eram considerados independentes. Consequentemente, o factor de normalização do perfil de absorção para cada um seria aproximadamente igual e dado por:

$$\sum_{i=1}^5 W_i = 1 \Leftrightarrow W_i = \frac{1}{5}. \quad (4.29)$$

Tendo isto em consideração, a probabilidade da radiação ser transmitida uma

distância r no interior da célula seria:

$$T(r) = \frac{1}{5} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^5 \Phi_i(x) e^{-\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \Phi_i(x)r} dx. \quad (4.30)$$

Assim, a constante de desactivação radiativa seria 5 vezes menor do que para uma única linha. Por este motivo, para ter em consideração a estrutura hiperfina da linha 254 nm do mercúrio, segundo Walsh, seria apenas necessário substituir $\Phi(x)$ por $\Phi(x)/5$, o que implicaria multiplicar por 5 as taxas de decaimento obtidas para a situação em que não se considerasse a estrutura isotópica e hiperfina da linha.

Este procedimento é completamente empírico, no sentido em que só foi validado *a posteriori*, por comparação dos resultados experimentais com as previsões teóricas.

A abordagem a esta alternativa à computação da linha com a estrutura isotópica e hiperfina foi alterada vários anos mais tarde [van de Weijer e Cremers 1985]. Estes autores modificaram um pouco a abordagem proposta por Walsh e verificaram ser uma aproximação menos drástica de representar a composição isotópica do mercúrio, dividir a densidade desta substância por 5, antes de iniciar a simulação do fenómeno de aprisionamento, em vez de multiplicar a taxa de decaimento obtida por 5. Este facto foi também mencionado por Lister [Lister *et al* 2004]. Este procedimento aborda a linha de 254 nm do mercúrio como uma única linha com um peso estatístico de $1/5$. É de salientar que as duas versões da aproximação de Walsh só podem ser consideradas válidas nas situações em que o alargamento for exclusivamente de Doppler, uma vez que só nesta situação é que o factor de aprisionamento $1/g$, sendo g o factor de escape definido por Holstein [Holstein 1947, Holstein 1951], é aproximadamente linear na opacidade ao centro de linha (de acordo com [Holstein 1951], o factor de aprisionamento num cilindro com alargamento de Doppler é dado por $1/g \simeq k_0 R \frac{\sqrt{\pi \log(k_0 R)}}{1,60}$, enquanto que para alargamento natural e/ou colisional e para a mesma geometria este factor é $1/g \simeq \frac{\sqrt{\pi k_0 R}}{1,115}$).

Tendo em conta esta última aproximação proposta, neste trabalho as simulações do aprisionamento para esta linha foram feitas por dois métodos: i) considerando a densidade total do mercúrio, com a abundância natural de cada isótopo e utilizando como distribuição espectral de absorção e emissão o espectro de Voigt alterado (ver

Fig. 4.19) e ii) considerando que o mercúrio é constituído por um único isótopo e, por isso, utilizando o perfil de Voigt só para uma linha, mas dividindo a densidade total de Hg por cinco. Os tempos médios de aprisionamento, obtidos adimensionalmente, são convertidos em tempos com unidades e comparados com os resultados experimentais, retirados do artigo de van de Weijer e Cremers, na Fig. 4.21.

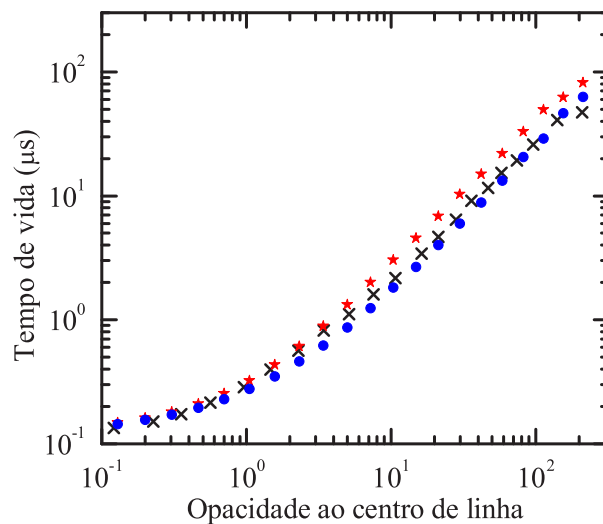


Figura 4.21 : Tempo de vida do modo fundamental em função de r_0 . Resultados - \times - experimentais [van de Weijer e Cremers 1985]; - \star - com N_{Hg} dividida por cinco ; - \bullet - com espectro de Voigt com constituição isotópica.

Como se pode verificar, a concordância entre os resultados experimentais e os resultados das simulações é bastante boa. De facto, pode considerar-se que a abordagem de dividir a densidade de mercúrio por cinco representa bem o efeito no aprisionamento da estrutura isotópica e hiperfina mas, apesar disto, os resultados com o espectro no qual se incluem estes desdobramentos da linha, apresentam uma concordância com os resultados experimentais ligeiramente melhor.

Para comparação, efectuou-se a simulação em que se considerou o perfil espectral como sendo o de uma única linha, sem estrutura isotópica e hiperfina e não se dividiu a densidade de mercúrio por cinco. Os resultados para o tempo médio de aprisionamento foram muito pouco afectados, sendo que a principal diferença foi que a gama de opacidades sofreu um deslocamento para valores mais elevados.

Para a linha de 254 nm, em condições de CFR, o modelo simulacional aqui utilizado é perfeitamente aplicável, originando resultados bastante bons. A assunção de redistribuição completa em frequências pode considerar-se correcta, uma vez que a concordância com os resultados experimentais assim o indica, dentro do nível de aproximações utilizadas. Se fossem assumidas condições de redistribuição parcial em frequências, o aprisionamento tornar-se-ia mais eficiente do que na realidade se manifesta, evidenciando discrepâncias entre os valores observados do tempo médio de aprisionamento e os valores superiores que seriam então observados.

A comparação com resultados experimentais obtidos para a linha de 185 nm será feita de seguida e, devido à sua extensão e importância no âmbito deste trabalho, ser-lhe-á dedicada uma nova secção.

4.6 Aprisionamento da linha de 185 nm do mercúrio

A linha ressonante do mercúrio de 185 nm apresenta, assim como a de 254 nm, uma estrutura isotópica e hiperfina. O perfil espectral resultante desta estrutura, considerando o alargamento colisional, natural e de Doppler, é a soma ponderada de várias linhas de Voigt, apresentada na Fig. 4.22, para uma temperatura de 320 K.

Relativamente aos dados experimentais utilizados para comparação com os resultados das simulações, estes foram em maior número do que os da linha de 254 nm, uma vez que é um objectivo central deste trabalho fazer o estudo do aprisionamento radiativo em condições de redistribuição parcial em frequências. Foram retirados de um conjunto de artigos de Post e colaboradores [Post 1986, Post *et al* 1986] e de um artigo de Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000], onde são feitas as medidas da taxa de decaimento quando esta é monoexponencial, ou seja, do modo fundamental, em função da densidade numérica do mercúrio. Este parâmetro é estimado com base na temperatura do gás. Uma pequena explicação, sobre a

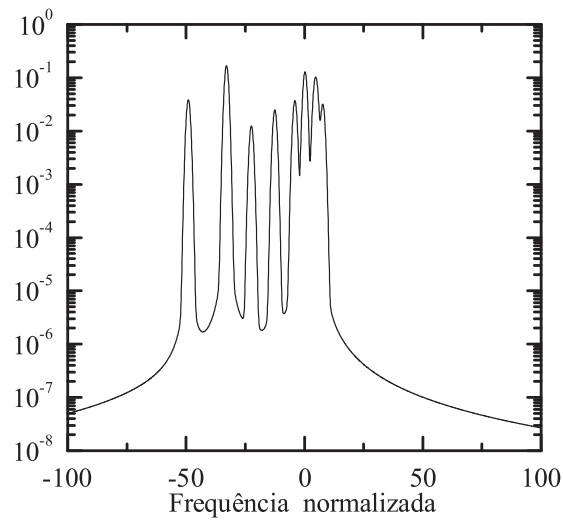


Figura 4.22 : Distribuição espectral da linha 185 nm, com perfil de Voigt $a=1\times 10^{-3}$, tendo em conta a constituição isotópica natural do mercúrio.

montagem experimental utilizada nos artigos de Post e colaboradores e as condições de detecção, é feita de seguida. Para mais pormenores da montagem experimental utilizada, remete-se para a leitura das secções II dos dois artigos.

A taxa de decaimento radiativo do estado 6^1P_1 do mercúrio foi medida utilizando dois métodos alternativos: através das medidas de absorção de um laser de corante e através de medidas de fluorescência induzida por laser. No primeiro método, a amostra de mercúrio era excitada por uma descarga eléctrica pontual e depois fazia-se incidir na direcção do eixo da célula cilíndrica um laser de corante, de modo a promover a absorção de radiação de comprimento de onda 579,1 nm, correspondente à transição $6^1P_1 \rightarrow 6^1D_2$ (ver Fig. 4.18, da página 168). A densidade do estado excitado 6^1P_1 era determinada através do registo da transmitância da amostra. Para este registo foi usado um integrador *boxcar* de dois canais. A taxa de decaimento radiativo desse estado, correspondente à radiação ressonante de 185 nm, era estimada através das medidas da diminuição da densidade do estado 6^1P_1 . A célula utilizada era cilíndrica e estava colocada coaxialmente no interior de um outro tubo cilíndrico. Entre os dois corria água, responsável por regular a temperatura no interior da

célula. Para assegurar que a medida feita contemplava apenas a contribuição do modo fundamental, os autores aguardavam algum tempo – cerca de $2 \mu\text{s}$ – antes de dar início ao registo da transmitância. De acordo com estes, esse tempo era suficiente para que o decaimento correspondesse a uma soma de duas exponenciais, em que uma delas tem uma constante de decaimento no mínimo dez vezes superior à outra, ou seja, uma delas poderia ser desprezada face à outra, originando assim um decaimento monoexponencial, característico do modo fundamental.

O segundo método utilizado por Post e colaboradores foi o da indução da fluorescência por laser. Uma descarga, a baixas correntes, em estado estacionário, foi efectuada, antes de ser utilizado um laser de corante para promover a excitação do estado metaestável 6^3P_2 para o 6^3D_2 . Este decai radiativamente para vários estados $6P$, inclusive o 6^1P_1 . Este último fica sobrepovoado, relativamente à sua densidade quando em estado estacionário. Esta diferença de densidades que pode atingir as várias ordens de grandeza, justifica que alterações na população do nível 6^1P_1 em estado estacionário possam ser ignoradas. A radiação emitida é descrita por uma lei monoexponencial. As células utilizadas, também cilíndricas, são colocadas no interior de dois tubos de vidro com ela coaxiais, de modo a que a água não corra directamente junto ao tubo da amostra. Este procedimento tem como intuito permitir que uma pequena região da célula interior não esteja coberta por água, uma vez que esta não é transparente à radiação de 185 nm, de modo a se poder proceder à detecção da fluorescência. Esta é feita por fotomultiplicadores combinados com filtros de interferência, colocados lateralmente à célula, num direcção transversal ao eixo do cilindro. A montagem utilizada neste método é muito semelhante à utilizada por van de Weijer e Cremers para detecção da fluorescência da linha de 254 nm [van de Weijer e Cremers 1985].

O artigo mais recente de Menningen e Lawler apresenta resultados experimentais comparáveis com os de Post [Menningen e Lawler 2000]. No entanto, enquanto os deste são obtidos em condições de excitação inicial por aplicação de campo eléctrico externo, os primeiros são obtidos por excitação primária com laser. Apesar desta

diferença, a concordância entre os dois conjuntos de resultados é, segundo as palavras de Menningen e Lawler, “bastante satisfatória”. No entanto, não apresentam uma comparação quantitativa entre os dois conjuntos de resultados experimentais, nem sequer uma comparação visual dos dois.

O método experimental utilizado neste trabalho consiste na excitação por laser do mercúrio ao estado 6^3D_2 (os autores promovem esta excitação através de dois passos), em que o laser é apontado ao longo do eixo da célula. A célula está introduzida num forno, que provoca nela uma temperatura uniforme. O estado excitado 6^3D_2 decai radiativamente para os estados 6^3P_2 , 6^3P_1 e 6^1P_1 , com um tempo de vida de cerca de 9,3 ns [Menningen e Lawler 2000]. A sobre-população causada no estado 6^1P_1 vai originar o decaimento radiativo deste e o correspondente registo desta grandeza. Ao contrário do trabalho de Post e colaboradores, neste caso, a medida efectuada é directamente a do decaimento deste estado para o fundamental, registada por um fotomultiplicador, colocado lateralmente à célula. Ambos os autores referem que, nestas condições, só é detectado um decaimento monoexponencial, correspondente ao modo fundamental.

Neste artigo de Menningen e Lawler, além dos resultados experimentais, são também apresentadas taxas de decaimento obtidas por simulações computacionais de Monte Carlo e através de uma fórmula de cálculo proposta pelos autores. Os resultados experimentais são comparados com resultados de simulações, sendo os resultados experimentais de Post apenas comparados com a fórmula analítica de cálculo. A concordância entre estes conjuntos de dados é boa, sendo de realçar que nas simulações obtêm-se, sistematicamente, resultados ligeiramente superiores aos experimentais. Deste artigo serão utilizados também alguns resultados para comparação.

4.6.1 Especificidades do algoritmo de Monte Carlo

A consideração da estrutura isotópica e hiperfina da linha 185 nm do mercúrio implica algumas alterações ao algoritmo de Monte Carlo, descrito no início deste

capítulo, uma vez que este está elaborado para uma única linha simples. Apesar de não serem estruturantes, estas modificações afectam todo o algoritmo. Serão descritas de seguida, mas antes é importante referir que cada componente da estrutura isotópica ou hiperfina é considerado independente [Baeva e Reiter 2003], ou seja, considera-se que a sobreposição entre o espectro de cada componente é desprezável. Cada componente da estrutura hiperfina dos isótopos ^{199}Hg e ^{201}Hg (os isótopos ímpares) é também considerado como componente independente dos outros na estrutura geral.

A primeira alteração surge logo no momento da criação da primeira geração de espécies excitadas. Para cada átomo excitado determina-se a que componente este corresponde (isótopo ou componente hiperfino), na proporção directa das abundâncias relativas [Baeva e Reiter 2003]. A frequência de emissão do átomo excitado é gerada relativamente ao centro de linha do componente seleccionado. A distribuição espacial das espécies excitadas de primeira geração é homogénea, ao longo do eixo do cilindro, e tem a forma de um parabolóide de revolução nos planos transversais ao eixo, com o vértice nele assente [Post 1986, Sommerer 1993, Baeva e Reiter 2003].

A modificação seguinte prende-se com o cálculo do coeficiente de absorção total à frequência de emissão. Este resulta da soma do coeficiente de absorção de cada componente àquela frequência (expressa relativamente ao centro de linha desse componente).

A escolha do componente da estrutura isotópica e hiperfina da linha 185 nm que absorve o fóton emitido pela geração anterior de espécies excitadas é feita de acordo com a relação entre o coeficiente de absorção de cada componente e o total, à frequência considerada [Baeva e Reiter 2003].

A principal alteração introduzida no algoritmo prende-se com a consideração de um processo de escolha do perfil espectral de reemissão e a inclusão da possibilidade de transferência de energia entre componentes da mesma linha, ou seja, entre os diversos componentes isotópicos. Nas simulações até aqui discutidas, o perfil de reemissão era assumido à partida. Se se assumissem condições de CFR, o espectro

de emissão era o de Voigt, enquanto que para condições de PFR o perfil de emissão seria escolhido, *a priori*, entre as funções R_{II} e R_{III} . Na simulação do aprisionamento radiativo para a linha de 185 nm do mercúrio, o processo escolhido para a selecção do perfil de reemissão foi modificado. Assim, cada evento de reemissão individual pode ocorrer de acordo com diferentes funções de redistribuição. As condições de existirem ou não colisões elásticas são fundamentais para o processo de definição do tipo de perfil de reemissão a considerar.

O processo de reemissão está dependente de, durante o tempo em que a espécie se encontra excitada, sofrer colisões elásticas ou não e, na primeira situação, do tipo de colisões em causa. Deste modo, três situações são tomadas em consideração: i) a ocorrência de pelo menos uma colisão ressonante (ou seja, entre átomos de mercúrio), ii) a ocorrência de pelo menos uma colisão com o gás inerte e iii) a inexistência de colisões. Convém salientar que a ocorrência de colisões que resultem em extinção da excitação é tomada em consideração no factor de ϕ_0 , cuja influência é introduzida, *a posteriori*, nos resultados obtidos nas simulações.

Os cenários anteriores de diferentes tipos de colisões acarretam diferentes efeitos. Quando a reemissão do fóton se dá sem ocorrer nenhuma colisão entre o átomo excitado e qualquer outra espécie não existe, logicamente, transferência de energia para outro componente da estrutura isotópica e hiperfina. No referencial do átomo em repouso, há coerência completa entre as frequências de absorção e de emissão [Menningen e Lawler 2000], pelo que a função de redistribuição parcial em frequências que descreve esta situação é a R_{II} . A probabilidade deste cenário se concretizar é dada por Menningen e Lawler como:

$$P_{sc} = \left(1 + \frac{N\lambda_0^3 g_s}{65,71 g_i} + BN_b 2\pi\tau_0 \right)^{-1}, \quad (4.31)$$

em que B é o coeficiente de alargamento por colisões com gás inerte, N é a densidade do mercúrio e N_b a densidade de gás inerte presente na célula [Menningen e Lawler 2000]. O índice *sc* refere-se à situação *sem colisões*.

A situação em que ocorre pelo menos uma colisão ressonante pode originar transferência de energia entre os diferentes componentes da estrutura isotópica e hiperfina

da linha considerada. A probabilidade de isto acontecer é proporcional à abundância natural de cada isótopo [Baeva e Reiter 2003] e é dada por [Menningen e Lawler 2000]:

$$P_{cr} = \left(1 + \frac{65,71g_i}{N\lambda_0^3g_s} \right)^{-1}, \quad (4.32)$$

onde o índice cr se refere à situação onde podem existir *colisões ressonantes*.

Se a excitação mudou de componente isotópico ou hiperfino significa que houve uma desconexão completa entre as frequências de absorção e de reemissão, visto o centro de linha de um componente ser diferente do do outro, pelo que a função de redistribuição completa em frequências é a que melhor reflecte esta situação, ou seja, a de Voigt [Baeva e Reiter 2003]. Torna-se então necessário exprimir a frequência de emissão em relação ao centro de linha do novo componente considerado. Por outro lado, se não há alteração do componente que absorveu a radiação, a função de distribuição é a que implicar a existência de colisões elásticas e de correlação parcial com a frequência de absorção, ou seja, é a função de PFR R_{III} .

Menningen e Lawler, no seu estudo do aprisionamento radiativo de 2000 [Menningen e Lawler 2000], apontam um método diferente para tomar em consideração a possibilidade de transferência da excitação para outro componente da estrutura isotópica e hiperfina. Estes autores apontam como 50% a probabilidade de não haver transferência de energia, ou seja, de o componente a emitir ser o mesmo que absorveu a radiação, mesmo após colisões elásticas com outros átomos de mercúrio, enquanto que os outros 50% seriam divididos pelos outros componentes, na proporção das suas abundâncias naturais. Segundo os autores, este método funciona bem se ocorrerem múltiplas colisões. No entanto, nenhuma explicação concreta é apontada para este método de escolha e o método adoptado neste trabalho (e coincidente com o proposto por Baeva e Reiter), surge como mais lógico.

A última situação refere-se à possibilidade de haver colisões elásticas com espécies de gás inerte. Estas não provocam a transferência de energia entre diferentes componentes isotópicos, mas podem provocá-la entre componentes da estrutura hiperfina. Assim, se o isótopo que absorveu a radiação for ímpar, a ex-

citação pode ser transferida de um componente hiperfino desse isótopo para outro [Menningen e Lawler 2000, Baeva e Reiter 2003]. A probabilidade de isto acontecer é proporcional à sua abundância relativa. Se a excitação for transferida para outro componente hiperfino, a função de redistribuição em frequências considerada é a de Voigt, uma vez que se considera existir redistribuição completa em frequências. Caso contrário, a função de PFR R_{III} , será a indicada. Se o isótopo que absorveu a radiação for par, não há transferência da excitação para outro componente [Menningen e Lawler 2000, Baeva e Reiter 2003], pelo que a emissão se dá segundo a função de redistribuição parcial em frequências R_{III} .

A probabilidade de haver pelo menos uma colisão elástica com gás inerte que promova a situação descrita no parágrafo anterior, referenciada como P_{cgi} , sendo cgi representativo de *colisões com gás inerte*, é [Menningen e Lawler 2000]:

$$P_{cgi} = \frac{(1 - P_{cr})BN_b2\pi\tau_0}{1 + N_0\lambda_0^3g_s/(65,71g_i) + BN_b2\pi\tau_0}. \quad (4.33)$$

De acordo com o descrito nesta secção, verifica-se que a estrutura básica do algoritmo de Monte Carlo se manteve inalterada, apesar de praticamente todos os passos terem sofrido modificações para comportarem a existência da estrutura isotópica e hiperfina da linha 185 nm do mercúrio. Um esquema simplificado destas alterações é apresentado na Fig. 4.23.

4.6.2 Conjuntos de dados

As experiências mimetizadas neste trabalho foram-no utilizando células com raios variáveis entre os 6,2 e os 18,0 mm e comprimento 500 mm. A densidade de mercúrio foi variada desde, aproximadamente, $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ até $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, fazendo variar a temperatura da célula.

Algumas experiências cujos resultados são usados para comparação foram efetuadas na ausência de árgon, enquanto outras o foram na sua presença, com pressão variável de 33 Pa ($\simeq 0,25 \text{ Torr}$) a 4000 Pa ($\simeq 30,0 \text{ Torr}$).

Os dados experimentais podem ser agrupados em diversos conjuntos, de acordo com as semelhanças entre condições iniciais e a fonte da qual são oriundos. Relativa-

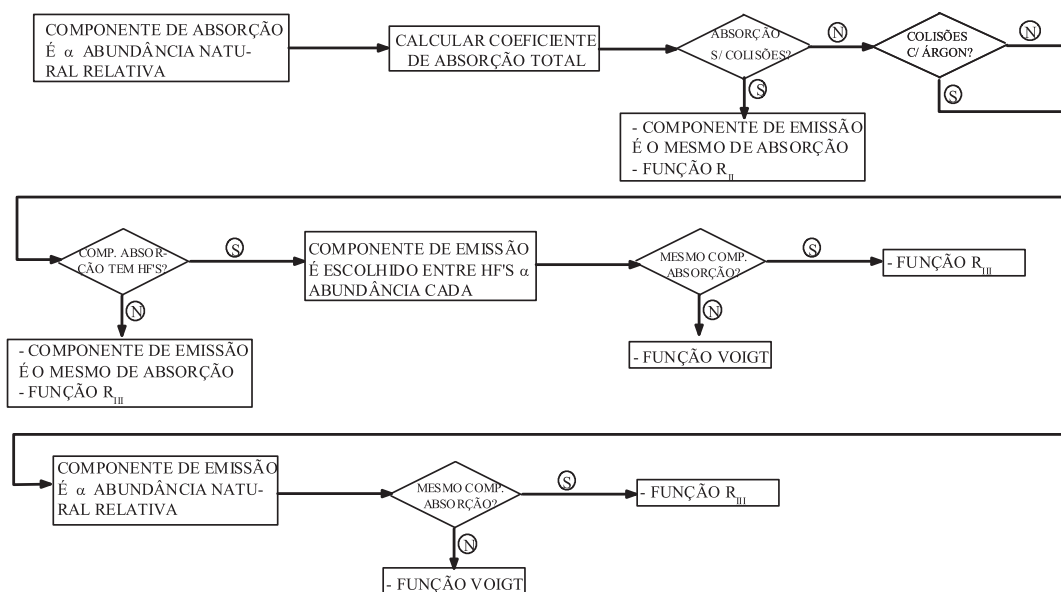


Figura 4.23 : Excerto do diagrama de fluxo do algoritmo específico para a consideração da constituição isotópica e hiperfina de uma linha, referente à parte da selecção do componente de absorção, de emissão e da função de redistribuição espectral.

mente aos resultados patentes no artigo de Post e colaboradores, pode, em primeiro lugar, analisar-se a dependência da taxa de decaimento do modo fundamental, β_{fm} , com a densidade de mercúrio, para a situação em que não existe árgon adicionado e se faz variar o raio das células ($R=6,2, 9,7, 12,5$ e $17,7$ mm). De seguida, analisa-se o efeito do gás inerte no aprisionamento, simulando o fenómeno numa célula de raio $17,7$ mm, para vários valores de pressão parcial de árgon ($P(\text{Ar})=33, 67, 133$ e 400 Pa). O mesmo estudo é feito para uma célula de $7,4$ mm e pressões parciais de árgon de $0, 133$ e 400 Pa. Deste modo, é possível analisar o efeito conjunto da adição de gás inerte e das dimensões da célula no aprisionamento da radiação. Um último conjunto refere-se à utilização de células com a pressão parcial de árgon de 400 Pa e diferentes raios do cilindro: $R=5,2, 7,4, 12,5$ e $18,0$ mm.

No artigo de Menningen e Lawler, as condições utilizadas foram ligeiramente diferentes. O primeiro conjunto refere-se a células sem gás inerte e com o raio de $10,5$

mm. O segundo reporta para células da mesma dimensão, mas com árgon adicionado, a diferentes valores de pressão: 400 Pa ($\simeq 3,0$ Torr) e 4000 Pa ($\simeq 30,0$ Torr).

Os conjuntos de condições enunciadas estão agrupados em dois grandes grupos: os cujas células só contêm mercúrio e os outros onde existe, além do mercúrio, árgon. Uma representação esquemática de cada conjunto, e do local onde os dados experimentais estão patentes, é feita na tabela que se segue (Tabela 4.7).

Número do conjunto		Raio da célula (mm)	Pressão de árgon (Pa)	Parâmetro de Voigt	Figura e artigo
1	a)	6,2	0	0,085	Fig. 2, [1]
	b)	9,7			
	c)	12,5			
	d)	17,7			
2		10,5	0	0,085	Fig. 2, [2]
3		7,4	0	0,100	Fig. 6, [1]
4	a)	17,7	33	0,085	Fig. 4, [1]
	b)		67		
	c)		133		
	d)		400		
5	a)	10,5	400	0,085	Fig. 3, [2]
	b)		4000		Fig. 4, [2]
6	a)	7,4	133	0,100	Fig. 6, [1]
	b)	5,2	400	0,100	Fig. 7, [1]
	c)	7,4			
	d)	12,5			
	e)	18,0			

Tabela 4.7 : Características dos conjuntos de dados. [1]: [Post *et al* 1986]; [2]: [Menningen e Lawler 2000].

A opacidade global para cada sub-conjunto de resultados foi calculada para os

valores mínimo e máximo da densidade de mercúrio para os quais a experiência foi realizada e a simulação foi feita para vários pontos igualmente espaçados, numa escala logarítmica, entre estas duas opacidades limite.

As grandezas que resultam directamente das simulações são, como mencionado anteriormente, a eficiência de população para cada geração de espécies excitadas, \bar{a}_n , e a probabilidade de reabsorção de fótons de geração n , $\bar{\alpha}_n$. A partir destas determinam-se as quantidades comparáveis com a experiência, como o tempo médio de aprisionamento do modo fundamental e, conseqüentemente, a taxa de decaimento deste modo. Como visto no capítulo 3, estas grandezas, expressas adimensionalmente, são determinadas por:

$$\beta_{fund} = \frac{1}{\tau_{fund}} = 1 - \bar{\alpha}_S \phi_0. \quad (4.34)$$

4.6.3 Apresentação e discussão de resultados

Os primeiros conjuntos de resultados a serem apresentados referem-se às situações onde, nas células cilíndricas, só existia a espécie radiante.

Células sem árgon

A primeira série de resultados, mencionada na Tabela 4.7 como conjunto 1, refere-se aos patentes na Fig. 2 do artigo de Post e colaboradores [Post *et al* 1986], obtidos para células cilíndricas de raios variáveis e apenas com mercúrio no seu interior.

Os resultados das simulações efectuadas, referentes a este conjunto de dados, estão patentes na Fig. 4.24. Na ausência de aprisionamento, a taxa de decaimento intrínseca seria $7,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Como se pode observar, a concordância entre os pontos experimentais e os obtidos nas simulações é excelente. A existência de um valor mínimo da taxa de decaimento β , presente nos resultados de Post, é fielmente reproduzido pelos resultados das simulações.

O segundo conjunto de resultados refere-se aos exibidos no artigo de Menningen e Lawler, na Fig. 2 [Menningen e Lawler 2000]. Os autores apresentam conjun-

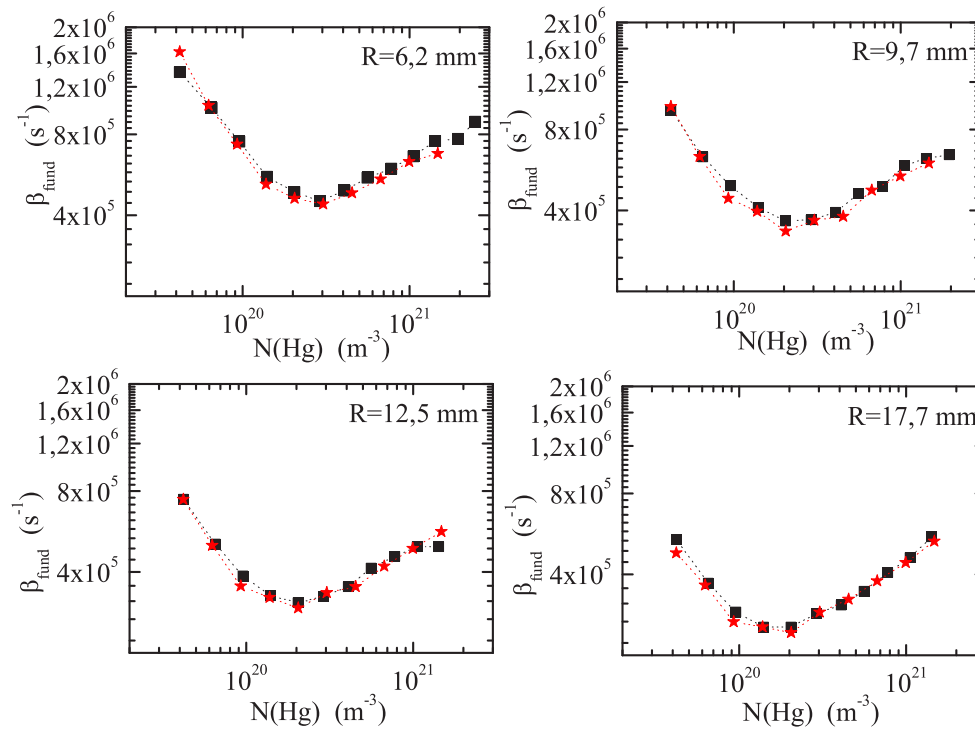


Figura 4.24 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células sem árgon (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 1 da Tab. 4.7.

tos de pontos de várias medições, sendo que, para a mesma densidade de mercúrio (ou valores muito próximos) existem vários valores de β_{fund} diferentes. Para cada densidade de mercúrio, apenas os valores mínimos e máximos de β_{fund} foram registrados e incluídos nos gráficos de comparação. A comparação entre estes resultados experimentais e os das simulações estão patentes na Fig. 4.25.

Menningen e Lawler apresentam medidas experimentais para uma gama de densidades de mercúrio maior que a de Post e colaboradores. Na figura, observa-se que a concordância entre pontos experimentais e obtidos por simulação do aprisionamento é boa, apesar de se notar que, para densidades de mercúrio mais elevadas, começa a haver uma discrepância sistemática de valores. No entanto, para a gama de densidades estudada por Post, a sobreposição de resultados é evidente. Para os valores de densidade de mercúrio mais elevados a tendência revelada é claramente a mesma, apesar de os valores numéricos não o serem. No entanto, os valores que

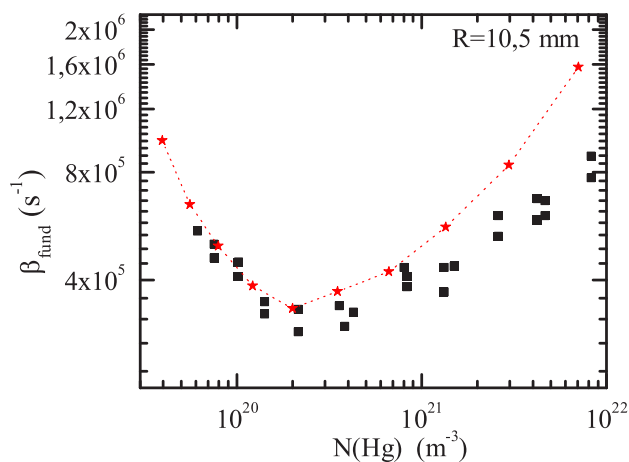


Figura 4.25 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células sem argônio (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 2 da Tab. 4.7.

apresentam maior distanciamento entre si, diferenciam-se num factor de 2.

