

Gutembergue Fernandes Felix

**Análise do processo de dessorção de filme
metálico induzido por luz em superfície
dielétrica**

Campina Grande/PB - Brasil

15 de Setembro de 2015

Gutembergue Fernandes Felix

**Análise do processo de dessorção de filme metálico
induzido por luz em superfície dielétrica**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Física da UFCG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Centro de Ciências e Tecnologia

Unidade Acadêmica de Física

Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Física- PPGFIS

Orientador: Danieverton Moretti

Coorientador: Thierry de Silans

Campina Grande/PB - Brasil

15 de Setembro de 2015

F316a Felix, Gutembergue Fernandes.
Análise do processo de dessorção de filme metálico induzido por luz em superfície dielétrica / Gutembergue Fernandes Felix. – Campina Grande, 2015.
87 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Prof. Dr. Danievertton Moretti, Prof. Dr. Thierry de Silans".
Referências.

1. Física Atômica. 2. Adsorção. 3. Filmes Metálicos. 4. Adsorção Induzida. 5. Dessorção. I. Moretti, Danievertton. II. Silans, Thierry de. III. Título.

CDU 539.1(043)

GUTEMBERGUE FERNANDES FELIX

**ANÁLISE DO PROCESSO DE DESSORÇÃO DE FILME METÁLICO
INDUZIDO POR LUZ EM SUPERFÍCIE DIELÉTRICA**

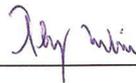
Dissertação aprovada em 15/09/2015

BANCA EXAMINADORA



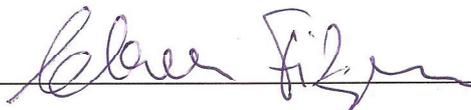
(Presidente)

Prof. Dr. Danievertton Moretti
Unidade Acadêmica de Física – UFCG



(Co-Orientador)

Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans
Departamento de Física – UFPB



(Membro interno)

Prof. Dr. Cleverton Filgueiras
Unidade Acadêmica de Física – UFCG



(Membro externo)

Prof. Dr. Sérgio de Lemos Campello
Centro Acadêmico do Agreste – UFPE

Este trabalho é dedicado aos filhos e filhas do Brasil real que conseguiram enxergar na educação uma possibilidade de mudar suas histórias de vida.

Agradecimentos

Agradeço ao GFAL (Grupo de física atômica e lasers da UFPB), por ter me recebido e disponibilizado o laboratório para que a pesquisa deste trabalho pudesse ser feita.

Aos professores Thierry de Silans e Danievertton Moretti pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha esposa, Anacleide, e aos meus filhos, Gabriel e Yasmin, por suportarem a minha ausência, e por serem minha fonte de motivação.

Aos meus pais, João e Adélia, por me fazerem acreditar, desde criança, que a educação pode mudar a história de qualquer pessoa. E aos meus irmãos, por sempre me apoiarem.

A todos os amigos, pelo companheirismo.

À CAPES pela concessão da bolsa.

Resumo

Nosso trabalho tem como objeto de estudo as interações entre átomos de césio e uma superfície dielétrica. Essas interações são do tipo van der Waals, atrativas de longo alcance e do tipo Pauli, repulsivas em curtas distâncias. Este trabalho é composto pela análise do crescimento de filmes térmicos e a análise da dessorção de filmes induzidos por luz. Procuramos compreender: Como é a organização da sobreposição para formar um filme metálico sobre a superfície. Nós apresentamos os procedimentos utilizados e o aparato experimental para medir a dessorção de filmes induzidos por luz. Descrevemos cada procedimento realizado para obtenção das medidas, bem como as etapas de análise dos resultados. Neste trabalho discutimos os modelos mais conhecidos de adsorção, o modelo de Langmuir e o modelo BET. A partir da análise dos dados experimentais de adsorção térmica, constatamos que os dados se ajustam na descrição de filmes que crescem em multicamadas sobre a superfície. Através da análise das curvas de dessorção de filmes induzidos por luz podemos obter valores da energia de adsorção. A principal pergunta que queremos responder é: qual a energia de adsorção para um filme induzido por luz? Os valores obtidos para a energia de adsorção de filmes induzidos por luz (cerca de 0,80 eV) são maiores que as energias de adsorção física (estas em torno de 0,40 eV-0,50 eV) e perto da energia de condensação do césio.

Palavras-chave: Adsorção. Filmes metálicos. Adsorção induzida. Dessorção.

Abstract

In our work we studied the interactions between cesium atoms and a dielectric surface. These interactions are known as the type van der Waals attractive at long-range and Pauli type, repulsive at short distances. This work is divided into two parts. In the first part we made the analysis of growth of thermal films and we made in the second part the analysis of films induced by light. Our objective is understand how is the organization of atoms to form a metallic film on the surface. We describe the procedures used and the experimental apparatus to measure the desorption of films induced by light. We present how each procedure is performed to obtain the measurements and the results of analysis. In this work we present the best known models for adsorption the Langmuir model and the BET model. By analyzing experimental data of thermal adsorption we could observe that the data fits in the description of films that grow in multilayers on the surface. We make the analysis of desorption of films induced by light and we get the adsorption energy values. Our main objective is find the value of the adsorption energy for a film induced by light. The values obtained for the adsorption energy to films induced by light (about 0.80 eV) is higher than the energies of physical adsorption (these around 0.40 eV-0.50 eV) and close to the energy of cesium condensation.

Keywords: Adsorption. Metallic films. Induced adsorption. Desorption.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Ilustração de dois átomos de hidrogênio. Chamaremos seus núcleos de A e B, os quais estão separados por uma distância R . O elétron ligado ao núcleo A está a uma distância r_A de seu núcleo e o elétron do núcleo B está a uma distância r_B de seu núcleo.	26
Figura 2	– Gráfico representando o poço de potencial da interação átomo-átomo. O poço de potencial é resultado da contribuição do potencial de Coulomb (repulsão) de curto alcance e do potencial de interações do tipo van der Waals (atração) de longo alcance.	29
Figura 3	– Ilustração para representar o processo de adsorção, quando o átomo é atraído para o poço de potencial (primeira figura), e o processo de dessorção, quando o átomo ganha energia suficiente e consegue vencer o poço de potencial (segunda figura).	30
Figura 4	– Esquema representando a interação do átomo com a radiação incidente.	31
Figura 5	– Figura exemplificando os átomos adsorvendo nos sítios da superfície. Para o modelo de Langmuir não haverá mais adsorção quando todos os sítios forem preenchidos.	39
Figura 6	– Curva característica da adsorção do tipo Langmuir. Vemos que a adsorção cresce até certo ponto e satura neste ponto.	40
Figura 7	– Figura exemplificando o processo de adsorção no modelo BET onde temos as camadas se sobrepondo, de modo que neste modelo a camada subsequente só interage com a anterior.	41
Figura 8	– As cinco isotermas do modelo BET. No eixo das ordenadas temos o Volume adsorvido e no eixo das abscissas temos a razão da pressão $\frac{P}{P_0}$, onde P é maior que P_0 , geralmente o valor de P é fixo e o que varia é o valor de P_0 , de forma que o Volume adsorvido é função de P_0 . (ADAMSON; GAST et al., 1967)	45
Figura 9	– Figura do esquema experimental do laser sonda utilizado para medir a espessura do filme	48
Figura 10	– Esquema das regiões da célula. A figura aqui está exemplificando as regiões onde atuamos efetivamente, a janela e o reservatório, que recebem os fios que farão o aquecimento dessas regiões. Mas esse componente é completamente revestido por uma estrutura metálica e material anti-inflamatório.	50
Figura 11	– As dimensões da célula após revestida. Separadas em três vistas.	50
Figura 12	– Esquema para controlar as temperaturas da célula usando a interface entre o computador e circuitos eletrônicos.	51

Figura 13 – Tela do programa de controle da temperatura. Monitoramos as temperaturas da janela, do reservatório e da sala do laboratório.	52
Figura 14 – Programa de aquisição de dados	54
Figura 15 – Interferências que surgiram no sinal do laser de He-Ne, quando medíamos a espessura do filme. A figura que está sob um fundo branco é o gráfico da variação da temperatura e a figura sob fundo escuro é o gráfico que mostra o crescimento do filme. Quando variávamos a temperatura víamos uma alteração brusca no gráfico do crescimento do filme, essa variação era consequência das interferências.	56
Figura 16 – Figura mostrando a eliminação das interferências após usarmos o laser de Rubídio. A figura de fundo branco é o gráfico da variação da temperatura e a figura de fundo escuro é o gráfico que mostra o crescimento do filme. Vemos que, diferente da figura anterior, variamos a temperatura e não observamos nenhuma anormalidade no gráfico do crescimento do filme.	56
Figura 17 – Estrutura fixa do laser modelo TA 100 da TOPTICA. Usado como laser de bombeio na formação do filme induzido por luz.	57
Figura 18 – Diferentes perfis de índices de refração de fibras óticas. Na figura (b) temos o perfil do índice de refração gradual e na figura (c) temos o perfil do índice de refração degrau.	58
Figura 19 – Possíveis caminhos dos raios de luz ao incidirem na fibra ótica. Alguns raios podem se perder no interior da fibra e temos que incidir o feixe de luz de forma que possamos obter a maior potência possível na outra extremidade da fibra.	59
Figura 20 – Esquema do acoplamento do Laser na fibra ótica. O Laser é subdividido nas partes que já expomos na figura (17), após o feixe de luz sair do Laser ele percorre o caminho como descrito na figura até chegar na fibra (item 9).	60
Figura 21 – Figura demonstrando o sinal de fluorescência (preto) e o sinal de absorção linear (vermelho).	62
Figura 22 – Gráficos do crescimento do filme (em preto), e da temperatura do reservatório (em vermelho). A figura mostra que a espessura do filme varia quando variamos a temperatura do reservatório. Em (a) a temperatura da janela está em 171° C, em (b) 192° C e em (c) 215° C. As linhas verticais verdes não fazem parte dos dados experimentais, foram usadas apenas como pontos de referências.	65

Figura 23 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico. Não é possível extrair muitos pontos nesta medida, pois a quantidade de pontos é limitada pela quantidade de vezes que podemos variar a temperatura do reservatório e a temperatura do reservatório não pode ultrapassar a temperatura da janela que estava a 172° C.	67
Figura 24 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico. Este filme foi feito com a temperatura da janela a 191° C.	67
Figura 25 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico, conseguimos extrair mais pontos nesta medida por que foi possível variar mais vezes a temperatura do reservatório, pois a temperatura da janela estava a 215° C.	68
Figura 26 – Esquema do alinhamento do feixe do laser de bombeio e do feixe do laser sonda. Do item (7) em diante os dois feixes seguem superpostos até a célula para, onde incidir o feixe de bombeio também incidir o feixe sonda e assim medir o crescimento do filme induzido por luz.	69
Figura 27 – Gráfico do crescimento do filme em função da densidade. Neste gráfico temos informações sobre o crescimento do filme a partir do limiar de densidade (o filme não se forma se este limiar não for atingido), no gráfico da direita temos informações sobre a formação do filme com diferentes intensidades da radiação incidente (quanto maior é a radiação incidente mais rápido é o crescimento do filme)(MARTINS et al., 2013).	70
Figura 28 – Temperaturas do limiar de formação do filme. Para cada valor de temperatura na janela há uma temperatura mínima que deve ser atingida no reservatório, para a formação do filme induzido.	70
Figura 29 – Gráfico do crescimento do filme com a temperatura da janela a 191 °C. Incidimos o Laser de bombeio até o filme atingir a espessura que desejamos, após isso desligamos o Laser de bombeio e deixamos apenas o Laser sonda ligado, medindo a dessorção do filme induzido (mais adiante ilustraremos este processo com mais detalhes na figura (32)). Este filme induzido com 5 nm aproximadamente, leva em torno de 4 horas para se formar e sua dessorção dura alguns dias.	71
Figura 30 – Gráfico do crescimento do filme induzido quando a janela está a 202 °C. Este filme induzido (5 nm) leva em torno de 1 hora para se formar e dessorve em pouco mais de um dia.	72
Figura 31 – Gráfico do crescimento do filme induzido quando a janela está a 225 °C. Este filme induzido (5 nm) leva em torno de 40 minutos para se formar e sua dessorção dura algumas horas.	72
Figura 32 – Gráfico mostrando o crescimento e a dessorção do filme induzido. Vemos que o filme cresce de forma linear e decresce de forma exponencial.	74

Figura 33 – Em (a) temos o gráfico de um filme, com inicialmente 3 nm, em função do tempo. Em (b) mesmo gráfico de (a) com eixo Y em escala log	74
Figura 34 – Nesta figura temos: em (a) e (c) temos o gráfico da dessorção de filme metálico com aproximadamente, 3 nm de espessura, para as temperaturas da janela de 192 °C e 215 °C, respectivamente. Em (b) e (d) temos o gráfico da dessorção de filme metálico com 5 nm de espessura para as temperaturas da janela de 202 °C e 225 °C. Comparando as medidas para a mesma espessura, mas com uns 20 °C de diferença para a temperatura da janela entre uma medida e outra, podemos ver que a taxa de dessorção sofre uma variação considerável, entre (a) e (c) e entre (b) e (d)	76
Figura 35 – Gráfico da taxa de dessorção em função da espessura. Medidas feitas com a temperatura da janela a 191 °C em (a), em (b) 201 °C, em (c) 215 °C e em (d) 225 °C. Durante a pesquisa chegamos a supor que a taxa de dessorção fosse inversamente proporcional à espessura do filme mas, podemos ver neste gráfico que não há uma relação direta entre as taxas de dessorção e as espessuras dos filmes.	77
Figura 36 – Taxas de dessorção em função de $1/T$. Cada região dividimos por cores, os pontos abaixo de 3 nm estão na cor vermelha, os pontos entre 3 nm e 3,5 nm estão na cor azul e na cor preta estão os pontos acima de 3,5 nm de espessura	78
Figura 37 – Taxas de dessorção em função de $1/T$. Neste gráfico traçamos duas curvas em cada região de pontos, passando pelo maior número de pontos possível.	78
Figura 38 – Taxas de dessorção. Neste gráfico colocamos o eixo Y em escala log e temos (aproximadamente) retas passando pelos pontos, indicando um decaimento exponencial.	79
Figura 39 – Gráfico demonstrando como o parâmetro R_0 varia com a espessura do filme induzido.	80

Lista de tabelas

- Tabela 1 – Relação das temperaturas atingidas na janela e no reservatório e as correntes usadas para obtê-las. Vemos que nesta medida a temperatura da janela ficou sempre em torno de 172°C 52
- Tabela 2 – Nesta tabela vemos que a temperatura da janela manteve-se em torno de 190°C . Os valores da temperatura do reservatório crescem cerca de 10°C a cada mudança de temperatura. A cada variação de temperatura do reservatório, deixamos estabilizar e medimos um ponto do crescimento do filme. 53
- Tabela 3 – Relação das Correntes usadas na Janela e no reservatório, e as correspondentes temperaturas obtidas. Nesta tabela vemos que a temperatura da janela manteve-se em torno de 214°C 53
- Tabela 4 – Relação das Correntes usadas na Janela e no reservatório, e as correspondentes temperaturas obtidas. Essa tabela mostra que, à medida que vamos aumentando a temperatura do reservatório, que é feito por um incremento no valor da corrente elétrica nessa região, temos que ir diminuindo o valor da corrente na região da janela, para poder conseguir manter o equilíbrio. 55
- Tabela 5 – Tabela demonstrando uma medida feita para um filme térmico. Onde saímos do valor próximo de $0,5\text{ nm}$ e fomos até aproximadamente $3,0\text{ nm}$ (dados da antepenúltima coluna). Nesta tabela exibimos os dados iniciais até a linha doze, ocultamos os dados intermediários e depois exibimos apenas os dados finais. Fizemos esta medida com a temperatura da janela a aproximadamente 215°C e fomos variando a temperatura do reservatório de 103°C até 203°C 64