O terceiro conjunto de pontos refere-se novamente ao supra-citado artigo de Post e colaboradores, mas desta feita obtidos através do método de fluorescência induzida por laser, também utilizado por Menningen e Lawler. No artigo de Post, é feita a comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos utilizados pelos autores e a equivalência entre eles é bem demonstrada. Apesar de a obtenção experimental ser diferente, os resultados obtidos por ambos os métodos reflectem um decaimento monoexponencial, característico do modo fundamental. Uma vez que as condições experimentais em cada um dos artigos são diferentes (tamanhos de células e parâmetros de Voigt), não é possível estabelecer uma relação directa entre os resultados patentes em cada um deles.

A comparação entre os resultados simulacionais e experimentais (Fig. 6 do referido artigo) relativos ao conjunto 3, é feita na Fig. 4.26. A concordância de resultados é notória, havendo uma sobreposição completa dos resultados experimentais e simulacionais.

A redistribuição parcial em frequências é muito importante no aprisionamento da linha 185 nm do mercúrio e tem, necessariamente, de ser tida em conta quando

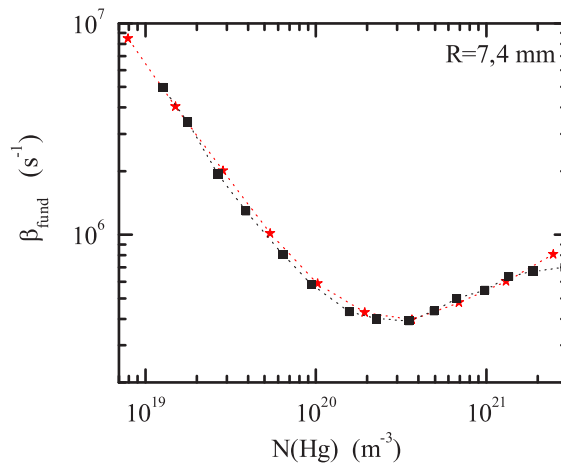


Figura 4.26 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células sem argônio (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 3 da Tab. 4.7.

se efectuam as simulações deste fenómeno. De outro modo, estas não espelhariam a realidade experimental. Isto é facilmente comprovável simulando o mesmo fenómeno, para um dos conjuntos de pontos previamente estudados, considerando agora que, em cada fenómeno de reemissão, a redistribuição em frequências é sempre completa, em vez de parcial. A constituição isotópica continua a ser assumida, mas agora apenas para compreender a possibilidade da excitação ser emitida por um dos componentes da estrutura isotópica e hiperfina e absorvida por outro. A comparação entre a simulação com PFR e com CFR e com os pontos experimentais, para o conjunto de pontos 1, alínea a), referentes ao cilindro de $R=6,2$ mm, da figura 2 do artigo de Post e colaboradores [Post *et al* 1986], é apresentada na Fig. 4.27.

Como se pode concluir da observação do gráfico, a não consideração da correlação entre as frequências de absorção e de reemissão, no referencial do laboratório, é uma aproximação demasiado grosseira para ser efectuada. As diferenças entre essa assunção e os resultados experimentais são enormes. Nem mesmo a tendência é observada. Para condições de CFR não se verifica a ocorrência de um valor mínimo de taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, como acontece em situações de PFR. Além disso, a ordem de grandeza dos resultados é diferente. Com a assunção

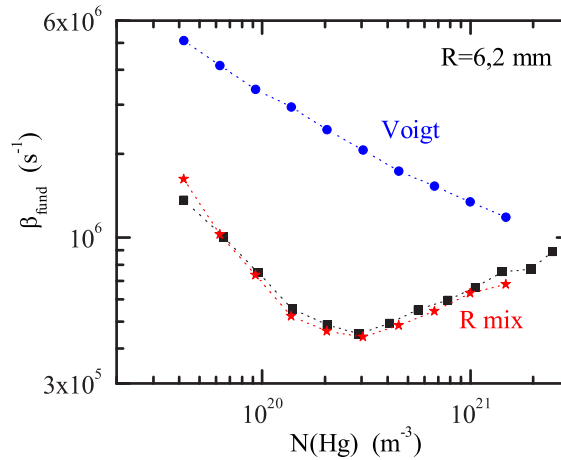


Figura 4.27 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, considerando PFR e CFR Voigt (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações PFR; círculos – simulações CFR). Conjunto 1, a) da Tab. 4.7.

de que não existe correlação entre as frequências de absorção e de emissão em cada evento de reemissão, os valores de β_{fund} observados são superiores aos valores experimentais e apresentam uma tendência sempre decrescente, em função da densidade numérica dos átomos de mercúrio.

Verifica-se, então, não ser possível ignorar a ocorrência de correlação parcial entre as frequências dos fótons absorvidos e reemitidos na redistribuição, na linha de 185 nm do mercúrio. Se tal fosse feito, a descrição da evolução do sistema não seria de todo correcta. As discrepâncias seriam, como se verifica na Fig. 4.27, bastante significativas. Deste modo, qualquer abordagem ao aprisionamento radiativo da linha 185 nm do mercúrio, que não considere a existência de redistribuição parcial em frequências, é completamente incorrecta. Esta foi também a conclusão atingida em diversos trabalhos anteriores [Post 1986, Post *et al* 1986, Menningen e Lawler 2000, Baeva e Reiter 2003], sendo que o trabalho de Post de 1986 surgiu para dar resposta às discrepâncias encontradas entre resultados experimentais e teóricos da linha 185 nm do mercúrio, derivadas da consideração de CFR nesta linha. Em particular, Payne e colaboradores chegaram à conclusão que esta consideração não era de todo

válida, e que a correlação entre as frequências de absorção e de reemissão dos fótons existia e tinha de ser tida em conta para situações em que a taxa de colisões fosse relativamente baixa, quando comparada com a taxa de decaimento radiativo, como acontece nesta linha [Payne *et al* 1974].

Além da necessidade da consideração dos efeitos de PFR, na correcta descrição do aprisionamento radiativo na linha 185 nm do mercúrio, há ainda que distinguir entre as diferenças de se considerar que estes efeitos são tomados em consideração apenas através da função R_{II} ou R_{III} , ou através das duas simultaneamente. A função R_{II} reflecte a situação física de as espécies excitadas não sofrerem colisões elásticas. Existe coerência completa no referencial do átomo em repouso. A função R_{III} traduz a situação do outro extremo: ocorrem sempre colisões que quebram a coerência no referencial atómico, provocando a redistribuição completa nesse mesmo referencial. Ora, como já foi mencionado, qualquer situação experimental encontra-se num ponto intermédio a estes dois extremos. Esta conjuntura é a contemplada nas simulações aqui apresentadas, sendo que o peso relativo de cada uma destas funções é definido pelas probabilidades descritas por Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000], previamente explicitadas na secção 4.6.1.

Nas condições da Fig. 4.27, a probabilidade de haver colisões elásticas ressonantes que destruam a coerência entre as frequências de absorção e de reemissão varia entre, para o valor mais baixo de densidade de mercúrio, 1,2% e, para o maior valor de densidade de mercúrio, 29,9%. Para estas mesmas condições, foi simulada a taxa de decaimento radiativo, assumindo exclusivamente a função de redistribuição R_{II} ou R_{III} . A comparação com a situação do uso ponderado das duas funções é apresentada na Fig. 4.28. Para o primeiro ponto de $N(Hg)$, só cerca de 1,2% das espécies excitadas sofrerá colisões elásticas, enquanto que os outros 98,8% não sofrem colisões durante o seu tempo de vida no estado excitado, o que significa que apenas aquela fracção de espécies excitadas emitirá segundo um perfil espectral R_{III} , enquanto que os outros 98,8% de espécies o farão segundo R_{II} . Os resultados experimentais não são aqui apresentados uma vez que, como se observa na Fig. 4.27,

são muito próximos dos das simulações representados por R_{mix} e só tornariam a figura mais complexa.

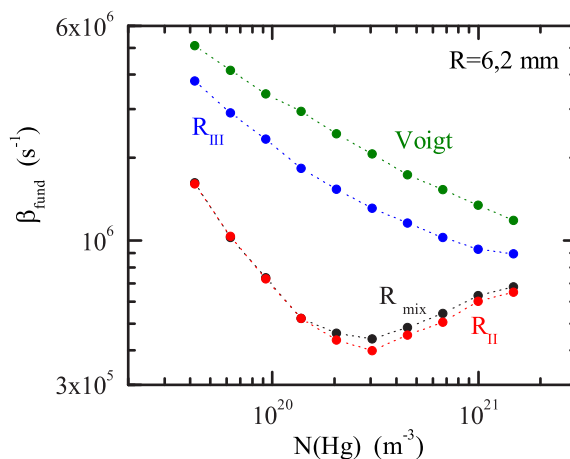


Figura 4.28 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, considerando R_{II} , R_{III} , as duas simultaneamente e Voigt. Conjunto 1, a) da Tab. 4.7.

Como se pode observar no gráfico, a consideração de R_{II} em vez do uso conjunto de R_{II} e R_{III} nas respectivas proporções (chamada no gráfico de R_{mix}), não se traduz numa diferença significativa, especialmente para os pontos de menor densidade de mercúrio, onde a probabilidade de haver colisões que provoquem o alargamento do perfil espectral é muito pequena. À medida que essa probabilidade aumenta, a diferença vai-se tornando mais significativa, apesar de nunca o ser muito. Quanto à utilização da função R_{III} , a situação já é bastante diferente. As diferenças são bastante vincadas e, tal como no caso de CFR Voigt (incluído no gráfico para facilitar a comparação), a ocorrência do mínimo de β_{fund} não se verifica. A diferença numérica dos resultados traduz o aprisionamento menos eficaz, que a situação de redistribuição completa no referencial atômico (R_{III} no referencial do laboratório) provoca. Comparando com o caso de CFR, esse aprisionamento é ligeiramente mais eficiente, mas bastante menos do que nas condições adoptadas nestas simulações.

Quanto seja do conhecimento da autora, não existem referências na literatura a este tipo de comparação dos efeitos do aprisionamento para a utilização de cada uma das funções de redistribuição separadamente e em conjunto.

Noutras condições físicas, em que a importância das colisões ressonantes seja maior, as diferenças manifestadas para os resultados com a função R_{II} e com as duas ponderadas tornam-se mais significativas. Tal é o caso quando a célula apresenta valores superiores de densidade de mercúrio e, além disso, contém árgon no seu interior. As colisões com estas espécies resultam também num alargamento colisional do perfil espectral, o que significa a quebra de correlação entre as frequências dos fótons absorvido e emitido. Apesar de ainda não terem sido apresentados os resultados para as células com a presença do árgon, a comparação que se segue inclui a presença deste gás, de modo a permitir comparar o efeito de um maior número de colisões no tipo de redistribuição verificada. Assim, a Fig. 4.29, apresenta resultados para uma célula de $R=18,0$ mm, com uma pressão de árgon de 400 Pa, retirados da Fig. 7 de Post e colaboradores [Post *et al* 1986], utilizando a função combinada de R_{II} e R_{III} , cada uma delas separadamente e ainda a função de Voigt, considerando a estrutura isotópica da linha.

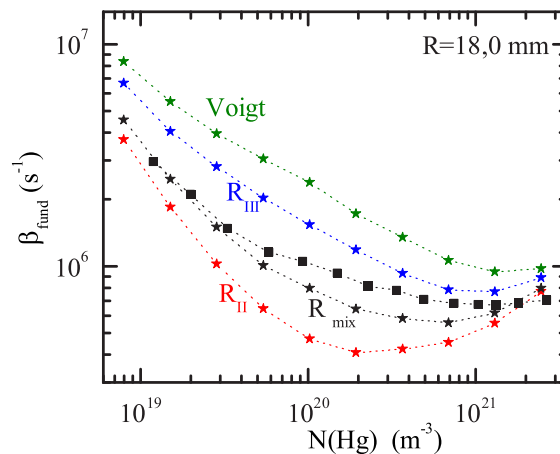


Figura 4.29 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, considerando Voigt, R_{II} , R_{III} e as duas simultaneamente (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 6, e) da Tab. 4.7.

Nesta situação, a probabilidade de haver pelo menos uma colisão ressonante varia entre 0,2% e 41,6%, para os casos de menor e maior densidade de mercúrio, respectivamente. Também a probabilidade de haver colisões elásticas com gás inerte varia

com a densidade de mercúrio, desde 26,0% até 10,0%. Para este gás, a probabilidade de colisão com o mercúrio diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a densidade de mercúrio aumenta, mas a de árgon se mantém constante, fazendo com que seja menos provável que estas espécies colidam com os átomos de mercúrio. O aumento da probabilidade de ocorrerem colisões elásticas vai traduzir-se num afastamento dos resultados com a função R_{II} e numa aproximação dos com R_{III} , relativamente aos pontos com as duas funções. A diferença entre os resultados obtidos com R_{III} e com R_{mix} é menor do que para o caso anterior ($R=6,2$ mm e sem árgon), apesar de, devido à diferença de escala entre os dois gráficos, parecer ainda menor do que na realidade é. Varia entre 11,6% e 100,1% (relativamente aos resultados com as duas funções R), enquanto que para a primeira situação apresentada, as diferenças marcavam-se entre os 31,9% e 250,8%. Relativamente à diferença relativa entre os resultados com R_{II} e com as duas funções ponderadas, a tendência é a contrária à exposta para R_{III} . Na primeira situação, as diferenças relativas entre R_{II} e R_{mix} são substancialmente menores do que na segunda situação. Assim, para a Fig. 4.28, a diferença oscila entre 0,3% e 9,3%, enquanto que para a Fig. 4.29 estas aumentam para o intervalo 3,3% a 40,7%. Confirma-se então que quando a probabilidade de haver reemissão sem a ocorrência de quaisquer colisões é elevada, a redistribuição é praticamente controlada pela função R_{II} . Quando essa probabilidade decresce bastante, a função R_{III} passa a ter um peso superior no processo.

Na Fig 4.29 verifica-se ainda que a assunção de condições de CFR para a linha de 185 nm do mercúrio, mesmo em condições em que no referencial do átomo em repouso a redistribuição em frequências ocorre com mais frequência, não retrata a realidade física. As diferenças relativas entre os valores obtidos através da utilização ponderada das duas funções de redistribuição e a consideração de CFR, função de Voigt, oscilam entre os 22,5% para o maior valor de densidade de mercúrio (onde a probabilidade de ocorrerem colisões é maior) e os 201,8% (β_{fund} para a distribuição de Voigt é cerca de 3 vezes superior ao das distribuições ponderadas). Já para a primeira situação apresentada (Fig. 4.29), as diferenças são substancialmente supe-

riores e situam-se entre os 74,2%, para o maior valor de densidade de mercúrio, e os 464,0%, perto da região do mínimo de β_{fund} . Confirma-se, assim, que a consideração de condições de PFR é uma condição fulcral e essencial para o sucesso da simulação do aprisionamento radiativo, nesta linha ressonante do mercúrio.

É importante analisar a necessidade da consideração da estrutura isotópica e hiperfina da linha 185 nm do mercúrio, no estudo do aprisionamento radiativo. Por este motivo, efectuou-se uma simulação para as condições experimentais do conjunto 1, $R=6,2$ mm, em que era considerada uma única linha simples, sem a estrutura isotópica e hiperfina, e os resultados, comparados com a simulação com a estrutura isotópica e hiperfina considerada (resultantes do algoritmo utilizado para todas as simulações de aprisionamento da linha 185 nm do mercúrio), encontram-se patentes na Fig. 4.30.

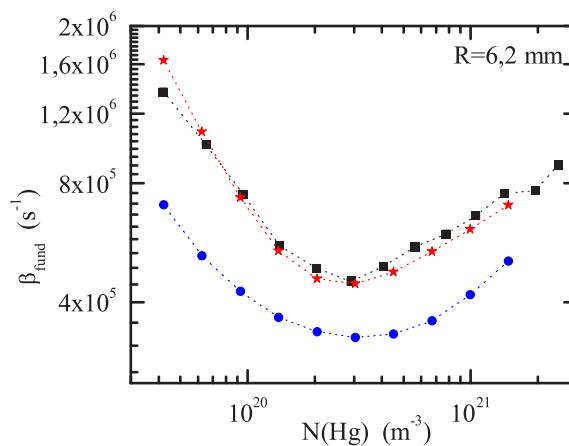


Figura 4.30 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental (quadrados – pontos experimentais; estrelas – com estrutura isotópica e hiperfina; círculos – linha não desdobrada). Conjunto 1, a) da Tab. 4.7.

A análise a este gráfico demonstra que, caso a estrutura isotópica e hiperfina não seja considerada, ocorre uma diminuição considerável dos valores de β_{fund} , embora a tendência manifestada esteja claramente presente. O aprisionamento seria mais eficaz na ausência da estrutura alargada da linha espectral do que se verifica ser. As diferenças relativas oscilam entre os 30% e os 50% dos valores experimentais de β_{fund}

para as mesmas densidades de mercúrio, ou seja, em alguns casos os valores obtidos chegam a ser metade dos experimentais. A existência da estrutura isotópica e hiperfina implica uma diminuição da eficiência do aprisionamento, apesar do alargamento do perfil de absorção aumentar a gama de frequências com maior probabilidade de serem absorvidas e, portanto, facilitar o aprisionamento. Este factor é de ter em conta mas, de acordo com os resultados, não é o fundamental. Mais importante será o facto de o coeficiente de absorção nos centros de linha dos vários componentes da estrutura diminuir, relativamente ao do centro da linha não desdobrada. Este facto provoca a diminuição da probabilidade de absorção, diminuindo a eficiência do aprisionamento.

Com base neste estudo, torna-se evidente que a consideração da estrutura isotópica e hiperfina da linha 185 nm do mercúrio é fundamental, para uma correcta interpretação e modelização do fenómeno de aprisionamento nestas condições. Esta conclusão contraria o afirmado por Menningen e Lawler, que sustentam que o desdobramento da linha espectral só é importante a baixas opacidades e não é significativo nas condições típicas de funcionamento das lâmpadas fluorescentes [Menningen e Lawler 2000], como aquelas que se apresentam aqui.

Células com árgon

Os próximos conjuntos de resultados a serem apresentados, referem-se às experiências onde foi adicionado árgon ao mercúrio existente nas células cilíndricas. Pretende-se verificar o efeito da adição de gás inerte no aprisionamento da radiação.

O conjunto 4 de resultados remete para a Fig. 4 do artigo de Post e colaboradores [Post *et al* 1986], onde o raio da célula cilíndrica é mantido constante ($R=17,7$ mm) e a pressão de árgon toma os valores de 33, 67, 133 e 400 Pa. Estes resultados foram obtidos experimentalmente através do método de absorção de laser de corante, descrito no início desta secção. A comparação entre os resultados experimentais e os das simulações está patente na Fig. 4.31.

Estes resultados apresentam uma concordância bastante boa entre si. No en-

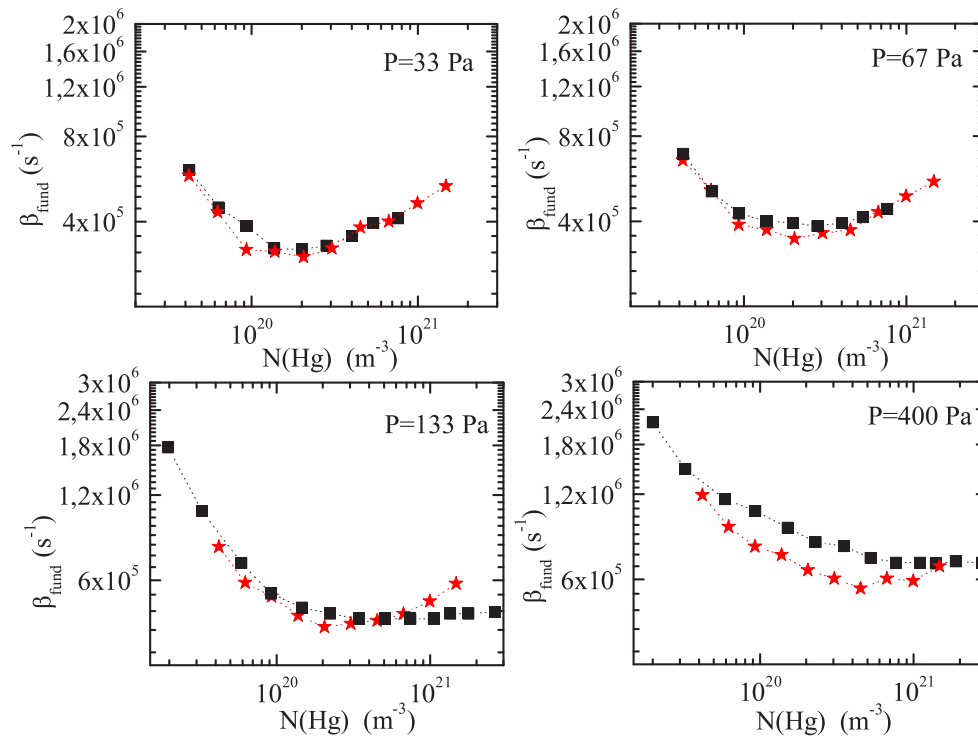


Figura 4.31 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de $R=17,7$ mm e com árgon (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 4 da Tab. 4.7. Resultados para $P=133$ Pa não são experimentais, mas sim os resultados da simulação de [Post *et al* 1986].

tanto, para valores mais elevados de pressão de árgon, começa a notar-se um afastamento ligeiro entre os dois conjuntos de resultados. Este facto pode apontar para uma ligeira incorrecção no valor de coeficiente de extinção colisional entre átomos de mercúrio e de árgon, de tal modo que, para pressões de árgon pouco elevadas, não chega a traduzir-se em diferenças quantitativas visíveis na taxa de decaimento do modo fundamental, mas à medida que a pressão de árgon se torna mais elevada, as diferenças entre resultados experimentais e simulações começam a tomar proporções mais significativas. O valor utilizado foi proposto por Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000] e foi determinado *a posteriori* como o valor que produzia uma melhor adequação entre os resultados experimentais e os simulacionais. Os autores atribuíram-lhe uma possível discrepância dentro da margem de um factor

de dois. Neste trabalho não foi testado o efeito de alterar este coeficiente. Será, no entanto, um procedimento a realizar no futuro, no intuito de um melhor ajuste entre a experiência e a simulação.

Outro factor que pode contribuir para essa ligeira diferença tem a ver com o coeficiente de alargamento colisional devido à presença do árgon. Este parâmetro é incluído no cálculo da probabilidade de haver colisões elásticas com gás inerte, P_{cgi} , e vai indirectamente influir na escolha da função de redistribuição mais adequada em cada caso de reemissão. Neste trabalho, o parâmetro B utilizado foi o mencionado no artigo de Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000], $B = 4,38 \times 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1} \pm 11\%$. Se este coeficiente estiver subvalorizado, a probabilidade de ocorrerem colisões entre espécies excitadas de mercúrio e o gás inerte estará diminuída face ao valor real. Neste contexto, a função de redistribuição R_{III} , ou mesmo a redistribuição completa de Voigt, serão utilizadas como perfil de emissão um menor número de vezes do que seria correcto, provocando o aumento da eficiência do aprisionamento e a diminuição da taxa de decaimento do modo fundamental, face ao expectável.

Um aspecto a salientar nestes resultados é o facto de, para a pressão de árgon de 133 Pa, não existirem resultados experimentais para comparação. Os resultados apresentados como experimentais, são na realidade fruto da simulação efectuada por Post e colaboradores. No entanto, se experimentalmente se verificar o mesmo que para as outras pressões de árgon, estes resultados terão a tendência correcta e talvez um pouco de afastamento relativamente aos resultados experimentais (menos que para $P=400$ Pa), nos pontos de maior densidade de mercúrio. Verifica-se que, em termos de ordem relativa, estes resultados se encontram situados entre os de pressão 67 Pa e 400 Pa, como era previsto.

O próximo conjunto de resultados surge das Figs. 3 e 4 do artigo de Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000] e refere-se a uma célula de $R=10,5$ mm, operando às pressões de árgon de 400 e 4000 Pa. A comparação dos resultados experimentais e simulacionais está patente na Fig. 4.32.

A célula com pressão de árgon 400 Pa apresenta resultados dentro da mesma or-

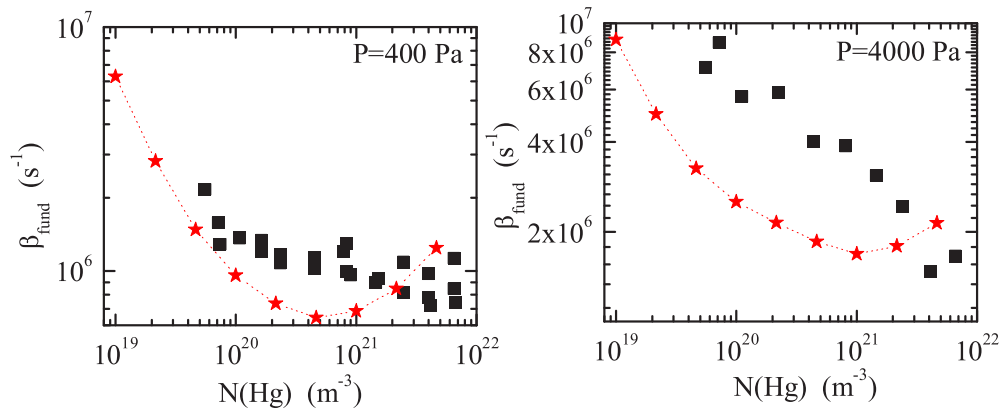


Figura 4.32 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de $R=10,5$ mm e com árgon (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 5 da Tab. 4.7.

dem de grandeza dos experimentais e com uma tendência semelhante. No entanto, é difícil de aferir com precisão a concordância dos resultados, quando os valores experimentais se encontram um pouco dispersos. Para uma mesma densidade de mercúrio existem múltiplos pontos (no gráfico só estão representados os valores mínimos e máximos para cada densidade, mas para vários destes pontos existem ainda mais medições), o que torna os resultados difusos.

Para a célula com pressão de árgon superior, pode afirmar-se que a tendência descendente está presente, com excepção dos últimos dois pontos. Na simulação ocorre a existência de um mínimo, como para o caso das células sem árgon, enquanto que, para os pontos experimentais, este mínimo não se manifesta. Em relação às diferenças numéricas entre resultados experimentais e simulacionais, estas são menores do que aparentam. A maior diferença prende-se com o primeiro ponto experimental e traduz-se num valor cerca de 62% inferior a esse. À medida que a densidade de mercúrio aumenta, a diferença relativa entre os dois conjuntos de valores diminui.

O último conjunto de dados a ser alvo de estudo simulacional refere-se a resultados patentes nas Figs. 6 e 7, do artigo de Post e colaboradores [Post *et al* 1986]. Relativamente aos resultados da Fig. 6, a célula em questão apresenta um raio de

7,4 mm e as pressões de árgon de 133 e 400 Pa. Estes pontos experimentais, aliados com os do conjunto 3, em que o raio da célula é o mesmo e esta opera sem gás inerte presente, pretendem concluir sobre o efeito do aumento da pressão desse gás no aprisionamento da radiação, mantendo a opacidade da célula constante. Os resultados presentes na Fig. 7 do artigo pretendem demonstrar o efeito do tamanho da célula no aprisionamento, em situações onde existe gás inerte, pelo que a pressão deste é mantida constante e o raio da célula é variado. Os resultados são apresentados em dois gráficos separados, de modo a evidenciar as conclusões passíveis de serem tiradas em cada um dos estudos.

A Fig. 4.33 refere-se a alguns dados do conjunto 6 da Tab. 4.7.

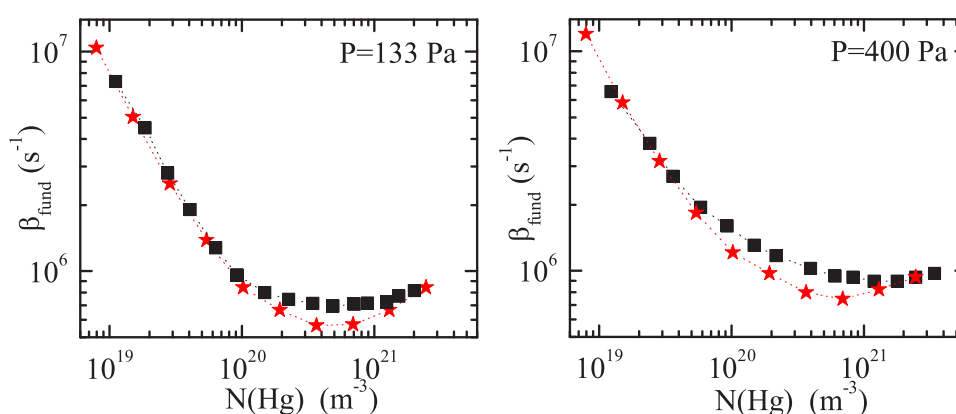


Figura 4.33 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de $R=7,4$ mm e com árgon (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 6, a) e c) da Tab. 4.7.

Da análise da figura verifica-se que a concordância entre os pontos experimentais e simulacionais é bastante boa. Os pontos encontram-se praticamente sobrepostos, com excepção daqueles mais próximos do mínimo, que estão ligeiramente afastados. Pode também verificar-se que o mínimo de β_{fund} manifesta-se cada vez menos intensamente, sugerindo o seu desaparecimento para pressões de árgon mais elevadas.

Com o intuito de verificar a variação dos valores da taxa de decaimento efectiva devido ao aumento da pressão de gás inerte, os resultados da Fig. 4.34 são sobrepostos no mesmo gráfico e são-lhe acrescentado os resultados referentes à mesma célula

de $R=7,4$ mm, mas sem árgon (apresentados previamente na Fig. 4.26).

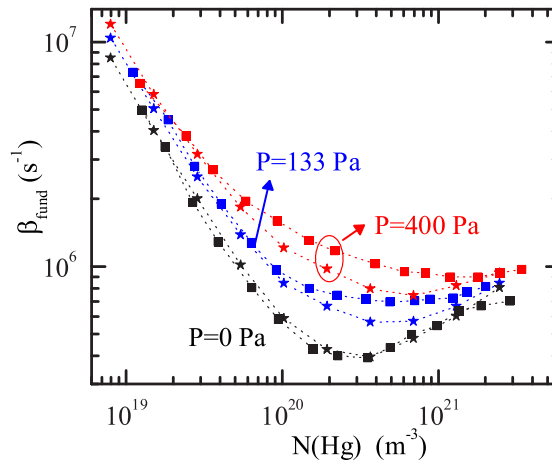


Figura 4.34 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de $R=7,4$ mm, com e sem árgon (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 3 e conjunto 6, a) e c).

A análise deste gráfico revela de imediato o facto supramencionado que, com o aumento da pressão de árgon, a tendência da taxa de decaimento passa a ser apenas descendente, sem evidenciar claramente a ocorrência de um mínimo, seguido de uma tendência ligeiramente ascendente. Na célula sem árgon, o mínimo é claro e inequívoco, enquanto que na célula com a maior quantidade de árgon, torna-se muito esbatido.

A taxa de decaimento efectiva, correspondente ao modo fundamental, aumenta quando se aumenta a pressão de árgon. O aprisionamento torna-se menos eficiente, devido à existência desse gás inerte. Este facto justifica-se com base em dois factores, um deles claramente relevante. Por um lado a diminuição de ϕ_0 e por outro o aumento do parâmetro de Voigt. O aumento da pressão de árgon causa a diminuição de ϕ_0 , o que vai provocar uma diminuição do tempo médio de aprisionamento, resultando assim num aumento da taxa de decaimento efectiva, tanto global como do modo fundamental. Comparando o valor de ϕ_0 para o caso de $P=0$ Pa e $P=400$ Pa, verifica-se que ocorre uma diminuição de cerca de 0,0124%, tanto para os valores de ϕ_0 correspondente à menor opacidade, quer para a maior. Apesar da diminuição

ínfima neste parâmetro, o efeito é bem sentido em termos de aprisionamento. O aumento do parâmetro de Voigt da célula sem árgon adicionada para a com árgon a 400 Pa é de cerca de 5,61% e 3,25%, para os valores de opacidade mínima e máxima, respectivamente. Esta diferença é, no entanto, pouco significativa, pelo que foi usado o mesmo parâmetro de Voigt para as células com e sem árgon. Apesar disto, os resultados experimentais podem traduzir o efeito do aumento do parâmetro de Voigt, que implica uma maior importância do factor colisional no interior da célula e, conseqüentemente, uma distribuição espectral em que as asas têm maior importância. Uma vez que a probabilidade de escape aumenta quando os fótons apresentam frequências que se deslocam do centro de linha para as asas da distribuição, o aumento do parâmetro de Voigt vai implicar um maior escape da célula e, conseqüentemente, uma maior taxa de decaimento efectiva. Contudo, em termos de resultados das simulações, estes não podem ter sofrido este efeito, uma vez que a_V era o mesmo para as três situações. Conseqüentemente, pode concluir-se que, entre o efeito da diminuição de ϕ_0 e o aumento do parâmetro de Voigt, o predominante será o primeiro.

Os resultados que comparam a taxa de decaimento efectiva para células de diferentes dimensões, na presença de gás inerte à mesma pressão de 400 Pa, são apresentados na Fig. 4.35.