<p>Tabela 6 – Dados da aquisição de uma medida (dessorção de filme induzido com 5 nm). Na antepenúltima coluna, os dados iniciais mostram valores próximos de zero e os dados intermediários mostram que o filme cresceu até cinco nanômetros, decresceu até dois nanômetros e por fim a medida termina com valores próximos de menos um nanometro. Não sabemos a causa do filme decrescer até menos um nanometro, primeiramente atribuímos a um pequeno desajuste no equipamento. Outra questão é: quando ajustamos o zero para iniciar a medida, este valor é relativo, não significa que estamos começando a medida de fato do zero, é apenas uma referência, pelo fato de que para começarmos a formar um filme induzido por luz é preciso que exista um filme térmico adsorvido (por isso que é necessário atingir o limiar de densidade) e pode ser que estes valores negativos estejam relacionados com alguma variação no filme térmico após o filme induzido dessorver.</p>	73
<p>Tabela 7 – Energias de adsorção para cada região de espessura.</p>	80

Lista de símbolos

H	Hamiltoniano
E	Energia
ψ	Função de onda
q	Carga elétrica
R	Distância entre dois átomos
r	Distância do elétron ao núcleo
\hat{X}	Operador posição na coordenada x
\hat{Y}	Operador posição na coordenada y
\hat{Z}	Operador posição na coordenada z
n	Número quântico principal
l	Número quântico azimutal
m	Número quântico magnético
ω	Frequência da radiação incidente
Δ	Dessintonia entre o estado excitado e a radiação incidente
Γ	Decaimento do estado excitado
ρ_{ij}	Termos da matriz densidade
\hat{V}_{ij}	Termos de dipolo elétrico
Ω	Frequência de Rabi
R_A	Taxa de colisão de átomos de um vapor com uma superfície
μ	Taxa de átomos que aderem na superfície
α	Fração de átomos atingindo a superfície
θ	Fração da superfície que está limpa
θ_1	Fração da superfície coberta com uma monocamada

ϱ	Fração que o gás pode evaporar se a superfície estiver coberta
S_0	Número disponíveis de sítios onde os átomos podem adsorver na superfície
S_n	Número de átomos adsorvidos na superfície na camada n
η	Número de átomos adsorvidos por unidade de área
P	Pressão de vapor do gás
V	Volume adsorvido
V_0	Volume de um átomo
I	Intensidade da radiação
L	Espessura do filme
n	Índice de refração do meio
θ_i	Ângulo de incidência da luz
θ	Ângulo de refração da luz
δ	Variação relativa do índice de refração na interface núcleo-casca
N_i	Número de átomos adsorvidos em um filme induzido por luz
T	Temperatura
k_B	Constante de Boltzmann
E_{IF}	Energia de adsorção para o filme induzido por luz
R_D	Taxa de dessorção do filme induzido por luz

Sumário

	Introdução	21
1	REFERENCIAIS TEÓRICOS	23
1.1	Interações atômicas	24
1.1.1	Teoria de perturbação não-degenerada	24
1.1.2	Interação dipolo-dipolo	25
1.1.3	Interação dipolo-superfície	29
1.1.4	Matriz densidade	31
1.2	Adsorção	37
1.2.1	O modelo Langmuir	38
1.2.2	O modelo BET	40
2	DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	47
2.1	Aparato experimental	47
2.1.1	Aparato ótico para medir a espessura do filme	48
2.1.2	A Célula	49
2.1.3	Descrição do aparato experimental para medir filmes térmicos	51
2.1.4	Aparato experimental para medir a adsorção térmica	54
2.1.5	Aparato experimental para formar e medir a dessorção de filmes induzidos por luz	57
2.2	Análise dos resultados experimentais	63
2.2.1	Filmes Térmicos	63
2.2.2	Dessorção de filmes induzidos por luz	68
3	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	83
	REFERÊNCIAS	85

Introdução

A adsorção é a adesão temporária de átomos de um fluido, seja ele líquido ou gasoso, sobre uma superfície sólida. As moléculas são atraídas para a superfície através de interações dipolo-dipolo, conhecidas como interações de van der Waals (DO, 1998). São forças de longo alcance mas, de pouca intensidade. Um fenômeno natural onde se observa a adsorção é quando partículas de água condensam em uma superfície sólida. É o caso do orvalho que se acumula nas superfícies durante os períodos de temperaturas amenas. A adsorção ocorre em função de alguns parâmetros, os mais importantes são: a temperatura da superfície, a densidade do vapor e o tipo de material da superfície (adsorvente), onde se depositam as moléculas do fluido (adsorvato). Os modelos mais conhecidos para explicar a adsorção são os de Langmuir e BET. O termo *adsorção* foi proposto por du Bois-Reymond (KIEFER; ROBENS, 2008), mas introduzido na literatura por Kayser em 1881 (DĄBROWSKI, 2001). Nos anos seguintes, surgiram os termos *isotérmica* e *curva isotérmica* para se referir aos resultados das medições de adsorção a uma temperatura da superfície constante. Langmuir foi pioneiro no estudo da teoria moderna sobre adsorção, se tornando referência para todos os trabalhos posteriores que foram realizados sobre o tema. Ele foi o primeiro a estudar filmes monoatômicos adsorvidos, em filamentos de tungstênio e platina, e também realizou experimentos com filmes de óleo em água, para formular uma teoria geral sobre filmes adsorvidos. A teoria de Langmuir descreve satisfatoriamente alguns processos de adsorção, trabalhos posteriores foram realizados com o intuito de implementar o conhecimento sobre os processos de adsorção. Um desses trabalhos é o realizado por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), o qual ficou conhecido como modelo BET, que trata da adsorção em multicamadas.

Ao contrário da adsorção térmica, onde temos pouco controle no processo de formação de filmes sobre a superfície, a adsorção induzida por luz é um processo controlado e isto pode trazer possíveis aplicações, como a possibilidade de aplicação da técnica de formação de filmes finos na confecção de circuitos em escala nanométrica, dada a sua característica de poder transmitir padrões para a superfície (técnica de litografia).

Por outro lado, a adsorção induzida por luz é contra intuitiva, pois sabemos que ao incidirmos luz sobre os átomos estamos cedendo mais energia para eles. O trabalho que propôs a técnica de adsorção induzida por luz foi o de Afanasiev (AFANASIEV, 2007), e posteriormente o trabalho de Martins (MARTINS et al., 2013) explicou como acontece o processo de adsorção induzida por luz, que acontece com a ionização do átomo muito próximo da superfície, após absorver três fótons. Após aderir à superfície, o átomo é de alguma forma, neutralizado. Martins demonstrou que a taxa de crescimento do filme induzido por luz é linear com a densidade atômica, e tem relação cúbica com

a intensidade do Laser. Conseguimos formar filmes com espessuras de apenas alguns nanômetros, controlando o processo de adsorção induzida por luz.

Trabalhamos no sentido de caracterizar o filme induzido. O aspecto específico que trataremos aqui é a energia de ligação do filme induzido por luz. Para isto fizemos as medidas de dessorção. A dessorção é o termo usado para definir o processo inverso à adsorção, enquanto na adsorção o átomo perde energia ao interagir com a superfície ficando preso a ela, o processo de dessorção ocorre quando o átomo adquire energia suficiente para se desprender da superfície. Para caracterizar os valores da energia de adsorção propomos um modelo partindo da dessorção de um filme que foi formado induzido por luz. Vimos que o gráfico da medida da dessorção do filme induzido por luz segue um decaimento exponencial, e por se tratar de um processo que ocorre em função da temperatura usamos a lei de Arrhenius para estudar as curvas de dessorção para diferentes temperaturas da superfície e espessuras de filmes. Conseguimos caracterizar os valores de energia envolvidos nesses processos, demonstramos que os valores obtidos para a energia de adsorção induzida por luz são maiores que os valores para a energia de adsorção térmica.

Este trabalho se divide em dois capítulos principais. No capítulo (1) tratamos sobre a teoria presente em nosso trabalho. Este capítulo foi dividido em duas seções: na primeira tratamos sobre as interações atômicas, como a interação dipolo-dipolo e a interação da radiação com a matéria e na segunda apresentamos os modelos para a adsorção. No segundo capítulo, também dividido em duas seções, apresentamos na primeira seção o aparato e o procedimento experimental para formar e medir filmes térmicos e filmes induzidos por luz. Na segunda seção do capítulo (2) expomos os resultados obtidos.

1 Referenciais teóricos

Começaremos este capítulo discutindo sobre o desenvolvimento do estudo da adsorção do ponto de vista mais generalista, que tem uma aplicação inicial em processos químicos.

Ainda que certos fenômenos associados a adsorção fossem conhecidos em tempos antigos, as primeiras observações quantitativas foram realizadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777 (DĄBROWSKI, 2001), que relataram algumas experiências sobre absorção de gases em carvão vegetal e argilas. Estudos sistemáticos de adsorção datam do trabalho de *de Saussure*, iniciado em 1814. Ele chegou à conclusão de que todos os tipos de gases são absorvidos por substâncias porosas, e observou que este processo estava relacionado com o ganho de calor. Assim, ele percebeu o caráter exotérmico dos processos de adsorção.

O termo *adsorção* foi proposto por du Bois-Reymond (KIEFER; ROBENS, 2008), mas introduzido na literatura por Kayser em 1881. Durante os anos seguintes, foram utilizados os termos *isotérmica* e *curva isotérmica* para descrever os resultados das medições de adsorção a uma temperatura da superfície constante. Em 1918, Langmuir propõe sua teoria para a adsorção (LANGMUIR, 1918), se tornando o ponto de partida dos trabalhos modernos sobre o tema.

Faz-se necessário fazermos algumas considerações para usarmos neste trabalho. No corrente capítulo focaremos na explicação teórica de algumas interações que ocorrem no experimento, como a interação dipolo-dipolo a qual é importante para entendermos como os átomos interagem com uma superfície (COHEN-TANNOUJJI; DIU, 1991; GREINER, 2001). Esta interação (aderência) do átomo com a superfície é o que chamamos de adsorção, e a *Interação da radiação com a matéria* (BOYD, 2003; YARIV, 1989) para explicar como um sistema atômico interage com a radiação incidente.

Começaremos tratando da teoria de perturbação não degenerada, para explicar as correções que precisam serem feitas em um sistema que sofre perturbação. Depois faremos a consideração da interação dipolo-dipolo e também da interação da radiação com a matéria, ambos, dentro da perspectiva da teoria da perturbação.

Posteriormente iremos tratar das teorias de adsorção de Langmuir e BET, para a adsorção em uma e infinitas camadas, respectivamente. As teorias de Langmuir e BET são essenciais para entendermos como ocorre o arranjo dos átomos adsorvidos na superfície.

1.1 Interações atômicas

1.1.1 Teoria de perturbação não-degenerada

Em nosso trabalho usaremos a teoria de perturbação não degenerada para descrever a interação de van der Waals átomo-superfície (COHEN-TANNOUDJI; DIU, 1991; GRIFFITHS, 1995; SAKURAI; NAPOLITANO, 2014), como um efeito da interação entre o dipolo elétrico atômico e sua imagem na superfície, assim como para ver os efeitos da interação entre um laser e um vapor atômico. Esses dois fenômenos são essenciais para o entendimento das interações que acontecem no interior da célula para que ocorra a formação de filmes térmicos e induzidos por luz. A teoria de perturbação se faz necessária para descrever sistemas que interagem fracamente, quando conhecemos a solução para os sistemas isolados.

Para o estado não perturbado, a equação que descreve a energia do sistema é:

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (1.1)$$

onde $H^{(0)}$, $E_n^{(0)}$ e $\psi_n^{(0)}$ descrevem, respectivamente, o hamiltoniano, a energia e a função de onda do sistema não perturbado. Para encontrar as energias do sistema após sofrer perturbação, temos que encontrar a solução para a equação:

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (1.2)$$

e

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad (1.3)$$

em que \hat{H}' é o termo que se refere à perturbação. λ é apenas um mecanismo para nos manter ciente das diferentes ordens, assim podemos dizer que $\lambda = 1$. E podemos explicitar ψ_n e E_n como:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^{(2)}\psi_n^{(2)} + \dots \quad (1.4)$$

e

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^{(2)} E_n^{(2)} + \dots \quad (1.5)$$

Assim, $E_n^{(1)}$ é a correção de primeira ordem para o n-ésimo autovalor, e $\psi_n^{(1)}$ é a correção de primeira ordem para a n-ésima autofunção.

Então, se substituirmos as equações (1.4) e (1.5) na equação (1.2), temos:

$$(H^{(0)} + \lambda H')[\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^{(2)}\psi_n^{(2)} + \dots] = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^{(2)} E_n^{(2)} + \dots)[\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^{(2)}\psi_n^{(2)} + \dots], \quad (1.6)$$

a partir desta podemos retirar todas as correções de energia para o sistema, de forma que temos para a primeira ordem:

$$H^{(0)}\psi_n^{(1)} + H'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}. \quad (1.7)$$

A função de onda $\psi_n^{(0)}$ pode ser expressa em termos da notação 'bra-ket' de Dirac:

$$\psi_n^{(0)} \rightarrow |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (1.8)$$

e ao fazermos o produto da equação (1.7) com o dual de (1.8) $\psi_n^{(0)*} \rightarrow \langle \psi_n^{(0)}|$, ficamos com

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (1.9)$$

que é a correção de energia de primeira ordem.

Vamos encontrar também a correção para a função de onda, assim, ao expressarmos $\psi_n^{(1)}$ ou qualquer outra em termos da função de onda não perturbada, ficamos com:

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} C_m^{(n)} \psi_m^{(0)} \quad (1.10)$$

fazendo o produto com a equação (1.7) encontramos

$$C_m^{(n)} = \frac{\langle \psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (1.11)$$

e substituindo na equação (1.10), temos

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \quad (1.12)$$

Encontramos a correção de primeira ordem para a função de onda, mas ainda falta encontrarmos a correção de segunda ordem para a energia.

Utilizando o mesmo procedimento que usamos para a correção de primeira ordem para a energia, faremos a correção para segunda ordem, que resulta em:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (1.13)$$

1.1.2 Interação dipolo-dipolo

Usaremos um exemplo de dois átomos de Hidrogênio como ponto de partida para falarmos da interação entre dipolos elétricos (COHEN-TANNOUJJI; DIU, 1991; GREINER, 2001).

Assumindo que os prótons estão fixos no espaço e separados por uma distância R (Ver fig.1), de modo que podemos escrever o Hamiltoniano do sistema, como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p \quad (1.14)$$

e

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{0,A} + \hat{H}_{0,B}. \quad (1.15)$$

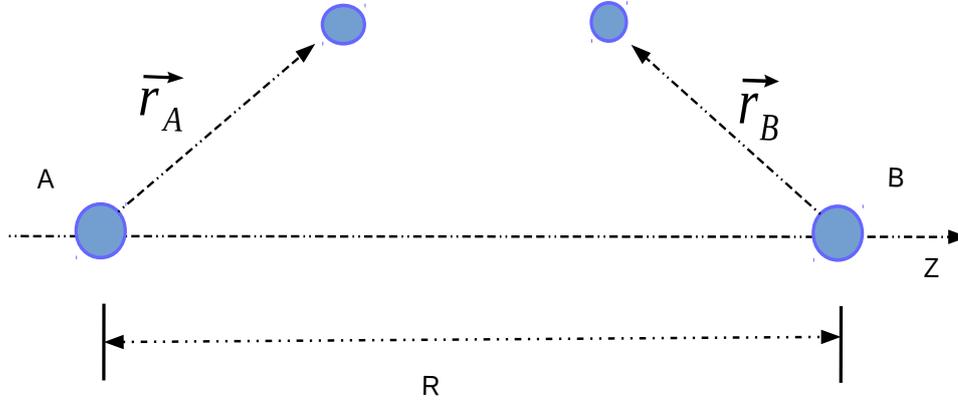


Figura 1 – Ilustração de dois átomos de hidrogênio. Chamaremos seus núcleos de A e B, os quais estão separados por uma distância R . O elétron ligado ao núcleo A está a uma distância r_A de seu núcleo e o elétron do núcleo B está a uma distância r_B de seu núcleo.

Onde $\hat{H}_{0,A}$ e $\hat{H}_{0,B}$ são os hamiltonianos não perturbados dos átomos A e B, e H_p é a energia potencial de Coulomb

$$\hat{H}_p = \frac{q^2}{R} + \frac{q^2}{|\vec{r}_{AB}|} - \frac{q^2}{|\vec{r}_A|} - \frac{q^2}{|\vec{r}_B|} \quad (1.16)$$

Esta equação é obtida pela soma das energias de cada interação, o primeiro termo da direita é devido à interação entre os dois núcleos, o segundo termo é devido à interação entre os dois elétrons, o terceiro é devido à interação elétron-núcleo no átomo A e o quarto termo devido à interação elétron-núcleo no átomo B, \vec{r}_A e \vec{r}_B são os vetores posição dos elétrons dos átomos A e B, respectivamente.

Se $R \gg a_0$, onde $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu q^2}$ é o raio de Bohr, o Hamiltoniano \hat{H}_p pode ser expandido em termos de $\frac{1}{R}$; primeiro reescrevemos o denominador no Hamiltoniano em termos de componentes cartesianas:

$$\hat{H}_p = \frac{q^2}{R} + \frac{q^2}{R} \left[1 + \frac{2(z_B - z_A)}{R} + \frac{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2}{R^2} \right]^{-1/2} - \frac{q^2}{R} \left[\left(1 - \frac{2z_A}{R} + \frac{r_A^2}{R^2} \right)^{-1/2} + \left(1 + \frac{2z_B}{R} + \frac{r_B^2}{R^2} \right)^{-1/2} \right]$$

Expandimos \hat{H}_p em potências de $1/R$ e desprezamos termos de ordem elevada, e

após algumas manipulações algébricas encontramos:

$$\hat{H}_p \approx \frac{q^2}{R^3}(x_A x_B + y_A y_B - 2z_A z_B) \quad (1.17)$$

Fazendo a substituição das variáveis (x_A, y_B, \dots, z_B) pelos correspondentes observáveis da mecânica quântica $(\hat{X}_A, \hat{Y}_A, \dots, \hat{Z}_B)$, podemos escrever:

$$\hat{H}_p = \frac{q^2}{R^3}(\hat{X}_A \hat{X}_B + \hat{Y}_A \hat{Y}_B - 2\hat{Z}_A \hat{Z}_B). \quad (1.18)$$

Podemos expressar a energia do estado estacionário e a função de onda do dipolo não perturbado, como

$$E_0 = E_0^A + E_0^B = 2E_{100} = -\frac{q^2}{a_0} \quad (1.19)$$

e

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi_0^A\rangle|\Phi_0^B\rangle = |100\rangle_A|100\rangle_B \quad (1.20)$$

respectivamente, onde E_{100} é a energia fundamental do átomo de Hidrogênio.

A correção de primeira ordem da energia $E^{(1)} = \langle\phi_0|\hat{H}_p|\phi_0\rangle$ é dada por

$$E^{(1)} = \frac{q^2}{R^3}(\langle\phi_0^A|\hat{X}_A|\phi_0^A\rangle\langle\phi_0^B|\hat{X}_B|\phi_0^B\rangle + \langle\phi_0^A|\hat{Y}_A|\phi_0^A\rangle\langle\phi_0^B|\hat{Y}_B|\phi_0^B\rangle - 2\langle\phi_0^A|\hat{Z}_A|\phi_0^A\rangle\langle\phi_0^B|\hat{Z}_B|\phi_0^B\rangle) \quad (1.21)$$

estes termos são iguais a zero:

$$\langle\phi_0^A|\hat{X}_A|\phi_0^A\rangle = \langle\phi_0^B|\hat{X}_B|\phi_0^B\rangle = \dots = \langle\phi_0^B|\hat{Z}_B|\phi_0^B\rangle = 0, \quad (1.22)$$

pois em um estado estacionário do átomo, os valores médios das componentes do operador posição são zero. Dessa forma ainda não temos uma correção para a energia da interação de dipolo. Para isso é preciso calcularmos a correção de segunda ordem para a energia. Ao fazermos a correção de segunda ordem obtivemos:

$$E^{(2)} = \sum_{nlm;n'l'm' \neq 100} \frac{|\langle n, l, m | \langle n', l', m' | \hat{H}_p | \phi_0 \rangle|^2}{2E_{100} - E_n - E_{n'}}, \quad (1.23)$$

onde n, l e m são os números quânticos para o átomo A, e n', l' e m' são os números quânticos do átomo B. O termo no numerador da equação (1.23) fica:

$$\begin{aligned} \langle n, l, m | \langle n', l', m' | \hat{H}_p | \phi_0 \rangle &= (\langle n, l, m | \hat{X}_A | 100 \rangle_A \langle n', l', m' | \hat{X}_B | 100 \rangle_B \\ &\quad + \langle n, l, m | \hat{Y}_A | 100 \rangle_A \langle n', l', m' | \hat{Y}_B | 100 \rangle_B \\ &\quad - 2\langle n, l, m | \hat{Z}_A | 100 \rangle_A \langle n', l', m' | \hat{Z}_B | 100 \rangle_B) \end{aligned}$$

Estes termos são diferentes de zero se $l = l' = 1$. Sendo $E_n = E_{n'}$, para $n \geq 2$, temos $E_{n,l,m} \geq E_{200}$, então

$$E^{(2)} \simeq \frac{1}{2(E_{100} - E_{200})} \sum_{n,l,m;n',l',m' \neq 100} |\langle n, l, m; n', l', m' | \hat{H}_p | \phi_0 \rangle|^2 \quad (1.24)$$

onde todos os termos da diagonal são nulos;

$$\langle 100; 100 | \hat{H}_p | 100; 100 \rangle = 0 \quad (1.25)$$

de forma que temos,

$$\sum_{n,l,m;n',l',m' \neq 100} \langle n, l, m | \langle n', l', m' | \hat{H}_p | \phi_0 \rangle|^2 = \quad (1.26)$$

$$\sum_{n,l,m;n',l',m' \neq 100} \langle 100 | \langle 100 | \hat{H}_p | n, l, m \rangle | n', l', m' \rangle | \langle n, l, m | \langle n', l', m' | \hat{H}_p | 100 \rangle | 100 \rangle = \quad (1.27)$$

$$\langle 100 | \langle 100 | (H_p)^2 | 100 \rangle | 100 \rangle = \quad (1.28)$$

$$\frac{q^4}{R^6} \langle 100 | \langle 100 | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B)^2 | 100 \rangle | 100 \rangle \quad (1.29)$$

e pelo mesmo motivo que os termos da equação (1.22) são iguais a zero, os termos cruzados aqui também são iguais a zero:

$$\langle X_A Y_A \rangle_A = \langle X_A Z_A \rangle_A = \langle Y_A Z_A \rangle_A = \langle X_B Y_B \rangle_B = \dots = \langle Y_B Z_B \rangle_B = 0 \quad (1.30)$$

por causa da simetria esférica do estado $1s$ do átomo de hidrogênio, enquanto pelas mesmas razões os outros termos resultam em:

$$\langle X_A^2 \rangle_A = \langle Y_A^2 \rangle_A = \langle Z_A^2 \rangle_A = \langle X_B^2 \rangle_B = \dots = \langle Z_B^2 \rangle_B = a_0^2 \quad (1.31)$$

que resulta em um terço do valor médio de $\vec{R}_A^2 = X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2$, e assim obtemos

$$\langle 100 | \langle 100 | (X_A X_B + Y_A Y_B - 2Z_A Z_B)^2 | 100 \rangle | 100 \rangle = 6a_0^4 \quad (1.32)$$

então, temos;

$$E^{(2)} \leq \frac{\langle 100 | \langle 100 | (H_p)^2 | 100 \rangle | 100 \rangle}{2(E_{100} - E_{200})} = \frac{3q^4 a_0^4}{R^6} \frac{1}{E_{100} - E_{200}}. \quad (1.33)$$

visto que

$$E_{100} = \frac{-q^2}{2a_0} \quad (1.34)$$

e

$$E_{200} = \frac{-q^2}{8a_0} \quad (1.35)$$

de forma que a equação (1.33) fica;

$$E^{(2)} \simeq \frac{-8q^2 a_0^5}{R^6} \quad (1.36)$$

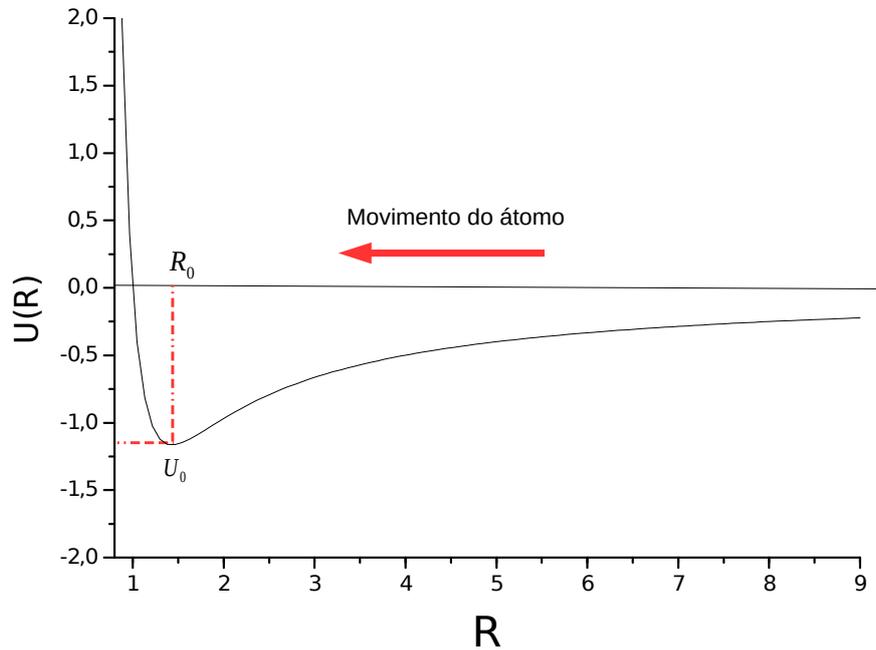


Figura 2 – Gráfico representando o poço de potencial da interação átomo-átomo. O poço de potencial é resultado da contribuição do potencial de Coulomb (repulsão) de curto alcance e do potencial de interações do tipo van der Waals (atração) de longo alcance.

Essa é a energia de interação do tipo Van der Waals que, representa fisicamente a atração entre os átomos, responsável por atrair o átomo para o poço de potencial, que ilustramos na figura (2).

Quando estão distantes os átomos se atraem por interações de Van der Waals, quando a aproximação entre os átomos é menor que o raio atômico ocorre a repulsão elétron-elétron.

1.1.3 Interação dipolo-superfície

Consideremos, agora, apenas um átomo de hidrogênio (A) situado a uma distância d da superfície, que é considerada perfeitamente condutora (GREINER, 2001; COHEN-TANNOUJJI; DIU, 1991). O eixo O_z está orientado perpendicularmente a parede. A interação de dipolo é dada pela equação (1.18):

$$\hat{H}_p = \frac{q^2}{R^3}(\hat{X}_A\hat{X}_B + \hat{Y}_A\hat{Y}_B - 2\hat{Z}_A\hat{Z}_B).$$

Para o caso do átomo interagindo com sua imagem, há correlações entre as posições dos elétrons relativos aos seus núcleos, e podemos fazer as seguintes considerações:

$$q^2 \rightarrow -q^2 \quad (1.37)$$

$$R \rightarrow 2d \quad (1.38)$$

$$X_B \rightarrow X'_A = X_A \quad (1.39)$$

$$Y_B \rightarrow Y'_A = Y_A \quad (1.40)$$

$$Z_B \rightarrow Z'_A = -Z_A. \quad (1.41)$$

Substituindo na equação (1.18) temos:

$$H_p = -\frac{q^2}{16d^3}(X_A^2 + Y_A^2 + 2Z_A^2). \quad (1.42)$$

Se o átomo está no estado estacionário, a energia de correção de primeira ordem, é:

$$E_1 = \langle \varphi_{100} | H_p | \varphi_{100} \rangle \quad (1.43)$$

e usando a simetria esférica do estado 1s, temos:

$$E_1 = -\frac{q^2}{16d^3} 4 \langle \varphi_{100} | \frac{\vec{R}_A^2}{3} | \varphi_{100} \rangle \quad (1.44)$$

a correção para a energia,

$$E_1 = -\frac{q^2 a_0^2}{4d^3}. \quad (1.45)$$

Vemos que, o átomo é atraído pela superfície, a energia de atração varia com $\frac{1}{d^3}$ e a força de atração varia com $\frac{1}{d^4}$. O estudo de interações deste tipo, átomo-superfície (CHEVROLLIER et al., 1992; LANDRAGIN et al., 1996) e (SANDOGHDAR et al., 1992; MARROCCO et al., 1998), é o ponto de partida do nosso trabalho. Com a compreensão de interações desta natureza é que damos início às investigações do processo de formação de filmes metálicos em superfícies dielétricas. Como mostrado na figura (2), a interação entre dipolos

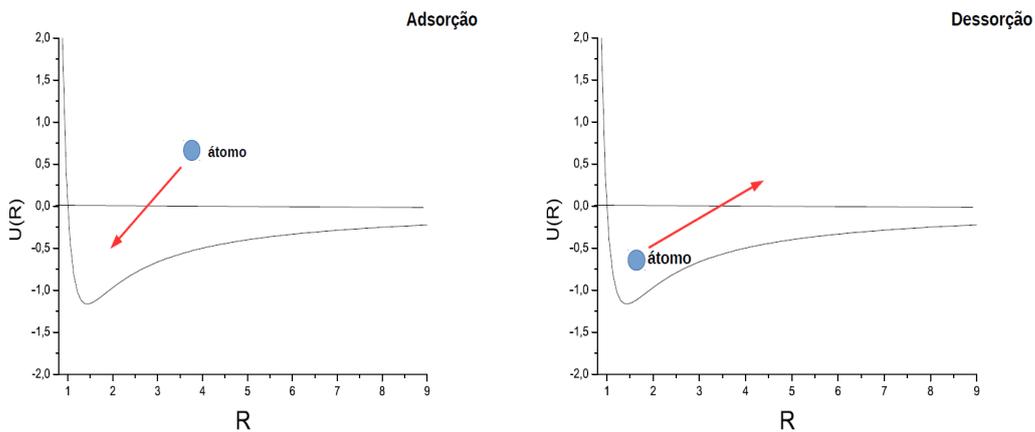


Figura 3 – Ilustração para representar o processo de adsorção, quando o átomo é atraído para o poço de potencial (primeira figura), e o processo de dessorção, quando o átomo ganha energia suficiente e consegue vencer o poço de potencial (segunda figura).

elétricos, como é o caso da interação dipolo-dipolo imagem quando tratamos da interação

átomo-superfície, somado com a repulsão elétron-elétron em campo próximo, acontece de forma que há uma energia mínima de equilíbrio, chamada de poço de potencial. Quando nos referirmos ao processo de adsorção adiante, estaremos tratando de situações como esta. A adsorção ocorre quando o átomo é atraído para o poço de potencial ao interagir com a superfície e chamaremos de dessorção o processo inverso (ver figura 3), quando o átomo ganha energia suficiente e consegue sair do poço de potencial.