Como se pode verificar da análise dos gráficos, a concordância entre os resultados simulacionais e experimentais é bastante boa. Como já referido anteriormente, na região mais próxima do mínimo, os resultados afastam-se um pouco, sendo no entanto uma diferença muito pouco significativa. Para se observar melhor o efeito da variação do raio da célula, os resultados para as quatro células são condensados num só gráfico.

Como se observa na Fig. 4.36, onde estão apresentados apenas os resultados das simulações, o efeito do aumento das dimensões da célula, nomeadamente o raio, traduz-se num aprisionamento mais eficaz, como já foi verificado para as células sem árgon. A adição deste gás influencia o valor numérico da taxa de decaimento efectiva,

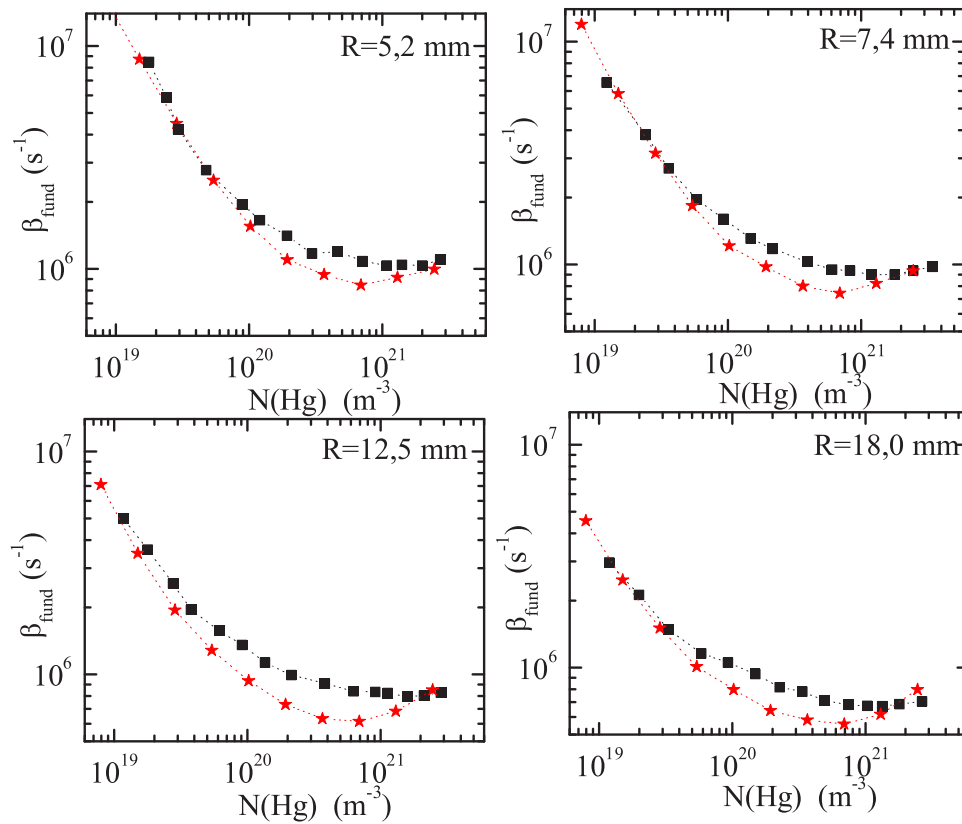


Figura 4.35 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de raio variável e com $P(\text{Ar})=400$ Pa (quadrados – pontos experimentais; estrelas – simulações). Conjunto 6 (excepto a)) da Tab. 4.7.

tornando-a maior, mas não altera os fenómenos já evidenciados, manifestando-se as mesmas tendências que para as células sem gás inerte.

Nos artigos supramencionados de Post são apresentados, em comparação com pontos experimentais, resultados teóricos provenientes de um conjunto de equações deduzidas e explicitadas no primeiro artigo da série [Post 1986]. Post deriva uma expressão analítica para a β_{fund} , de uma linha com redistribuição parcial em frequências e estrutura isotópica e hiperfina, como se mostra na equação seguinte:

$$\beta_{fund} = \Gamma_r \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sum_i (1 - P_{c_i}) d_i \Phi_{D_i}(x) + \sum_i P_{c_i} d_i \Phi_{V_i}(x)}{1 - \sum_i a_i(x) (r_{x_i}/r_x) (1 - P_{c_i}) g(r_x, x)} \eta(r_x, x) dx. \quad (4.35)$$

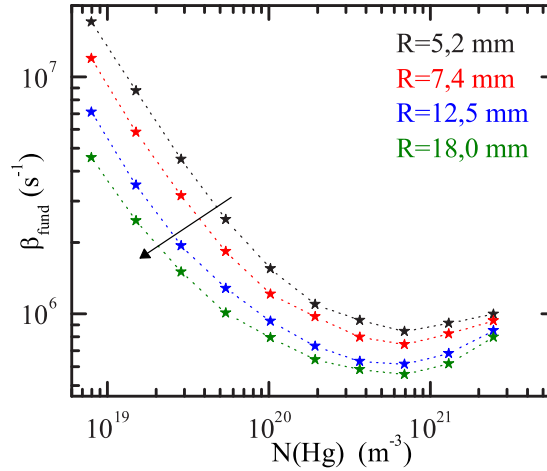


Figura 4.36 : Taxa de decaimento radiativo do modo fundamental, para células de raio variável e com $P(\text{Ar})=400$ Pa (unicamente simulações). A seta indica raio crescente. Conjunto 6 (excepto a)) da Tab. 4.7.

O índice i refere-se ao componente i da estrutura isotópica e hiperfina, d_i refere-se à abundância natural do componente i , r_x refere-se à opacidade da célula à frequência x , $g(r_x, x)$ é a probabilidade de reabsorção da radiação de frequência x , após percorrer uma opacidade r_x . $\eta(r_x, x) = 1 - g(r_x, x)$ é a probabilidade de escape, nas mesmas condições descritas anteriormente. O termo P_c refere-se à probabilidade de ocorrerem colisões elásticas envolvendo as espécies excitadas, que descorrelacionem as fases de vibração da radiação absorvida e reemitida.

A redistribuição parcial em frequências é tida em consideração por Post como sendo resultado do uso, ponderado pela probabilidade de haver colisões elásticas, das funções R_{II} e R_{III} : $R(x', x) = (1 - P_c)R_{II}(x', x) + P_c R_{III}(x', x)$. No entanto, Post faz uma aproximação a esta função ponderada e considera que a coerência completa no referencial do átomo em repouso, mantida quando a frequência de absorção é muito próxima do centro de linha, é assegurada pelo perfil espectral de Doppler e havendo colisões elásticas, a redistribuição completa nesse mesmo referencial traduz-se também em redistribuição completa no referencial do laboratório. Assim, as

funções R_{II} e R_{III} são aproximadas por:

$$\begin{aligned} R_{II}(x', x) &\simeq \Phi_V(x') ([1 - a(x')] \Phi_D(x) + a(x') \delta(x' - x)) \\ R_{III}(x', x) &\simeq \Phi_V(x') \Phi_V(x). \end{aligned} \quad (4.36)$$

O parâmetro $a(x') = 1 - \Phi_D(x')/\Phi_V(x')$ aproxima-se de zero quando a frequência do fóton absorvido é muito próxima do centro de linha e de um quando a frequência se encontra nas asas afastadas da distribuição. Na função $R(x', x)$, R_{II} e R_{III} são substituídas pelas aproximações da equação anterior.

Esta aproximação, como já referido, não é utilizada neste trabalho. Aqui, a expressão $R(x', x)$ com R_{II} e R_{III} , de acordo com as suas definições, é utilizada directamente. Trata-se, com certeza, de um modo mais eficiente de contabilizar o efeito da redistribuição parcial em frequências, uma vez que não implica nenhuma aproximação extra, além das consideradas para a definição das próprias funções de redistribuição.

Com a abordagem acima descrita, Post consegue uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, embora com algum desvio sistemático. Assim, para as células sem argon, o mínimo de β_{fund} surge sempre um pouco deslocado para menores valores de densidade de mercúrio. Além disto, β_{fund} calculado está quase sempre subestimado. Apenas para valores de $N(\text{Hg})$ mais reduzidos essa grandeza surge sobrestimada, relativamente aos valores experimentais. Na realidade, a inclinação da curva que representa a solução à Eq. 4.35, para densidades de mercúrio abaixo da do mínimo de β_{fund} , é superior à tendência demonstrada pelos pontos experimentais, pelo que os valores teóricos passam de menores que os experimentais para mais elevados que estes, à medida que a densidade de mercúrio diminui. Apesar da tendência estar presente, assim como a gama de valores teóricos previstos coincidir com a de valores experimentais, a diferença entre o resultado da fórmula analítica de Post e os seus resultados experimentais ascende até aos 90,6%, para os pontos correspondentes às menores densidades de mercúrio utilizadas.

Os resultados simulacionais relativos aos artigos de Post e colaboradores apresentados neste trabalho diferem bastante menos dos experimentais que os propostos

por Post. O erro relativo mais acentuado que se verifica é cerca de 10%, enquanto que o menor é cerca de 2%. As diferenças maiores são relativas aos pontos limite de densidades de mercúrio e são, mesmo assim, reduzidas.

O outro artigo do qual são também retirados resultados experimentais para comparação [Menningen e Lawler 2000] apresenta, adicionalmente, resultados de simulações de Monte Carlo, a mimetizar o processo de aprisionamento. Essas simulações apresentam pontos comuns e divergentes, comparativamente com as efectuadas neste trabalho, que de seguida se evidenciam. Os autores assumem a existência de PFR nesta linha do mercúrio e têm-na em consideração do mesmo modo que Post: i) considerando que quando uma espécie excitada não sofre colisões, existe coerência completa no referencial do átomo em repouso, que se manifesta num alargamento de Doppler no laboratório; ii) quando a espécie excitada sofre colisões elásticas, a frequência de reemissão será totalmente redistribuída ao longo do perfil de Voigt. Mais uma vez, o recurso às funções de redistribuição é evitado, provavelmente devido à sua complexidade e morosidade de cálculo.

A estrutura isotópica e hiperfina é também considerada, assim como a possibilidade de transferência radiativa de um componente para outro. Esta é assumida proporcional à sobreposição do perfil de Voigt de cada componente individual com o do componente que absorveu a radiação. As probabilidades de, entre um evento de absorção e reemissão, não ocorrerem colisões, ocorrer pelo menos uma colisão elástica ressonante ou de ocorrer pelo menos uma colisão elástica com gás inerte, são dadas pelas equações apresentadas na secção 4.6.1 (Eqs. 4.31, 4.32 e 4.33).

Os resultados simulacionais são comparados com os valores experimentais obtidos e demonstram uma boa concordância, apesar destes últimos serem um pouco dispersos. Para alguns pontos experimentais, o erro relativo é de cerca de 53%.

Possíveis fontes de erro

As simulações efectuadas são relativamente sensíveis a diversos parâmetros a elas necessários. Alguns destes parâmetros são obtidos por processos em que o erro a

eles associado é muito grande e, para outros, este nem é quantificável. Torna-se portanto muito importante discutir estas possíveis fontes de erro e o modo como podem influir nos resultados das simulações.

No entanto, também os resultados experimentais vêm afectados de erros. Vários deles, subsequentes ao processo experimental propriamente dito e outros ainda a assunções feitas ou obtenção indirecta de grandezas ditas experimentais. Estas fontes de erro, serão também discutidas nos próximos parágrafos.

O tempo médio de aprisionamento no modo fundamental é particularmente sensível ao rendimento intrínseco de emissão, ϕ_0 , e à probabilidade de reabsorção do modo fundamental, invariante, $\bar{\alpha}_S$. Ora, o primeiro parâmetro mede a probabilidade de uma espécie excitada decair radiativamente e não ser colisionalmente extinta. Logo, depende do tempo médio de vida intrínseco da espécie excitada, dos coeficientes de extinção colisional e das densidades numéricas das espécies ressonante e de gás inerte. Destes factores, o que se pode considerar menos afecto a erro é o tempo de vida intrínseco do estado excitado, uma vez que deste existem bastante medições. Mesmo assim, para o estado 6^1P_1 do mercúrio há oscilações nos valores medidos, desde $1,31 \pm 0,08$ ns até $1,48 \pm 0,09$ ns (as referências aos trabalhos onde estes valores foram obtidos encontram-se no trabalho de Menningen e Lawler [Menningen e Lawler 2000]). Este parâmetro surge no cálculo de ϕ_0 e também no valor de β_{fund} .

O rendimento intrínseco de emissão depende também dos coeficientes de extinção colisional, quer entre átomos de mercúrio, quer entre átomos de mercúrio e de argon (ou outro gás inerte utilizado). Estes valores, como exposto anteriormente, são obtidos através da comparação de simulações com resultados experimentais, com o intuito de as adaptar o melhor possível aos pontos experimentais, variando estes coeficientes até que isto seja atingido. Assim, estes coeficientes não são obtidos experimentalmente, nem teoricamente, mas pelo facto de serem os que produzem os resultados simulacionais mais próximos dos experimentais. Ora, este método está, ele próprio, sujeito a muitas e variadas fontes de erro, pelo que é de esperar que os

coeficientes também o estejam. Assim, o próprio erro com que esses coeficientes vêm descritos pode, muitas vezes, estar subestimado. Uma alteração nestes coeficientes provoca mudanças no valor de ϕ_0 , o que vai alterar o peso relativo das desexcitações por decaimento radiativo e por extinção colisional. Obviamente que isto se manifesta claramente nos parâmetros do aprisionamento, como o tempo médio de aprisionamento e a probabilidade de reabsorção. Os valores de ϕ_0 nas experiências mimetizadas nesta secção são muito elevados. Na simulação com maior pressão de árgon adicionado, em que ϕ_0 terá o menor valor, este varia entre 0,9987 e 0,9961; para as células sem árgon, o rendimento intrínseco de emissão varia entre 0,999998 e 0,999359 (os menores valores correspondem às células com maior densidade de mercúrio). Como se pode observar na Fig. 4.6, onde se compara o tempo de vida de aprisionamento para células unidimensionais, quando ϕ_0 toma diversos valores, o aumento deste parâmetro de 98% para 100% provoca um aumento muito substancial do tempo médio de aprisionamento. Assim, uma pequena diminuição de ϕ_0 nas simulações aqui apresentadas revela-se num aumento significativo da taxa de decaimento efectiva do modo fundamental. No entanto, este aumento não se manifesta para todas as opacidades. Na realidade, os pontos com menores densidades de mercúrio não manifestam visivelmente qualquer alteração. Apenas os pontos com densidade de mercúrio superiores evidenciam este efeito. Logo, uma diminuição de 0,05% no valor de ϕ_0 provoca, para os pontos de maior densidade de mercúrio, um aumento para o dobro de β_{fund} , enquanto que para as densidades mais baixas não se manifestam alterações significativas.

O efeito descrito torna-se tanto mais evidente quanto menor a taxa de extinção colisional. A diferença de 0,05% numa série de valores de ϕ_0 menos elevados, ou seja, em que para todas as densidades de mercúrio, ϕ_0 apresenta menores valores, não implicaria alterações tão marcadas no fenómeno de aprisionamento. No entanto, quanto mais próximo da total desactivação radiativa, mais sensibilidade se manifesta. Deste modo, torna-se de crucial importância ter a maior confiança possível nos dados utilizados, dado a sensibilidade da simulação a ϕ_0 ser significativa.

O outro factor, relativamente ao qual o tempo médio de aprisionamento do modo fundamental é muito sensível, é a probabilidade média de reabsorção do modo invariante. Uma vez que o método computacional utilizado para levar a cabo as simulações foi o de Monte Carlo, a geração a partir da qual se atinge o modo invariante é assumida no início da simulação e, conseqüentemente, há sempre alguma flutuação nos valores de $\bar{\alpha}_n$ para as últimas gerações simuladas. Assim, de um geração para a seguinte este valor pode apresentar flutuações relativas na ordem das milésimas. De notar que, no caso do método das cadeias de Markov, a precisão relativa é escolhida e tem o valor de uma milionésima parte de $\bar{\alpha}_S$. Para diminuir o impacto dessa flutuação existente no método de Monte Carlo, utilizou-se como probabilidade média de reabsorção do modo fundamental o valor médio desta grandeza para as últimas dez gerações simuladas (geração 241 à 250). Um exemplo deste procedimento, para uma célula de R=5,2 mm, P(Ar)=400 Pa, com a densidade de mercúrio de $2,464 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ (Conjunto 6, b)) é apresentado na tabela 4.8.

$\bar{\alpha}_{\min}$	$\bar{\alpha}_{\max}$	δ_{\max}	$\langle \bar{\alpha}_S \rangle$
0,99939548476	0,99946264211	$3,80956 \times 10^{-5}$	0,99943358038

Tabela 4.8 : Probabilidade média de reabsorção das últimas dez gerações.

O parâmetro δ_{\max} corresponde ao valor do maior desvio em relação ao valor médio. Com este procedimento, a flutuação estatística é diminuída em grande parte e o resultado obtido apresenta uma margem de erro substancialmente menor. Este expediente diminui bastante a variabilidade que τ_S sofria devido à flutuação de $\bar{\alpha}_S$ e permite obter resultados bastante precisos.

Os processos simulacionais levados a cabo neste trabalho não levaram em conta a cinética subjacente à consideração do vapor atómico como um plasma. Neste caso, teria de ser feito um acoplamento da migração fotónica à cinética global do plasma e considerar todos os processos que nele ocorrem e podem ter influência no transporte radiativo. Rauf e Kushner, em 1999, chegaram à conclusão que,

para descrever correctamente o aprisionamento em PDP's, não seria necessário acoplar a descrição hidrodinâmica do plasma ao modelo de transporte da radiação, uma vez que, sob as condições de interesse de funcionamento destes painéis, as radiações ultravioleta e visível não têm um efeito notório na electrodinâmica das células dos PDP's [Rauf e Kushner 1999a]. O mesmo modelo sem acoplamento da cinética do plasma foi usado em artigos subsequentes, sempre com resultados satisfatórios [Rauf e Kushner 1999b, van der Straaten e Kushner 2000]. No entanto, na continuação do seu trabalho, Kushner prevê que em sistemas mais dinâmicos que os plasmas de Hg e Ar, nas condições típicas de funcionamento das lâmpadas fluorescentes de alta pressão, e de Xe e Ne, nas condições de funcionamento dos PDP's, pode ser necessário utilizar também um modelo de plasma que contabilize a evolução da densidade dos gases constituintes do plasma, temperatura e outros parâmetros do plasma [Rajaraman e Kushner 2004]. Em particular, os autores apontam plasmas em que a densidade das espécies absorventes e emisoras não é uniforme ao longo da célula, sendo mesmo muito dependente da sua geometria, nomeadamente devido à sua complexidade, como situações nas quais o acoplamento das equações de transporte radiativo com a cinética global do plasma terá de ser efectuado, sob pena de resultados bastante insatisfatórios. Verificaram que os modelos do aprisionamento e da hidrodinâmica do plasma acoplados, aplicados a lâmpadas comerciais de descarga sem eléctrodos, resultavam em variações espaciais das densidade e temperatura das espécies absorventes e radiativas significativas, o que, em casos específicos, provocava efeitos mensuráveis no aprisionamento da radiação. Como exemplo, os autores indicam que o tempo de aprisionamento efectivo da radiação correspondente à linha de 254 nm num plasma de Hg/Ar (obtido numa célula com geometria complexa e densidade de espécies absorventes e emisoras não homogénea e medido relativamente ao tempo de vida intrínseco), sem o acoplamento referido seria cerca de 15, enquanto que com os dois modelos acoplados estes tempo desce para aproximadamente 9 [Rajaraman e Kushner 2004].

Nas condições deste trabalho, em que as densidades das espécies absorventes e

emissoras são consideradas homogêneas ao longo da célula, uma vez que a temperatura o é, conclui-se então não ser necessário proceder à consideração das propriedades cinéticas do plasma para correctamente descrever o fenómeno do aprisionamento, dentro das limitações impostas pelas aproximações utilizadas.

Para um alargamento da gama de condições de aplicabilidade, seria com certeza necessário proceder a esse acoplamento, para um estudo mais preciso e fiável do aprisionamento radiativo.

Os resultados apresentados e discutidos nesta secção evidenciam claramente a necessidade de considerar a redistribuição parcial em frequências no aprisionamento fotónico da linha de 185 nm do mercúrio. Com esta consideração, os resultados das simulações revelam uma concordância extremamente boa com os experimentais, enquanto que se se considerar que a redistribuição é completa, aquando de um evento de absorção e posterior reemissão, não se obtêm resultados concordantes com a experimentação. É, por isso, fundamental para uma boa descrição do fenómeno de aprisionamento nesta linha do mercúrio, a utilização do perfil de emissão de PFR adequado e da correcta forma de selecção do mecanismo de reemissão.

Capítulo 5

Aprisionamento radiativo superdifusivo

O presente capítulo é iniciado com uma contextualização e descrição do fenómeno de difusão anómala, onde se incluem os desvios à difusão clássica ou Browniana apelidados de sub e superdifusão. Nesta última incluem-se os *voos de Lévy*, cujo formalismo é utilizado no contexto do aprisionamento radiativo.

O aprisionamento dos fotões num meio gasoso atómico foi já provado ser um fenómeno da classe dos voos de Lévy. São apontadas as causas físicas que o justificam. De seguida, é definida uma *função de distribuição de opacidades*, tanto para situações de redistribuição completa em frequências, como para redistribuição apenas parcial. É evidenciado o carácter superdifusivo do aprisionamento radiativo, através do comportamento assintótico de várias grandezas, nomeadamente a PDF da distribuição do tamanho de saltos, a distribuição de opacidades e os espectros de absorção e emissão dos meios atómicos considerados.

As duas últimas partes do capítulo mostram resultados das funções de distribuição de opacidades, para as condições de CFR e PFR. Estes resultados são discutidos e é feita uma reflexão crítica sobre o seu significado, nomeadamente a nível do regime difusivo que manifestam.

5.1 Difusão anômala

A difusão de partículas é um assunto amplamente estudado, desde o século XVIII. Uma pequena resenha histórica, a seguir sumariada, pode ser encontrada nos trabalhos de Hughes [Hughes 1995] e de Metzler e Klafter [Metzler e Klafter 2000]. O trabalho de Mazo apresenta também uma revisão história bastante detalhada e completa [Mazo 2002]. Estas referências serão omitidas nos parágrafos seguintes para evitar a sua repetição.

Em 1785, o físico holandês Jan Ingenhousz observou e registou o movimento de pequenas partículas de pó de carvão na superfície de álcool em repouso num recipiente. Mais tarde, em 1827, Robert Brown, botânico e médico escocês, observou também um movimento irregular de pequenos constituintes dos grãos de pólen sob o microscópio e estudou esse movimento. Pela mesma altura (1822), Joseph Fourier deduziu a equação de condução do calor, na qual Adolf Fick se baseou para formular a equação de difusão em 1855.

Em 1905, seu *annus mirabilis*, Albert Einstein avançou com uma explicação para o fenómeno dos movimentos estocásticos das partículas em fluídos; Einstein afirmou não ter acesso aos escritos originais de Brown, nos quais o movimento das partículas era descrito, mas acreditava tratar-se do mesmo fenómeno, pelo que o apelidou de movimento Browniano. O trabalho de Einstein unificou numa só teoria as explicações avançadas pela teoria cinética e pelo modelo estocástico de colisões moleculares (este modelo foi desenvolvido por von Nägeli e John William Strutt).

Com base na teoria de Einstein sobre o movimento Browniano, Jean Baptiste Perrin, A. Westgren e Eugen Kappler mediram, independentemente, com uma precisão muito elevada, o número de Avogadro. Este trabalho de Perrin valeu-lhe o Prémio Nobel da Física, em 1926.

Na sua tese de 1900, o matemático francês Louis Bachelier apresentou uma descrição, similar à de Einstein, do processo de difusão, mas utilizou como grandezas de estudo os valores das cotações de empresas na bolsa de valores, em vez de grandezas físicas, pelo que o seu trabalho não foi devidamente reconhecido pela

comunidade das ciências físicas e naturais. Este trabalho foi completamente pioneiro e precursor da aplicação de modelos estocásticos aos mercados financeiros (*e.g.* [Bouchaud e Potters 2000]).

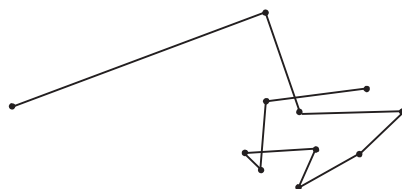


Figura 5.1 : Representação esquemática do movimento aleatório de uma partícula de um fluido.

O movimento Browniano ou difusão clássica ou normal é um movimento estocástico caracterizado por uma sucessão de passos cujo comprimento é uma variável aleatória independente dos outros saltos, com a distribuição $p(\Delta x)$. Considerando o movimento de uma partícula a uma única dimensão, a sua posição após N saltos, ou seja, no instante t , corresponde à soma dos seus N deslocamentos individuais e independentes [Bouchaud e Georges 1990]:

$$X_N = \sum_{n=1}^N \Delta x_n. \quad (5.1)$$

Se os primeiro e o segundo momentos da distribuição $p(\Delta x)$ forem finitos, o valor médio e a variância da posição dependem linearmente do tempo

$$\langle X_N \rangle = vt \quad \text{e} \quad \sigma^2 = \langle X_N^2 \rangle - \langle X_N \rangle^2 = 2Dt, \quad (5.2)$$

onde a velocidade e a constante de difusão, D , são dadas por:

$$v = \langle \Delta x \rangle / \tau \quad \text{e} \quad D = \frac{1}{2\tau} [\langle \Delta x^2 \rangle - \langle \Delta x \rangle^2]. \quad (5.3)$$

τ corresponde ao tempo médio atribuído a cada salto entre duas posições sucessivas. Assim, o instante t a que se refere a posição R_N é $t = N\tau$.

A densidade de probabilidade de uma partícula se encontrar numa posição genérica \mathbf{r} , num instante t representa-se por $W(\mathbf{r}, t)$ e a sua equação de difusão é:

$$\frac{\partial W(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 W(\mathbf{r}, t). \quad (5.4)$$

No limite assintótico de um número suficientemente elevado de passos, ou seja, um tempo suficientemente longo, a solução da equação anterior, assumindo a condição inicial $W(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r})$, resulta da multiplicação das soluções das equações de difusão para cada uma das dimensões consideradas [Crank 1975] e tem uma forma Gaussiana:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (5.5)$$

em que d representa o número de dimensões a que o movimento ocorre. Para um movimento tridimensional vem:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (5.6)$$

O movimento Browniano é observado em vários tipos de sistemas, como o transporte molecular em líquidos, o transporte de electrões em fases condensadas, difusão atómica e molecular em superfícies e o movimento de micro-organismos [Klafter e Zumofen 1994].

Em sistemas muito complexos do ponto de vista físico surgem frequentemente desvios à estatística Gaussiana e a dependência do segundo momento da distribuição de tamanho de saltos com o tempo deixa de ser linear, ou seja, a relação $\langle r^2(t) \rangle = 2dDt \Leftrightarrow \langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ ($d = 3$ para movimentos tridimensionais) deixa de ser válida [Metzler e Klafter 2004]. O valor médio do quadrado da posição passa a assumir a seguinte forma empírica [Klafter e Zumofen 1994]:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^\gamma, \quad (5.7)$$

sendo γ diferente de 1. Nestas circunstâncias, a difusão é apelidada de *anómala*.

A descrição estatística e fenomenológica da difusão anómala pode ser feita utilizando o modelo de *percursos aleatórios com distribuições contínuas no tempo*, com o acrónimo CTRW, do termo anglo-saxónico *continuous time random walks*, modelo primeiramente introduzido por Montroll e Weiss, em 1965 [Montroll e Weiss 1965].

Antes de prosseguir na aplicação do CTRW para descrição da difusão anómala é conveniente fazer uma pequena contextualização teórica das funções necessárias ao

seu desenvolvimento.

As leis estáveis são caracterizadas por terem funções densidade de probabilidade para as quais a combinação linear de variáveis com essa distribuição, resulta noutra variável com a mesma distribuição, ou seja, $c_1X_1 + c_2X_2 = cX$, sendo c_1 , c_2 e c constantes reais e X_1 , X_2 e X as variáveis aleatórias independentes com a mesma distribuição $L_\mu(x)$ (o significado do símbolo μ será descrito abaixo). Este conceito foi introduzido por Paul Lévy, em 1937. Actualmente, o conceito de lei estável é mais lato, visto estender-se à situação em que $c_1X_1 + c_2X_2 = b + cX$ [Hughes 1995], sendo também b uma constante real. A função densidade de probabilidade mais genérica que obedece a esta condição apresenta a seguinte transformada de Fourier (definida no sentido menos comum do ponto de vista dos físicos como $\tilde{L}_\mu(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} L_\mu(x)e^{ikx}dx$ – habitualmente, no contexto físico o expoente ikx apresenta sinal negativo) [Hughes 1995]:

$$\tilde{L}_\mu(k; c, \beta, \delta) = \exp(i\delta k - c|k|^\mu[1 - i\beta\omega(k, \mu)\text{sgn}(k)]), \quad (5.8)$$

onde μ , β , δ e c são constantes reais limitadas às seguintes gamas de valores: $c \geq 0$, $0 < \mu \leq 2$ e $-1 \leq \beta \leq 1$. A função $\omega(k, \mu)$, para valores de $\mu \neq 1$, é dada por $\omega(k, \mu) = \tan(\mu\pi/2)$ e por $\omega(k, \mu) = -2/\pi \log|k|$ para $\mu = 1$. A função $\text{sgn}(k)$ representa apenas o sinal do valor k , ou seja, é +1, se $k > 0$, -1, se $k < 0$ e 0 se $k = 0$. De notar que, na notação usual de processos estocásticos, o expoente μ é representado por α . Neste trabalho, de modo a manter a notação utilizada em trabalhos anteriores [Pereira *et al* 2004, Alves-Pereira *et al* 2007a], utiliza-se o símbolo μ . O parâmetro c é um parâmetro de escala que fornece uma medida da largura da distribuição, enquanto que β se refere à simetria da distribuição e δ coincide com o centro da distribuição. μ corresponde ao expoente ou ordem da distribuição. Uma distribuição com $\beta = 0$ é perfeitamente simétrica em torno do valor δ . Se o parâmetro c for zero, a distribuição é infinitamente estreita e corresponde à função delta de Dirac $\delta(x - \delta)$. O caso particular de $\beta = 0$ e $\mu = 2$ corresponde a uma distribuição Gaussiana, enquanto que, se $\mu = 1$ e a distribuição for também simé-

trica, corresponde à de Cauchy (do ponto de vista da física mais identificada como Lorentz).

As distribuições estáveis de Lévy podem ser uni ou bilaterais. As funções unilaterais (usualmente designadas no termo anglo-saxónico *one-sided*) são totalmente assimétricas ($\beta = \pm 1$) e desvanecem-se a meia linha. Isto significa que são nulas para valores de x inferiores ou superiores a δ , conforme β seja igual a 1 ou a -1, respectivamente. Além disto, o expoente μ varia apenas entre 0 e 1. Os exemplos físicos mais importantes para este trabalho prendem-se com distribuições temporais que só se encontram definidas para $\Delta t \geq 0$ ($\beta = 1$) ou de tamanhos de saltos, onde $\Delta r \geq 0$. Para as distribuições unilaterais definidas em $[0, +\infty[$ obedecerem ao conceito de estabilidade de Lévy, a sua transformada de Laplace tem de obedecer à seguinte relação [Hughes 1995, Bardou *et al* 2002]:

$$\hat{L}_\mu(u) = \exp(-b_\mu s^\mu), \quad (5.9)$$

com $b_\mu = \Gamma(1 - \mu)$ [Bardou *et al* 2002]. Expandido a exponencial da expressão da transformada de Laplace $\hat{L}_\mu(u) = \int_0^{+\infty} L_\mu(x)e^{-ux}dx$ e rearranjando-a, esta transformada resulta em:

$$\hat{L}_\mu(u) = 1 - b_\mu u^\mu + O(u^{2\mu}). \quad (5.10)$$

O termo $O(u^{2\mu})$ representa os termos em u de ordem superior a 2μ resultante da expansão polinomial. Este é desprezável face aos primeiros termos da expansão e fornece a ordem de grandeza do erro associado à aproximação da expansão efectuada. A transformada inversa de $\hat{L}_\mu(u)$ retorna a função $L_\mu(x; c, \beta, \delta)$, para $x \geq 0$, e é nula para $x < 0$, tendo sido esta a condição inicial [Hughes 1995].

Os resultados anteriores para a transformada de Laplace de uma função estável de Lévy são válidos nas condições já enunciadas de $0 < \mu < 1$ e $\beta = \pm 1$. Dado isto, prova-se que a distribuição obtida $f_\mu(x; c, \beta = 1, \delta = 0)$ é unilateral [Hughes 1995]. Nestas condições, esta distribuição apresenta um valor médio e uma variância divergentes.