1.1.4 Matriz densidade

O formalismo da matriz densidade é usado para descrever um sistema atômico de dois níveis, interagindo com radiação (DEMTRÖDER, 2013; FOOT, 2004) (Figura 4). $|1\rangle$ e $|2\rangle$ representam, respectivamente, os estados fundamental e excitado dos átomos, ω é a frequência da radiação incidente, ω_{21} é a frequência para a energia de transição entre os estados fundamental e excitado, Δ é a dessintonia ($\Delta = \omega - \omega_{21}$) e Γ é o termo de decaimento (relaxamento), o qual tem relação com o tempo que o átomo passa no estado excitado.

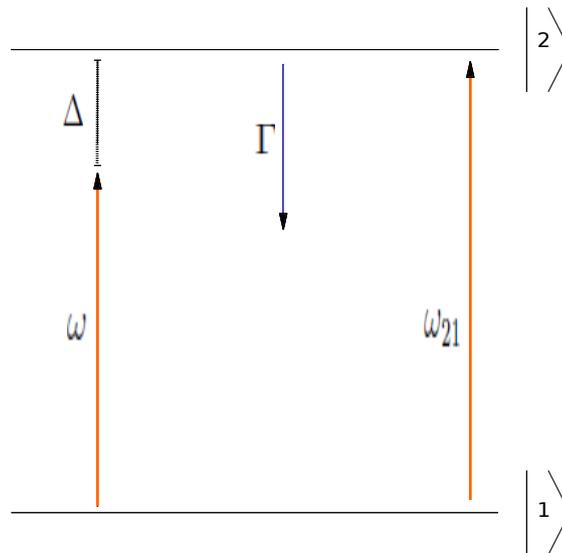


Figura 4 – Esquema representando a interação do átomo com a radiação incidente.

O estado do sistema ao interagir com a radiação é descrito através da matriz densidade:

$$\hat{\rho}_{ij} = \begin{vmatrix} \hat{\rho}_{11} & \hat{\rho}_{12} \\ \hat{\rho}_{21} & \hat{\rho}_{22} \end{vmatrix}$$

A partir da definição da matriz densidade, sabemos que os elementos da diagonal de $\hat{\rho}_{ij}$ representam as probabilidades de ocupação, e portanto, para um sistema fechado

$$\hat{\rho}_{11} + \hat{\rho}_{22} = 1, \quad (1.46)$$

ou seja, o sistema é conservativo. Os termos da diagonal secundária representam as coerências, estão relacionados com as transições atômicas.

A evolução temporal da matriz densidade é dada pela equação a seguir, que ainda não tem os termos de relaxamento (Os termos de relaxamento estão relacionados com o tempo que o átomo passa no estado excitado):

$$\langle m | \frac{d\rho(t)}{dt} | n \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle m | [\rho(t), \hat{H}] | n \rangle. \quad (1.47)$$

Temos que o hamiltoniano H , que descreve a energia do sistema, é dado pela seguinte expressão:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (1.48)$$

\hat{H}_0 descreve as energias do átomo, sem interação com o campo elétrico, e o termo $\hat{V}(t)$ descreve a interação do átomo com a radiação. Assumimos que a energia de interação pode ser descrita por uma aproximação de Dipolo elétrico, onde

$$\hat{V} = -\vec{E}(t) \cdot \hat{d}. \quad (1.49)$$

Inserindo a equação (1.48) na (1.47), temos:

$$\langle m | \frac{d\rho(t)}{dt} | n \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle m | [\rho(t), \hat{H}_0 + \hat{V}(t)] | n \rangle. \quad (1.50)$$

Ao atuarmos H_0 nas bases $|m\rangle$ e $|n\rangle$ obtemos as energias dos estados, as quais são E_m e E_n :

$$\langle m | \frac{d\rho(t)}{dt} | n \rangle = \frac{i}{\hbar} [(E_n - E_m) \langle m | \rho(t) | n \rangle + \langle m | [\rho(t), \hat{V}(t)] | n \rangle] \quad (1.51)$$

e usando a propriedade do operador unitário:

$$\sum_{k=1}^2 |k\rangle \langle k| = \hat{1}, \quad (1.52)$$

ficamos com:

$$\langle m | \frac{d\rho(t)}{dt} | n \rangle = \frac{i}{\hbar} \{ (E_n - E_m) \langle m | \rho(t) | n \rangle + \sum_{k=1}^2 [\langle m | \rho(t) | k \rangle \langle k | \hat{V}(t) | n \rangle - \langle m | \hat{V}(t) | k \rangle \langle k | \rho(t) | n \rangle] \}. \quad (1.53)$$

Os termos de interação dipolo \hat{V}_{ij} (YARIV, 1989), levando em consideração as condições de simetria em um meio isotrópico, obedecem a seguinte relação:

$\hat{V}_{ij} = 0$, para $i = j$ e

$\hat{V}_{ij} \neq 0$, para $i \neq j$,

Após resolver a equação (1.53), temos um sistema de equações acopladas que descreve a evolução das populações dos níveis atômicos e das coerências atômicas. Então temos as seguintes equações:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{i}{\hbar}(\rho_{12}V_{21} - V_{12}\rho_{21}), \quad (1.54)$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{i}{\hbar}[(E_2 - E_1)\rho_{12} + (\rho_{11}V_{12} - V_{12}\rho_{22})], \quad (1.55)$$

$$\dot{\rho}_{21} = \frac{i}{\hbar}[(E_1 - E_2)\rho_{21} - (V_{21}\rho_{11} - \rho_{22}V_{21})] \quad (1.56)$$

e

$$\dot{\rho}_{22} = \frac{i}{\hbar}(\rho_{21}V_{12} - V_{21}\rho_{12}). \quad (1.57)$$

Levamos em consideração as condições expostas anteriormente para calcular as equações (1.54-1.57), e as propriedades do meio ainda nos permitem afirmar que:

$$V_{12} = V_{21} = V, \quad (1.58)$$

Os elementos de dipolo tem paridade definida de forma que o valor esperado de V_{12} e V_{21} é o mesmo para qualquer termo calculado.

Assim, podemos rearranjar as equações (1.54-1.57) de modo que fiquem mais compactas:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{i}{\hbar}V_{12}(\rho_{12} - \rho_{21}), \quad (1.59)$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{i}{\hbar}[(E_2 - E_1)\rho_{12} + V_{12}(\rho_{11} - \rho_{22})], \quad (1.60)$$

$$\dot{\rho}_{21} = \frac{i}{\hbar}[(E_1 - E_2)\rho_{21} - V_{21}(\rho_{11} - \rho_{22})] \quad (1.61)$$

e

$$\dot{\rho}_{22} = \frac{i}{\hbar}V_{21}(\rho_{21} - \rho_{12}). \quad (1.62)$$

Os termos de dipolo são dados por:

$$\hat{V}_{ij} = -E_0 \cos(\omega t + \phi)\hat{d}_{ij}, \quad (1.63)$$

onde E_0 é o campo elétrico da radiação incidente, ω é a frequência da radiação incidente e \hat{d}_{ij} são os termos de dipolo elétrico.

Substituindo-os nas equações (1.59-1.62), temos:

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{i}{\hbar} E_0 d_{12} \cos(\omega t + \phi) (\rho_{12} - \rho_{21}), \quad (1.64)$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{i}{\hbar} [(E_2 - E_1) \rho_{12} - E_0 d_{12} \cos(\omega t + \phi) (\rho_{11} - \rho_{22})], \quad (1.65)$$

$$\dot{\rho}_{21} = \frac{i}{\hbar} [(E_1 - E_2) \rho_{21} + E_0 d_{21} \cos(\omega t + \phi) (\rho_{11} - \rho_{22})] \quad (1.66)$$

e

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i}{\hbar} E_0 d_{21} \cos(\omega t + \phi) (\rho_{21} - \rho_{12}). \quad (1.67)$$

Precisamos nomear alguns termos, a saber, $\frac{E_i - E_j}{\hbar} = \omega_{ij}$ é a frequência de Bohr da transição, $\frac{E_0 d_{ij}}{\hbar} = \Omega_{ij}$ é a frequência de Rabi e expressando o cosseno em termos de exponenciais, ficamos com

$$\cos(\omega t + \phi) = \frac{e^{i(\omega t + \phi)} + e^{-i(\omega t + \phi)}}{2}. \quad (1.68)$$

Precisamos acrescentar um termo em cada equação, que são relacionados com o relaxamento do sistema;

- $\Gamma \rho_{22}$ é o termo de ganho na população de estado fundamental ρ_{11} , após haver decaimento do estado excitado.
- $\frac{-\Gamma \rho_{12}}{2}$ está relacionado com as perdas da coerência ρ_{12} .
- $\frac{-\Gamma \rho_{21}}{2}$ está relacionado com as perdas da coerência ρ_{21} .
- $-\Gamma \rho_{22}$ é o termo referente à perda de população do estado excitado ρ_{22} .

Mudando para variáveis lentas, ficamos com;

$$\rho_{21}(t) = \sigma_{21} e^{-i(\omega t + \phi)} \quad (1.69)$$

e

$$\rho_{12}(t) = \sigma_{12} e^{i(\omega t + \phi)}. \quad (1.70)$$

Na aproximação de onda girante, termos como $e^{\pm 2i(\omega t + \phi)}$ tendem rapidamente para zero. A aproximação de onda girante, então, consiste em poder descartar os termos que

oscilam rapidamente e manter apenas os termos com oscilação lenta. Feitas todas as considerações que foram colocadas, as equações (1.64-1.67) ficam:

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{i\Omega}{2}(\sigma_{12} - \sigma_{21}) + \Gamma\rho_{22}, \quad (1.71)$$

$$\dot{\sigma}_{12} = i(\omega_{21} - \omega)\sigma_{12} - \frac{i\Omega}{2}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma\sigma_{12}}{2}, \quad (1.72)$$

$$\dot{\sigma}_{21} = i(\omega - \omega_{12})\sigma_{21} + \frac{i\Omega}{2}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma\sigma_{21}}{2} \quad (1.73)$$

e

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i\Omega}{2}(\sigma_{21} - \sigma_{12}) - \Gamma\rho_{22} \quad (1.74)$$

Num estado estacionário as derivadas se tornam iguais a zero

$$-\frac{i\Omega}{2}(\sigma_{12} - \sigma_{21}) + \Gamma\rho_{22} = 0, \quad (1.75)$$

$$i(\omega_{12} - \omega)\sigma_{12} - \frac{i\Omega}{2}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma\sigma_{12}}{2} = 0, \quad (1.76)$$

$$i(\omega - \omega_{21})\sigma_{21} + \frac{i\Omega}{2}(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\Gamma\sigma_{21}}{2} = 0 \quad (1.77)$$

e

$$-\frac{i\Omega}{2}(\sigma_{21} - \sigma_{12}) - \Gamma\rho_{22} = 0. \quad (1.78)$$

E agora usaremos o método da teoria de perturbação. Na interação do átomo com a radiação, surgem termos não lineares e através da teoria de perturbação conseguimos encontrar esses termos e conseqüentemente, encontrarmos cada termo das equações isoladamente. Precisamos definir $\Delta = \omega - \omega_{21}$, como a dessintonia entre a frequência do laser e a frequência da ressonância. Para a perturbação de ordem zero, o campo elétrico é nulo $E_0 = 0$, não existe radiação incidente e conseqüentemente, $\Omega = 0$, pois depende do campo elétrico. Então obtemos para as equações (1.75-1.78);

$$\Gamma\rho_{22}^{(0)} = 0, \quad (1.79)$$

$$-i\Delta\sigma_{12}^{(0)} - \frac{\Gamma\sigma_{12}^{(0)}}{2} = 0, \quad (1.80)$$

$$i\Delta\sigma_{21}^{(0)} - \frac{\Gamma\sigma_{21}^{(0)}}{2} = 0 \quad (1.81)$$

e

$$-\Gamma\rho_{22}^{(0)} = 0. \quad (1.82)$$

E temos como resultado,

$$\rho_{22}^{(0)} = 0 \quad (1.83)$$

e

$$\sigma_{12}^{(0)} = 0. \quad (1.84)$$

Assim, vemos que para a perturbação de ordem zero não temos coerência e não houve transições para o nível excitado.

Faremos a perturbação de primeira ordem, com a ressalva de que, a equação (1.75) é o complexo conjugado da (1.78) e o mesmo ocorre para as equações (1.76-1.77). Então a partir de agora trabalharemos somente com as equações (1.77) e (1.78).

$$i\Delta\sigma_{21}^{(1)} + \frac{i\Omega}{2}(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)}) - \frac{\Gamma\sigma_{21}^{(1)}}{2} = 0 \quad (1.85)$$

e

$$-\frac{i\Omega}{2}(\sigma_{21}^{(0)} - \sigma_{12}^{(0)}) - \Gamma\rho_{22}^{(1)} = 0. \quad (1.86)$$

Deste modo, ficamos com,

$$\sigma_{21}^{(1)} = \frac{-i\Omega\rho_{11}^{(0)}}{2(-\frac{\Gamma}{2} + i\Delta)} \quad (1.87)$$

para as coerências e

$$\rho_{22}^{(1)} = 0 \quad (1.88)$$

para a população do estado excitado.

Após multiplicar a equação (1.87) por:

$$\frac{(-\frac{\Gamma}{2} + i\Delta)}{(-\frac{\Gamma}{2} + i\Delta)}, \quad (1.89)$$

ficamos com:

$$\sigma_{21}^{(1)} = \frac{\Omega\rho_{11}^0[(\frac{i\Gamma}{2} - \Delta)]}{2(-\frac{\Gamma^2}{4} + \Delta^2)}. \quad (1.90)$$

Ainda não temos um resultado não nulo, para a população de estado excitado ρ_{22} mas, fazendo o cálculo da perturbação de segunda ordem seguindo o mesmo procedimento que já usamos no cálculo de primeira ordem, obtemos para segunda ordem a expressão:

$$\rho_{22}^{(2)} = \frac{\Omega\rho_{11}^0}{4(\frac{\Gamma^2}{4} + \Delta^2)}. \quad (1.91)$$

Dessa forma, vemos que a equação (1.80) é proporcional a parte real e imaginária da susceptibilidade (BOYD, 2003), respectivamente:

$$\sigma_{21}^{(1')} \sim -\frac{\Delta}{1 + \Delta^2} \quad (1.92)$$

e

$$\sigma_{21}^{(1'')} \sim \frac{1}{1 + \Delta^2}. \quad (1.93)$$

A equação (1.92) corresponde à dispersão e a equação (1.93) à absorção da radiação no meio atômico.

É preciso salientar que os cálculos que fizemos nesta seção são para o átomo em seu referencial. Para uma discussão mais generalista é preciso considerar a distribuição de velocidades dos átomos (MESCHEDE, 2008).

1.2 Adsorção

Nesta seção falaremos sobre adsorção, a qual se trata de uma interação entre um fluido, gasoso ou líquido, com um sólido, onde ocorre a aderência, ou seja, fixação de átomos do fluido na superfície do sólido.

A adsorção pode acontecer por interações químicas ou físicas, dependendo da energia presente nas interações. Para energias menores que $0,5eV$ temos fisissorção, e para energias maiores que $0,5eV$ temos quimissorção (RUDZINSKI et al., 1997).

A adsorção que acontece por meio de forças físicas é denominada fisissorção. Neste caso, os átomos aderem à superfície do adsorvente, ou sólido, de uma forma geral, por meio das forças de Van der Waals, que são forças de longo alcance, mas que são muito fracas, incapazes de formar ligações fortes. A adsorção física é um processo reversível, no sentido em que se fornecemos energia aos átomos fisissorvidos, por exemplo, pelo aquecimento da superfície, eles escapam do poço de potencial, fenômeno conhecido como dessorção.

A adsorção química também pode ser chamada de quimissorção. Neste caso, as moléculas ou átomos aderem à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas que, normalmente, são covalentes, tendendo a acomodar-se em locais que propiciem o maior número possível de coordenação com o substrato. O processo é exotérmico e irreversível, uma vez que há a formação de ligações químicas.

Dividiremos essa seção em duas partes. Primeiro, vamos falar sobre o modelo de adsorção de Langmuir e depois sobre o modelo BET. Modelos para a adsorção em uma e múltiplas camadas, respectivamente, onde se procura determinar o número de átomos adsorvidos em função de parâmetros como a energia de adsorção, a temperatura da superfície e a pressão do vapor.

1.2.1 O modelo Langmuir

Langmuir (1881-1957) foi o pioneiro no estudo da teoria moderna sobre adsorção, influenciando todos os trabalhos posteriores que foram realizados sobre o tema. O seu trabalho sobre filamentos com gases levaram a desenvolvimentos tecnológicos como a invenção da lâmpada incandescente preenchida com gás e à descoberta do hidrogênio atômico ¹.

Ele foi o primeiro a estudar filmes monoatômicos adsorvidos em filamentos de tungstênio e platina, e também realizou experimentos com filmes de óleo em água para formular uma teoria geral sobre filmes adsorvidos.

O modelo de Langmuir se refere a átomos adsorvendo em apenas uma camada numa superfície plana (LANGMUIR, 1918; LANGMUIR, 1932). A superfície é dividida em sítios de adsorção, onde cada sítio comporta apenas um átomo. Os sítios são independentes e não há interações entre os átomos adsorvidos.

A taxa que cada átomo de gás chega na superfície é dada pela seguinte equação

$$R_A = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} P, \quad (1.94)$$

R_A é o número de átomos grudando na superfície por unidade de tempo, M é a massa molecular, T a temperatura absoluta do gás, P a pressão e R a constante dos gases. Se tomarmos o número de átomos que aderem à superfície, teremos $\mu = \frac{R_A}{M}$ e da equação (1.94) ficamos com

$$\mu = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (1.95)$$

onde μ é a taxa de adsorção.

Uma certa fração de todas as moléculas atingindo a superfície, que podemos chamar de α , adsorverá ao interagir com as forças de superfície, e depois podem evaporar novamente. A taxa que o gás adsorve sobre uma superfície limpa será definida por $\alpha\mu$.

Se tomarmos S_0 para representar o número de sítios na superfície, o número de átomos adsorvidos não pode ultrapassar S_0 . A taxa de adsorção na superfície é dada por $\alpha\theta\mu$, onde θ significa a fração da superfície que está limpa. De forma semelhante, a taxa de evaporação de átomos adsorvidos na superfície é igual a $\varrho_1\theta_1$, onde ϱ_1 é a taxa que o gás pode evaporar se a superfície estiver toda coberta e θ_1 é a fração da superfície coberta pelos átomos adsorvidos. Se o gás estiver em equilíbrio com a superfície, as duas taxas são iguais, e temos

$$\alpha\theta\mu = \varrho_1\theta_1. \quad (1.96)$$

Podemos ver que a soma das frações θ e θ_1 é igual à unidade,

$$\theta + \theta_1 = 1. \quad (1.97)$$

¹ "Irving Langmuir - Biographical". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 8 Aug 2015. <<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1932/langmuir-bio.html>>

E podemos obter

$$\theta_1 = \frac{\alpha\mu}{\varrho_1 + \alpha\mu}, \quad (1.98)$$

e fazendo a substituição

$$\frac{\alpha}{\varrho_1} = \phi_1 \quad (1.99)$$

ficamos com

$$\theta_1 = \frac{\phi_1\mu}{1 + \phi_1\mu}. \quad (1.100)$$

O modelo de Langmuir prevê que a adsorção de átomos de gás sobre uma superfície não ultrapassa uma camada, de forma que podemos elencar as informações mais importantes (RUTHVEN, 1984) para este modelo:

Consideramos que o gás é perfeito. Átomos adsorvidos são objetos clássicos localizados em seus sítios de adsorção. A superfície é caracterizada por S_0 sítios idênticos e todos os sítios são considerados equivalentes. Cada sítio pode conter uma molécula e não há interações entre átomos adsorvidos. À medida que a pressão P aumenta, o número de moléculas adsorvidas na superfície também aumenta. Uma vez que todos os sítios estão ocupados, aumentando P não haverá aumento no número de átomos adsorvidos (RUDZINSKI; EVERETT, 2012).

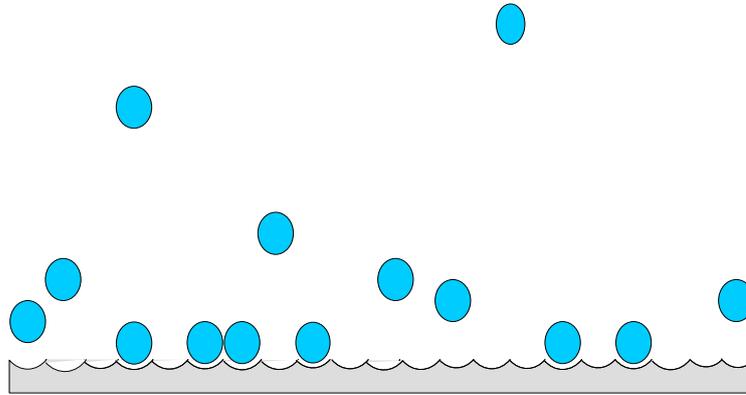


Figura 5 – Figura exemplificando os átomos adsorvendo nos sítios da superfície. Para o modelo de Langmuir não haverá mais adsorção quando todos os sítios forem preenchidos.

Portanto, se chamarmos de $\frac{S}{S_0}$ a razão entre o número de átomos adsorvidos e a área da superfície, poderemos fazer a seguinte relação:

$$\theta_1 = \frac{S}{S_0} = \frac{\phi_1\mu}{1 + \phi_1\mu}, \quad (1.101)$$

onde S_0 é o número de sítios disponíveis e S é o número de átomos adsorvidos.

Podemos ver que $\frac{S}{S_0}$ tende à unidade à medida que a área for se preenchendo. E reescrevendo a equação de forma que a pressão P fique explícita,

$$\frac{S}{S_0} = \frac{KP}{1 + KP}. \quad (1.102)$$

Onde K tem a seguinte relação:

$$K \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi MRT}}.$$

O modelo Langmuir prevê que o número de átomos adsorvidos é proporcional à pressão e saturam em um determinado valor, como evidenciado na equação anterior e exemplificado no gráfico da figura (6).

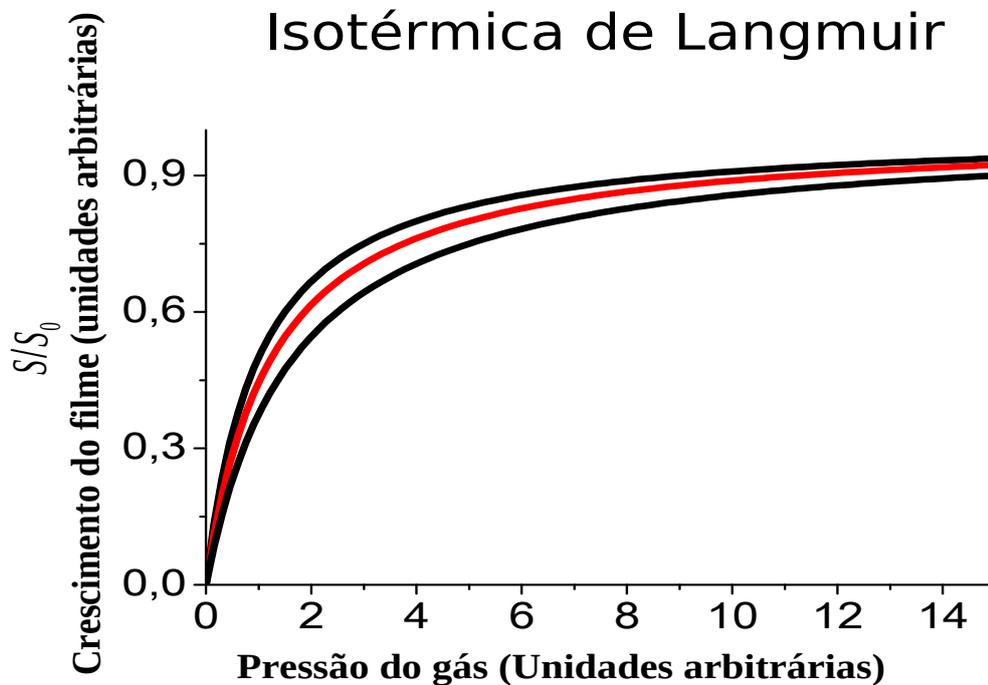


Figura 6 – Curva característica da adsorção do tipo Langmuir. Vemos que a adsorção cresce até certo ponto e satura neste ponto.

A teoria de Langmuir descreve satisfatoriamente processos de adsorção em uma camada. Trabalhos posteriores ao de Langmuir vieram implementar o conhecimento para dar explicações sobre os processos de adsorção, como os que ocorrem em multicamadas. Um desses trabalhos é o realizado por Brunauer, Emmett e Teller, o qual ficou conhecido como modelo BET, que descreveremos a seguir.

1.2.2 O modelo BET

No modelo BET ([BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938](#); [BRUNAUER et al., 1940](#)) o pressuposto básico é que a equação de Langmuir aplica-se a cada camada, com o

postulado de que, para a primeira camada a energia de adsorção E_a pode ter algum valor especial, enquanto que para todas as camadas subseqüentes a energia de condensação é igual a E_c . A suposição é que evaporação e adsorção só podem ocorrer em superfícies expostas (ADAMSON; GAST et al., 1967; ADAMSON, 2012).

O modelo BET considera que (RUDZINSKI; EVERETT, 2012) a adsorção ocorre somente na superfície ou sobre a parte superior dos átomos já adsorvidos, não em posições intermediárias (não ocorre em interstícios). A primeira camada apenas interage com a superfície, e para as demais camadas, a camada subseqüente interage apenas com a anterior. As moléculas adsorvidas não interagem lateralmente.

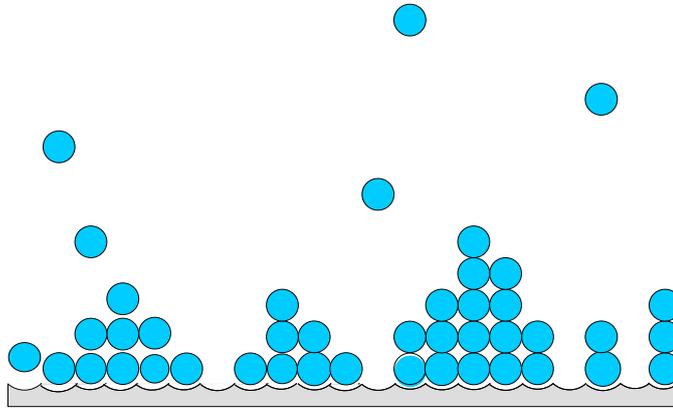


Figura 7 – Figura exemplificando o processo de adsorção no modelo BET onde temos as camadas se sobrepondo, de modo que neste modelo a camada subseqüente só interage com a anterior.

Com a ajuda de algumas hipóteses simplificadoras é possível proceder a uma derivação isotérmica para multicamadas que é semelhante à derivação de Langmuir para monocamadas.

As equações obtidas aparecem não só para representar a forma geral das isotermas reais, mas para se obter valores razoáveis para a energia de adsorção E_a na primeira camada, e para obter o volume de gás N_0 necessário para formar uma camada (BRUNAUER, 1943). Definindo como S_0 a quantidade de átomos adsorvidos na superfície, para as superfícies das camadas teremos S_1, \dots, S_n , onde S_1 é o número de átomos adsorvidos na primeira camada, e assim sucessivamente, até a n -ésima camada onde S_n é o número de átomos adsorvidos nesta camada.

Vimos do modelo de Langmuir que no equilíbrio a taxa de evaporação $\varrho_1\theta_1$ é igual à taxa de adsorção $\alpha\theta\mu$ o que implica em:

$$\frac{dS_n}{dt} = \alpha\theta\mu - \varrho_1\theta_1 = 0 \quad (1.103)$$

e isto é válido para todo n , onde n é o número de camadas.

Para a superfície sem adsorção, temos:

$dS_0/dt = \text{taxa de evaporação da 1ª camada} -$
 $\text{taxa de condensação na superfície,}$

$$dS_0/dt = b_1 * S_1 \exp(-E_1/K_B T) - a_1 P S_0 \quad (1.104)$$

e pela equação (1.103), temos:

$$b_1 S_1 \exp(-E_1/K_B T) = a_1 P S_0. \quad (1.105)$$

Queremos chamar a atenção para um detalhe, quando falamos sobre superfícies, implicitamente estamos falando sobre sítios de adsorção. Mas a quantidade de sítios disponíveis em cada camada, exceto em S_0 , está diretamente relacionada com a quantidade de átomos adsorvidos na camada anterior.

Para a superfície S_1 (monocamada), temos:

$dS_1/dt = \text{taxa de condensação na superfície} +$
 $\text{taxa de evaporação da 2ª camada} -$
 $\text{taxa de condensação na 1ª camada} -$
 $\text{taxa de evaporação da 1ª camada,}$

$$dS_1/dt = a_1 P S_0 + b_2 S_2 \exp(-E_2/K_B T) - a_2 P S_1 - b_1 S_1 \exp(-E_1/K_B T). \quad (1.106)$$

Sabemos que $\frac{dS_1}{dt} = 0$, e com o resultado da equação (1.105), ficamos com:

$$b_2 S_2 \exp(-E_2/K_B T) = a_2 P S_1. \quad (1.107)$$

E resolvendo para todas as superfícies, sucessivamente

$$b_3 S_3 \exp(-E_3/K_B T) = a_3 P S_2 \quad (1.108)$$

...

$$b_i S_i \exp(-E_i/K_B T) = a_i P S_{i-1}. \quad (1.109)$$

Assim, o número de sítios na superfície será

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i, \quad (1.110)$$

onde cada termo S_i dá a quantidade de átomos adsorvidos em cada camada.