A distribuição $L_\mu(x; c, 1, 0)$ tem um comportamento importante de destacar, para

valores elevados de x . Verifica-se que:

$$L_\mu(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{b_\mu \text{sen}(\pi\mu)\Gamma(\mu+1)}{\pi x^{1+\mu}} \propto \frac{1}{x^{1+\mu}}. \quad (5.11)$$

Este comportamento assintótico é verificado também quando a função densidade de probabilidades é bilateral e simétrica ($\beta = 0$), ou seja, quando x pertence ao intervalo $] -\infty, +\infty[$ e a distribuição depende de $|x|$ e não de x [Hughes 1995]. As funções uni e bilaterais correspondentes são caracterizadas pelo mesmo valor do expoente μ . Neste caso, a única alteração necessária é a de considerar que $f(x)$ tende assintoticamente para $|x|^{-(1+\mu)}$.

Na definição geral das leis estáveis de Lévy, geralmente levada a cabo para passeios aleatórios a uma dimensão, estas são bilaterais (em inglês o termo mais comum é “*two-sided*”) e o expoente μ tem apenas a limitação já mencionada de estar compreendido no intervalo $]0,2[$. Esta definição bilateral está de acordo com as possibilidades de movimento existentes, uma vez que a espécie difusora pode apenas deslocar-se num dos dois sentidos possíveis de uma determinada direcção. No caso de situações tridimensionais, esta definição deixa de ser tão útil e passa a ser mais facilmente justificável a utilização de funções unilaterais, onde a variável corresponde à diferença entre os pontos inicial e final do movimento e onde $0 < \mu < 1$.

Em percursos aleatórios as variáveis principais são o espaço e o tempo. Como já referido, este último apresenta uma distribuição unilateral, enquanto que o espaço pode apresentar uma PDF bilateral, mas simétrica em torno de $\gamma = 0$, ou simplesmente, unilateral, mas expressa em função de distâncias percorridas e não de variações de posição (ou seja, ignorando o sentido do salto efectuado). A distribuição bilateral para a variável espacial é, como mencionado acima, usualmente utilizada em situações de movimentos unidimensionais. Concomitantemente, para tempos ou tamanho de saltos elevados o comportamento assintótico da Eq. 5.11 é, em algumas condições, observado.

Um processo de percurso aleatório com distribuições contínuas de tempo consiste num evento resultante de dois eventos aleatórios e estatisticamente indepen-

dentos, nomeadamente o deslocamento espacial entre dois pontos consecutivos de um caminho aleatório, e o tempo durante o qual se permanece em cada um desses pontos [Metzler e Klafter 2000]. Para a discussão seguinte, a coordenada espacial é sempre considerada a apenas uma dimensão [Hughes 1995]. Assim, se Δr e Δt possuírem as funções densidade de probabilidade $p(\Delta r)$ e $\phi(\Delta t)$, respectivamente, e forem estatisticamente independentes, a PDF combinada dos dois eventos será $f(\Delta r, \Delta t) = p(\Delta r) \phi(\Delta t)$. As duas variáveis em causa, posição e tempo, após N saltos são definidas por [Metzler e Klafter 2000]:

$$R_N = \sum_{n=1}^N \Delta r_n \quad \text{e} \quad T_N = \sum_{n=1}^N \Delta t_n. \quad (5.12)$$

A função densidade de probabilidade para este processo, $W(r, t)$, é expressa em função da sua transformada de Fourier-Laplace. Esta é dada por:

$$W(k, u) = \frac{1 - \hat{\phi}(u)}{u(1 - \hat{\phi}(u)\tilde{p}(k))}, \quad (5.13)$$

onde $\hat{\phi}(u)$ e $\tilde{p}(k)$ representam a transformada de Laplace de $\phi(\Delta t)$ e a transformada de Fourier de $p(\Delta r)$, respectivamente. Esta expressão é válida no caso de as variáveis serem independentes, como acima assumido. A função densidade de probabilidade, expressa em termos das variáveis originais, resulta em:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \int e^{ut-ikr} W(k, u) dk du, \quad (5.14)$$

onde c é uma constante. Esta densidade de probabilidade pode manifestar quatro caracteres distintos, que dependem unicamente do comportamento assintótico de $p(\Delta r)$ e $\phi(\Delta t)$. Pode considerar-se a situação em que $p(\Delta r)$ apresenta uma variância finita e $\phi(\Delta t)$ possui um valor expectável. A segunda situação possível ocorre quando $\phi(\Delta t)$ apresenta um primeiro momento finito e $p(\Delta r)$ é descrita por uma lei de potência. O terceiro caso a considerar reporta-se a quando a distribuição espacial apresenta uma variância finita e é a distribuição temporal a ser descrita por uma lei de potência. A quarta e última situação refere-se ao caso em que ambas as distribuições, espacial e temporal, são descritas por leis de potência. Estes quatro casos distintos serão explorados de seguida.

A primeira situação consiste naquela em que o segundo momento e consequentemente a variância de $p(\Delta r)$ existem e têm valor finito, assim como o valor expectável de $\phi(\Delta t)$. Nesta situação, as transformadas das PDF de Δr e Δt são dadas por:

$$\begin{aligned}\tilde{p}(k) &= 1 - \sigma^2 k^2 + O(k^4) \\ \hat{\phi}(u) &= 1 - \tau u + O(u^2).\end{aligned}\tag{5.15}$$

Os termos $O(k^4)$ e $O(u^2)$ têm o significado acima explicitado e σ^2 e τ são constantes.

Nestas condições, a densidade de probabilidade de a partícula se encontrar na posição r , no instante t , apresenta o comportamento assintótico:

$$W(\mathbf{r}, t) \propto \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-\frac{r^2}{Dt}}.\tag{5.16}$$

Ora, esta expressão corresponde à definida para o movimento Browniano. Logo, verifica-se que, para escalas espaço-temporais grandes, o percurso aleatório com distribuição contínua de tempo resulta na difusão Browniana clássica. Na realidade, sempre que $\langle \Delta r^2 \rangle$ e $\langle \Delta t \rangle$ apresentam um valor finito, a difusão é normal, ou seja, apresenta um carácter Browniano [Hughes 1995]. Também se verifica que o escalamento temporal do valor médio do quadrado da posição ocupada pela partícula é linear, ou seja, $\langle r^2(t) \rangle \propto t$, confirmando tratar-se do caso de difusão clássica.

O segundo carácter manifestado pela PDF $W(\mathbf{r}, t)$ verifica-se quando existe um valor expectável para a distribuição temporal, ou seja, o seu primeiro momento existe e a PDF de Δr , $p(\Delta r)$, apresenta uma forma de lei de potência: $p(\Delta r) \propto \frac{1}{|\Delta r|^{1+\mu}}$, com $0 < \mu < 2$ [Metzler e Klafter 2000]. Esta lei de potência implica a existência de alguns passos espaciais muito longos, o que significa uma difusão mais rápida que a normal. As transformadas $\tilde{p}(k)$ e $\hat{\phi}(u)$ são dadas por:

$$\begin{aligned}\tilde{p}(k) &= 1 - D_\mu |k|^\mu + O(k^2) \\ \hat{\phi}(u) &= 1 - \tau u + O(u^2),\end{aligned}\tag{5.17}$$

com as funções O com o significado previamente atribuído (a função $\hat{\phi}(u)$ é, naturalmente, a representada na Eq. 5.15, visto a coordenada temporal estar na mesma situação descrita anteriormente).

A distribuição de probabilidade assintótica para esta situação corresponde a:

$$W(\mathbf{r}, t) \propto \frac{1}{t^{1/\mu}} L_\mu \left(\frac{r}{t^{1/\mu}} \right), \quad (5.18)$$

em que L_μ é uma lei estável de Lévy de índice μ [Bouchaud e Georges 1990, Metzler e Klafter 2000], sendo que $0 < \mu < 2$.

Nesta situação, o escalamento da posição da partícula depende do factor μ do seguinte modo:

$$r(t) \propto t^{1/\mu}. \quad (5.19)$$

Uma vez que $0 < \mu < 2$, a dependência temporal da posição é com um expoente superior a $1/2$, o que, para funções bem comportadas, significa que:

$$\begin{aligned} r^2(t) &= [r(t)]^2 \propto t^{2/\mu} \Rightarrow \\ \langle r^2(t) \rangle &\propto t^{2/\mu}, \end{aligned} \quad (5.20)$$

originando um valor de expoente γ superior a 1.

A variância associada à PDF $p(\Delta r)$ não existe, uma vez que o segundo momento da distribuição é divergente.

Esta situação é indicada como *superdifusão*, ou seja, uma difusão mais rápida que a Browniana. Para o caso particular em que o expoente $0 < \mu < 1$, a PDF $p(\Delta r)$ é obrigatoriamente uma função unilateral, ou seja, em que $\Delta r \geq 0$. Para este caso e nas situações em que o parâmetro $\mu \rightarrow 1$, o primeiro momento da distribuição é também ele divergente. Esta situação refere-se aos *voos de Lévy*. O expoente γ da variância da distribuição (Eq. 5.20) é superior a 1 ($\gamma > 1$), reflectindo um espriamento mais rápido das partículas. No caso de $\gamma = 2$, a difusão tem o nome especial de *difusão balística*.

A superdifusão pode ser causada por uma dinâmica caótica, como a existente em sistemas turbulentos, ou em sistemas onde há partículas que efectuem trajectórias

com saltos de dimensões muito elevadas. Em sistemas com movimento turbulento, a dependência de $\langle r^2(t) \rangle$ pode ser com o cubo do tempo $\langle r^2(t) \rangle \propto t^3$, ou seja, $\gamma = 3$ (turbulência de Richardson) [Metzler e Klafter 2004]. Já em sistemas em que há trajetórias constituídas por alguns saltos de dimensão muito elevada, o valor do expoente que marca a dependência temporal de $\langle r^2(t) \rangle$ é igual ou superior a 2, *i.e.*, $\gamma \geq 2$, uma vez que $0 < \mu \leq 1$.

A terceira situação definida pela PDF $W(\mathbf{r}, t)$ reporta-se ao caso em que $p(\Delta r)$ tem variância finita e a PDF de Δt tem a forma de uma lei de potências: $\phi(\Delta t) \propto \Delta t^{1+\alpha}$, sendo $0 < \alpha < 1$ [Metzler e Klafter 2000]. Nesta situação, e de modo a distinguir do expoente μ associado à distribuição espacial, associa-se o parâmetro α à distribuição temporal. Neste caso, as transformadas das densidades de probabilidade do deslocamento espacial e dos intervalos de tempo são dadas pelas expressões a seguir apresentadas.

$$\begin{aligned}\tilde{p}(k) &= 1 - \sigma^2 k^2 + O(k^4) \\ \hat{\phi}(u) &= 1 - D_\alpha u^\alpha.\end{aligned}\tag{5.21}$$

D_α é uma constante, dependente do valor de α . A densidade de probabilidade de a partícula estar na posição r , no instante t , é caracterizada por:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikr} E_\alpha(-D_\alpha k^2 t^\alpha) dk,\tag{5.22}$$

onde $E_\alpha(-D_\alpha k^2 t^\alpha)$ é a função de Mittag-Leffler, definida por $E_\alpha(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(1+\alpha n)}$. Depois da transformação adequada e no limite assintótico, $W(\mathbf{r}, t)$ resulta em:

$$W(\mathbf{r}, t) \propto \frac{1}{t^{\alpha/2}} G_\alpha(r/t^{\alpha/2}),\tag{5.23}$$

em que G_α é uma função limite não Gaussiana. A posição de uma partícula sujeita a este tipo de movimento é definida assintoticamente por $r(t) \propto t^{\alpha/2}$, sendo $0 < \alpha < 1$. Os percursos aleatórios com distribuições contínuas de tempo, CTRW, com estas características, representam processos em que a difusão das partículas se faz mais lentamente que a difusão Browniana, pelo que se chamam de processos *subdifusivos*

ou *dispersivos*. A dependência da variância com o tempo varia com o expoente γ , que é agora menor que 1 ($\gamma < 1$).

A subdifusão pode ser causada, por exemplo, por sistemas com regiões onde ocorre grande aderência das partículas do fluido, retardando assim o movimento dessas partículas [Metzler e Klafter 2000, Bouchaud e Georges 1990].

O quarto comportamento manifestado pela PDF $W(\mathbf{r}, t)$ é provocado pelo facto de tanto a variável temporal como a espacial apresentarem funções densidade de probabilidade definidas por leis de potências. Assim, $p(\Delta r) = \frac{1}{|\Delta r|^{1+\mu}}$ e $\phi(\Delta t) = \frac{1}{\Delta t^{1+\alpha}}$, com $0 < \mu < 2$ e $0 < \alpha < 1$, respectivamente. Consequentemente, as transformadas destas funções, já definidas anteriormente, são:

$$\begin{aligned}\tilde{p}(k) &= 1 - D_\mu |k|^\mu + O(k^2) \\ \hat{\phi}(u) &= 1 - D_\alpha u^\alpha + O(u^2).\end{aligned}\tag{5.24}$$

Depois da manipulação matemática necessária, $W(\mathbf{r}, t)$ resulta em:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikr} E_\alpha(-D_\alpha |k|^\mu t^\alpha).\tag{5.25}$$

Verifica-se que a dependência temporal da posição da partícula é descrita por uma potência em α/μ , *i.e.*, a posição da partícula no instante t é dada por $r(t) \propto t^{\alpha/\mu}$.

Estes processos são ambivalentes, uma vez que não apresentam um comportamento totalmente definido, mas antes uma gama de possíveis comportamentos ditados pela razão α/μ [Metzler e Klafter 2000]. Se $\mu < 2\alpha$ e, portanto, o expoente de t for superior a 1/2, o processo é superdifusivo. Caso $\mu > 2\alpha$ e o expoente de t menor que 1/2, o CTRW refere-se a um processo subdifusivo. No caso particular de $\mu = 2\alpha$, o movimento é Browniano, mas com a diferença fundamental de apresentar primeiro e segundo momentos infinitos e uma forma da PDF $W(\mathbf{r}, t)$ não Gaussiana [Metzler e Klafter 2000, Brockmann *et al* 2006].

Mediante a estrutura suportada pelo modelo de percursos aleatórios com distribuições contínuas de tempo, o caso particular da superdifusão intitulado *voos de*

Lévy, apresenta um valor médio finito para a distribuição temporal (correspondente a tempo de espera entre saltos) e os primeiro e segundo momentos da distribuição espacial são divergentes [Hughes 1995, Shlesinger *et al* 1995, Bardou *et al* 2002], pelo que os pontos espaciais visitados na trajectória de uma partícula a efectuar um voo de Lévy constituem um fractal, com uma PDF de tamanho de saltos:

$$p(\Delta r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\Delta r^{(1+\mu)}} \quad (5.26)$$

e dimensão fractal μ (com $0 < \mu \leq 1$) [Metzler e Klafter 2000].

A densidade de probabilidade $W(\mathbf{r}, t)$, no regime assintótico, é dada pela Eq. 5.18. Foi já provado que este propagador mantém o mesmo comportamento qualitativo de um único passo da distribuição de tamanhos de saltos $p(\Delta r)$, pelo que a trajectória de uma partícula que descreve um voo de Lévy é auto-similar, ou seja, a trajectória total é semelhante a cada pequena parte, aparte de um factor de escala [Hughes 1995, Metzler e Klafter 2000, Metzler e Klafter 2004].

Outra característica dos voos de Lévy está relacionada com o facto de a trajectória de uma partícula ser constituída por um número elevadíssimo de pequenos passos, intercalados por um bastante reduzido número de passos de elevadas dimensões. Estes, apesar de serem uma fracção muito pequena do número total de passos, vão governar a escala total da migração [Shlesinger *et al* 1995, Metzler e Klafter 2000].

Um *passeio de Lévy* surge quando o tempo de salto não é negligenciável, ao contrário do que acontece nos voos de Lévy [Klafter *et al* 1996, Shlesinger *et al* 1999, Metzler e Klafter 2000]. Nesta situação, é utilizado um modelo de CTRW com um acoplamento espaço-temporal, definido através da função δ como: $f(\Delta r, \Delta t) = \frac{1}{2}\phi(\Delta t) \cdot \delta(|\Delta r| - vt)$ [Metzler e Klafter 2000]. Este acoplamento provoca uma penalização dos saltos de tamanho elevado, uma vez que existe um custo temporal envolvido, na sua ocorrência.

Existem vários sistemas físicos, biológicos e mesmo econométricos, onde se verifica difusão anómala. Como exemplos de superdifusão atenda-se ao arrefecimento laser sub-Doppler de gases atómicos [Bardou *et al* 2002], aos sistemas de fluxos ro-

tativos [Weeks e Swinney 1998], ao escorregamento em camadas em superfícies sólidas [Weeks e Swinney 1998], à difusão turbulenta de Richardson [Shlesinger *et al* 1987, Bouchaud e Georges 1990, Shlesinger *et al* 1993, Shlesinger *et al* 1995], às distribuições do tempo inter-batimentos cardíacos para actividade cardíaca normal [Peng *et al* 1993], às flutuações nos índices da bolsa de valores [Kador 1999], às distâncias percorridas pelas pessoas quando viajam (e, conseqüentemente, ao espalhamento de doenças infecciosas) [Brockmann *et al* 2006], aos campos de velocidade estratificados [Zumofen *et al* 1991], à dinâmica de troca controlada interior-superfície em vidros porosos [Bychuk e O’Shaughnessy 1995], ao transporte em sistemas micelares e rochas heterogêneas [Ott *et al* 1990], à óptica quântica [Schauffer *et al* 1997], a espectroscopia de molécula única [Zumofen e Klafter 1994, Barkai e Silbey 1999], ao transporte em plasma turbulento [Balescu 1995], ao movimento bacteriano [Nossal 1983], ao voo do albatroz [Viswanathan *et al* 1996] e ao aprisionamento radiativo em meios moleculares [Pereira *et al* 1996] e em vapores atômicos [Pereira *et al* 2004].

Exemplos de sistemas onde ocorre subdifusão são seguidamente mencionados: o transporte de portadores de carga em semicondutores amorfos [Scher *et al* 1975, Zumofen e Klafter 1990], a difusimetria de ressonância nuclear magnética em sistemas percolativos e porosos [Klemm *et al* 1997], a dinâmica de reptação em sistemas poliméricos [Fischer *et al* 1999], o transporte em geometrias fractais [Porto *et al* 1997], a difusão de um marcador num conjunto de remoinhos formados por convecção [Young *et al* 1989] e a dinâmica de um “grão” numa rede polimérica [Amblard *et al* 1996, Barkai e Klafter 1998].

5.2 Aprisionamento radiativo e superdifusão

O aprisionamento radiativo em meios atômicos pode ser encarado como um processo de difusão da radiação. Como já explorado, o processo que ocorre maioritariamente entre os fótons e os átomos não é a difusão, no sentido de redireccionamento da trajectória fotónica, mas antes a sua absorção e posterior reemissão. No entanto,

em termos de cinética global da radiação, é possível encarar o fenómeno como um caso de difusão “material”. Em 2004, foi provado que o aprisionamento radiativo em meios atômicos era um caso claro de difusão anómala, em particular de um voo de Lévy [Pereira *et al* 2004].

Os percursos traçados pelos fotões num meio atômico onde existe aprisionamento são caminhos aleatórios, onde o tempo de vida de cada espécie excitada corresponde à variável Δt mencionada na secção anterior, assim como o tamanho do salto efectuado entre duas absorções consecutivas corresponde a Δr (medido em opacidade global). Assim, a PDF dos tempos de espera corresponde à função $g(\Delta t)$ definida no capítulo 3 como $g(\Delta t) = e^{-\Delta t}$, estando a variável Δt normalizada ao tempo de vida intrínseco da espécie excitada. Já a distribuição de tamanho de saltos tem a forma também previamente deduzida de:

$$p(\Delta r) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{em}(x)\Phi_{abs}(x)e^{-\Phi_{abs}(x)\Delta r} dx. \quad (5.27)$$

De modo a ir de encontro à nomenclatura utilizada nos capítulos 2 e 3, a partir deste ponto, a variável associada ao tamanho de salto, Δr , passará a ser representada por r , que até aqui representava a posição da partícula em qualquer instante genérico. No caso de as condições físicas condicionarem a existência de redistribuição completa em frequências, os espectros de absorção e de emissão coincidem simplificando a expressão para:

$$p(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\Phi(x)]^2 e^{-\Phi(x)r} dx. \quad (5.28)$$

Caso exista redistribuição apenas parcial das frequências de absorção e reemissão, a PDF do tamanho dos saltos é dado por

$$p(r|x') = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x|x')\Phi(x)e^{-\Phi(x)r} dx, \quad (5.29)$$

onde $\Theta(x|x') = \frac{R(x',x)}{\Phi(x')}$ é a probabilidade condicional de emissão à frequência x , dado que houve absorção à frequência x' . $R(x',x)$ representa a função de redistribuição conjunta mais apropriada ao caso concreto a considerar.

A superdifusão dos fótons em meios atômicos é consequência da tendência assintótica, com uma forma de lei de potências (expressa na Eq. 5.26), verificada na distribuição de tamanhos de saltos. Para as distribuições espectrais de Doppler, Lorentz e Voigt, esta foi já graficamente representada, na Fig. 3.3. O espraiamento global é controlado por distâncias maiores, apesar de saltos com essas distâncias serem muito pouco prováveis. Portanto, um pequeno número de saltos de elevadas dimensões é mais significativo em termos de escala do que o muito maior número de saltos de pequenas dimensões. Esses saltos de elevadíssimas dimensões são, como referido, os responsáveis pelo carácter superdifusivo do movimento fotónico em meios atômicos.

Os momentos desta distribuição são dados por:

$$\langle r^n \rangle = n! \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Theta(x)}{\Phi^n(x)} dx \quad (5.30)$$

e prova-se serem divergentes para todas as distribuições de emissão e absorção fisicamente razoáveis [Pereira *et al* 2004]. Sendo, então, os seus primeiro e segundo momentos infinitos, não existe um valor médio expectável para o tamanho dos saltos dos fótons, nem uma variância ou desvio padrão médio em relação a esse valor.

A distribuição de tamanho de saltos, $p(r)$, pode ser aproximada assintoticamente, ou seja, no regime de tamanho de saltos elevados, por:

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^{1+\mu}}, \quad (5.31)$$

com $0 < \mu \leq 1$ correspondendo à dimensão fractal da trajectória efectuada. Este movimento superdifusivo define uma distribuição larga, para a qual os momentos de ordem igual ou superior a μ são divergentes [Pereira *et al* 2004]. Na definição geral de uma distribuição estável de Lévy, o parâmetro μ pode variar entre 0 e 2. Se estiver contido no intervalo $]1, 2[$ o seu primeiro momento existe, enquanto que os segundo momento e superiores são divergentes. Ora, como visto no parágrafo anterior, da Eq. 5.30 concluiu-se que todos os momentos da distribuição $p(r)$ para a situação de aprisionamento radiativo são infinitos. Isto vai implicar que a dimensão fractal da trajectória seja limitada a $0 < \mu \leq 1$, de modo a que esta seja um voo de

Lévy, com todos os momentos infinitos, inclusive o primeiro. Esta restrição ao valor de μ foi já anteriormente discutida para o caso da distribuição $p(r)$ ser unilateral [Hughes 1995], como se encontra definida aqui, sendo $r \geq 0$ o tamanho dos saltos fotónicos. O caso de $1 < \mu < 2$ fica reservado para outras situações de movimento superdifusivo.

A distribuição de tamanhos de saltos definida para o presente caso de aprisionamento radiativo origina um caminho aleatório, constituído por um número elevado de saltos de pequenas dimensões, com um número muito reduzido de saltos de grandes dimensões. No entanto, este pequeno número de grandes saltos domina a cinética global dos fótons e torna as suas trajetórias livres de uma escala característica. Além disso, origina o regime de difusão mais rápida que a Browniana uma vez que, praticamente instantaneamente quando comparado com o tempo de retenção da excitação na amostra, se desloca uma distância muito elevada, espalhando-se mais rapidamente do que se não existissem estas excursões pontuais. Este comportamento pode ser observado na Fig. 5.2.

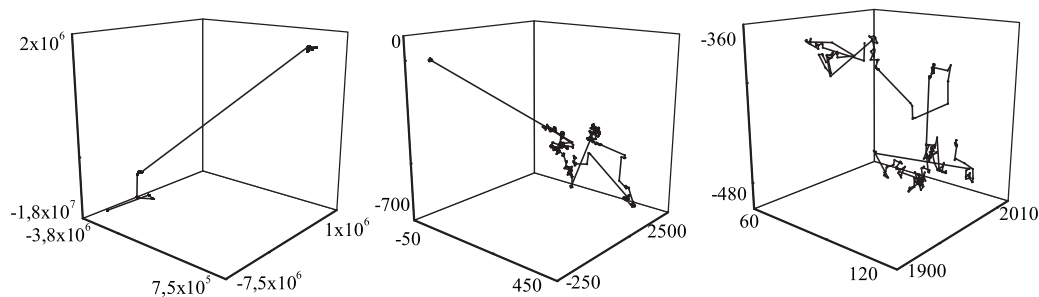


Figura 5.2 : Representação esquemática do movimento aleatório de um fóton com função de redistribuição R_{III} com $a = 1 \times 10^{-2}$.

O gráfico da esquerda representa a trajetória de um fóton constituída por 50 000 passos, enquanto que os à sua direita correspondem a sucessivos detalhes dessa trajetória, sendo o do meio referente a 1 000 passos e o da direita a apenas 300 passos. Como é facilmente observável, embora a pequenas escalas se verifique a existência de muitos saltos pequenos, não são estes que dominam a escala global da difusão, mas antes são os pouquíssimos passos de enormes dimensões. Esta é uma

das assinaturas clássicas de um voo de Lévy.

O aprisionamento radiativo é bem descrito pela estatística de voo de Lévy, quando o tempo de propagação dos fotões é desprezável face ao tempo de retenção da excitação na amostra. Quando esta assunção não pode ser considerada válida e o tempo de voo dos fotões entre dois eventos consecutivos de emissão e absorção tem de ser tomado em consideração, como acontece nos fenómenos de aprisionamento a escalas astrofísicas, o fenómeno de difusão anómala é o já referenciado passeio de Lévy [Metzler e Klafter 2000, Metzler e Klafter 2004, Shlesinger *et al* 1999, Klafter *et al* 1996]. A sua estatística é semelhante à dos voos de Lévy e traduz-se também num fenómeno de superdifusão. Este facto implica que a inclusão do tempo de propagação da radiação na consideração dos quatro casos característicos discutidos na secção anterior não provoca a alteração das características verificadas para o caso superdifusivo, apesar de ser necessário o acoplamento entre a distribuição temporal e espacial, em vez destas grandezas serem independentes.

A classificação do aprisionamento radiativo como voo de Lévy, implica a divergência dos momentos da distribuição de tamanhos de saltos. Assim sendo, não é possível aplicar a este fenómeno uma equação de difusão do tipo da segunda lei de Fick, ou seja, não é possível aplicar a equação de difusão Browniana referida na Eq. 5.5 ao fenómeno de aprisionamento radiativo. Este facto foi inicialmente verificado por Milne, em 1926, que tentou ultrapassar este problema com a proposta de modificação de equação de difusão. No entanto, esta equação modificada continuava a não representar correctamente o fenómeno e deu lugar à equação integro-diferencial proposta por Holstein e Biberman em 1947. Esta é ainda hoje aceite e utilizada para muitos dos estudos efectuados em vapores atómicos, onde exista aprisionamento. A equação de Holstein reflecte os efeitos não locais que se fazem sentir e que não eram contemplados pela equação de difusão previamente utilizada.

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Gamma_r \int_V f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' - \Gamma n(\mathbf{r}, t). \quad (5.32)$$

Na equação de Holstein-Biberman, $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ representa a densidade de probabili-

dade de transferência radiativa entre o ponto \mathbf{r}' e o \mathbf{r} e as outras grandezas têm o significado já anteriormente definido. Para meios onde a radiação se difunde isotropicamente, esta densidade de probabilidade depende unicamente da distância entre o ponto de emissão e o de absorção, pelo que $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = p(r)$. Esta refere-se à probabilidade de tamanhos de saltos anteriormente mencionada.

Uma vez que a migração fotónica por reabsorção está associada com uma distribuição de tamanhos de saltos com dependência exponencial, esta pode ser reescrita considerando-a como uma combinação linear de densidades exponenciais dada por:

$$\begin{aligned} p(r) &= \int_0^\infty H(k)(k e^{-kr})dk && \text{(CFR),} \\ p(r|x') &= \int_0^\infty H(k|x')(k e^{-kr})dk && \text{(PFR).} \end{aligned} \quad (5.33)$$

$H(k)$ e $H(k|x')$ correspondem à *função de distribuição de opacidades de linha*, de acrónimo ODF (da expressão anglo-saxónica *Opacity Distribution Function*), para os casos de CFR e PFR, respectivamente [Berberan-Santos *et al* 2006]. Este conceito relaciona-se com a distribuição espectral $\Phi(x)$ através da Eq. 5.28 ou 5.29, para as situações de CFR e PFR, respectivamente. Consequentemente, pode depreender-se que o símbolo k representa o valor da opacidade de linha $\Phi(x)$, para uma determinada frequência x , *i.e.*, $k = \Phi(x)$. Neste ponto, é necessário clarificar algumas diferenças entre o conceito de opacidade de linha aqui utilizado e outros semelhantes. A opacidade de linha não tem qualquer relação com as dimensões físicas reais da célula. A opacidade de linha monocromática e a opacidade ao centro de linha, por sua vez, apresentam uma relação com a dimensão física da célula. Assim, a opacidade de linha monocromática ao longo de um percurso ℓ é dada por $k(x) = N_0\sigma_0\ell\Phi(x)/\Phi(0) = k_0\Phi(x)/\Phi(0) = \Phi(x)r$, onde σ_0 é a secção recta de absorção de centro de linha e N a densidade numérica de partículas absorventes. Donde, esta grandeza é proporcional à opacidade ao centro de linha, dada por: $k_0 = N\sigma_0\ell$ (de salientar que o símbolo k deixa de ser usado para referenciar o coeficiente de absorção e passa a ser utilizado para os diferentes conceitos de opacidade). A opacidade global, utilizada no restante trabalho como medida da dimensão física

da célula relaciona-se com a opacidade ao centro de linha por $r = k_0/\Phi(0)$ e com a opacidade monocromática por $r = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x)dx$.

Da Eq. 5.33 conclui-se que, para o caso de CFR, $kH(k)$ é a transformada inversa de Laplace de $p(r)$ [Berberan-Santos *et al* 2006]. Aplicando a fórmula de inversão real para a transformada de Laplace (assumindo o parâmetro $c=0$), vem [Berberan-Santos 2005, Berberan-Santos *et al* 2006]:

$$kH(k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [\text{Re}[p(i\omega)] \cos(k\omega) - \text{Im}[p(i\omega)] \text{sen}(k\omega)] d\omega. \quad (5.34)$$

Assumindo um perfil espectral simétrico, como ocorre para as distribuições de Doppler, Lorentz e Voigt, a função de opacidade de linha resulta em:

$$H(k) = \frac{2}{k} \int_0^{\infty} \Phi(x)^2 \delta[k - \Phi(x)] dx. \quad (5.35)$$

Fazendo uso das relações $k = \Phi(x)$ e $\Psi(k) = \Phi^{-1}(k)$, onde a última se refere à função inversa da distribuição espectral, e assumindo que $\Phi(x)$ é não nula para qualquer valor de frequência, $H(k)$ vem [Berberan-Santos 2005]:

$$H(k) = \begin{cases} -2k\Psi'(k), & k < \Phi(0) \\ 0, & k \geq \Phi(0) \end{cases}. \quad (5.36)$$

Na situação em que a redistribuição completa em frequências é válida, os casos particulares de Doppler e Lorentz apresentam uma expressão analítica exacta para a função distribuição de opacidades, como demonstrado por Berberan-Santos [Berberan-Santos *et al* 2006]. Para o perfil espectral de Lorentz, vem:

$$H_L(k) = \frac{\Phi_L(0)}{k} \left(\frac{\Phi_L(0)}{k} - 1 \right)^{-1/2}, \quad (5.37)$$

sendo $\Phi_L(0) = 1/\pi$, enquanto que para o perfil de Doppler a expressão de $H(k)$ é:

$$H_D(k) = \frac{1}{\sqrt{\ln[k/\Phi_D(0)]}}, \quad (5.38)$$

onde $\Phi_D(0) = 1\sqrt{\pi}$.

A função densidade de probabilidade de tamanho de saltos pode ser expressa em termos de opacidades efectivas, pelo que a introdução da Eq. 5.36 na Eq. 5.33 resulta

numa nova expressão para $p(r)$ para a situação de CFR, sendo que a opacidade de linha só está definida até ao valor máximo de $\Phi(0)$ [Berberan-Santos *et al* 2006].

$$p(r) = -2 \int_0^{\Phi(0)} k^2 \Psi'(k) e^{-kr} dk. \quad (5.39)$$

O carácter superdifusivo do aprisionamento radiativo é bem patente no comportamento assintótico da função $p(r)$. Assim, com o intuito de observar este comportamento, é necessária alguma manipulação matemática, que se inicia com a mudança de variável $y = kr$, e da qual resulta a expressão :

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{-3} \int_0^{\infty} y^2 \Psi'(y/r) e^{-y} dy. \quad (5.40)$$

Considerando que as funções espectrais em causa apresentam, para frequências nas asas afastadas, um comportamento descrito por uma lei de potências (ver exemplos concretos desta dependência em, por exemplo, [Allard e Kielkopf 1982]),

$$\Phi(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} x^{-p} \quad (p > 1), \quad (5.41)$$

cuja função inversa é:

$$\Psi(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{-1/p}, \quad (5.42)$$

para valores de k pequenos, a Eq. 5.40 transforma-se em:

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{1/p-2} \int_0^{\infty} y^{1-1/p} e^{-y} dy = \Gamma(2 - 1/p) r^{1/p-2}, \quad (5.43)$$

o que resulta, para tamanhos de salto elevados, em:

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{1/p-2}. \quad (5.44)$$

Após esta dedução, é possível concluir que o comportamento assintótico da função densidade de tamanho de saltos manifesta uma estatística de voo de Lévy, onde o parâmetro μ é definido em termos da dependência espectral do parâmetro p como segue.

$$\mu = 1 - \frac{1}{p} \quad (p > 1). \quad (5.45)$$

Como se observa, o aprisionamento radiativo é um voo de Lévy em que o parâmetro μ varia entre 0 e 1 ($0 < \mu \leq 1$).

O comportamento assintótico da ODF evidencia também existência ou não de um carácter superdifusivo. Da Eq. 5.42 obtém-se

$$\Psi'(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p} k^{-\frac{1}{p}-1}. \quad (5.46)$$

A função de distribuição de opacidades de linha, em condições de CFR, apresenta o seguinte carácter assintótico [Berberan-Santos *et al* 2006]:

$$H(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p} k^{-\frac{1}{p}}. \quad (5.47)$$

Os momentos da distribuição de tamanho de saltos podem também ser estimados com base na função de distribuição de opacidades. Para esta abordagem, considere-se a transformada de Laplace da Eq. 5.33:

$$\hat{p}(u) = \int_0^{\Phi(0)} \frac{kH(k)}{u+k} dk. \quad (5.48)$$

Tendo em conta que os momentos da distribuição podem ser obtidos através da derivada de ordem n desta transformada de Laplace como $\hat{p}^{(n)}(u)|_{u=0} = (-1)^n \langle r^n \rangle$, o momento genérico n de $p(r)$, de acordo com Berberan-Santos [Berberan-Santos *et al* 2006], é dado por:

$$\langle r^n \rangle = \int_0^{\Phi(0)} r^n p(r) dr = n! \int_0^{\Phi(0)} \frac{H(k)}{k^n} dk = n! \langle k^{-n} \rangle. \quad (5.49)$$

Tomando em consideração a Eq. 5.35, o primeiro momento da distribuição $p(r)$ é divergente,

$$\langle r \rangle = \int_0^{\Phi(0)} \frac{H(k)}{k} dk \rightarrow \infty. \quad (5.50)$$

Todos os momentos de ordem superior originam também integrais divergentes.

Este resultado vem confirmar o afirmado por Pereira [Pereira *et al* 2004], que diz que os momentos de ordem igual ou superior ao parâmetro μ são infinitos, num voo de Lévy. Logo, o parâmetro em causa está contido em $]0, 1]$, como deduzido a partir da expressão assintótica da função $p(r)$.

Os resultados discutidos nos últimos parágrafos referem-se à situação de redistribuição completa em frequências. Atendendo à situação onde se considera a existência de redistribuição apenas parcial em frequências, a ODF vem descrita por:

$$H(k|x') = \frac{1}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x|x') \Phi(x) \delta[k - \Phi(x)] dx, \quad (5.51)$$

que pode ser simplificada através da mudança de variável $y = \Phi(x)$. É de realçar que o perfil de absorção (Doppler, Lorentz ou Voigt) é sempre simétrico, enquanto que o de emissão não o é necessariamente. Por este motivo, é necessário separar o integral da equação anterior, nas partes de frequências positivas e negativas e reconhecer que a derivada da transformação tem sinais opostos para as frequências positivas e negativas, de modo a obter por fim:

$$H(k|x') = -\frac{1}{k} \int_0^{\Phi(0)} [\theta_+(k) + \theta_-(k)] y \Psi'(y) \delta(k - y) dy. \quad (5.52)$$

$\theta_+(k)$ e $\theta_-(k)$ representam as probabilidades condicionais de emissão para frequências *positivas* e *negativas*, dadas implicitamente pelo valor de opacidade efectiva k , através do espectro de absorção [Alves-Pereira *et al* 2007a]. Para qualquer valor particular de k , há duas frequências simétricas, $+x$ e $-x$ que originam o valor k definido por $\Phi(x) = k$; estas frequências não originam necessariamente a mesma probabilidade de reemissão. Assim, definem-se $\theta_+(k) = \Theta(x|x')$ e $\theta_-(k) = \Theta(-x|x')$. Finalmente, a Eq. 5.52 pode ser reescrita como:

$$H(k|x') = \begin{cases} -[\theta_+(k) + \theta_-(k)] \Psi'(k), & k < \Phi(0) \\ 0, & k \geq \Phi(0) \end{cases}. \quad (5.53)$$

A função de redistribuição $R_{II}(x', x)$ não é simétrica, pelo que se torna necessária a utilização da ODF nesta forma. No entanto, as funções $R_I(x', x)$ e $R_{III}(x', x)$ são simétricas em relação a cada uma das frequências, pelo que se pode simplificar a expressão anterior, considerando que $\theta_+(k) = \theta_-(k)$ e obtendo

$$H(k|x') = \begin{cases} -2\theta_+(k) \Psi'(k), & k < \Phi(0) \\ 0, & k \geq \Phi(0) \end{cases}. \quad (5.54)$$

Relativamente ao comportamento assintótico da distribuição de tamanhos de saltos $p(r|x')$, seguindo o procedimento utilizado para a situação de CFR obtém-se, para valores elevados de r ,

$$p(r|x') \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{-2} \int_0^{\infty} \left[\theta_+ \left(\frac{y}{r} \right) + \theta_- \left(\frac{y}{r} \right) \right] \Psi' \left(\frac{y}{r} \right) y e^{-kr} dk. \quad (5.55)$$

O perfil de absorção tem um carácter assintótico definido na Eq. 5.41 como $\Phi(x) \sim x^{-p_a}$, onde o índice a do expoente p se refere a absorção. Se na reemissão se puder assumir um comportamento assintótico da mesma forma, mas possivelmente com um parâmetro p diferente,

$$\Theta(x|x') \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} x^{-p_e} \quad (p_e > 1), \quad (5.56)$$

onde o índice e representa emissão. Nestas condições, tanto θ_+ como θ_- , para valores de $k \rightarrow 0$, tendem para

$$\theta_+(k) \sim \theta_-(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{\frac{p_e}{p_a}}. \quad (5.57)$$

A expressão da distribuição de tamanho de saltos passa a ser expressa, para $r \rightarrow \infty$, como [Alves-Pereira *et al* 2007a]:

$$\begin{aligned} p(r|x') \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{-2} \int_0^{+\infty} \left(\frac{y}{r} \right)^{p_e/p_a} \left[- \left(\frac{r}{p_a y} \right) y^{-1/p_a} r^{1/p_a} \right] y e^{-y} dy = \\ = \Gamma \left(1 + \frac{p_e}{p_a} - \frac{1}{p_a} \right) r^{\frac{1}{p_a} - (1 + \frac{p_e}{p_a})}, \end{aligned} \quad (5.58)$$

de onde se conclui que a dependência assintótica da função distribuição de tamanho de saltos, sob condições de redistribuição parcial em frequências, é:

$$p(r|x') \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{\frac{1}{p_a} - (1 + \frac{p_e}{p_a})}. \quad (5.59)$$

O parâmetro μ , referido na equação inicial de definição de voo de Lévy, é agora dado por

$$\mu = \frac{1}{p_a} (p_e - 1). \quad (5.60)$$

Se os regimes assintóticos das funções espectrais de absorção e de reemissão coincidirem, sendo conseqüentemente $p_a = p_e = p$, a expressão presente na Eq. 5.59

origina $p(r|x') \sim r^{\frac{1}{p}-2}$, o que corresponde ao resultado obtido na situação de a redistribuição em frequências ser completa. Assim, o resultado de CFR é recuperado mesmo nas condições de PFR, desde que o mecanismo de reemissão nas asas da distribuição origine o mesmo regime assintótico que o do perfil espectral de absorção. Este assunto será retomado posteriormente, quando forem apresentados e discutidos os resultados da ODF sob condições de PFR.

A função de distribuição de opacidade de linha e o comportamento assintótico da distribuição de tamanhos de saltos foram discutidos nas últimas páginas. Estas grandezas são, em última análise, as que caracterizam o comportamento superdifusivo dos percursos aleatórios da radiação ressonante. O modo como o fóton reemitido é redistribuído nas asas do perfil de absorção e a velocidade com que a probabilidade de absorção dos fótons das asas tende para zero, vão ditar a topologia das trajetórias observadas. A assíntota do perfil espectral, da distribuição da opacidade de linha e da distribuição do tamanho de saltos devem, portanto, estar relacionadas, uma vez que são manifestações diferentes do mesmo fenómeno. Por este motivo, o comportamento assintótico é observável a três níveis diferentes: (i) nas asas afastadas do perfil espectral, (ii) para tamanhos de saltos elevados, na distribuição de tamanho de saltos e (iii) no regime de pequenas opacidades, para a distribuição de opacidades.

A assíntota para a função de distribuição de opacidades (para opacidades pequenas) pode ser obtida através das equações previamente discutidas. Da Eq. 5.42 obtém-se

$$\Psi'(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p_a} k^{-\frac{1}{p_a}-1}. \quad (5.61)$$

Tomando em consideração a aproximação assintótica da densidade de probabilidade de reemissão $\theta_{+/-}(k)$, o limite da ODF para pequenas opacidades toma a forma:

$$H(k|x') \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p_a} k^{-\left[\frac{1}{p_a} + \left(1 - \frac{p_e}{p_a}\right)\right]}. \quad (5.62)$$

A função de distribuição de opacidades de linha simplifica-se se o carácter assintótico da distribuição espectral de absorção e emissão for o mesmo, ou seja,

$p_a = p_e = p$. Nesta situação, é recuperado o resultado obtido em condições de redistribuição completa em frequências.

$$H(k|x') \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p} k^{-\frac{1}{p}}. \quad (5.63)$$

As expressões assintóticas das distribuições espectrais, de tamanhos de saltos e de opacidades de linha evidenciam a existência de dois parâmetros característicos de um movimento superdifusivo: p e μ . Da tendência assintótica das funções $\Phi(x)$ e $H(k)$ obtém-se o parâmetro p , enquanto que a aproximação assintótica da função $p(r)$ dá origem ao parâmetro μ . O valor destes parâmetros será estabelecido nas próximas secções, para cada situação particular.

5.2.1 Modelos unidimensionais

A função de distribuição de tamanho de saltos $p(r)$ é uma função em que r representa a distância óptica percorrida por um fotão entre cada evento de emissão e absorção, pelo que é sempre um valor não negativo. Como já visto, a distribuição diz-se uma função densidade de probabilidade unilateral [Hughes 1995]. Esta função é passível de ser utilizada para descrever a migração radiativa, tanto a uma como a três dimensões, desde que essa migração dependa apenas da opacidade global r e não de outros aspectos, como *e.g.* da existência de reflexões na parede da célula [Pereira *et al* 1995]. É possível transformar esta função noutra PDF bilateral, ou seja, numa PDF em que se considere uma distância afectada de um sinal, correspondente ao sentido positivo ou negativo do eixo principal em relação ao qual se está a considerar o movimento. Nesta situação, em vez de se considerar r como a distância (medida em opacidade) entre os pontos entre os quais ocorre o salto fotónico, considera-se antes uma variação de posição, grandeza esta que é afectada do sinal correspondente ao sentido do movimento efectuado. Assim, se o movimento for no sentido da trajectória definido como positivo a variação de posição é igual à distância, enquanto que se for no sentido contrário, é simétrica.

Nos problemas de aprisionamento radiativo em geometrias unidimensionais, podem ser utilizadas como PDF para o tamanho de saltos, tanto funções unilaterais

como bilaterais, sendo que as últimas tomam em consideração também o sentido do movimento. No entanto, é mais comum utilizar-se a função bilateral. Para situações tridimensionais, com a componente espacial expressas em coordenadas esféricas, a distribuição espacial é função única da distância percorrida entre cada evento de reemissão e absorção. Deste modo, é bastante mais justificável a utilização de uma função unilateral, como a $p(r)$ aqui utilizada.

Uma geometria unidimensional idealizada pode ser utilizada, como aproximação a uma situação tridimensional. Em particular, pode considerar-se uma geometria unidimensional de camadas infinitas. Para tal, assume-se uma geometria tridimensional estratificada em planos infinitos paralelos, onde a única direcção considerada para a descrição do aprisionamento é a perpendicular a estes planos. A distribuição do tamanho de saltos, nesta situação, reflecte a densidade de probabilidade de ocorrer um salto fotónico entre um qualquer ponto de um determinado plano para outro ponto, localizado no mesmo ou noutro plano. Se duas transições ocorrerem entre os mesmos dois planos, a coordenada de transição é a mesma. Como se observa na Fig. 5.3, quaisquer duas transições entre os planos A e B, correspondem à mesma projecção no eixo arbitrário, perpendicular a esses planos.

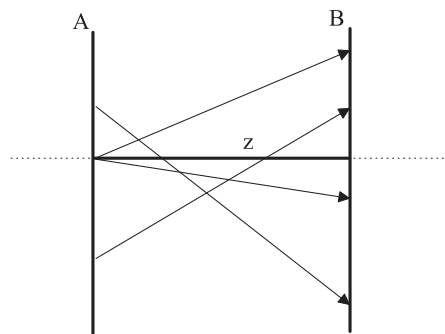


Figura 5.3 : Representação esquemática de um modelo unidimensional de camadas infinitas.

Sem perda de generalidade, pode admitir-se que o eixo arbitrário perpendicular aos planos infinitos coincide com o eixo dos zz . Seja z a projecção da posição de absorção/emissão fotónica nesse eixo. Neste contexto, a posição z tanto pode tomar valores positivos como negativos, dependendo da direcção tomada pelo fóton no seu

movimento. Utilizando coordenadas esféricas, a coordenada z vem:

$$z = r \cos \theta. \quad (5.64)$$

Considerando que o meio de difusão fotônica é isotrópico, as PDF's do tamanho de saltos e do ângulo θ são dadas por $p(r)$ e $f(\theta) = \frac{1}{2}\sin \theta$, respectivamente. Para obter a função densidade de probabilidade de z é necessário ter em consideração que esta variável corresponde à distância entre os planos onde se encontram os pontos de reemissão e de absorção, sendo por isso sempre não negativa, e recorrer ao método da transformação das variáveis aleatórias.

$$\begin{aligned} g(z) &= \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \delta(z - r \cos \theta) \frac{1}{4\pi} \sin \theta p(r) d\varphi d\theta dr = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \delta(z - r \cos \theta) \sin \theta p(r) d\theta dr. \end{aligned} \quad (5.65)$$

A expressão acima é manipulada, sofrendo duas mudanças de variável, antes de chegar à forma:

$$\begin{aligned} g(z) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{p(r)}{r} \left[\int_0^r \delta(z - v) dv \right] dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \delta(v - z) \left[\int_v^\infty \frac{p(r)}{r} dr \right] dv. \end{aligned} \quad (5.66)$$

Tendo em consideração as características da função delta, vem:

$$g(z) = \int_z^\infty \frac{p(r)}{2r} dr \quad (z \geq 0). \quad (5.67)$$

Num meio isotrópico, esta distribuição é simétrica, pelo que se pode apresentar $g(z)$ sob a forma de uma PDF bilateral. Esta vem [Berberan-Santos *et al* 2006]:

$$g(z) = \int_{|z|}^\infty \frac{p(r)}{2r} dr = \int_1^\infty \frac{p(|z|u)}{2u} du. \quad (5.68)$$

A função de distribuição do tamanho de saltos está representada pela sua forma mais simples, quando os perfis de absorção e de emissão coincidem, ou seja, quando as condições são de CFR. Se a situação implicar uma redistribuição apenas parcial em frequências, esta função é substituída por $p(r|x')$. Nesta situação mais genérica,

a função densidade de probabilidade bilateral, usando os argumentos expressos em [Berberan-Santos *et al* 2006], é dada por:

$$\begin{aligned}
 g(z|x') &= \frac{1}{2} \int_1^\infty \frac{1}{u} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x|x') \Phi(x) e^{-\Phi(x)|z|u} dx du = \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x|x') \Phi(x) \left[\int_1^\infty \frac{e^{-\Phi(x)|z|u}}{u} du \right] dx = \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x|x') \Phi(x) E_1[\Phi(x)|z|] dx, \tag{5.69}
 \end{aligned}$$

sendo que $E_1[\Phi(x)|z|]$ representa a função integral exponencial, $\left(E_1(y) = \int_1^\infty \frac{e^{-yu}}{u} du \right)$. Se o perfil de emissão for coincidente com o de absorção, $\Theta(x|x') = \Phi(x)$, pelo que a expressão da equação anterior assume a forma

$$\begin{aligned}
 g(z) &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x)^2 E_1[\Phi(x)|z|] dx \\
 g(z) &= \int_1^\infty \frac{p(|z|u)}{2u} du. \tag{5.70}
 \end{aligned}$$

Logo, a função densidade de probabilidade bilateral e para geometria 1D de camadas infinitas, deduzida em condições de PFR, resulta na mesma densidade de probabilidade, deduzida para condições de redistribuição completa em frequências, quando o perfil de emissão corresponde ao perfil de absorção.

A utilização da função $g(z)$, numa situação unidimensional idealizada (aproximação de uma situação tridimensional), é vantajosa face a uma consideração unidimensional mais estrita, uma vez que contabiliza as possíveis transferências fotónicas entre quaisquer dois pontos, localizados em planos paralelos. No entanto, não é possível a resolução espacial da distribuição da excitação, nos planos transversais à direcção do eixo escolhido. Pelo contrário, a utilização da função $p(r)$, sendo r a opacidade entre os pontos de emissão e reabsorção, não é limitativa neste aspecto, mas implica a monitorização de variáveis espaciais em três direcções. Além desta restrição, é de salientar ainda que a definição de $g(z)$ baseia-se no facto de todos os planos paralelos serem equivalentes, o que só é verdade no caso a excitação inicial da célula se distribuir uniformemente por todos eles.

Uma conclusão bastante importante a retirar da comparação das funções $p(r)$

e $g(z)$ é que a função para geometrias 1D de camadas infinitas apresenta um comportamento assintótico, *i.e.* para $|z| \rightarrow \infty$, igual ao da função unidimensional “pura”, $p(r)$ [Berberan-Santos *et al* 2006]. Este facto mostra que o parâmetro μ da distribuição espacial é o mesmo para uma e outra abordagens.

5.3 Superdifusão com redistribuição completa

Nesta secção serão apresentados alguns resultados que evidenciam o carácter superdifusivo do movimento fotónico no seio de um vapor atómico, para condições de redistribuição completa em frequências. Os perfis espectrais considerados serão os de Doppler, Lorentz e Voigt. Os resultados em questão referem-se à função de opacidades de linha, à função de distribuição de tamanho de saltos e à própria distribuição espectral considerada.

O carácter superdifusivo do aprisionamento radiativo pode ser evidenciado pelo comportamento assintótico das três funções já mencionadas. O comportamento dos perfis espectrais para frequências nas asas das distribuições pode ser observado na Fig. 5.4.

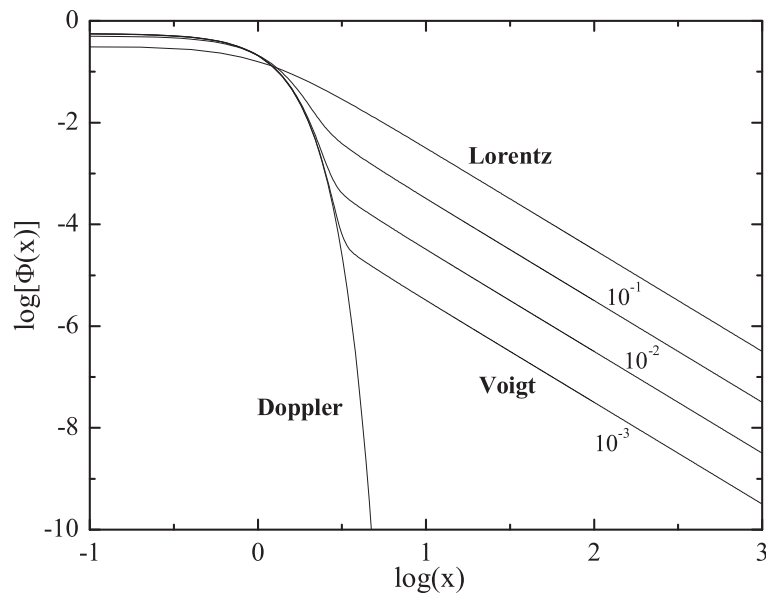


Figura 5.4 : Espectros de absorção, em escala logarítmica, de Lorentz, Voigt com $a = 1 \times 10^{-1}$, 1×10^{-2} e 1×10^{-3} e Doppler.

Nesta figura é evidente a existência de um comportamento assintótico para as distribuições de Lorentz e de Voigt e a queda abrupta para o perfil de Doppler. Além disto, verifica-se também que esse comportamento é idêntico para as distribuições de Voigt, com qualquer parâmetro a , e de Lorentz. Mesmo para o parâmetro a mais pequeno, $a = 1 \times 10^{-3}$, para o qual o comportamento espectral dos fótons do centro de linha é muito semelhante ao de Doppler, os fótons das asas manifestam um comportamento tipicamente Lorentziano, revelando um peso significativo na distribuição. As distribuições de Voigt estão ordenadas, como é já conhecido, com o parâmetro a decrescente no sentido da distribuição de Doppler. Atendendo à Eq. 5.41, verifica-se que:

$$\log[\Phi(x)] \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -p \log(x), \quad (5.71)$$

pelo que o declive das rectas origina directamente o valor do parâmetro p . Para os perfis de Lorentz e Voigt, este valor (obtido pelo ajuste de uma recta aos pontos da função de Lorentz, para $\log(x) \geq 2$) é de $p = 2,000$. Quando se considera o perfil espectral de Doppler, não se verifica a existência de um comportamento assintótico do mesmo tipo, uma vez que a densidade de probabilidade de emissão decresce muito rapidamente para zero.

No que concerne à ODF, foi verificado na secção anterior que, para Doppler e Lorentz, esta função tem uma expressão analítica, não sendo por isso necessário recorrer a métodos numéricos para resolver o integral implícito na Eq. 5.36 (resultante da função $\Psi'(k)$). Isto já não sucede quando a distribuição espectral é a de Voigt. Neste caso, é efectivamente necessário recorrer a métodos numéricos para efectuar o cálculo da função.

Os resultados obtidos para as três distribuições espectrais, quer o tenham sido através das expressões analíticas constantes nas Eqs. 5.37 e 5.38, quer por cálculo numérico, estão patentes nos gráficos da Fig. 5.5, onde o da esquerda apresenta $H(k)$ em escala linear, enquanto o da direita apresenta a mesma função, mas em escala logarítmica, de modo a evidenciar a sua tendência assintótica.

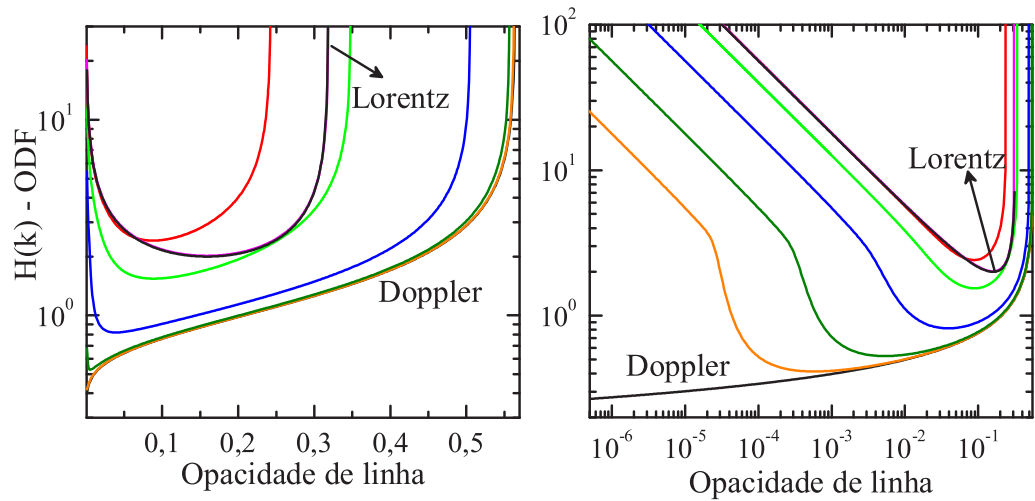


Figura 5.5 : Função de distribuição de opacidades, para os perfis espectrais de Doppler, Lorentz e Voigt $a=10^{-3}$, 10^{-2} , 10^{-1} , 5×10^{-1} , 1 e 10 .

Os gráficos revelam vários aspectos interessantes. Em primeiro lugar, atendendo ao gráfico em escala linear de opacidades, verifica-se que a ODF para a distribuição de Voigt com parâmetros pequenos (a menor ou igual a 1×10^{-2}), praticamente coincide com a de Doppler, de tal modo que as suas linhas surgem sobrepostas. Do mesmo modo, quando o parâmetro de Voigt é elevado (neste caso, $a=10$), a distribuição de opacidades para este perfil sobrepõe-se à do perfil Lorentziano.

Os perfis espectrais de Voigt encontram-se localizados entre os de Doppler e Lorentz, no sentido do parâmetro a crescente, como já foi várias vezes evidenciado. Este comportamento é observado em todas as funções dependentes destes perfis, analisadas até agora. No entanto, é de realçar que, para a função densidade de probabilidade de opacidades de linha, isto não se verifica. Para os parâmetros de Voigt considerados, verifica-se que a ODF para $a = 1$, cai fora dos limites impostos pelas distribuições espectrais de Doppler e Lorentz. Apesar deste facto, à medida que o parâmetro de Voigt vai aumentando, a distribuição de opacidade volta a aproximar-se da que considera o perfil de Lorentz, até que para parâmetros a iguais ou superiores a 10, praticamente coincide com esta. A justificação para tal prende-se apenas com a necessidade de normalização da função ODF. Nos limites de um

parâmetro de Voigt muito pequeno ou muito elevado, os comportamentos de Doppler ou Lorentz, respectivamente, são recuperados, como se esperaria.

O comportamento assintótico das ODF's, *i.e.*, na situação de $k \rightarrow 0$, é visível no gráfico do lado direito da Fig. 5.5. Nesta imagem é facilmente observável a existência dos dois tipos de comportamentos descritos anteriormente. A ODF com perfil espectral de Doppler comporta-se de modo completamente diferente das de Lorentz e Voigt, para a região de pequenas opacidades. A última apresenta a mesma tendência assintótica que a da ODF de Lorentz [Berberan-Santos *et al* 2006]. Este resultado era previsível, se se atender ao facto de os comportamentos assintóticos destes perfis espectrais serem o mesmo e de se ter concluído, com base na Eq. 5.47, que uma igual tendência assintótica no perfil espectral origina o mesmo carácter na assíntota da ODF.

O parâmetro p pode ser obtido através do declive da recta que representa o regime assintótico de $H(k)$, uma vez que, atendendo à Eq. 5.47, vem:

$$\log H(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{p} \log k. \quad (5.72)$$

Por ajuste linear de uma recta aos pontos de um gráfico $\log[H(k)]$ *vs.* $\log(k)$ (utilizando os pontos em que $-7 \leq \log(k) \leq -3$), para o perfil espectral de Lorentz, obtém-se um declive de $-0,500$, o que corresponde a um parâmetro p de $-1/p = -0,500 \Leftrightarrow p = 2,00$. Este valor vem confirmar o valor obtido na análise ao comportamento assintótico do perfil espectral de Lorentz. Para a ODF com o perfil espectral de Doppler, não existe uma tendência assintótica do mesmo tipo, como está patente no gráfico da Fig. 5.5. Este facto vem confirmar o já observado no gráfico de $\log[\Phi(x)]$ *vs.* $\log(x)$. Para as ODF's com os perfis de Voigt, verifica-se que o seu comportamento assintótico é o mesmo da distribuição com perfil de Lorentz, tal como já verificado nas situações anteriores. Deste modo, mesmo para os parâmetros de Voigt menores, conclui-se que o parâmetro p é o mesmo que para a distribuição de perfil espectral Lorentziano, ou seja $p = 2,00$.

As distribuições de opacidades revelam um carácter dualista, quando se consideram as com distribuição espectral de Voigt. Para valores de opacidades de linha

muito pequenos, que correspondem a frequências elevadas, o seu carácter coincide com o das com perfil de Lorentz, sendo que este se começa a manifestar para valores de k maiores quando o parâmetro de Voigt cresce, ou seja, as asas da distribuição começam a revelar-se para frequências menores. No entanto, para valores de k mais elevados, *i.e.*, frequências do centro de linha, as ODF's com parâmetros de Voigt pequenos (até cerca de 1×10^{-2}) praticamente coincidem com a de Doppler (observável no gráfico em escala linear de opacidades – o da esquerda – na Fig. 5.5) [Berberan-Santos *et al* 2006]. Este comportamento vem totalmente de encontro ao observado relativamente aos próprios perfis espectrais mencionados.

A absorção nas asas da distribuição é muito pouco provável, pelo que, quando ocorre, está normalmente associada a uma elevada distância percorrida. Consequentemente, ao comportamento assintótico das funções de distribuição espectrais está associado o comportamento assintótico da distribuição de tamanhos de saltos. O parâmetro μ pode ser obtido através das suas assíptotas, pelo que interessa atender a estas distribuições.

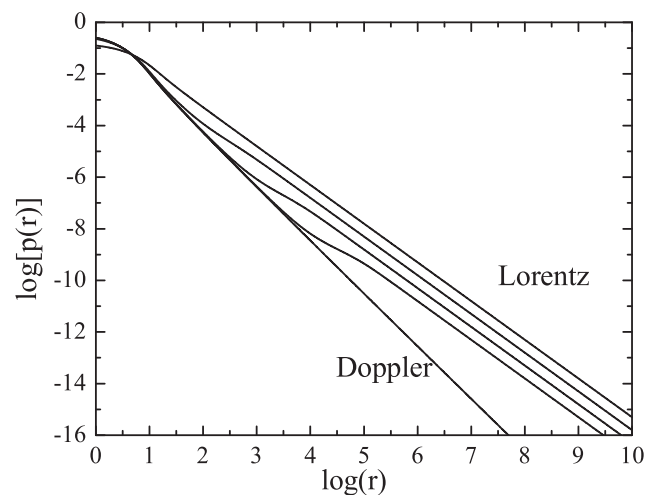


Figura 5.6 : Probabilidade de tamanho de saltos, em escala logarítmica, para as distribuições espectrais de Lorentz, Voigt com $a = 1 \times 10^{-1}$, 1×10^{-2} e 1×10^{-3} e Doppler.

A distribuição de tamanho de saltos foi já apresentada na Fig. 3.3, no capítulo 3, página 107. No entanto, é-lhe dada uma nova roupagem, de modo a evidenciar o

valor do parâmetro μ . Entre as distribuições onde se consideram os perfis espectrais de Doppler e Lorentz, encontram-se as de Voigt, ordenadas do modo habitual. No entanto, é interessante reforçar a ideia, já discutida no capítulo 3, que a transição entre o carácter de Doppler, para parâmetros de Voigt menores, e o de Lorentz, para a 's maiores, não se faz gradualmente, mas antes tem uma zona de inflexão abrupta para distâncias de, aproximadamente, $1/a$ [Pereira *et al* 2004]. Nesta região, $p(r)$ transita entre um comportamento muito semelhante ao da função com distribuição espectral de Doppler para um regime assintoticamente Lorentziano.

Na Fig. 5.6 observam-se facilmente dois caracteres assintóticos diferentes: o manifestado pela distribuição com o perfil de Doppler e o outro evidenciado pelas distribuições com os de Lorentz e Voigt (para todos os parâmetros). A distribuição de tamanhos de saltos, onde a distribuição espectral é governada pelo alargamento natural (e/ou colisional), para r elevados tem a forma [Pereira *et al* 2004]:

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^{3/2}}, \quad (5.73)$$

ou seja, $(1 + \mu) = 3/2 \Leftrightarrow \mu = 1/2$. Para vapores nos quais o efeito de Doppler é dominante, vem:

$$p(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^2 (\ln r)^{1/2}}, \quad (5.74)$$

que resulta em $\mu = 1 + \frac{1}{2} \frac{\ln[\ln(r)]}{\ln(r)}$, sendo que μ tende para 1, à medida que $r \rightarrow \infty$. De acordo com a Eq. 5.31, a relação logarítmica expressa no gráfico dá origem a rectas onde o declive fornece o coeficiente μ ,

$$\log[p(r)] \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -(1 + \mu) \log(r). \quad (5.75)$$

Fazendo um ajuste linear aos pontos de $\log[p(r)]$, para $\log(r) \geq 4$, verifica-se que o declive da recta vale, para a distribuição de Lorentz, -1,5000, o que significa que o parâmetro μ é $-(1 + \mu) = -1,5000 \Leftrightarrow \mu = 0,5000$, como previsto teoricamente [Pereira *et al* 2004]. Para as distribuições com os perfis espectrais de Voigt, o parâmetro μ apresenta o mesmo valor. A distribuição assintótica de $p(r)$, para o perfil de Doppler (tamanhos de salto superiores a 1000), apresenta um declive de

Parâmetro	p	μ
Lorentz	2	1/2
Voigt	2	1/2
Doppler	–	1

Tabela 5.1 : Parâmetros superdifusivos p e μ para as distribuições de Lorentz, Voigt e Doppler.