O volume adsorvido é dado por

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i. \quad (1.111)$$

Onde V_0 é o volume do átomo. Dividindo pelo volume de uma monocamada, ficamos com

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i}. \quad (1.112)$$

Na formulação do modelo, a seguinte consideração pode ser feita:

$$E_2 = E_3 = \dots E_i = E_L, \quad (1.113)$$

onde E_L é o calor de liquefação. Considera-se que a partir da camada S_2 as energias envolvidas nas interações são iguais para todas as camadas e que essa energia é a energia de liquefação. Podemos estender o mesmo argumento para as constantes a e b . Como as constantes dependem das energias envolvidas nas interações e, a partir da superfície S_2 as energias são igualmente constantes, então podemos fazer a relação:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g = \text{constante}. \quad (1.114)$$

Expressando $S_1, S_2, S_3, \dots, S_i$ em termos de S_0 :

$S_1 = Y S_0$, onde

$$Y = \left(\frac{a_1}{b_1} \right) P \exp \left(\frac{E_1}{k_B T} \right). \quad (1.115)$$

E $S_2 = X S_1$, onde

$$X = \left(\frac{P}{g} \right) \exp \left(\frac{E_L}{k_B T} \right). \quad (1.116)$$

Assim, $S_3 = X S_2 = X^2 S_1$ e generalizando, temos:

$$S_i = X S_{i-1} = X^{i-1} S_1 = Y X^{i-1} S_0 = C X^i S_0. \quad (1.117)$$

E ficamos com:

$$C = \left(\frac{Y}{X} \right) = \left(\frac{a_1}{b_1} g \right) \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{k_B T} \right). \quad (1.118)$$

Substituindo estas considerações na equação (1.112), temos:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=0}^{\infty} i X^i}{S_0 (1 + C \sum_{i=1}^{\infty} X^i)}. \quad (1.119)$$

A soma no denominador é de uma progressão geométrica infinita:

$$\sum_{i=1}^{\infty} X^i = \frac{X}{1-X} \quad (1.120)$$

e a soma do numerador dá:

$$\sum_{i=0}^{\infty} iX^i = X \sum_{i=0}^{\infty} iX^{i-1} = X \sum_{i=0}^{\infty} \frac{d}{dX} X^i, \quad (1.121)$$

usando a equação (1.120), temos:

$$X \frac{d}{dX} \sum_{i=0}^{\infty} X^i = X \frac{d}{dX} \left(\frac{X}{1-X} \right) = \frac{X}{(1-X)^2} \quad (1.122)$$

e, substituindo na equação (1.119),

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CS_0 \frac{X}{(1-X)^2}}{S_0 \left(1 + C \frac{X}{1-X} \right)} \quad (1.123)$$

temos:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{(CX)}{(1-X)[1+(C-1)X]}. \quad (1.124)$$

Para $V \rightarrow \infty$, quando $P \rightarrow P_0$, X deve ser igual a unidade. Pela equação (1.116), temos

$$X = \left(\frac{P}{g} \right) \exp \left(\frac{E_L}{k_B T} \right) = \left(\frac{P_0}{g} \right) \exp \left(\frac{E_L}{k_B T} \right) = 1, \quad (1.125)$$

então

$$X = \frac{P}{P_0}. \quad (1.126)$$

E substituindo na equação (1.124), temos:

$$V = \frac{V_m C P / P_0}{(1 - P/P_0) \{ 1 + (C - 1) P/P_0 \}}. \quad (1.127)$$

Após manipularmos a equação anterior, ficamos com:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}. \quad (1.128)$$

Vemos portanto, que o modelo BET se encaixa numa equação linear, em função de $\frac{P}{P_0}$, em que o termo $\frac{1}{V_m C}$ é o valor de intercessão no eixo Y, e $\frac{C-1}{V_m C}$ é o coeficiente angular da reta. Na figura (8) vemos exemplos de curvas isotermas oriundas do modelo BET,

A curva do tipo I é uma isoterma de Langmuir, uma vez que está relacionada a adsorção de uma ou poucas camadas sobre a superfície. Curvas do tipo II são isotermas mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos. O primeiro segmento da curva, côncavo ao eixo $\frac{P}{P_0}$, representa a formação de uma camada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, convexo ao eixo $\frac{P}{P_0}$,

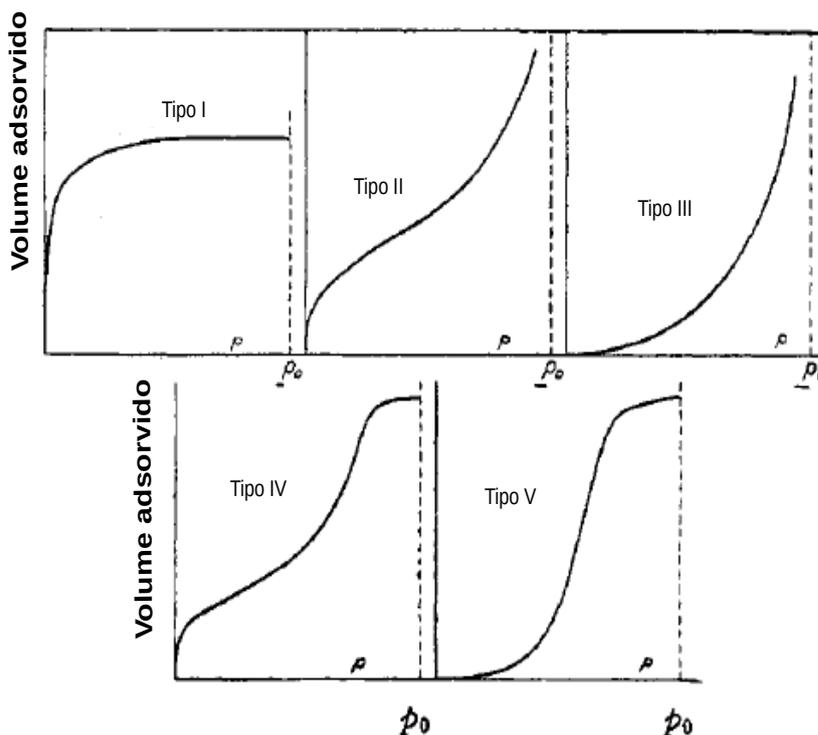


Figura 8 – As cinco isothermas do modelo BET. No eixo das ordenadas temos o Volume adsorvido e no eixo das abscissas temos a razão da pressão $\frac{P}{P_0}$, onde P é maior que P_0 , geralmente o valor de P é fixo e o que varia é o valor de P_0 , de forma que o Volume adsorvido é função de P_0 . (ADAMSON; GAST et al., 1967)

representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície. A curva do tipo III é uma isoterma que ocorre quando $C < 1$, e corresponde a $E_1 < E_L$, ou seja, a interação átomo-superfície é mais fraca que a interação átomo-átomo. Deste modo a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada. A curva do tipo IV é de uma isoterma que é obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida da adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. As isothermas do tipo V são similares as do tipo IV, porém apresentam $C < 1$ e, como a isoterma do tipo III, não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção.

Em um sistema físico real estão presentes outras variáveis (DO, 1998; TOTH, 2002) que não estão colocadas nesta nossa formulação para a adsorção, como a interação lateral entre os átomos, difusão dos átomos entre as camadas e o tipo de estrutura geométrica que se forma com a adsorção. A estrutura geométrica é proporcional à intensidade da força que une os átomos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Vemos, portanto, que este modelo é simplificado e não consegue fornecer algumas informações sobre as interações entre os átomos, mas consegue explicar satisfatoriamente o processo de adsorção em múltiplas camadas.

Em nosso trabalho nos baseamos nos modelos de Langmuir e BET mas existem

outros modelos conhecidos (mas menos populares) para a adsorção como os de Freundlich, temkin e Tóth, entre outros ([RUTHVEN, 1984](#); [RUDZINSKI et al., 1997](#)).

2 Descrição do experimento e análise dos resultados

Apresentaremos nessa parte do nosso trabalho o esquema experimental que utilizamos para estudar a interação átomo-superfície e apresentaremos os resultados de nossa pesquisa relacionando-os com a teoria já apresentada no capítulo anterior.

Em seu trabalho, Martins ([MARTINS et al., 2013](#)) demonstrou que a adsorção induzida por luz acontece quando o átomo é ionizado próximo à superfície após absorver três fótons, e a taxa de crescimento dos filmes induzidos por luz é proporcional à densidade atômica e ao cubo da intensidade da luz incidente.

O objetivo de nossa pesquisa é encontrarmos os valores das energias envolvidas na adsorção induzida por luz, os quais apresentaremos mais adiante.

Nosso trabalho investiga fenômenos com parâmetros pré-estabelecidos. Podemos controlar e, principalmente, mudar esses parâmetros, sempre que julgamos necessário, à medida que a pesquisa requer novas informações. No nosso caso em particular, estamos interessados em fenômenos provenientes de interações tipo átomo-superfície. Estudamos a formação de filmes nanométricos em uma superfície dielétrica (Quartzo). Esse estudo teve dois estágios, no primeiro estudamos filmes formados por adsorção térmica e no segundo estudamos a **dessorção** de filmes metálicos induzidos por luz (o estudo da **formação** de filmes induzidos por luz foi realizado por Martins ([MARTINS et al., 2013](#))). No primeiro estágio obtemos informações para caracterizar o processo de adsorção térmica e vimos que nossos dados estão de acordo com o modelo BET, o qual descreve a adsorção em multicamadas. No segundo, obtemos informações sobre a taxa de dessorção de filmes induzidos por luz, para diferentes temperaturas na superfície e diferentes espessuras do filme.

2.1 Aparato experimental

Nesta seção iremos descrever o aparato experimental, em duas etapas. Na primeira etapa apresentaremos a parte do experimento que usamos para medir a espessura dos filmes formados tanto termicamente quanto com a interação com a luz. Na segunda, apresentaremos o aparato para induzir um filme metálico sobre a superfície usando um laser ressonante.

2.1.1 Aparato óptico para medir a espessura do filme

O esquema experimental para medir a espessura do filme é o mostrado na figura (9), onde temos, inicialmente, o feixe de luz saindo da cavidade do laser. Esse laser emite no comprimento de onda da transição do Rubídio (780 nm), modelo TOPTICA DL PRO, enquanto que, em nosso experimento usamos um vapor de Césio, que interage com radiação com comprimento de onda de 852 nm. Dessa forma, o feixe incidente não entra em ressonância com o vapor atômico e só interage com o filme formado na superfície. Ao sair do Laser o feixe passa por um polarizador (2), e em seguida por um divisor de feixes (3). O feixe transmitido no divisor passa por uma lente (4), que o focaliza no filme (5). O outro toma uma direção perpendicular, incidindo sobre o espelho (8) que o direciona para a janela da célula (9). Após passar pela região da janela, o feixe transmitido pela célula passa por uma lente (12) e é focalizado no detector (14). O outro toma uma direção perpendicular, incidindo sobre o espelho (11) que o direciona para a janela da célula (9). Após passar pela região da janela, o feixe transmitido pela célula passa por uma lente (13) e é focalizado no detector (15).

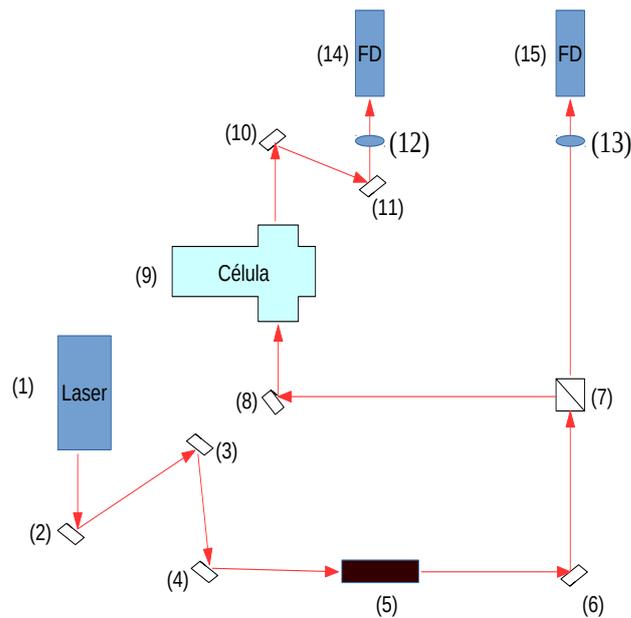


Figura 9 – Figura do esquema experimental do laser sonda utilizado para medir a espessura do filme

O feixe que é enviado à célula tem, aproximadamente, 2 mm de diâmetro e uma potência em torno de $3\mu W$. O sinal do feixe que passa pela célula, que chamaremos feixe de prova, é normalizado pelo sinal do feixe externo, que chamaremos feixe de normalização. A normalização tem o objetivo de eliminar eventuais flutuações na potência do laser.

Através da variação na transmissão da luz na célula podemos acompanhar a formação do filme. Para isso usamos a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha L}, \quad (2.1)$$

onde I_0 e I são, a intensidade da radiação antes e após passar pela célula, respectivamente, α é o coeficiente de absorção do filme metálico (Césio) e L é o comprimento do local por onde a luz passa, para o nosso caso L é a espessura do filme. Como o Laser sonda está longe da ressonância com o vapor atômico que se encontra no interior da célula, logo consideramos o índice de refração do vapor igual ao índice de refração do vácuo, igual a um. O feixe sonda (o feixe que passa pela célula) é normalizado pelo feixe que vai diretamente para o detector (que chamamos de feixe de normalização), desta forma temos as referências dos valores da intensidade da radiação antes e após passar pela célula e podemos garantir que a variação na intensidade da radiação será devido à formação do filme na superfície que chamamos de janela da célula.

Então, ilustraremos o processo de medir filmes térmicos através de um exemplo. Digamos que nossa medida inicia e temos, da equação (2.1):

$$L_1 = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \quad (2.2)$$

e teremos um valor para L que chamamos de L_1 que é próximo de zero, pois, nas condições iniciais o filme ainda não começou a se formar. Após variar a densidade atômica na região da janela e obter um novo equilíbrio, temos uma segunda situação:

$$L_2 = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_2}{I_0} \right) \quad (2.3)$$

e dessa vez teremos um valor para L , que chamamos de L_2 . E obtemos a medida fazendo:

$$\Delta L = L_2 - L_1 = -\frac{1}{\alpha} \left[\ln \left(\frac{I_2}{I_0} \right) - \ln \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \right] = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \right), \quad (2.4)$$

com I_1 e I_2 normalizados pelo segundo detector. Este processo é feito em um programa no computador.

2.1.2 A Célula

Nesta seção apresentaremos a célula que usamos para estudar as interações átomo-superfície. A célula (figura 10) é feita de quartzo, e em seu interior há uma gota de Césio 133. O corpo da célula é cilíndrico, com as seguintes dimensões: o diâmetro, na região onde realizamos as medidas (Janelas), tem 2 cm, a distância entre as duas janelas, é aproximadamente de 4 cm, e a região onde fica o Césio (reservatório), tem aproximadamente, 3 cm de comprimento por 0,8 cm de diâmetro.

Na figura (11) mostramos as dimensões da célula com revestimento. Como mostrado na fig.(11(a)) a região da Janela fica à vista pois é nesta região que incidimos o laser para fazermos as medidas. Mesmo com a janela exposta à luz, a célula não está em contato com o ambiente, uma outra superfície de vidro a mantém isolada para garantir o isolamento térmico da célula.

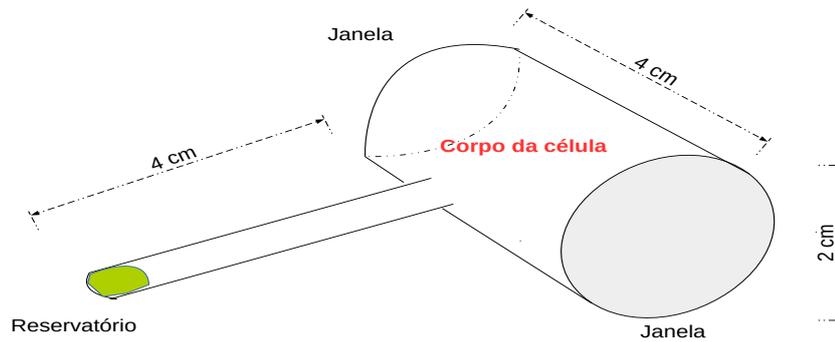


Figura 10 – Esquema das regiões da célula. A figura aqui está exemplificando as regiões onde atuamos efetivamente, a janela e o reservatório, que recebem os fios que farão o aquecimento dessas regiões. Mas esse componente é completamente revestido por uma estrutura metálica e material anti-inflamatório.