-2,04, pelo que o parâmetro μ vale $-(1 + \mu) = -2,04 \Leftrightarrow \mu = 1,04$, muito próximo do valor 1, previsto em [Pereira *et al* 2004].

A tabela 5.1 condensa o valor dos parâmetros que definem o comportamento superdifusivo dos fótons em vapores atômicos, p e μ , para os diferentes perfis espectrais considerados em situação de redistribuição completa em frequências.

As grandezas aqui analisadas demonstram uma característica importante das distribuições de Voigt. Quando se atende ao comportamento das funções para o centro de linha ou para distâncias pequenas, verifica-se que se manifesta claramente um comportamento do tipo de Doppler. Por outro lado, para frequências nas asas da distribuição ou para tamanhos de saltos maiores, o comportamento apresentado é equivalente ao das distribuições de Lorentz.

Esta característica vai manifestar-se na topologia das trajectórias fotónicas, conforme demonstrado por Pereira, em 2004 [Pereira *et al* 2004]. As trajectórias descritas pelos fótons onde o meio apresenta distribuição espectral de Voigt são regidas por comportamentos diferentes, conforme a escala. Para distâncias pequenas, onde os efeitos de Doppler prevalecem, a trajectória é constituída por inúmeros passos, mas de reduzida dimensão. Para uma escala maior, prevalecem os passos de elevadíssimas dimensões, apesar de serem em número muito reduzido, dando origem a uma trajectória do tipo da de Lorentz (observável na Fig. 3 de [Pereira *et al* 2004]). Assim, a topologia das trajectórias de fótons em meios com perfis espectrais de Voigt é de dois tipos: a uma escala pequena é do tipo da de Doppler, enquanto que a escalas

superiores é o tipo Lorentziano que predomina. A este tipo de trajectória chama-se, em inglês, “*self-affine fractal*”.

5.4 Superdifusão com redistribuição parcial

Nesta secção serão apresentados resultados referentes à função de opacidades de linha, à função de distribuição de tamanho de saltos e à própria distribuição espectral considerada, para condições de redistribuição parcial em frequências, de modo a evidenciar o comportamento assintótico destas funções.

Os perfis espectrais das funções de redistribuição em frequências R_I , R_{II} e R_{III} (normalizados com o espectro de absorção – $\Theta(x|x') = R(x, x')/\Phi(x')$), estão expostos na Fig. 5.7, em escala logarítmica, de modo a destacar a existência ou não de uma tendência assintótica para estas funções.

As funções de redistribuição apresentam dois tipos de comportamento diferentes. Por um lado, as funções R_I e R_{II} apresentam um decaimento para valores muito pequenos, muito rapidamente, *i.e.*, para valores de frequência de emissão relativamente baixos. Por outro lado, a função R_{III} apresenta uma clara tendência assintótica, igual para todos os valores de frequência de absorção. Este comportamento assintótico é do tipo de lei de potências, descrito na Eq. 5.56. Deste modo, é possível concluir que o parâmetro p , em particular p_e , pode ser obtido através da relação

$$\log[\Theta(x|x')] \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -p_e \log(x), \quad (5.76)$$

válida para valores elevados de frequência de emissão. Fazendo um ajuste linear aos pontos da função de redistribuição, obtém-se um valor de p_e de $p_e = -2,0000$ (determinado para frequências de emissão superiores a 100 e várias frequências de absorção).

O valor do parâmetro p para a função R_{III} coincide exactamente com o dos perfis espectrais de Lorentz e Voigt, nas condições de redistribuição completa em frequências. Este facto demonstra que o comportamento assintótico desta função

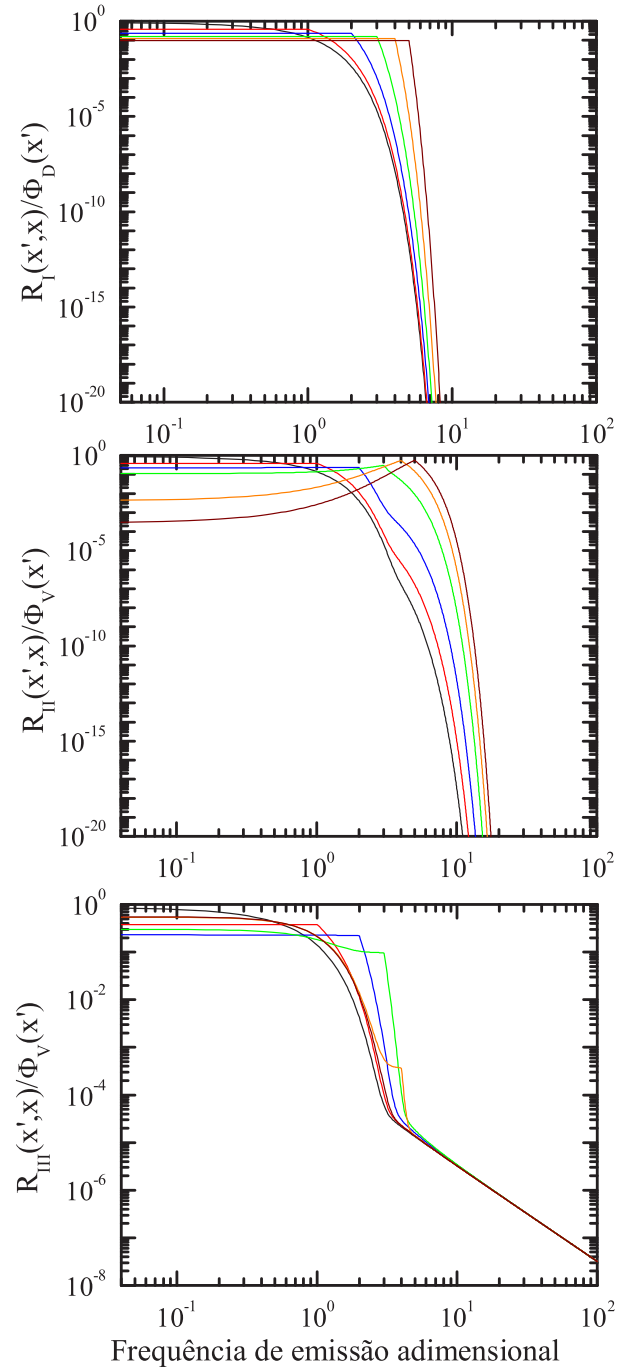


Figura 5.7 : Espectro de emissão, em escala logarítmica, para as distribuições espectrais de R_I e R_{II} e R_{III} , com $a = 1 \times 10^{-3}$, para as frequências de absorção $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

de redistribuição é o mesmo que para condições de CFR. No entanto, tanto para a função R_I , como para a R_{II} , não se manifesta uma tendência assintótica do mesmo tipo, pelo que também não se pode obter o parâmetro p para estas distribuições.

É possível comparar a função de distribuição espectral para a mesma função de redistribuição e vários parâmetros de Voigt. Considerando a função R_{III} e os parâmetros $a = 1 \times 10^{-1}$, $a = 1 \times 10^{-2}$ e $a = 1 \times 10^{-3}$, para uma determinada frequência de absorção ($x' = 0$), obtém-se a comparação expressa na Fig. 5.8.

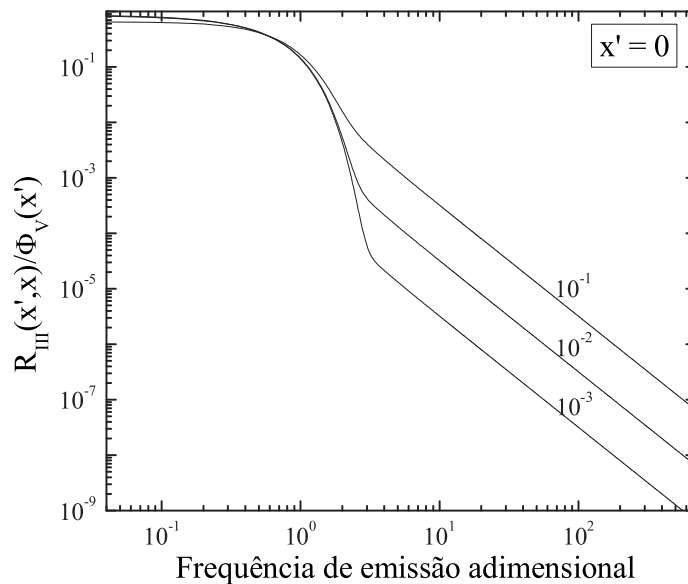


Figura 5.8 : Espectro de emissão quando a frequência de absorção é $x' = 0$, em escala logarítmica, para a distribuição espectral R_{III} , com $a = 1 \times 10^{-3}$, 1×10^{-2} e 1×10^{-1} .

Como se pode observar no gráfico, o comportamento assintótico da função R_{III} é o mesmo para qualquer parâmetro de Voigt, havendo apenas um factor de escala a diferenciar os valores da função de redistribuição. De acordo com os factos já conhecidos, a distribuição com o parâmetro menor apresenta valores de densidade de probabilidade menores, para o mesmo valor de frequência de emissão. Isto significa que as asas da distribuição são mais significativas para os perfis com parâmetros de Voigt superiores, como é já reconhecido.

O facto a realçar da análise do gráfico da figura 5.8 é, contudo, a existência da mesma tendência assintótica para a distribuição R_{III} com quaisquer parâmetros

de Voigt. Ao serem comparados os perfis de emissão para diferentes frequências de absorção, os limites assintóticos seriam os já expressos, como se pode concluir da Fig. 5.7.

O carácter superdifusivo do aprisionamento radiativo manifesta-se claramente, quando a função de redistribuição parcial em frequências é a R_{III} , ou seja, na situação em que há redistribuição completa em frequências no referencial do átomo em repouso, mas já não existe quando a situação é de coerência completa no referencial do átomo, ou seja, nas condições de aplicabilidade das funções R_I e R_{II} . A discussão deste tópico será retomada após a análise das distribuições da opacidade de linha e das distribuições de tamanho de saltos.

A existência de um comportamento do tipo de voo de Lévy em vapores atômicos, quando os perfis espectrais de emissão correspondem a funções de redistribuição parcial em frequências, pode ser testada através da análise da tendência assintótica da distribuição de tamanhos de saltos, $p(r|x')$. Para as funções R_I , R_{II} e R_{III} estas distribuições de tamanho de saltos são apresentadas nas Figs. 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente.

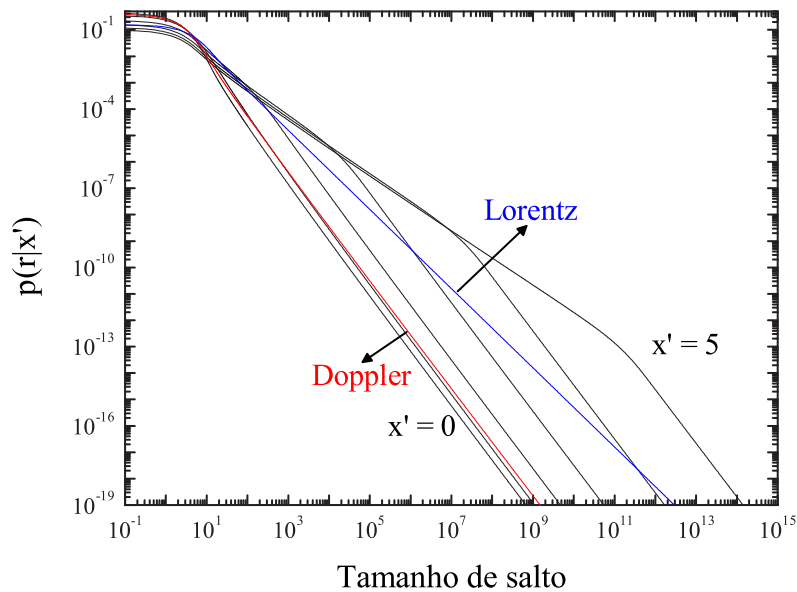


Figura 5.9 : Distribuição de tamanho de salto, para Doppler, Lorentz e R_I , para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Pela análise dos gráficos das Fig. 5.9 a 5.11 confirma-se a não existência de uma assíntota, do mesmo tipo da existente para R_{III} , quando se trata da distribuição com espectro de emissão R_{II} , mas observa-se para R_I um comportamento assintótico evidente. O tipo de comportamento observado para as distribuições espectrais, não é integralmente verificado para as funções de distribuição de tamanho de saltos, uma vez que o perfil espectral de R_I decai muito rapidamente, enquanto que a função $p(r|x')$, com este perfil espectral, apresenta uma tendência assintótica evidente.

A distribuição de tamanhos de saltos para o perfil espectral de R_{II} representada na Fig. 5.10 não apresenta uma tendência assintótica do mesmo tipo da de R_I ou R_{III} . Para valores menores de r , observa-se a diminuição muito pouco acentuada da função $p(r)$. Subitamente, dá-se um corte abrupto nesta tendência e verifica-se a diminuição muito acentuada da densidade de probabilidade, decaindo rapidamente para zero. Este carácter de comportamento dualista manifesta-se a tamanhos de saltos diferentes, conforme o parâmetro de Voigt. Quanto maior este for, mais cedo ocorre o corte em $p(r)$. Além disto, também se verifica que para frequências mais afastadas nas asas, a mudança de comportamento manifesta-se também para maiores tamanhos de saltos. A distribuição para o perfil espectral R_{II} manifesta então uma tendência “assintótica” para valores de r menores, que pode ser identificada com um comportamento do tipo superdifusivo nessa escala de opacidades globais, enquanto que, para tamanhos de saltos superiores, esse comportamento deixa de ser evidenciado.

A função R_I não depende do parâmetro de Voigt, visto o perfil de absorção nas condições de aplicabilidade desta função ser o de Doppler e não o de Voigt. Logo, a distribuição de tamanho de saltos depende apenas da frequência de absorção. Para os valores inteiros de x' de zero a cinco, a função é apresentada. O comportamento assintótico verificado é o mesmo para todas as frequências de absorção, mas há um factor de escala a diferenciar o valor de $p(r|x')$. É interessante notar a existência de dois regimes diferentes e de uma transição brusca entre eles. Para distâncias mais curtas, o comportamento da função coincide para todas as frequên-

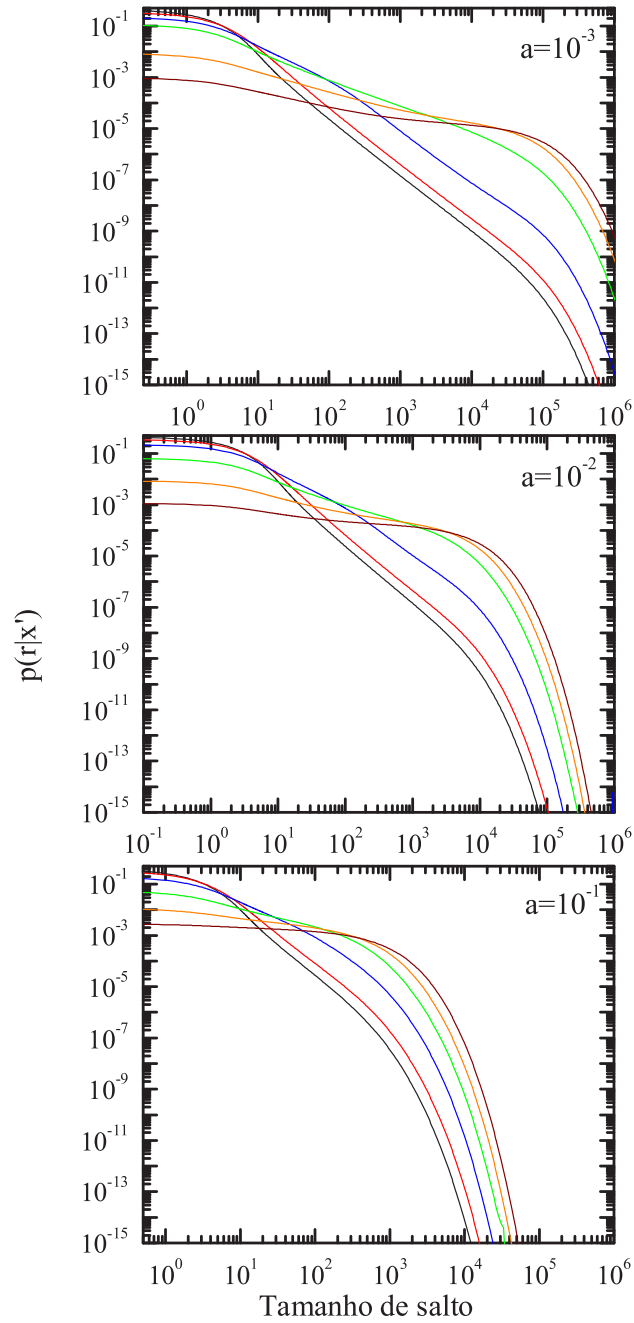


Figura 5.10 : Distribuição de tamanho de salto, para R_{II} , para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

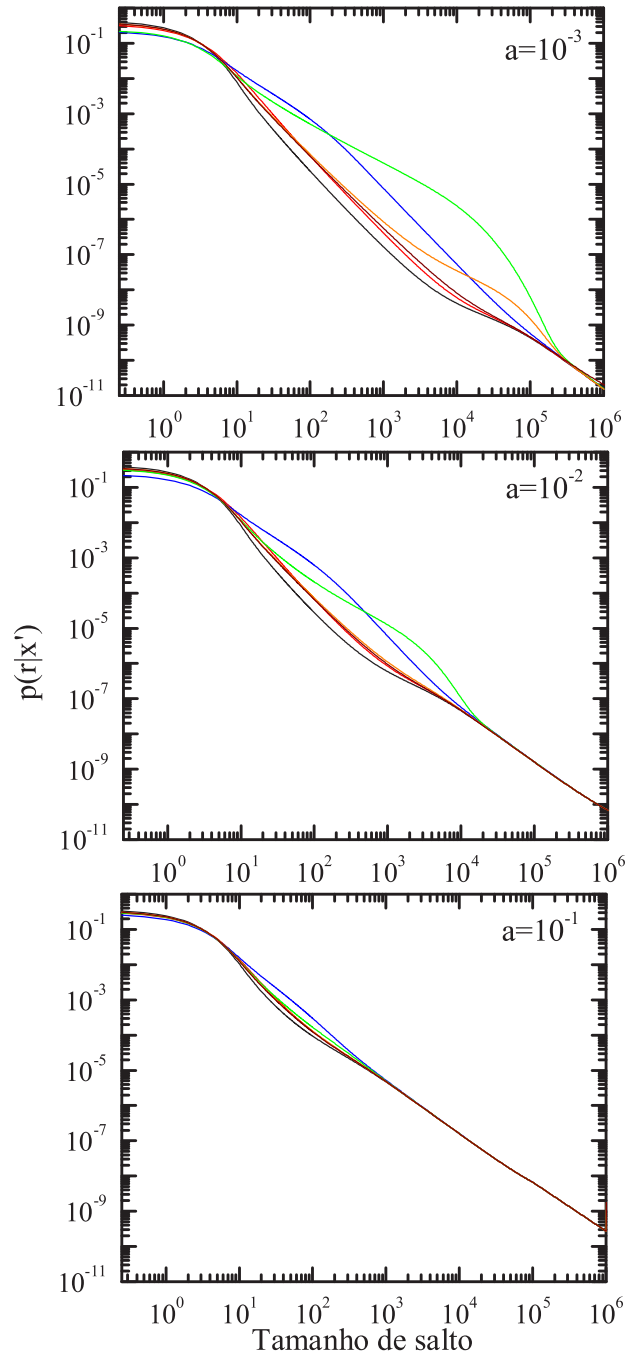


Figura 5.11 : Distribuição de tamanho de salto, para R_{III} , para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

cias de absorção e apresenta um declive mais suave do que para distâncias mais elevadas. Este declive não coincide nem com o existente na $p(r)$ de Doppler, nem na de Lorentz, como se pode observar na figura. Este comportamento está, muito provavelmente, associado com a redistribuição na região do centro de linha onde há uma redistribuição constante (conferir a Fig. 3.4, do capítulo 3, onde a função R_I é apresentada em escala linear e torna-se bem visível o patamar central de redistribuição constante). A esta redistribuição não está associado um carácter do tipo de Doppler, nem do tipo de Lorentz. A uma determinada distância, que depende da frequência de absorção, dá-se uma transição para outro regime em que o declive do gráfico que representa a distribuição de tamanho de saltos se acentua consideravelmente. A relação entre o valor da frequência de absorção e a distância a que se dá a transição não é evidente, mas é claramente visível que quanto mais afastadas do centro de linha as frequências de absorção forem, a transição entre os dois regimes ocorre a distâncias não proporcionalmente maiores, mas muito superiores. Assim, para $x' = 0$, a transição ocorre a uma distância (na escala de opacidades globais) de cerca de 10 e para $x' = 1$ a cerca de 25, enquanto que para $x' = 2$, a transição já se dá a uma opacidade global de 300. Para os tamanhos de saltos superiores, a função R_I apresenta a mesma tendência que a função $p(r)$ de Doppler. O declive da função (para $\log(r) \geq 10$ e $x' = 0$), expressa em termos logarítmicos é $-2,036$. O parâmetro μ , que define o carácter de voo de Lévy, $p(r|x') \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^{(1+\mu)}}$ pode ser obtido através do declive da recta $\log[p(r|x')] = -(1+\mu)\log(r)$. Consequentemente, obtém-se $-(1+\mu) = -2,036 \Leftrightarrow \mu = 1,036$, que é um valor praticamente coincidente com o obtido para a função com o perfil de emissão de Doppler. Assim, confirma-se que a tendência assintótica da distribuição de tamanho de saltos para R_I existe e coincide com a de Doppler.

Relativamente à distribuição de tamanho de saltos para o perfil espectral R_{III} , esta é apresentada para diferentes parâmetros de Voigt. Para cada a , são consideradas várias frequências de absorção. A tendência assintótica é a mesma para qualquer frequência de absorção e para qualquer parâmetro de Voigt, sendo que

$R_{III}(x|x')$ para o mesmo a coincidem e para a 's diferentes, são paralelas.

As distribuições para os parâmetros de Voigt maiores atingem o regime assintótico muito mais rapidamente. Quando $a = 0,1$, o regime assintótico é atingido a partir do tamanho de salto de cerca de 600, enquanto que para $a = 0,001$, o mesmo só se alcança para tamanhos de saltos superiores a 2×10^5 . Este facto é justificado pela maior importância que as asas da distribuição apresentam com o valor crescente do parâmetro de Voigt, o que implica uma aproximação mais rápida do comportamento superdifusivo evidenciado para as funções com parâmetros de Voigt mais elevados. O comportamento diferenciado de acordo com a frequência de absorção só é visível até se atingir o regime assintótico, altura em que, para todas as frequências de absorção, a distribuição de tamanho de saltos tem o mesmo comportamento.

Relativamente à distribuição de tamanho de saltos com perfil espectral R_{III} , o parâmetro μ pode ser encontrado da mesma forma que anteriormente. Efectuando um ajuste linear aos pontos da função para $\log(r) \geq 5,2$ (para $a = 1 \times 10^{-3}$ e frequência de absorção $x' = 0$), obtém-se um declive de $-1,490$, pelo que o parâmetro μ vem $-(1 + \mu) = -1,490 \Leftrightarrow \mu = 0,490$. Este valor é praticamente coincidente com o valor de $1/2$, correspondente a este parâmetro para o caso de CFR, com as distribuições de Lorentz e Voigt. Assim, é possível concluir que o comportamento superdifusivo da radiação é do mesmo tipo, tanto quando existem condições de CFR com as distribuições de Lorentz e Voigt, como de PFR, com o perfil de R_{III} .

A função densidade de probabilidade de opacidade de linha está representada nas Figs. 5.12, 5.13 e 5.14 para as distribuições espectrais de R_I , R_{II} e R_{III} , respectivamente.

Da análise dos gráficos, o primeiro aspecto que se observa é o facto de, quando a função de redistribuição em frequências é R_{II} existir um corte abrupto no valor de $H(k|x')$, que provoca $\lim_{k \rightarrow 0} H(k|x') \rightarrow 0$. Isto vem confirmar as observações já efectuadas, relativamente às funções de distribuição espectral e distribuição de tamanho

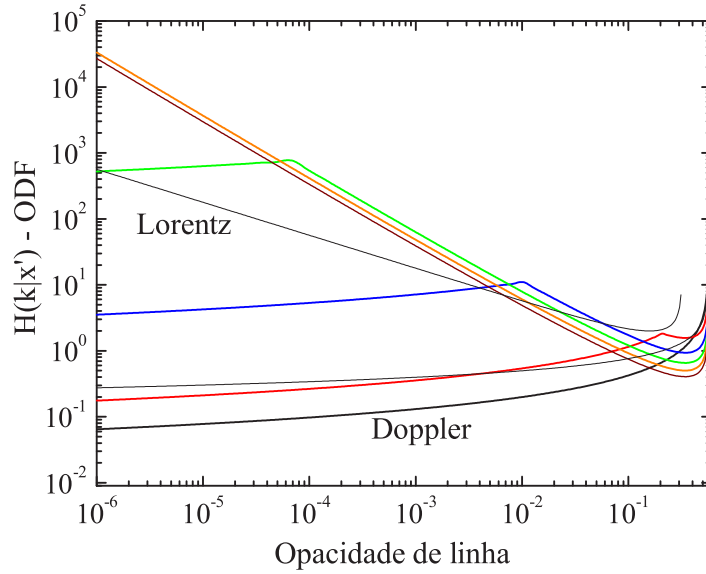


Figura 5.12 : Distribuição de opacidades de linha, em escala logarítmica, para a distribuição espectral R_I e para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

de saltos, para o perfil R_{II} .

No que concerne às distribuições para o perfil de emissão de R_{III} , é facilmente observável a existência de uma tendência assintótica, igual para quaisquer frequências de emissão e parâmetros de Voigt considerados. Como referido anteriormente, para os diferentes parâmetros a existe um factor de escala entre os valores de $H(k)$ ($k \rightarrow 0$), mas o comportamento assintótico verificado é o mesmo.

No gráfico da Fig. 5.15 é possível observar dois efeitos diferentes do valor do parâmetro de Voigt, para a distribuição de R_{III} . O primeiro prende-se com o valor da ODF nas asas da distribuição, ou seja, para valores pequenos de k e mostra que este diminui à medida que a também diminui, uma vez que as asas da distribuição assumem uma maior importância para distribuições mais próximas da Lorentziana. O segundo efeito relaciona-se com a existência de dois regimes distintos de comportamento. O regime onde se manifesta a tendência assintótica, e que reflecte o carácter Lorentziano das asas da distribuição, e o regime para o centro de linha, muito semelhante à redistribuição de centro de linha de R_I . A transição entre os dois ocorre a um valor de opacidade de linha que depende do parâmetro de Voigt.

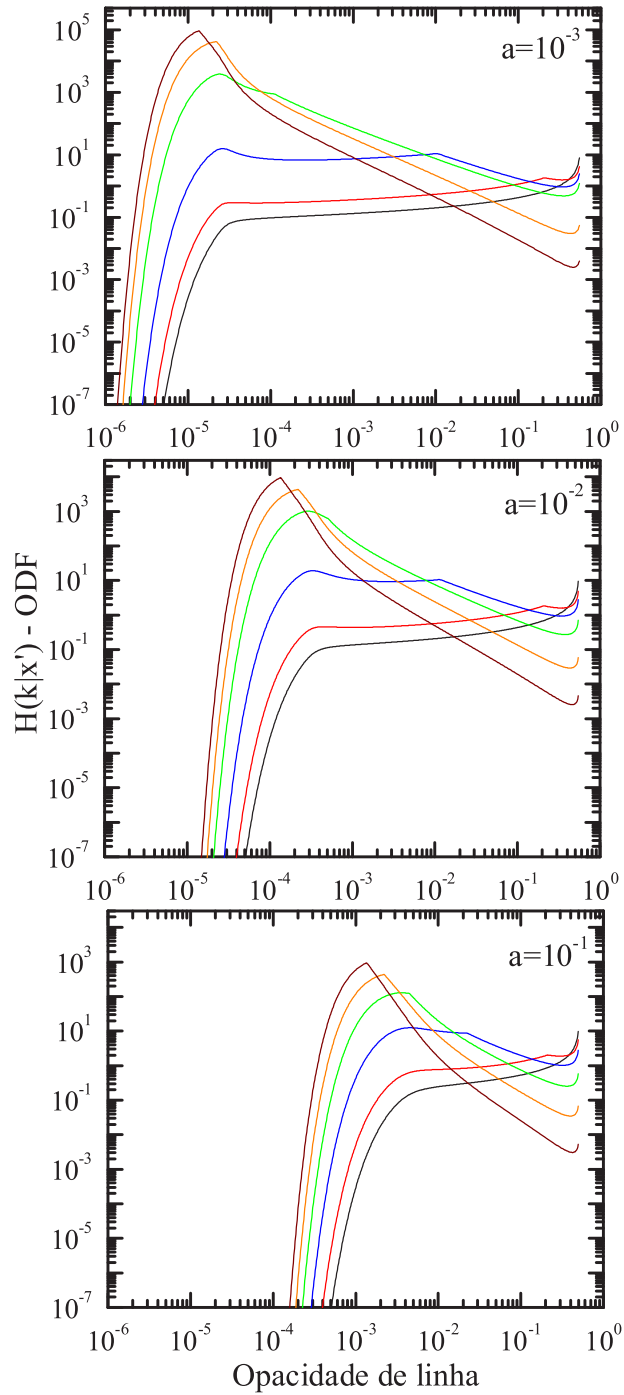


Figura 5.13 : Distribuição de opacidades de linha, em escala logarítmica, para a distribuição espectral R_{II} e para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

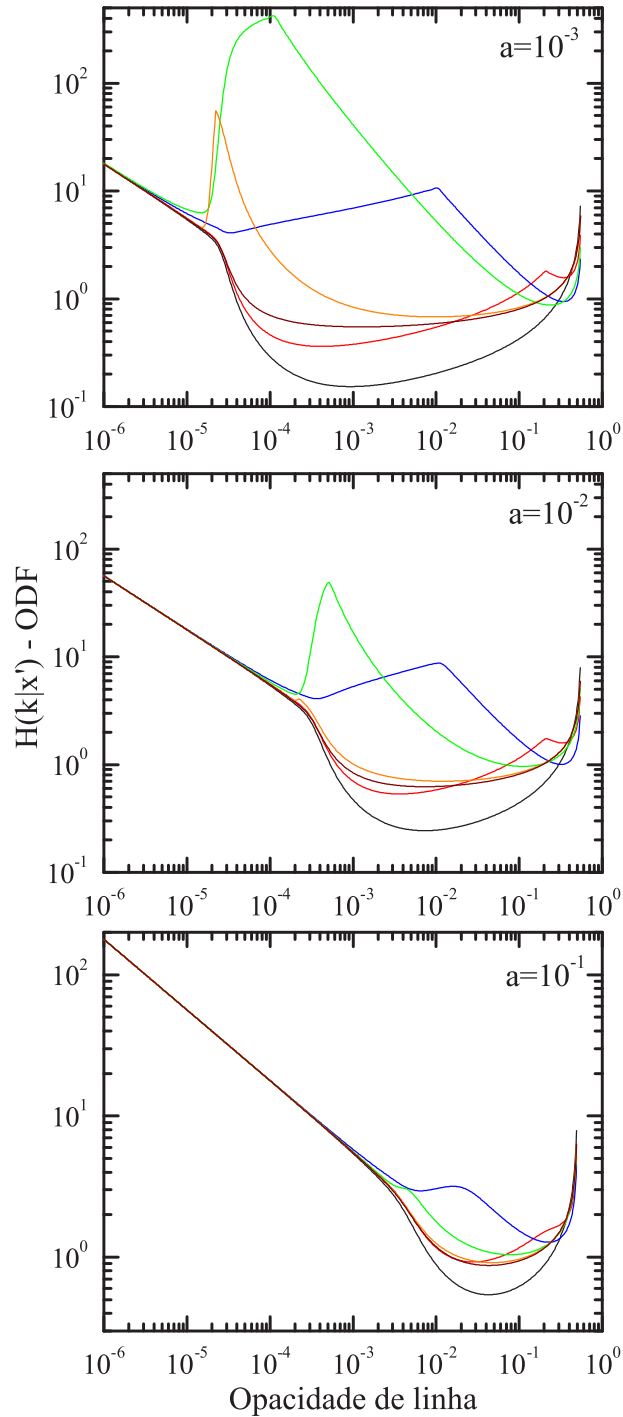


Figura 5.14 : Distribuição de opacidades de linha, em escala logarítmica, para a distribuição espectral R_{III} e para frequências de absorção de $x'=0, 1, 2, 3, 4$ e 5 .