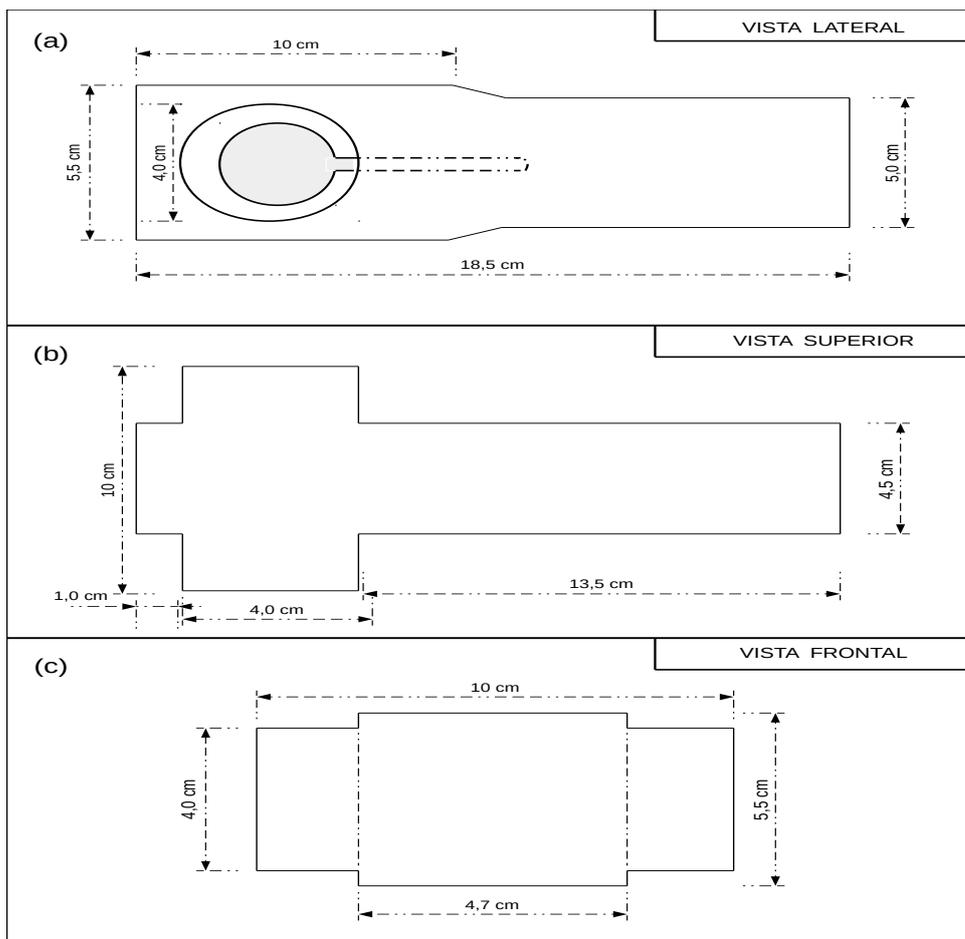


Figura 11 – As dimensões da célula após revestida. Separadas em três vistas.

Nas três figuras (11 (a),(b) e (c)) fizemos a descrição das dimensões da célula revestida em três vistas, em (a) temos a vista frontal, em (b) temos a vista superior, ou seja, quando olhamos a célula por cima, e em (c) temos a vista frontal.

Para a realização do experimento precisamos ter a possibilidade de aquecer a célula (figura 10) de forma controlada. Para isto enrola-se sobre a célula um filme fino metálico (alumínio ou cobre) e sobre esta coloca-se resistências nas quais passamos correntes para esquentar a célula. Para manter o calor, envolvemos toda a célula com fibra de vidro, um isolante térmico. Termopares são colocados na altura das janelas e do reservatório para monitorar as temperaturas.

2.1.3 Descrição do aparato experimental para medir filmes térmicos

As regiões da janela e do reservatório são aquecidas através de fontes de correntes (modelo Agilent U8002A)¹, que estão interligadas em um circuito (figura 12), o qual está conectado a um computador, onde fazemos medidas e controle das temperaturas na célula.

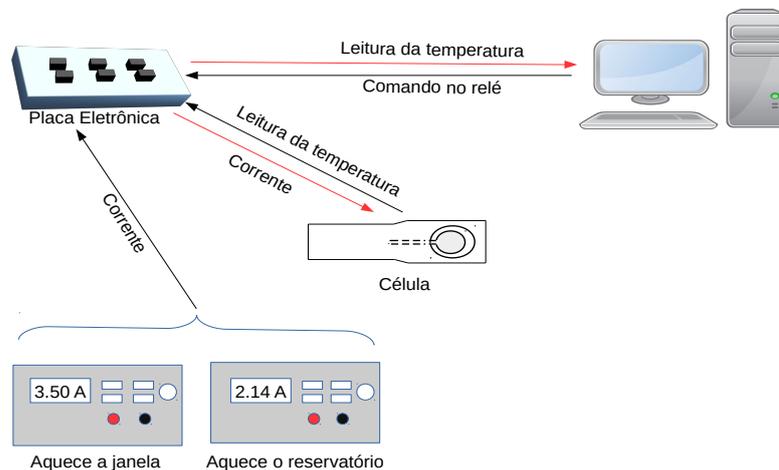


Figura 12 – Esquema para controlar as temperaturas da célula usando a interface entre o computador e circuitos eletrônicos.

O controle de temperatura é feito através de um programa (MARTINS, 2013) de computador (figura 13). Para aquecer e controlar as temperaturas na célula executamos os seguintes procedimentos: pré determinamos uma temperatura para a janela e outra para o reservatório (inserimos estes valores no programa do computador), ajustamos os valores das correntes nas fontes de corrente, e antes de ser enviada para a célula a corrente passa por uma placa contendo relés. A leitura da temperatura é feita através de termopar. O programa compara a temperatura medida T_{medida} com aquela que foi pré-determinada $T_{Pré-determinada}$. Se $T_{medida} > T_{Pré-determinada}$ um sinal é enviado à placa de relé, e o relé é aberto cortando as correntes que vão para o forno da janela e para o forno do reservatório. Os fornos são os locais onde ficam a resistência e o termopar, na região entre a célula e o

¹ Mais informações sobre este equipamento podem ser obtidas no site: <<http://www.keysight.com/pt/pd-1401542-pn-U8002A/dc-power-supply-30v-5a?cc=BR&lc=por>>

revestimento, e existe um forno para a janela e outro para o reservatório. O controle dos fornos é feito de forma independente, por exemplo, podemos aquecer apenas a região da janela enquanto deixamos desligado o circuito que aquece a região do reservatório.

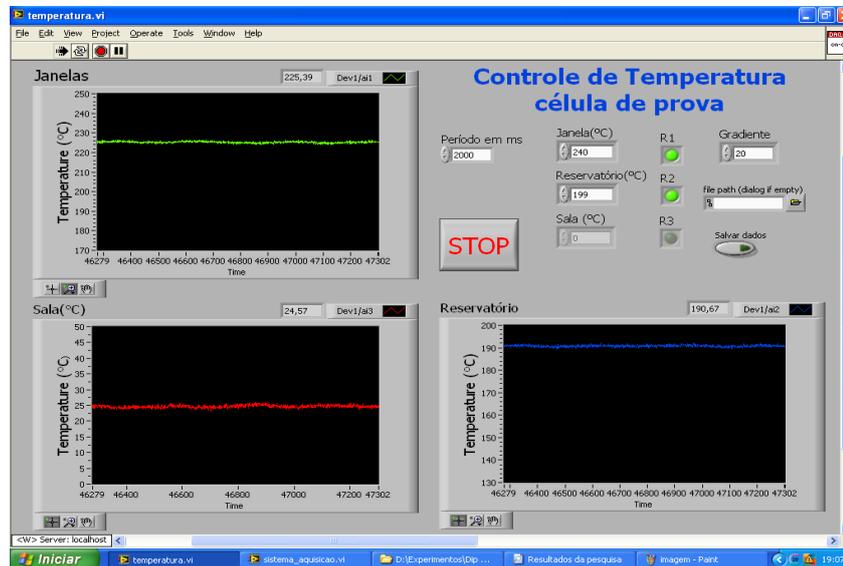


Figura 13 – Tela do programa de controle da temperatura. Monitoramos as temperaturas da janela, do reservatório e da sala do laboratório.

Temperaturas e valores de correntes			
Janela	Corrente	Reservatório	Corrente
172° C	3,6 A	83° C	0,0 A
172° C	3,58 A	100° C	0,80 A
172° C	3,55 A	114° C	1,20 A
172° C	3,52 A	129° C	1,50 A
172° C	3,46 A	147° C	1,80 A
172° C	3,43 A	154° C	1,95 A
172° C	3,40 A	164° C	2,10 A

Tabela 1 – Relação das temperaturas atingidas na janela e no reservatório e as correntes usadas para obtê-las. Vemos que nesta medida a temperatura da janela ficou sempre em torno de 172° C.

Precisamos de uma resolução de 1° C nas temperaturas. Se colocarmos uma corrente muito alta vai ultrapassar o valor que pré-determinamos no programa e ele vai enviar um sinal para o relé, e a corrente será cortada. Isto causa uma oscilação de alguns graus Celsius (dois ou três), o que não desejamos. Para evitar a flutuação de temperatura colocamos valores de correntes para temperaturas específicas, como mostrado nas tabelas (1,2 e 3) .

As temperaturas explicitas nas tabelas mostram que fizemos medidas com a temperatura da janela fixa em 172, 190 e 214° C. Cada temperatura é uma medida diferente, e vemos nas tabelas que a temperatura do reservatório varia. O Césio líquido no reservatório

Temperaturas e valores de correntes			
Janela	Corrente	Reservatório	Corrente
190° C	3,84 A	94° C	0,0 A
190° C	3,84 A	106° C	0,80 A
190° C	3,82 A	113° C	1,00 A
190° C	3,79 A	129° C	1,40 A
191° C	3,75 A	149° C	1,80 A
191° C	3,71 A	160° C	2,00 A
190° C	3,67 A	170° C	2,10 A
190° C	3,66 A	173° C	2,16 A
190° C	3,62A	176° C	2,20 A

Tabela 2 – Nesta tabela vemos que a temperatura da janela manteve-se em torno de 190° C. Os valores da temperatura do reservatório crescem cerca de 10° C a cada mudança de temperatura. A cada variação de temperatura do reservatório, deixamos estabilizar e medimos um ponto do crescimento do filme.

está em equilíbrio com o vapor, de modo que a pressão e a densidade do vapor são determinadas pela temperatura do reservatório. Então quando aumentamos o valor de T_R aumentamos a densidade e o filme térmico cresce na janela. O controle das temperaturas na célula é de fundamental importância, pois sem esse controle não dá para garantir a boa execução do experimento. Podem surgir resultados indesejáveis, do tipo inversão de temperatura, que é quando a temperatura do reservatório fica maior que a da Janela, e nessas condições não podemos continuar com a medida, tendo que recomeçá-la.

Temperaturas e valores de correntes			
Janela	Corrente	Reservatório	Corrente
214° C	4,20 A	104° C	0,0 A
214° C	4,19 A	111° C	0,60 A
214° C	4,16 A	130° C	1,20 A
214° C	4,11 A	149° C	1,60 A
214° C	4,08 A	159° C	1,80 A
214° C	4,06 A	172° C	2,00 A
215° C	4,04 A	183° C	2,20 A
215° C	4,01 A	194° C	2,40 A
214° C	3,99 A	202° C	2,43 A

Tabela 3 – Relação das Correntes usadas na Janela e no reservatório, e as correspondentes temperaturas obtidas. Nesta tabela vemos que a temperatura da janela manteve-se em torno de 214° C.

As tabelas mostram que, à medida que vamos aumentando a temperatura do reservatório, que é feito por um incremento no valor da corrente elétrica nessa região, temos que ir diminuindo o valor da corrente na região da janela, para poder conseguir

manter o equilíbrio.

2.1.4 Aparato experimental para medir a adsorção térmica

Filmes térmicos depositados em superfície dielétrica podem ser descritos através do modelo BET, apresentado no capítulo anterior. Iremos, então, descrever como realizamos o procedimento para medir e caracterizar os filmes térmicos. O processo para formar e medir os filmes térmicos é bastante delicado, apesar do filme ser formado por adsorção térmica (figura 8). As temperaturas devem ser bem controladas por um período de tempo bem definido.

Após estabilizar as temperaturas da célula incidimos o feixe de prova e começamos a medida. Com a temperatura da janela fixa, vamos variando a temperatura do reservatório de dez em dez graus Celsius. Ao fazermos esse procedimento vamos observando variações, através do programa (figura 14), no sinal de transmissão do feixe de prova devido à formação do filme na parede da janela. A transmissão do feixe que chega na janela é de aproximadamente 94%, temos em torno de 6% da intensidade da radiação incidente absorvida pelo filme e esta absorção está relacionada com a espessura do filme. Como podemos ver, a variação na transmissão, mesmo que mínima, é percebida pelo sistema de aquisição.

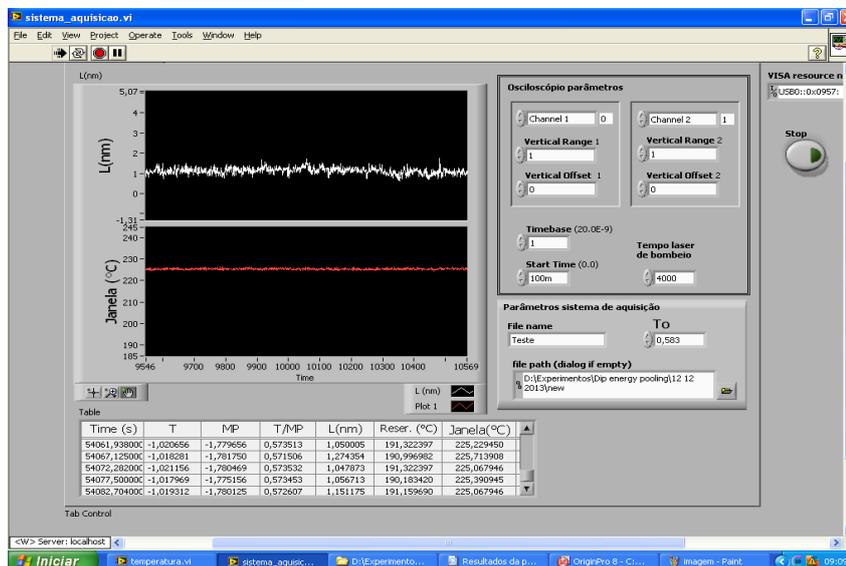


Figura 14 – Programa de aquisição de dados

A formação do filme depende da densidade atômica na região da janela. À medida que vamos variando a temperatura do reservatório a densidade atômica aumenta e mais átomos aderem a parede, formando filmes de alguns nanômetros.

Para realizar o experimento, escolhemos algumas temperaturas para a região da janela, que foram 172° C, 192° C e 215° C (cada temperatura corresponde a uma medida). A temperatura da janela fica fixa, enquanto vamos variando a temperatura do reservatório

Temperaturas e valores de correntes				
Tempo	Janela	Corrente	Reservatório	Corrente
14:50 hs	190° C	3,84 A	94° C	0,0 A
15:31 hs	190° C	3,84 A	106° C	0,80 A
16:18 hs	190° C	3,82 A	113° C	1,00 A
17:01 hs	190° C	3,79 A	129° C	1,40 A
17:58 hs	191° C	3,75 A	149° C	1,80 A
18:46 hs	191° C	3,71 A	160° C	2,00 A
19:35 hs	190° C	3,67 A	170° C	2,10 A
20:20 hs	190° C	3,66 A	173° C	2,16 A
21:04 hs	190° C	3,62A	176° C	2,20 A

Tabela 4 – Relação das Correntes usadas na Janela e no reservatório, e as correspondentes temperaturas obtidas. Essa tabela mostra que, à medida que vamos aumentando a temperatura do reservatório, que é feito por um incremento no valor da corrente elétrica nessa região, temos que ir diminuindo o valor da corrente na região da janela, para poder conseguir manter o equilíbrio.

até ficar com uma diferença de aproximadamente 20° C da temperatura da janela (ver tabela 4). A variação de temperatura no reservatório é feita acrescentando-se sempre 10° C, de modo que, sempre começamos a medida com a fonte desligada, e ao ligarmos, vamos incrementando a corrente elétrica para obtermos a temperatura correspondente. A cada 5 segundos o computador faz a aquisição de uma medida e cada medida leva 3 milissegundos para ser feita.