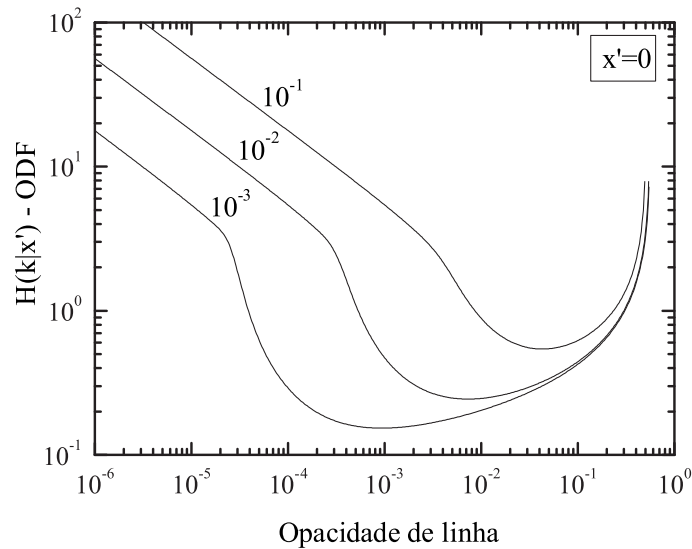


Figura 5.15 : Distribuição de opacidades de linha, em escala logarítmica, para a distribuição espectral R_{III} , para $x' = 0$ e com $a = 1 \times 10^{-3}$, 1×10^{-2} e 1×10^{-1} .

Quanto menor este for, a menores valores de k esta transição ocorre, ou seja, mais afastada do centro de linha. Assim, o comportamento assintótico do tipo de Lorentz manifesta-se mais cedo, *i.e.*, para maiores valores de k , quando o parâmetro a é superior.

Relativamente à distribuição de opacidades de linha com o perfil espectral R_I , a análise apresenta resultados diferentes. Verifica-se a existência de dois regimes, embora diferentes do observado para a função com a distribuição espectral R_{III} . Um corresponde à redistribuição constante no núcleo central de frequências e outro corresponde ao comportamento dos fótons das asas de tipo de Doppler (contrariamente a $H(k)_{R_{III}}$, em que a assíntota é Lorentziana). A transição entre os dois depende, como visto para a função $p(r|x')$, da frequência de absorção. Quanto maior esta for, mais nas asas da distribuição esta transição ocorre, ou seja, para menores valores de opacidades de linha. Por este motivo, essa transição não é visível no gráfico para as frequências $x' = 4$ e $x' = 5$, mas ela ocorre. No entanto, apenas para opacidades de linha inferiores a 1×10^{-6} (foi verificada essa transição de regime). O comportamento no centro de linha é do mesmo tipo para todas as frequências de absorção

representadas e não corresponde nem a um comportamento do tipo de Doppler, nem de Lorentz. Quanto às asas da distribuição, estas são, tipicamente, de tipo Doppler.

A única distribuição de opacidades de linha com um carácter assintótico marcado é aquela cuja distribuição espectral é a correspondente à função R_{III} . Para esta é possível estimar o parâmetro p_e a partir da relação logarítmica deduzida com base na Eq. 5.62 expressa por:

$$\log[H(k|x')] \underset{k \rightarrow 0}{\sim} - \left[\frac{1}{p_a} + \left(1 - \frac{p_e}{p_a} \right) \right] \log(k). \quad (5.77)$$

Sabendo que p_a corresponde ao parâmetro da distribuição de Voigt, ou seja, $p_a = 2,00$, é possível obter o parâmetro correspondente à emissão p_e , determinando o declive da recta obtida na distribuição de opacidades. Para valores de $\log(k) \leq -5$ e $x' = 0$, obtém-se o valor de $-0,500$, de onde se conclui que $p_e = 2,00$. Este valor confirma o valor encontrado na análise do comportamento assintótico da função de distribuição espectral. Coincide também com o parâmetro p obtido para as distribuições de Lorentz e Voigt, para condições de redistribuição completa em frequências.

Torna-se pertinente voltar à análise do comportamento das funções estudadas, quando o perfil espectral é o de R_{II} , uma vez que este é o único em que se verifica uma quebra abrupta nas funções consideradas. Essa quebra é a manifestação da falha do carácter superdifusivo, para o mecanismo espectral de R_{II} . Ao atender à distribuição de tamanho de saltos verifica-se que o carácter superdifusivo está patente na região de menores saltos, enquanto deixa de se verificar para saltos maiores. Comparando com a distribuição de opacidades de linha, o mesmo comportamento é observado. Para as opacidades menores, correspondentes às frequências das asas da distribuição, há uma quebra abrupta da função para zero. Consequentemente, para as asas da distribuição não se verifica a existência de um comportamento superdifusivo, como acontece para R_{III} .

A existência de um carácter superdifusivo na migração da energia em vapores atômicos está relacionada com o tipo de redistribuição que ocorre no referencial do átomo em repouso (ARF). Uma imagem geral dos efeitos da redistribuição parcial

em frequências é captada atendendo a duas características principais: (i) a coerência no ARF não origina imediatamente coerência no referencial do laboratório (LRF), devido ao facto de a função de redistribuição definida no referencial do átomo em repouso ser pesada com a distribuição Maxwelliana de velocidades e (ii) apesar disto, o carácter de redistribuição (ou não) no ARF vai, eventualmente, manifestar-se como a correspondente assíntota Lorentziana no LRF para opacidades de linha pequenas, mas vapores suficientemente densos. A redistribuição completa no ARF para R_{III} vai dar origem à assíntota Lorentziana de CFR, de carácter superdifusivo, em meio infinito, mesmo sob condições de redistribuição parcial em frequências. A coerência completa no ARF, para a distribuição de R_{II} , vai revelar-se no LRF como uma quebra no carácter superdifusivo.

A redistribuição parcial no LRF deve-se à redistribuição de tipo Lorentz no ARF. Quando esta é causada pelo alargamento natural e colisional, um parâmetro de Voigt mais elevado vai corresponder a um efeito de maior redistribuição no ARF. Quando é causada pelo alargamento exclusivamente natural, mantém-se a coerência completa no referencial do átomo. Estes efeitos podem ser deduzidos sem tomar em consideração o alargamento de Doppler, uma vez que este só redistribui o perfil espectral do ARF para o referencial do laboratório com a largura natural de Doppler, não alterando os efeitos verificados. Concomitantemente, um aumento no parâmetro de Voigt vai implicar uma diminuição na importância dos efeitos da redistribuição parcial para R_{III} e um valor superior de opacidade de linha para a quebra do comportamento superdifusivo de R_{II} .

A migração da energia de excitação electrónica é regida, a uma escala elevada de opacidade global, por um comportamento do tipo superdifusivo de CFR Lorentz, quando no referencial do átomo em repouso há redistribuição completa em frequências. Quando a emissão é intrinsecamente coerente, o carácter da migração é de difusão regular, apesar de a pequenas escalas haver uma forte retenção do carácter superdifusivo.

A equação de difusão (Eq 5.5) pode ser considerada aproximadamente válida

para escalas elevadas. Nas condições experimentais em que as condições de R_{II} sejam realistas e para tamanhos de saltos suficientemente elevados, considerar a difusão como Browniana é válido para a distribuição de R_{II} . Assim, em princípio, deverá ser possível utilizar uma equação do tipo das de difusão para a redistribuição representada por R_{II} , tanto para as coordenadas espaciais como de frequência. Para escalas menores e para tempos mais baixos (número de saltos menor), permanece um carácter de difusão rápida pois a distribuição de tamanho de saltos tem uma diminuição bastante suave; os saltos relativamente grandes são bastante prováveis. Deverá também ser possível definir um coeficiente médio de transporte para a migração da radiação, mesmo para uma escala pequena em que o comportamento é semelhante ao comportamento superdifusivo, pois os saltos maiores correspondem ao escape do volume considerado.

O cálculo das diversas funções analisadas, em particular a distribuição de opacidades de linha, foi efectuado tendo em conta as funções de redistribuição parcial em frequências integradas no ângulo $R(x', x)$, que inclui a aproximação de considerar a emissão isotrópica e não as funções resolvidas no ângulo, $R(x', \mathbf{k}'; x, \mathbf{k})$. Como já foi discutido no capítulo 2, existem várias razões que justificam o uso desta aproximação, sem prejuízo para as conclusões alcançadas. Em primeiro lugar, foi já provado que a dependência das funções de redistribuição com a frequência é muito mais marcada do que com o ângulo entre a direcção de absorção e a direcção de emissão [Mihalas 1978, Cannon 1985, Hubeny 1984], isto é, a dependência da frequência domina sobre a angular. Além deste facto, foi verificado que o comportamento assintótico das funções integradas no ângulo ou resolvidas no ângulo é o mesmo [Frisch 1980], pelo que o comportamento assintótico das funções que resultem da utilização das funções de redistribuição integradas no ângulo ou resolvidas no ângulo deverá ser o mesmo. A dependência angular das funções de redistribuição em frequências é, portanto, irrelevante no que concerne ao comportamento assintótico dessas funções e das que delas advêm.

A função de redistribuição em frequências R_{II} remete para uma situação em que o mecanismo de alargamento da linha espectral, no referencial do átomo em repouso, é apenas o alargamento natural. No referencial do laboratório, surge também o alargamento de Doppler. Não ocorrem colisões que influenciem a FWHM da distribuição de Lorentz. Por outro lado, a função R_{III} refere-se à situação em que além do alargamento natural e de Doppler, manifesta-se também o alargamento colisional. As colisões ocorrem frequentemente, originando uma situação de total redistribuição de frequências, no ARF. Estas duas funções, R_{II} e R_{III} , são as funções clássicas e habitualmente utilizadas no estudo de situações de redistribuição parcial em frequências. No entanto, tanto uma como outra, remetem para casos limite, que raras vezes ocorrem nas situações concretas de redistribuição em vapores atômicos [Mihalas 1978, Post 1986, Stenflo 1996].

A probabilidade que uma colisão elástica destrua a correlação entre as frequências dos fótons absorvidos e reemitidos no ARF, P_c , pode ser usada para definir uma função de redistribuição em frequências, adaptada a cada situação concreta. Como já visto em capítulos anteriores:

$$R(x', x) = (1 - P_c) R_{II}(x', x) + P_c R_{III}(x', x), \quad (5.78)$$

onde $P_c = \frac{\gamma_c}{\gamma_c + \Gamma_r}$. Como visto no capítulo 4, γ_c refere-se à taxa de colisões elásticas sofridas pelas espécies excitadas. Para os limites de altas densidades, a função P_c tende para 1, enquanto que para baixas densidades, o seu valor aproxima-se do 0. Consequentemente, para vapores muito pouco densos e em condições de redistribuição parcial em frequências, a função de redistribuição indicada é R_{II} , enquanto que para vapores muito densos, a escolha tende para R_{III} . Para valores intermédios de densidades, a função evidenciada na equação anterior é a mais indicada, dependendo o valor de P_c da densidade do vapor em causa.

Relativamente aos resultados experimentais discutidos no capítulo 4, referentes às condições descritas nos artigos de Post e van de Weijer [Post 1986, Post *et al* 1986, van de Weijer e Cremers 1985], as condições físicas replicadas nas simulações efec-

tuadas onde não existia árgon correspondiam a valores de P_c que oscilavam entre cerca de 1% e 30%. Para o primeiro valor de densidade de mercúrio, ou seja, para a probabilidade P_c mais baixa, isto significa que o peso relativo das funções R_{II} e R_{III} é de 99% e 1%, respectivamente. Para a situação com a maior densidade de mercúrio, estes pesos alteram-se para 70% (R_{II}) e 30% (R_{III}).

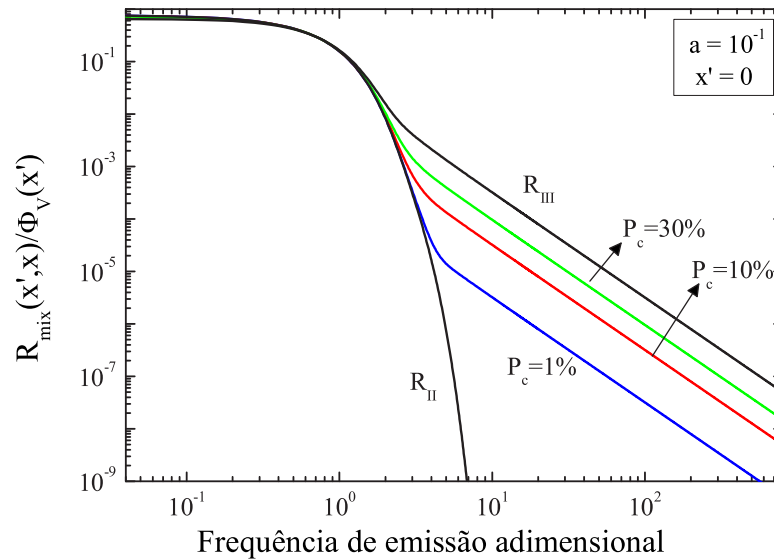


Figura 5.16 : Função espectral ponderada de R_{II} e R_{III} , com P_c variável.

Na Fig. 5.16 é apresentada a função $R(x',x)$, como a média ponderada das funções de redistribuição R_{II} e R_{III} , com a probabilidade de colisões descorrelacionarem as frequências de absorção e reemissão variável entre 1% e 30%. O parâmetro de Voigt considerado é $a = 0,1$, muito próximo do valor utilizado nas simulações mencionadas anteriormente, em que $a = 0,085$.

Como se pode concluir pela análise do gráfico, a função espectral resultante tem um carácter marcadamente semelhante ao de R_{III} . Mesmo para o valor de P_c mais baixo, para o qual apenas um por cento da redistribuição se deve ao mecanismo de R_{III} e os outros noventa e nove por cento são governados por R_{II} , a forma resultante da função da redistribuição é correspondente à da função R_{III} . No entanto, à medida que P_c diminui, verifica-se que o comportamento da função tende, para valores de frequências mais próximas do centro de linha, a coincidir com o de R_{II} , passando

a assumir o carácter de R_{III} apenas para frequências mais afastadas. Apesar desta tendência, a passagem do comportamento tipo R_{II} para o tipo R_{III} ocorre sensivelmente ao mesmo valor de frequência para os valores de P_c aqui considerados, ou seja, não se verifica uma grande diferença no valor desta frequência para P_c desde 1% até 30%.

Mediante estes resultados é possível concluir que os resultados experimentais respeitantes a células realistas e baseadas nos artigos supramencionados reflectem um carácter superdifusivo com comportamento bastante similar ao da migração sob condições de redistribuição parcial em frequências com a função R_{III} . Mesmo para $P_c = 1\%$, o efeito colisional é determinante, pois condiciona o carácter superdifusivo da migração da excitação, inclusive em meios infinitos. Assim, apesar da existência de colisões capazes de descorrelacionar as frequências dos fótons emitidos e absorvidos ser pouco significativa (pelo menos nas condições em que $P_c = 0,01$), estas terão um papel fundamental na dinâmica da radiação no vapor, uma vez que quebram a coerência completa que se verificaria no referencial do átomo em repouso e originam uma migração fotónica do tipo superdifusivo.

A esta discussão é necessário acrescentar que os efeitos das dimensões físicas finitas da célula não foram consideradas. Um dos efeitos desta truncagem deve manifestar-se no comportamento difusivo dos vapores com perfil espectral apenas descrito pela função R_{II} . Nesta situação, o comportamento observado poderá ser apenas o superdifusivo (que se manifesta para escalas menores), se o tamanho da célula for menor que o tamanho de saltos para o qual se manifesta a quebra abrupta na função.

5.5 Considerações finais

Um comentário final sobre a utilidade da função distribuição de opacidades de linha nos meios astrofísicos impõe-se. Nestes, a distribuição espectral é deveras complicada, uma vez que há sobreposição, total ou parcial, de um elevado número de linhas. Também em meios atómicos laboratoriais, como os estudados neste traba-

lho, a ocorrência de estruturas complexas em vez de uma linha simples é comum; tome-se como exemplo as estruturas isotópicas e hiperfinas das linhas de 185 e 254 nm, estudadas no capítulo anterior. Tipicamente, a consideração completa e directa da totalidade das linhas (a que se adiciona a emissão no contínuo quando existente) na modelização da dinâmica das reacções é proibitiva. No entanto, esta pode ser substituída pelo uso da ODF, que tem a vantagem de ser uma função suave, apesar de englobar a mesma informação fisicamente relevante que a distribuição espectral. Os estudos pormenorizados desta abordagem mostram que as distribuições de opacidades de linhas reproduzem correctamente (com uma exactidão bastante aceitável), tanto fluxos emergentes como a estrutura física da atmosfera estelar [Mihalas 1978].

Em artigos publicados em 2001 e 2002, Wehrse e os seus colaboradores usaram uma descrição estatística em que o número de linhas era dado por uma distribuição exponencial (de Poisson) com relativo sucesso [Baschek *et al* 2001, Wehrse *et al* 2002]. Contudo, nestes trabalhos não foi tentada uma investigação da dependência da ODF dos detalhes característicos dos perfis espectrais e das suas propriedades. No âmbito do presente trabalho (e do artigo [Alves-Pereira *et al* 2007a]) é dado um passo importante nesta direcção, já que é levada em consideração a influência detalhada dos perfis de absorção e de emissão no processo de difusão anómala, apesar de estes serem considerados como sendo constituídos por apenas uma linha. Deste modo, este trabalho deverá ter uma aplicação directa na direcção definida pelo trabalho de Wehrse.

A utilização da formulação em termos de ODF para o cálculo directo do perfil espectral apresenta as vantagens de necessitar de um número reduzido de parâmetros, de as expressões analíticas permitirem uma melhor compreensão da influência dos perfis espectrais no processo de transferência radiativa e de as distribuições de opacidade de linha poderem ser eficientemente calculadas utilizando as transformadas de Fourier [Baschek *et al* 2001, Wehrse *et al* 2002].

Capítulo 6

Conclusões

Foi feito um estudo simulacional do fenómeno de aprisionamento radiativo em vapores atómicos, com especial relevo para os efeitos da redistribuição parcial em frequências, em cada evento de reemissão pós absorção.

Numa primeira fase do trabalho, foram consideradas células unidimensionais e calculados os parâmetros principais do aprisionamento. O processo de excitação das células foi variado entre excitação homogénea (baseado no modo de funcionamento das lâmpadas fluorescentes) e fotoexcitação, com uma fonte com perfil de emissão idêntico à espécie radiante do interior da célula. Assim, foram calculados a eficiência média de população para cada uma das n gerações simuladas, a probabilidade média de reabsorção de cada geração, o tempo médio global de aprisionamento e a eficiência global do aprisionamento. Além destas grandezas, também os espectros detectados frontal e lateralmente e as distribuições espaciais das várias gerações de espécies excitadas foram estimadas. Todos estes parâmetros foram obtidos sob condições de redistribuição completa em frequências, pelo que um evento de absorção/reemissão é considerado totalmente independente do anterior. Verificou-se que o tempo médio de aprisionamento no interior de uma célula aumenta significativamente com o aumento da opacidade da célula. Conclui-se também que o aumento desta grandeza contribui, ainda, para uma diminuição do rendimento global de emissão, como consequência do aprisionamento mais eficiente aí sentido, desde que a desactivação não

radiativa seja possível. Caso contrário, o rendimento global de reemissão é sempre unitário. Dois objectivos principais foram atingidos: primeiro, estabeleceram-se as tendências de comportamento esperado para um gás de uma espécie radiante, sob condições de aprisionamento da radiação emitida e, segundo, obteve-se o grau de sensibilidade necessária para otimizar a utilização de cada um dos métodos computacionais utilizados para o efeito.

O aprisionamento em células tridimensionais foi de seguida estudado e as mesmas grandezas já referidas estimadas. Verificou-se que as tendências para o rendimento global de emissão e tempo médio de aprisionamento efectivo se mantêm, com o primeiro a diminuir e o segundo a aumentar, com o aumento das dimensões ópticas das células. Os espectros detectados manifestam o fenómeno de auto-inversão do centro de linha, em diferentes graus, conforme a posição e o local da detecção e o tipo de excitação externa. Os espectros detectados lateralmente, a meio da célula cilíndrica na direcção longitudinal, apresentam uma inversão de linha bastante pronunciada, enquanto que os detectados frontalmente, junto do topo onde é feita a excitação não manifestam tão marcadamente este fenómeno, quando a excitação primária provocada é homogénea: No caso de fotoexcitação, as conclusões são as mesmas, com a ressalva de que o fenómeno de inversão de centro de linha praticamente não corresponde a uma inversão no sentido literal da palavra, mas sim ao atingir de uma plataforma, ou seja, o pico correspondente ao centro de linha não existe, mas também não corresponde a uma inversão, apenas a um patamar aproximadamente constante. A distribuição espacial das espécies excitadas de gerações consecutivas traduz fielmente o espraçamento da radiação através da célula. Verifica-se aqui, graficamente, a existência do modo invariante, correspondente ao modo fundamental de Holstein, quando a distribuição espacial das espécies excitadas não se altera com a evolução do tempo. Este modo, que corresponde a um decaimento monoexponencial, é também posto em evidência na análise do decaimento de intensidade detectado.

Os parâmetros de entrada adimensionais foram substituídos por parâmetros reais e o fenómeno de aprisionamento foi simulado para células realistas, em particular

células que mimetizam o ambiente das lâmpadas fluorescentes, em que a espécie radiante é o mercúrio e, por vezes, está acompanhada do gás inerte árgon. Foi tomada em consideração a constituição isotópica e hiperfina das duas linhas principais do mercúrio para a produção ultravioleta das lâmpadas fluorescentes. Foi feita a comparação das simulações com resultados experimentais existentes na literatura e várias conclusões foram alcançadas. No aprisionamento fotónico da linha de 254 nm do mercúrio, correspondente ao decaimento para o estado fundamental do estado 6^3P_1 , cujo tempo médio de vida intrínseco é cerca de 120 ns, as condições físicas verificadas são de redistribuição completa em frequências. Para este, foi simulado o tempo médio efectivo de aprisionamento, tendo em consideração a estrutura isotópica e hiperfina do mercúrio para esta linha, e os resultados apresentam uma concordância excelente com os experimentais. O algoritmo de cálculo, baseado na representação de difusão múltipla, é assim validado para estas condições. A utilização do perfil espectral de Voigt, considerando a estrutura isotópica e hiperfina, verifica-se ser uma melhor abordagem ao fenómeno de aprisionamento nesta linha, por comparação com a aproximação proposta por Walsh.

O estado 6^1P_1 do mercúrio tem um tempo médio de vida intrínseco pequeno (1,3 ns), o que implica condições de redistribuição apenas parcial em frequências. Foi feita a simulação de células experimentais onde a condição de PFR era obedecida. Para cada simulação foi determinado o peso relativo das funções R_{II} e R_{III} e feita a utilização ponderada das duas. Os resultados da taxa de decaimento do modo fundamental mostram uma concordância extremamente boa, para as células sem gás inerte, e um pouco menos boa, para as células onde existia árgon. Supõe-se que um dos factores que pode ter influência neste aspecto seja o coeficiente de extinção colisional entre espécies de mercúrio e de árgon. Uma discrepância neste valor pode ser a causa do pequeno desfasamento dos valores da taxa de decaimento do modo fundamental, para as células com mistura de substâncias.

A consideração da redistribuição parcial em frequências provou ser fundamental, para a correcta descrição do fenómeno de aprisionamento. Foi feita a comparação

de β_{fund} sob condições de PFR e de CFR, verificando-se que, no último caso, os resultados simulacionais e experimentais estavam em profundo desacordo, ao ponto de nem mesmo a tendência correcta estar contemplada. Isto manifestou-se quer para os casos em que na célula só existia mercúrio, assim como naqueles em que existia árgon, além do mercúrio. As diferenças relativas em β_{fund} quando se considerou CFR e PFR chegaram a ultrapassar os 400%. Provou-se assim a importância fulcral da consideração de memória parcial de eventos passados, no aprisionamento fotónico na linha de 185 nm do mercúrio.

Outro factor fundamental para a correcta simulação dessa linha do mercúrio é a consideração da estrutura isotópica e hiperfina. Sem isto, o aprisionamento é considerado mais eficiente do que na realidade se verifica ser. O facto do coeficiente de absorção para os centros de linha dos diversos componentes ser menor do que para um único componente, provoca a diminuição da eficiência do aprisionamento no interior da célula e, concomitantemente, o aumento da taxa de decaimento do modo fundamental. Provou-se que os resultados não coincidem com os experimentais, caso a estrutura isotópica e hiperfina desta linha seja ignorada.

De seguida foi feito o enquadramento do fenómeno de aprisionamento radiativo no âmbito dos fenómenos difusivos. Foi evidenciado o carácter de difusão anómala, nomeadamente de superdifusão, que este fenómeno, em certas condições espectrais, manifesta. Assim, foi evidenciado o carácter superdifusivo, de voo de Lévy, que o aprisionamento sob condições de CFR com distribuições espectrais de Doppler, Lorentz ou Voigt demonstra. Este carácter ficou patente nas tendências assintóticas demonstradas quer pela distribuição de tamanho de saltos, $p(r)$, quer pela função distribuição de opacidades de linha, $H(k)$. Para as células onde PFR se manifesta, tornou-se evidente a dualidade do carácter difusivo. Assim, quando as condições físicas correspondem à função R_{III} , o espriamento da radiação na célula é claramente mais rápido que a difusão normal Browniana e pode ser descrito pela estatística de um voo de Lévy, sendo classificado de superdifusivo. No caso da função adequada ser R_{II} , a classificação não é tão clara assim. Os fótons de centro de linha, que percorrem

distâncias menores antes de serem reabsorvidos, apresentam um comportamento superdifusivo. No entanto, este falha, para regiões espectrais e de tamanhos de saltos superiores. Os fótons das asas da distribuição, que têm tendência a percorrerem distâncias superiores antes de sofrerem reabsorção, já não manifestam esse carácter superdifusivo, mas antes apresentam um movimento de difusão normal. Para circunstâncias realistas de aprisionamento radiativo, com função de redistribuição R_{II} , conclui-se que a migração radiativa pode ser considerada praticamente difusiva, mesmo para a região espectral de centro de linha.

A tendência assintótica para a distribuição de tamanho de saltos ou distribuição de opacidades de linha evidencia o carácter superdifusivo da migração fotónica e manifesta-se mais cedo ou mais tarde, conforme o parâmetro de Voigt da distribuição espectral em causa. Quanto maior esse for, ou seja, quanto maior contribuição Lorentziana esta tiver, mais cedo (frequências mais próximas do centro de linha) se evidencia esse carácter. Do mesmo modo, para a distribuição R_{II} , quanto maior o parâmetro de Voigt, a frequências mais próximas do centro de linha se quebra o carácter superdifusivo.

Verificou-se que, quando se considera a função de redistribuição como a média, ponderada pela probabilidade de existirem colisões que quebram a correlação entre as frequências de absorção e reemissão, independentemente da proporção entre R_{II} e R_{III} , o carácter migratório da radiação é claramente superdifusivo e igual ao de R_{III} .

Um dos passos que seria importante para a prossecução desta linha de investigação prende-se com o acoplamento da cinética de plasmas à cinética fotónica. Neste âmbito, a consideração das interacções electromagnéticas entre as várias espécies carregadas, responsáveis por efeitos colectivos, devido ao seu longo alcance, da difusão das diferentes partículas existentes no plasma (electrões, iões e átomos) e da condução térmica, entre outros efeitos, juntamente com o transporte radiativo torna-se bastante relevante. Este estudo é importante, no sentido de aproximar da realidade física o estudo do aprisionamento em condições correspondentes às das

lâmpadas fluorescentes.

O aprisionamento radiativo é, como já mencionado anteriormente, um tema amplamente estudado. Este trabalho em particular insere-se numa tendência de tratar este assunto com uma inflexão menos centrada nas aproximações analíticas, que pautaram grande parte dos trabalhos na área, e mais marcada pela descrição menos aproximada do fenómeno, recorrendo em maior escala a tempo e capacidade de cálculo das máquinas computacionais. Assim, pretendeu-se dar uma contribuição na modelização do fenómeno em condições físicas (geometrias, densidade, temperatura e condições de redistribuição) realistas, sem o recurso exacerbado a aproximações analíticas às descrições teóricas que traduzem o fenómeno.

Bibliografia

- [Abeywickrama 1997] M. G. Abeywickrama, *Fluorescent Lamps*, em *Lamps and Lighting*, editado por J. R. Coaton e A. M. Marsden, Arnold, London (1997).
- [Allard e Kielkopf 1982] N. Allard, J. Kielkopf, *The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines*, Rev. Mod. Phys. **54** (4), 1103-1182 (1982).
- [Allen e Eberly 1987] L. Allen, J. H. Eberly, *Optical Resonance and Two-Level Atoms*, Dover Publications Inc., New York (1987).
- [Alpert *et al* 1949] D. Alpert, A. O. McCoubrey, T. Holstein *Isotope effect in the imprisonment of resonance radiation*, Phys. Rev. **76** (8), 1257-1259 (1949).
- [Alley 1983] W. E. Alley, *Transfer of resonance radiation as a random walk*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **30** (6), 571-578 (1983).
- [Alves-Pereira *et al* 2007a] A. R. Alves-Pereira, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, M. N. Berberan-Santos, *Photonic superdiffusive motion in resonance line radiation trapping - Partial frequency redistribution effects*, J. Chem. Phys. **126**, 154505(11) (2007).
- [Alves-Pereira *et al* 2007b] A. R. Alves-Pereira, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, M. N. Berberan-Santos, *Radiation trapping in 1D using the Markov chain formalism: a computational physics project*, submetido ao European Journal of Physics (2007).

- [Amblard *et al* 1996] F. Amblard, A. C. Maggs, B. Yurke, A. N. Pargellis, S. Leibler, *Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in actin networks*, Phys. Rev. Lett. **77** (21), 4470-4473 (1996).
- [Anderson *et al* 1985] J. B. Anderson, J. Maya, M. W. Grossman, R. Lagushenko, J. F. Waymouth, *Monte Carlo treatment of resonance-radiation imprisonment in fluorescent lamps*, Phys. Rev. A **31** (5), 2968-2975 (1985).
- [Baeva e Reiter 2003] M. Baeva, D. Reiter, *Monte Carlo simulation of radiation trapping in Hg-Ar fluorescent discharge lamps*, Plasma Chemistry and Plasma Processing **23** (2), 371-387 (2003).
- [Balescu 1995] R. Balescu, *Anomalous transport in turbulent plasmas and continuous time random walks*, Phys. Rev. E **51** (5), 4807-4822 (1995).
- [Ballagh e Copper 1977] R. J. Ballagh, J. Cooper, *The angular dependence of partially redistributed resonant radiation*, Astrophys. J. **213**, 479-491 (1977).
- [Barbosa 2005] S. P. Barbosa, *Transporte radiativo molecular em meios difusores*, Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2005).
- [Bardou *et al* 2002] F. Bardou, J. P. Bouchaud, A. Aspect, C. Cohen-Tannoudji, *Lévy statistics and laser cooling: how rare events bring atoms to rest*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- [Barkai e Klafter 1998] E. Barkai, J. Klafter, *Comment on "Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in actin Networks"*, Phys. Rev. Lett. **81** (5), 1134-1134 (1998).
- [Barkai e Silbey 1999] E. Barkai, R. Silbey *Distribution of single-molecule line widths*, Chem. Phys. Lett. **310** (3-4), 287-295 (1999).
- [Baschek *et al* 2001] B. Baschek, W. von Waldenfels, R. Wehrse, *Opacity distribution in static and moving media*, A. & A. **371**, 1084-1096 (2001).

- [Batchelder 1982] J. S. Batchelder, *The luminescent solar concentrator*, Tese de Doutoramento, California Institute of Technology, Pasadena (1982).
- [Bellan 2006] P. M. Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*, Cambridge University Press, New York (2006)
- [Berberan-Santos e Martinho 1992] M. N. Berberan-Santos, M. G. Martinho, *A linear response approach to kinetics with time-dependent rate coefficients*, J. Chem. Phys. **164** (2), 259-269 (1992).
- [Berberan-Santos *et al* 1995] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, *Stochastic theory of molecular radiative transport*, J. Chem. Phys. **103** (8), 3022-3028 (1995).
- [Berberan-Santos *et al* 1997a] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, *Stochastic theory of combined radiative and nonradiative transport*, J. Chem. Phys. **107** (24), 10480-10484 (1997).
- [Berberan-Santos *et al* 1997b] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, *Radiative migration of electronic excitation energy: theory and experiment*, J. Fluoresc. **7** (1), 119S-121S (1997).
- [Berberan-Santos *et al* 1999] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, *Dynamics of Radiative Transport*, em *Resonance Energy Transfer*, editado por D. L. Andrews e A. A. Demidov, John Wiley & Sons, Chichester (1999).
- [Berberan-Santos 2005] M. N. Berberan-Santos, *Analytical inversion of the Laplace transform without contour integration: application to luminescence decay laws and other relaxation functions*, J. Math. Chem. **38** (2), 165-173 (2005).
- [Berberan-Santos *et al* 2006] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, *Photonic superdiffusive motion in resonance radiation trapping*, J. Chem. Phys. **125**, 174308(7) (2006).

- [Berman e Lamb 1969] P. R. Berman, W. E. Lamb Jr., *Influence of resonant and foreign gas collisions in line shapes*, Phys. Rev. **187** (1), 221-266 (1969).
- [Bezuglov *et al* 1997] N. N. Bezuglov, A. N. Klucharev, A. F. Molisch, M. Allegrini, F. Fuso, T. Stacewicz, *Nonlinear radiation trapping in an atomic vapor excited by a strong laser pulse*, Phys. Rev. E **55** (3), 3333-3350 (1997).
- [Biberman 1947] L. M. Biberman, *On the theory of the diffusion of resonance radiation*, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **17**, 416-426 (1947).
- [Birks 1970] J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Jonh Wiley & Sons, London (1970).
- [Bittencourt 1986] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*, Pergamon Press Lda., Oxford (1986).
- [Boeuf 2003] J. P. Boeuf, *Plasma display panels: physics, recent developments and key issues*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R53-R79 (2003).
- [Born e Wolf 1959] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* 6^a Ed., Pergamon, Oxford (1991).
- [Bouchaud e Georges 1990] J. P. Bouchaud, A. Georges, *Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications*, Physics Reports **195** (4 & 5), 127-293 (1990).
- [Bouchaud e Potters 2000] J. P. Bouchaud, M. Potters, *Theory of Financial Risks: From Statisticals Physics to Risk Management*, Cambridge University Press, Cambridge (2000).
- [Brockmann *et al* 2006] D. Brockmann, L. Hufnagel, T. Geisel, *The scaling laws of human travel*, Nature **439**, 462-465 (2006).
- [Bunsen e Kirchhoff 1860] R. Bunsen, G. Kirchhoff, *Chemische analyse durch spectralbeobachten*, Ann. der Physik **110**, 160 (1860). Citado em W. McGucken, *Nineteenth-Century Spectroscopy*, John Hopkins Press, Baltimore (1969).

- [Bychuk e O'Shaugnessy 1995] O. V. Bychuk, B. O'Shaugnessy, *Anomalous diffusion at liquid surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74** (10), 1795-1798 (1995)
- [Cannon 1985] C. J. Cannon, *The Transfer of Spectral Line Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge (1985).
- [Cayless 1986] M. A. Cayless, *Radiation Transport in High-Pressure Discharge Lamps*, em [Proud e Luessen 1986].
- [Chen 1984] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Volume 1: Plasma Physics* 2^a Ed., Plenum Press, New York (1984).
- [Chandrasekhar 1944] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere II*, Astrophys. J. **100** (1), 76-86 (1944).
- [Chandrasekhar 1945a] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere V*, Astrophys. J. **101** (1), 97-107 (1945).
- [Chandrasekhar 1945b] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere VII*, Astrophys. J. **101** (3), 328-347 (1945).
- [Chandrasekhar 1945c] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere VIII*, Astrophys. J. **101** (3), 348-355 (1945).
- [Chandrasekhar 1946a] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere X*, Astrophys. J. **103** (3), 351-370 (1946).
- [Chandrasekhar 1946b] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XI*, Astrophys. J. **104** (1), 110-132 (1946).
- [Chandrasekhar 1946c] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XII*, Astrophys. J. **104** (2), 191-202 (1946).
- [Chandrasekhar 1947a] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XIII*, Astrophys. J. **105** (1), 151-163 (1946).

- [Chandrasekhar 1947b] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XIV*, *Astrophys. J.* **106** (1), 164-203 (1947).
- [Chandrasekhar 1947c] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XV*, *Astrophys. J.* **105** (3), 424-434 (1947).
- [Chandrasekhar 1947d] S. Chandrasekhar, *The transfer of radiation in stellar atmospheres*, *Bulletin of the American Mathematical Society* **53** (7), 250-260 (1947).
- [Chandrasekhar 1947e] S. Chandrasekhar, *On the radiative equilibrium of a stellar atmosphere XXI*, *Astrophys. J.* **106** (2), 152-216 (1947).
- [Chandrasekhar 1960] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Dover, New York (1960). Reimpressão da obra homónima de 1950, Oxford University Press, Oxford.
- [Ciccotti *et al* 1987] G. Ciccotti, D. Frenkel, I. R. McDonald, *Simulation of Liquids and Solids, Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam (1987).
- [Cohen-Tannoudji *et al* 1977] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics. Volume One*, John Wiley & Sons, Paris (1977).
- [Compton 1922] K. T. Compton, *Theory of ionization by cumulative actions and the low voltage arc*, *Phys. Rev.* **20** (4), 283-299 (1922).
- [Compton 1923] K. T. Compton, *Some properties of resonance radiation and excited atoms*, *Phil. Mag.* **45**, 750-760 (1923).
- [Crank 1975] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion 2^a Ed.*, Oxford Science Publications, Wiltshire (1975).
- [Curry *et al* 2002] J. J. Curry, G. G. Lister, J. E. Lawler, *Experimental and numerical study of a low-pressure Hg-Ar discharge at high current densities*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2945-2953 (2002).

- [Dakin 1986] J. T. Dakin, *A model of radial variations in the low-pressure mercury-argon positive column*, J. Appl. Phys. **60** (2), 563-570 (1986).
- [Dakin e Bigio 1988] J. T. Dakin, L. Bigio, *Wall-induced inhomogeneities in the low-pressure Ar-Hg positive column*, J. Appl. Phys. **63** (11), 5270-5279 (1988).
- [Debije 2006] M. Debije, *Using selectively-reflecting organic layers to enhance the output of a luminescent solar concentrator*, Dutch Solar Cell R&D Seminnar, Utrecht (2006).
- [DeSilva 2000] A. W. DeSilva, *The evolution of light scattering as a plasma diagnostic*, Contrib. Plasma Phys. **40**, 23-35 (2000).
- [Domke e Hubeny 1988] H. Domke, I. Hubeny, *Scattering of polarized light in spectral lines with partial frequency redistribution: general redistribution matrix*, Astrophys. J. **334**, 527-538 (1988).
- [Eddington 1916] A. S. Eddington, *On the radiative equilibrium of the stars*, Mon. Not. R. Astron. Soc. **77**, 16-35 (1916).
- [Fałęcki 1989] W. Fałęcki, W. Hartman, P. Wiorkowski, *Time resolved multiple scattering of resonance photons*, Z. Phys. D **14**, 111-117 (1989).
- [Fałęcki et al 1991] W. Fałęcki, W. Hartman, R. Bocksch, *New aspects of Holstein's treatment of radiation trapping*, Optics Comm. **83** (3-4), 215-219 (1991).
- [Feller 1968] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, John Wiley & Sons, New York (1968).
- [Fischer et al 1999] E. Fischer, R. Kimmich, U. Beginn, M. Möller, N. Fatkullin, *Segment diffusion in polymers confined in nanopores: A fringe-field NMR diffusometry study*, Phys. Rev. E **59** (4), 4079-4084 (1999).
- [Frisch 1980] H. Frisch, *Non-LTE transfer V. The asymptotics of partial redistribution*, Astron. Astrophys. **83** (12), 166-183 (1980).

- [Frigo e Johnson 2004] M. Frigo and S. G. Johnson, *The FFTW web page*, <http://www.fftw.org/> (2004).
- [Frigo e Johnson 2005] M. Frigo and S. G. Johnson, *The design and implementation of FFTW3*, Proceedings of the IEEE, **93** (2), 216-231 (2005).
- [Fuhr e Wiese 1998] J. R. Fuhr e W. L. Wiese, *NIST Atomic Transition Probability Tables. CRC Handbook of Chemistry and Physics 78*, editado por D. R. Lide, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1998.
- [Gallagher 1996] A. Gallagher, *Line shapes and radiation transfer*, em *Atomic, Molecular & Optical Physics Handbook*, editado por G.W. F. Drake, AIP Press, New York, 220-232 (1996).
- [Gelbwachs 1988] J. A. Gelbwachs, *Atomic resonance filters*, J. Quantum Electr. **24** (7), 1266-1277 (1988)
- [Giuliani *et al* 2005] J. L. Giuliani, G. M. Petrov, J. P. Apruzese, J. Davis, *Non-local radiation transport via coupling constants for the radially inhomogeneous Hg-Ar positive column*, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 236-249 (2005).
- [Grossman *et al* 1986] M. W. Grossman, R. Lagushenko e J. Maya, *Isotope effects in low pressure Hg-rare-gas discharges*, Phys. Rev. A **34** (5), 4094-4102 (1986).
- [Hayner 1925] L. J. Hayner, *The persistence of the radiation excited in mercury vapor*, Phys. Rev. **26**, 364-375 (1925).
- [Hedin 2002] J. Hedin, *Design and construction of a potassium Faraday filter for potassium Lidar system daytime operation at Arecibo Observatory*, Luleå University Library, Puerto Rico (2002).
- [Herd *et al* 2005] M. T. Herd, J. E. Lawler. K. L. Menningen, *Radiation trapping of the Hg 254 nm resonance line*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 3304-3311 (2005).
- [Holstein 1947] T. Holstein, *Imprisonment of resonance radiation in gases*, Phys. Rev. **72** (12), 1212-1233 (1947).

- [Holstein 1951] T. Holstein, *Imprisonment of resonance radiation in gases. II*, Phys. Rev. **83** (6), 1159-1168 (1951).
- [Holt 1976] H. Holt, *Radiation trapping at low pressures*, Phys. Rev. A **13**, 1442-1447 (1976).
- [Hopf 1934] E. Hopf, *Mathematical Problems of Radiative Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge (1934). Citado em [Mandel e Wolf 1995].
- [Hubeny 1984] I. Hubeny, *A modified Rybichi method with partial redistribution*, em *Progress in Stellar Spectral Line Formation Theory*, editado por J. E. Beckman e L. Crivellari, D. Reidel, Dordrecht, 109-114 (1962).
- [Hubeny e Lites 1995] I. Hubeny, B. W. Lites, *Partial redistribution in multilevel atoms. I. Method and application to the solar hydrogen line*, Astrophys. J. **455**, 376-388 (1995).
- [Hughes 1995] B. Hughes, *Random Walks and Random Environments. Volume 1: Random walks*, Oxford University Press, Oxford (1995).
- [Hummer 1962] D. G. Hummer, *Non-coherent scattering. I. The redistribution functions with Doppler broadening*, M.N.R.A.S. **125**(1), 21-37 (1962).
- [Huennekens e Gallagher 1983] J. Huennekens, A. Gallagher, *Radiation diffusion and saturation in optically thick Na vapor*, Phys. Rev. A **28**, 238-247 (1983).
- [Iofescu 1980] M. Iofescu, *Finite Markov Processes and Their Applications*, John Wiley & Sons, New-York (1980).
- [Jack 1986] A. G. Jack, *Low-pressure mercury and sodium lamps*, em *Radiative Processes in Discharge Plasmas*, editado por J. M. Proud e L.H. Luessen, Plenum, New York, 309-326 (1986).
- [Jefferies 1968] J. T. Jefferies, *Spectral Line Formation*, Blaisdell Publishing Company, Waltham (1968).

- [Kador 1999] L. Kador, *Microscopic analysis of currency and stock exchange markets*, Phys. Rev. E **60**, 1441-1449 (1990).
- [Kenty 1932] C. Kenty, *On radiation diffusion and the rapidity of escape of resonance radiation from a gas*, Phys. Rev. **42**, 823-842 (1932).
- [Kilin e Rozman 1959] S. F. Kilin, I. M. Rozman, *Effect of reabsorption on the fluorescence lifetimes of organic substances*, Op. Spectrosc. **6**, 40-44 (1959).
- [Klafter e Zumofen 1994] J. Klafter, G. Zumofen, *Probability distribution for continuous-time random walks with long tails*, J. Phys. Chem. **98**, 7366-7370 (1994).
- [Klafter et al 1996] J. Klafter, M. F. Shlesinger, G. Zumofen, *Beyond Brownian motion*, Physics today **49**, 33-39 (1996).
- [Klemm et al 1997] A. Klemm, H. P. Müller, R. Kimmich, *NMR microscopy of pore-space backbones in rock, sponge and sand in comparison with random percolation model objects*, Phys. Rev. E **55** (4), 4413-4422 (1997).
- [Klots e Anderson 1972] C. E. Klots, V. E. Anderson, *Monte-Carlo investigation of the imprisonment of resonance radiation: the Doppler broadened line*, J. Chem. Phys. **56**(1), 120-124 (1972).
- [Kunze 1986] H. J. Kunze, *Light Scattering, em Radiative Processes in Discharge Plasmas*, editado por J. M. Proud e L. H. Luessen, Plenum Press, New York (1986).
- [Lai et al 1993a] R. Lai, S. Liu, X. Ma, *New aspect of the multiple scattering representation of radiation trapping*, Op. Comm. **99**, 316-319 (1993).
- [Lai et al 1993b] R. Lai, S. Liu, X. Ma, *Theoretical treatment of resonance radiation imprisonment: new approach to Holstein's equation*, Z. Phys. D **27**, 223-228 (1993).

- [Lai e Ma 1995] R. Lai, X. Ma, *Treatment of radiation trapping by reduced multiple scattering series*, J. Chinese Chem. Soc. **42** (2), 233-240 (1995).
- [Lawler e Curry 1998] J. E. Lawler, J. J. Curry, *Analytical formula for radiation trapping with partial frequency redistribution*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 3235-3242 (1998).
- [Lawler *et al* 2000] J. E. Lawler, J. J. Curry, G. G. Lister, *Analytic formula for radiation trapping with partial frequency redistribution and foreign gas broadening*, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 252-256 (2000).
- [Lee 1974] J. S. Lee, *Monte-Carlo simulation of emission frequencies from partial frequency redistribution functions*, Astrophys. J. **192**, 465-473 (1974).
- [Lee 1977] J. S. Lee, *Simulation of emission frequencies from angle-dependent partial frequency redistribution functions*, Astrophys. J. **218**, 857-865 (1977).
- [Lee 1982] J. S. Lee, *Refined Monte-Carlo method for simulating angle-dependent partial frequency redistributions*, Astrophys. J. **255**, 303-306 (1982).
- [Lister *et al* 2002] G. G. Lister, V. A. Sheverev, D. Uhrlandt, *Approximations to the electron energy distribution and positive column models for low-pressure discharge light sources*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35** (20), 2586-2593 (2002).
- [Lister *et al* 2004] G. G. Lister, J. E. Lawler, W. P. Lapatovich, V. A. Godyak, *The physics of discharge lamps*, Rev. Mod. Phys. **76**, 541-598 (2004).
- [Lorentz 1952] H.A. Lorentz, *The Theory of Electrons*, Dover, New York (1952).
- [Loudon 2000] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, 3^a Ed. Oxford Science Publications, Norfolk (2000).
- [Luedtke e Landman 1999] W. D. Luedtke, U. Landman, *Slip diffusion and Lévy flights of an adsorbed gold nanocluster*, Phys. Rev. E **82** (19), 3835-3838 (1999)

- [Ma e Lai 1994] X. Ma, R. Lai, *Theoretical treatment of radiation trapping: Steady-state conditions and quenching experiment*, Phys. Rev. A. **49** (2), 787-793 (1994).
- [Mandel e Wolf 1995] L. Mandel, E. Wolf, *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [Mandelbrot 1982] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, W. H. Freeman & Co, New York (1982).
- [Martinho *et al* 1989] J. M. G. Martinho, A. L. Maçanita, M. N. Berberan-Santos, *The effect of radiative transport on fluorescence emission*, J. Chem. Phys. **90** (1), 53-59 (1989).
- [Mazo 2002] R. M. Mazo, *Brownian Motion, Fluctuations, Dynamics and Applications*, Oxford University Press, Oxford (2002).
- [Menningen e Lawler 2000] K. L. Menningen, J. E. Lawler, *Radiation trapping of the Hg 185 nm resonance line*, J. Appl. Phys. **88** (6), 3190-3197 (2000).
- [Mentley 2001] D. E. Mentley e Stanford Ressources, *Bay Area Chapter – Society for Information Display – After-work Monthly Seminar Series* [http: www.ba-sid.org/Archives/2001/BA-SID%20Sept-01-dem-sr.pdf](http://www.ba-sid.org/Archives/2001/BA-SID%20Sept-01-dem-sr.pdf) (2001)
- [Metzler e Klafter 2000] R. Metzler, J. Klafter, *The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach*, Phys. Rep. **339**, 1-77 (2000).
- [Metzler e Klafter 2004] R. Metzler, J. Klafter, *The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics*, J. Phys. A: Math. Gen. **37**, R161-R208 (2004).
- [Meystre e Sargent 1990] P. Meystre, M. Sargent III, *Elements of Quantum Optics*, Springer-Verlag, New York (1990).
- [Mihalas 1978] D. Mihalas, *Stellar Atmospheres*, 2^a Ed., W.H. Freeman & Co, San Francisco (1978).

- [Milne 1926] E. A. Milne, *The diffusion of imprisoned radiation through a gas*, J. London Math. Soc. **1**, 40-51 (1926).
- [Milonni e Eberly 1988] P. W. Milonni, J. H. Eberly, *Lasers*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [Mitchell e Zemansky 1961] A. C. G. Mitchell, M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, Cambridge. Reimpressão do trabalho homónimo de 1934, Macmillan, New York (1961).
- [Modest 1993] M. F. Modest, *Radiative heat transfer*, McGraw-Hill, New York (1993).
- [Molisch *et al* 1992] A. F. Molisch, B. P. Oehry, G. Magerl, *Radiation trapping in a planeparallel slab*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **48** (4), 377-396 (1992).
- [Molisch *et al* 1993] A. F. Molisch, B. P. Oehry, W. Schupita, G. Magerl, *Radiation trapping in cylindrical and spherical geometries*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **49** (4), 361-370 (1993).
- [Molisch *et al* 1994a] A. F. Molisch, B. P. Oehry, W. Schupita, G. Magerl, *Efficient computation of simultaneous radiation trapping and particle diffusion in an atomic vapor*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **52** (6), 841-846 (1994).
- [Molisch *et al* 1994b] A. F. Molisch, B. P. Oehry, W. Schupita, B. Sumetsberger, G. Magerl, *Influence of specularly reflecting boundaries on radiation trapping in a plane-parallel slab*, Phys. Rev. A **50** (2), 1581-1585 (1994).
- [Molisch *et al* 1996] A. F. Molisch, B. P. Oehry, W. Schupita, G. Magerl, *McTrap, a program for the computation of radiation trapping in 3-level atoms including bleaching effects*, Comp.Phys. Comm. **93**, 127-135 (1996).
- [Molisch e Oehry 1998] A. F. Molisch, B. P. Oehry, *Radiation Trapping in Atomic Vapours*, Oxford University Press, Oxford (1998).

- [Montroll e Weiss 1965] E. W. Montroll, G. H. Weiss, *Random walks on lattices. II*, J. Math. Phys. **6** (2), 167-181 (1965).
- [Newman e Barkema 1999] M. E. J. Newman, G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [Nossal 1983] R. Nossal, *Stochastic aspects of biological locomotion*, J. Stat. Phys. **30** (2), 391-400 (1983)
- [OSC 1972] A. Omont, E. W. Smith, J. Cooper, *Redistribution of resonance radiation. I. The effect of collisions*, Astrophys. J. **175**, 185-199 (1972).
- [OSC 1973] A. Omont, E. W. Smith, J. Cooper, *Redistribution of resonance radiation. II. The effect of magnetic fields*, Astrophys. J. **182**, 283-300 (1973).
- [Ott et al 1990] A. Ott, J. P. Bouchaud, D. Langevin, W. Urbach, *Anomalous diffusion in "living polymers": a genuine Lévy flight?*, Phys. Rev. Lett. **65** (17), 2201-2204 (1990).
- [Parker et al 1993] G. J. Parker, W. N. G. Hitchon, J. E. Lawler, *Radiation trapping simulations using the propagator function method: complete and partial frequency redistribution*, J. Phys. B. **26**, 4643-4662 (1993).
- [Payne e Cook 1970] M. G. Payne, J. D. Cook, *Transport of resonance radiation in an infinite cylinder*, Phys. Rev. A **2** (4), 1238-1248 (1970).
- [Payne et al 1974] M. G. Payne, J. E. Talmage, G. S. Hurst, E. B. Wagner, *Effect of correlations between absorbed and emitted frequencies on the transport of resonance radiation*, Phys. Rev. A **9** (3), 1050-1069 (1974).
- [Peng et al 1993] C. K. Peng, J. Mietus, S. Havlin, H. E. Stanley, A. L. Goldsberg, *Long-range anticorrelations and non-Gaussian behavior of the heartbeat*, Phys. Rev. Lett. **70**, 1343-1346 (1993).

- [Pereira *et al* 1995] E. J. N. Pereira, M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho, *Unidimensional simulation of radiative transport of electronic energy*, J. Lumin. **63**, 259-271 (1995).
- [Pereira *et al* 1996] E. J. N. Pereira, M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho, *Molecular radiative transport. II. Monte-Carlo simulation*, J. Chem. Phys. **104** (22), 8950-8965 (1996).
- [Pereira *et al* 1999] E. J. N. Pereira, M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, M. Vincent, J. J. Gallay, M. G. Martinho, *Molecular radiative transport. III. Experimental intensity decays*, J. Chem. Phys. **110** (3), 1600-1610 (1999).
- [Pereira 2000] E. J. N. Pereira, *Transporte radiativo de energia de excitação electrónica*, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2000).
- [Pereira *et al* 2004] E. Pereira, M.G. Martinho, M. N. Berberan-Santos, *Photon trajectories in incoherent atomic radiation trapping as Lévy flights* Phys. Rev. Lett. **93** (12), 120201(4) (2004).
- [Porto *et al* 1997] M. Porto, A. Bunde, S. Havlin, H. E. Roman, *Structural and dynamical properties of the percolation backbone in two and three dimensions*, Phys. Rev. E **56** (2), 1667-1675 (1997).
- [Post 1986] H. A. Post *Radiative transport at the 184.9 nm Hg resonance line. I. Experiment and theory* Phys. Rev. A **33** (3), 2003-20016 (1986).
- [Post *et al* 1986] H. A. Post, P. van de Weijer, R. M. M. Cremers, *Radiative transport at the 184.9 nm Hg resonance line. II. Extensive experiments* Phys. Rev. A **33** (3), 2017-2024 (1986).
- [Power e Zienau 1959] E. A. Power, S. Zienau, *Coulomb gauge in non-relativistic quantum electrodynamics and the shape of spectral lines*, Phil. Trans. Roy. Soc. **251**(999), 427-454 (1959).

- [Press *et al* 1992] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing*, 2^a Ed., Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [Proud e Luessen 1986] J. M. Proud, L. H. Luessen (Editores), *Radiative processes in discharge plasmas*, NATO ASI Series, Series B Physics, Plenum Press, New York (1986).
- [Raizer 1991] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [Rajaraman e Kushner 2004] K. Rajaraman, M. J. Kushner, *A Monte Carlo simulation of radiation trapping in electrodeless gas discharge lamps*, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 1780-1791 (2004).
- [Rauf e Kushner 1999a] S. Rauf, M. J. Kushner, *Dynamics of a coplanar-electrode plasma display panel cell. I. Basic operation*, J. Appl. Phys. **85** (7), 3460-3469 (1999).
- [Rauf e Kushner 1999b] S. Rauf, M. J. Kushner, *Dynamics of a coplanar-electrode plasma display panel. II. Cell optimization*, J. Appl. Phys. **85** (7), 3470-3476 (1999).
- [Royer 1980] A. Royer, *Shift, width, and asymmetry of pressure-broadened spectral lines at intermediate densities*, Phys. Rev. A **22** (4), 1625-1654 (1980).
- [Rubistein 1981] R. T. Rubinstein, *Simulation and the Monte-Carlo Method*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [Samson 1932] E. W. Samson, *Effects of temperature and nitrogen pressure on the afterglow of mercury resonance radiation*, Phys. Rev. **40**, 940-963 (1932).
- [Schaufler *et al* 1997] S. Schaufler, W. P. Schleich, V. P. Yakovlev *Scaling and asymptotic laws in subrecoil laser cooling*, Europhys. Lett. **39** (4), 383-388 (1997)

- [Scher *et al* 1975] H. Scher, E. Montroll, *Scaling and asymptotic laws in subrecoil laser cooling*, Phys. Rev. B **12** (6), 2455-2477 (1975)
- [Schuster 1905] A. Schuster, *Radiation through a foggy atmosphere*, Astrophys. J. **21**, 1-22 (1905).
- [Schwarzschild 1905] K. Schwarzschild, *On the equilibrium of the Sun's atmosphere*, Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen **195**, 41-53 (1905).
- [Shlesinger *et al* 1987] M. F. Shlesinger, B. J. West, J. Klafter, *Lévy dynamics of enhanced diffusion: application to turbulence*, Phys. Rev. Lett. **58** (11), 1100-1103 (1987)
- [Shlesinger *et al* 1993] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavky, J. Klafter, *Strange kinetics*, Nature **363**, 31-37 (1993).
- [Shlesinger *et al* 1995] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavky, U. Frisch (Editores), *Lévy Flights and related topics in Physics*, Springer, Berlin (1995).
- [Shlesinger *et al* 1999] M. F. Shlesinger, J. Klafter, G. Zumofen, *Above, below and beyond Brownian motion*, Am. J. Phys. **67** (12), 1253-1259 (1999).
- [Shu 1982] F. H. Shu, *The Physical Universe. An Introduction to Astronomy*, University Science Books, Mill Valley (1982).
- [Siegel e Howell 1992] R. Siegel, J. R. Howell, *Thermal radiation heat transfer*, 3^a Ed., Taylor & Francis, Washington (1992).
- [Sneep e Ubachs 2005] M. Sneep, W. Ubachs, *Direct measurement of the Rayleigh scattering cross section in various gases*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **92**, 293-310 (2005).
- [Sobel'man *et al* 1995] I. I. Sobel'man, L. A. Vainshtein, E. A. Yukov, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*, Springer Verlag, Berlin (1995).

- [Sommerer 1993] T. J. Sommerer, *A Monte Carlo simulation of resonance radiation transport in the rare-gas-mercury positive column*, J. Appl. Phys. **74** (3), 1579-1589 (1993).
- [Stenflo 1996] J. O. Stenflo, *Scattering physics*, Solar Physics **164**, 1-20 (1996).
- [Thomas e Stamnes 1999] G. E. Thomas, K. Stamnes, *Radiative transfer in the atmosphere and ocean*, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [Thorne et al 1999] A. Thorne, U. Litzén, S. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Applications*, Springer Verlag, Berlin (1999).
- [van de Hulst 1981] H. C. van de Hulst, *Ligth Scattering by Small Particles*, Dover Publications Inc., New York (1981).
- [van de Weijer e Cremers 1985] P. van de Weijer, R. M. M. Cremers, *Determination of the effective radiative lifetime of the 6^3P_1 atomic mercury level in low-pressure mercury discharges*, J. Appl. Phys. **57** (3), 672-677 (1985).
- [van de Weijer e Cremers 1985b] L. B. Thomas, W. D. Gwinn, *The quantum efficiency of the mercury sensitized photochemical decomposition of hydrogen*, J. Am. Chem. Soc. **70** (8), 2643-2648 (1978); [Alpert et al 1949]; A. V. Phelps, A. O. McCoubrey, *Experimental verification of the "incoherent scattering" theory for the transport of resonance radiation* **118** (6), 1561-1565 (1960); K. Yang, *The absolute rate of the reaction between excited mercury atoms (6^3P_1) and ethylene, and the role of imprisonment of resonance radiation in fluorescence experiments*, J. Am. Chem. Soc. **88** (20), 4575-4578 (1966); G. H. Nussbaum, F. M. Pipkin, *Correlation of photons in cascade and the coherence time of the 6^3P_1 state of mercury*, Phys. Rev. Lett. **19** (19), 1089-1092 (1967); J. V. Michael, C. Yeh, *Absolute cross section for $Hg(6^3P_1) + H_2$ and the imprisonment lifetimes for $Hg(6^3P_1)$ at low opacity*, J. Chem. Phys. **53** (1), 59-65 (1970); J. A. Halstead, R. R. Reeves, *Determination of the lifetime of the mercury 6^3P_1*

- state*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **28** (4), 289-296 (1982). Artigos citados em [van de Weijer e Cremers 1985].
- [van der Straaten e Kushner 2000] T. van der Straaten, M. J. Kushner, *A Monte-Carlo model of xenon resonance radiation transport in a plasma display panel cell: Transition from optically thick to thin regimes*, J. Appl. Phys. **87** (6), 2700-2707 (2000).
- [van Kampen 1992] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Edição revista e ampliada), North-Holland, Amsterdam (1992).
- [van Trig 1969] C. van Trig, *Analytically solvable problems in radiative transfer. I*, Phys. Rev. **181** (1), 97-114 (1969).
- [van Trig 1970] C. van Trig, *Analytically solvable problems in radiative transfer. II*, Phys. Rev. A **1** (5), 1298-1314 (1970).
- [van Trig 1971] C. van Trig, *Analytically solvable problems in radiative transfer. III*, Phys. Rev. A **4** (3), 1303-1316 (1971).
- [van Trig 1976] C. van Trig, *Analytically solvable problems in radiative transfer. IV*, Phys. Rev. A **13** (2), 726-733 (1976).
- [Viswanathan *et al* 1996] G. M. Viswanathan, V. Afanasyev, S. V. Buldyrev, E. J. Murphy, P. A. Prince, H. E. Stanley, *Lévy flight search patterns of wandering albatrosses*, Nature **381**, 413-415 (1996)
- [Walsh 1957] P. J. Walsh, *Imprisonment of resonance radiation in a gaseous discharge*, Phys. Rev. **107** (2), 338-344 (1957).
- [Walsh 1959] P. J. Walsh, *Effect of simultaneous Doppler and collision broadening and of hyperfine structure on the imprisonment of resonance radiation*, Phys. Rev. **116** (3), 511-515 (1959).
- [Waymouth 1986] J. F. Waymouth, *Discharge Light Sources*, em [Proud e Luessen 1986] (1986).

- [Weeks e Swinney 1998] E. R. Weeks, H. L. Swinney, *Anomalous diffusion resulting from strongly asymmetric random walks*, Phys. Rev. E **57** (5), 4915-4920 (1998).
- [Wehrse *et al* 2002] R. Wehrse, B. Baschek, W. von Waldenfels, *The diffusion of radiation in moving media. III. Stochastic representation of spectral lines*, Astron. Astrophys. **390**, 1141-1152 (2002).
- [Wiorkowski e Hartmann 1985] P. Wiorkowski, W. Hartmann, *Investigation of radiation imprisonment: application to time resolved fluorescence spectroscopy*, Opt. Comm. **53**, 217-220 (1985).
- [Wiorkowski e Hartmann 1988] P. Wiorkowski, W. Hartmann, *Investigation of radiation trapping in time resolved fluorescence spectroscopy*, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **9** (3), 209-214 (1988).
- [Wiorkowski 1988] P. Wiorkowski, *Monte-Carlo calculations of multiple scattering of resonance photons: phase matrix algorithm and its application to 3-dimensional radiative transfer and self reversal of spectral lines*, Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters **10** (4), 417-424 (1988).
- [Wood 1912-1934] R. H. Wood, *Selective reflexion, scattering and absorption by resonating gas molecules*, Phil. Mag. J. Sci. **23** (137), 689-714 (1912); *Self-reversal of the red hydrogen line*, Phil. Mag. **2**, 876-880 (1926); *Physical Optics*, 3^a Ed., Optical Society of America, Washington D.C (1988), reimpressão de obra homônima de 1934, Macmillan, New York.
- [Young *et al* 1989] W. Young, A. Pumir, Y. Pomeau, *Anomalous diffusion of tracer in convection rolls*, Phys.Fluids A **1** (3), 462-469 (1989).
- [Zanstra 1946] H. Zanstra, *Non-coherent scattering and the absence of polarization in Fraunhofer lines*, M. N. R. A. S. **106**(3), 225-227 (1946).
- [Zemansky 1927] M. Zemansky, *The diffusion of imprisoned resonance radiation in mercury vapor*, Phys. Rev. **29**, 513-523 (1927).

- [Zemansky 1932] M. Zemansky, *Note on the equivalent absorption coefficient for diffused resonance radiation*, Phys. Rev. **42**, 843-847 (1932).
- [Zumofen e Klafter 1990] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter, *Current flow under anomalous-diffusion conditions: Lévy walks*, Phys. Rev. A **41** (8), 4558-4561 (1990).
- [Zumofen *et al* 1991] G. Zumofen, J. Klafter, A. Blumen, *Trapping aspects in enhanced diffusion*, J. Stat. Phys. **65** (5-6), 991-1013 (1991).
- [Zumofen e Klafter 1994] G. Zumofen, J. Klafter, *Spectral random walk of a single molecule*, Chem. Phys. Lett. **219** (3-4), 303-309 (1994).