Como já dissemos, nossas medidas são feitas com um laser com comprimento de onda na frequência de transição do Rubídio, mas no início das medidas usávamos um laser de He-Ne (632 nm). Na fase de testes, constatamos um problema com as medidas feitas com esse laser. Quando diminuíamos a temperatura da janela víamos que a espessura do filme diminuía, quando esperávamos que crescesse. Após algumas análises chegamos à conclusão que a medida do filme estava variando de forma não esperada, pelo fato de, quando modificávamos a temperatura da janela estávamos mudando o índice de refração na região da janela. O laser de He-Ne estava sensível a essa mudança (figura 15) devido a um efeito de interferência causado por reflexões múltiplas na janela. Após varias tentativas de conseguir eliminar a interferência no laser apenas mudando a posição e o ângulo de ataque do feixe, resolvemos trocar o laser de He-Ne por um laser de Rubídio.

O Laser de Rubídio (780 nm) é menos sensível às variações de temperatura na janela T_J por ter um comprimento de onda maior que o Laser He-Ne e por ter um modo espacial mais limpo. Feita a substituição pelo laser de Rubídio fizemos alguns testes e constatamos que a interferência havia sumido (figura 16). Este processo para retirar a interferência das medidas durou cerca de um mês.

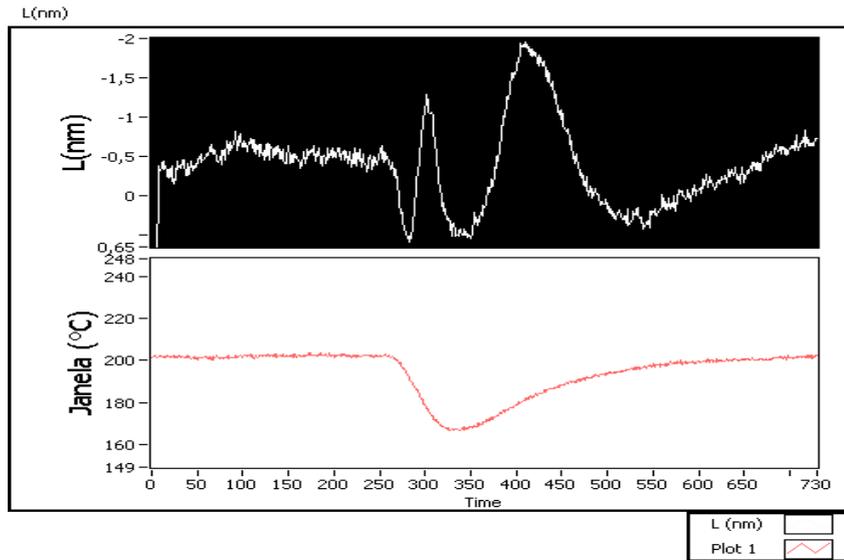


Figura 15 – Interferências que surgiram no sinal do laser de He-Ne, quando medíamos a espessura do filme. A figura que está sob um fundo branco é o gráfico da variação da temperatura e a figura sob fundo escuro é o gráfico que mostra o crescimento do filme. Quando variávamos a temperatura víamos uma alteração brusca no gráfico do crescimento do filme, essa variação era consequência das interferências.

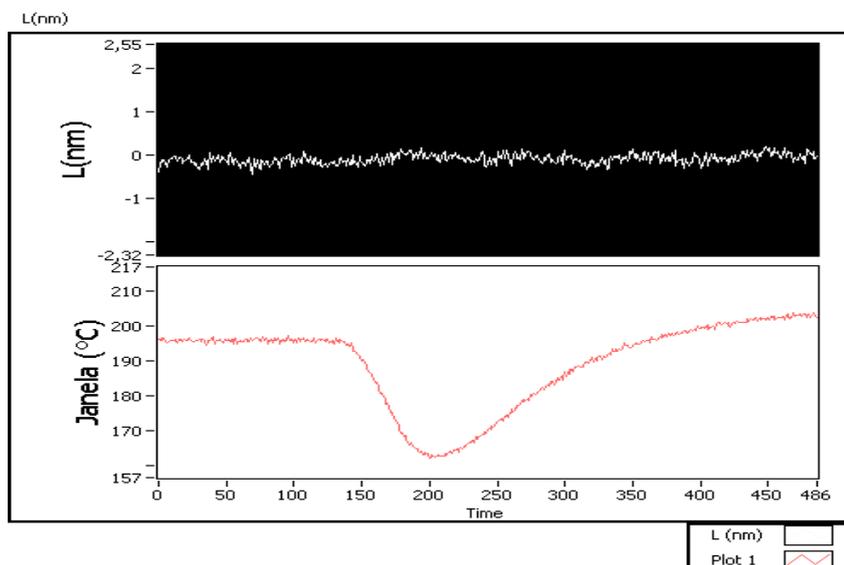


Figura 16 – Figura mostrando a eliminação das interferências após usarmos o laser de Rubídio. A figura de fundo branco é o gráfico da variação da temperatura e a figura de fundo escuro é o gráfico que mostra o crescimento do filme. Vemos que, diferente da figura anterior, variamos a temperatura e não observamos nenhuma anormalidade no gráfico do crescimento do filme.

2.1.5 Aparato experimental para formar e medir a dessorção de filmes induzidos por luz

A segunda etapa de nosso trabalho foca na análise da dessorção de filmes induzidos por luz. Para falarmos da dessorção é preciso falarmos da formação de filmes induzidos por luz. O filme é formado ao se incidir um laser ressonante de alta potência (40mW) em relação ao feixe sonda, o qual chamamos de laser de bombeio. O estudo dos parâmetros e condições necessárias para a formação do filme induzido foi feita por Martins ([MARTINS et al., 2013](#)), onde se mostrou que o processo de formação do filme acontece quando um átomo próximo da superfície interage com três fótons. Ao absorver três fótons, o átomo é ionizado, e se estiver próximo à superfície ele adere fortemente. Esta interação que resulta na aderência do átomo na parede da janela (material de quartzo), é a interação de Van der Waals que expomos nas seções (1.1.2 e 1.1.3)

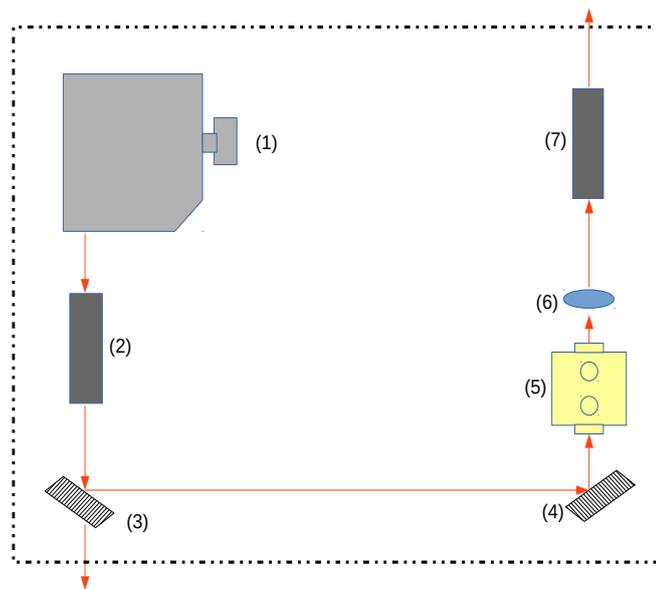


Figura 17 – Estrutura fixa do laser modelo TA 100 da TOPTICA. Usado como laser de bombeio na formação do filme induzido por luz.

A montagem experimental para formar o filme induzido por luz é mais complexa que a anterior, sendo que a montagem que é usada para medir o filme térmico também é usada para medir o filme induzido por luz. O esquema do laser de bombeio é por si só minucioso. O esquema do bombeio (modelo Ta 100 da TOPTICA) é o descrito na figura (17), onde o feixe sai da cavidade do laser (1) e passa por um isolador óptico (2), em seguida passa por um divisor (3), que transmite a maior parte, e o feixe incide sobre um espelho (4) que o transmite para um amplificador (5), onde a potência pode ser incrementada por um fator dez; após o amplificador, incide numa lente (6) que o colima e transmite para outro isolador óptico (7). Após esses itens é que começa nossa montagem experimental

propriamente dita.

Após o feixe sair da estrutura descrita na figura (17), começamos o processo para acoplar o laser numa fibra ótica do modelo PAF-X-5-B da Thor Labs. O caminho que o feixe percorre até chegar na fibra, mostraremos adiante na figura (20). A partir deste ponto nos preocupamos com o processo de acoplamento do laser na fibra ótica. A fibra ótica é usada para podermos ter um feixe com modo aproximadamente Gaussiano.

Antes de continuarmos com a descrição do experimento, falaremos um pouco sobre fibras óticas. A reflexão interna total que acontece nas fibras óticas, fornece o fenômeno físico fundamental para que possamos guiar raios de luz numa determinada direção em um meio ótico e depende do índice de refração do núcleo da fibra (MESCHÉDE, 2008; RENK, 2012). Existem, portanto, dois tipos de perfis de índices de refração para as fibras óticas, que são mais facilmente encontradas, classificados como índice degrau e índice gradual. Em fibras com índice degrau, o índice de refração entre o núcleo e a casca varia rapidamente (figura 18.c), entretanto nas fibras com índice gradual o índice de refração decresce suavemente do centro à interface núcleo-casca (Ver figura 18.b).

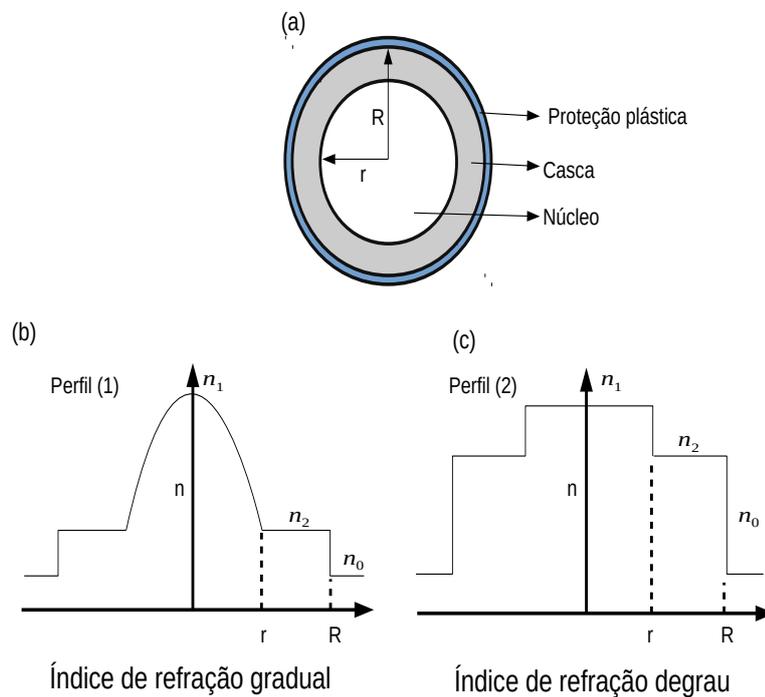


Figura 18 – Diferentes perfis de índices de refração de fibras óticas. Na figura (b) temos o perfil do índice de refração gradual e na figura (c) temos o perfil do índice de refração degrau.

Há diversos tipos de fibras óticas, e conseqüentemente, possuem diferentes características. As fibras óticas são classificadas em multimodo ou monomodo. As dimensões do revestimento e da casca são aproximadamente iguais para ambas. Mas, o diâmetro do

núcleo da fibra óptica monomodo é da ordem de $8\mu m$ enquanto que as multimodos são da ordem de $50\mu m$.

Numa fibra de índice de refração gradual os raios incidentes na interface ar-fibra se afastam da normal devido à refração causada pela diferença dos índices de refração (ver figura 19).

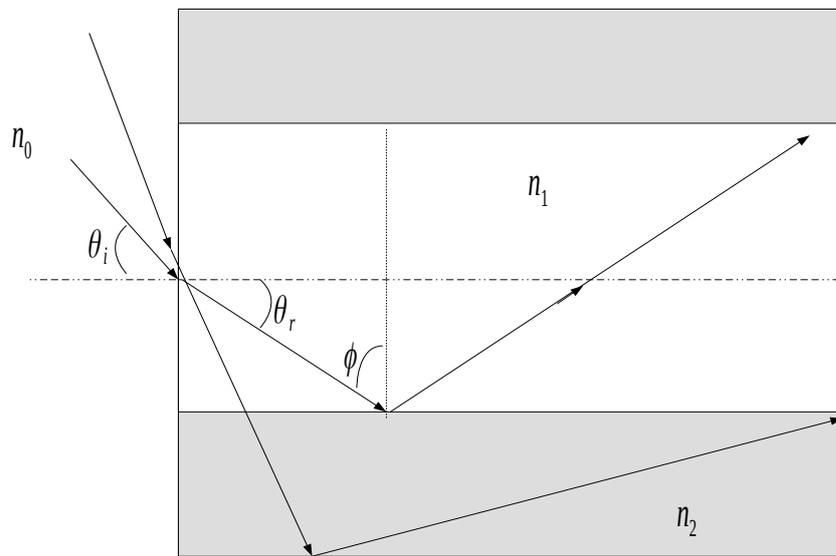


Figura 19 – Possíveis caminhos dos raios de luz ao incidirem na fibra óptica. Alguns raios podem se perder no interior da fibra e temos que incidir o feixe de luz de forma que possamos obter a maior potência possível na outra extremidade da fibra.

O ângulo de refração θ_r é dado pela lei de Snell:

$$n_0 \text{sen} \theta_i = n_1 \text{sen} \theta_r \quad (2.5)$$

onde, n_0 é o índice de refração do ar, n_1 é o índice de refração do núcleo da fibra, θ_i é o ângulo de incidência do raio de luz na fibra, e θ_r é o ângulo de refração do feixe no núcleo da fibra. O feixe sofre uma nova refração quando ele incide na interface entre o núcleo e a casca. Mas esta refração só ocorre quando $\text{sen} \alpha < n_2/n_1$, onde n_2 é o índice de refração da casca. Para ângulos maiores que o ângulo crítico α_c , que definimos através da equação:

$$\text{sen} \alpha_c = \frac{n_2}{n_1}, \quad (2.6)$$

o feixe irá refletir totalmente na interface núcleo-casca. Os feixes sofrem diversas reflexões ao longo do comprimento da fibra, dessa forma, apenas raios com $\alpha > \alpha_c$ irão permanecer confinados no núcleo da fibra. O ângulo máximo que o feixe incidente pode ter para permanecer confinado no núcleo é determinado pelas equações (2.5) e (2.6), e percebendo que $\theta_r = \frac{\pi}{2} - \phi_c$, obtemos:

$$n_0 \text{sen} \theta_i = n_1 \text{cos} \alpha_c \quad (2.7)$$

e por fim,

$$n_0 \text{sen} \theta_i = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}. \quad (2.8)$$

A quantidade $n_0 \text{sen} \theta_i$ é definida como a abertura numérica (AN) de uma fibra, que representa a capacidade da fibra de captar luz. Se $n_1 \approx n_2$, a abertura numérica será aproximadamente:

$$AN = n_1 (2\delta)^{1/2}, \quad (2.9)$$

sendo

$$\delta = \frac{(n_1 - n_2)}{n_1}, \quad (2.10)$$

onde δ é a variação relativa do índice de refração na interface núcleo-casca. O valor de δ dever ser o maior possível para que se possa acoplar uma maior quantidade de luz na fibra. As fibras com índice de refração degrau não são muito eficientes, pois apresentam um fenômeno conhecido como dispersão modal. A dispersão modal pode ser explicada através da existência de diferentes percursos óticos no núcleo em função do ângulo de incidência na fibra. Os feixes que incidem com ângulos superiores aos demais deslocam-se através de percursos mais longos e demoram mais tempo para atingir a extremidade oposta da fibra que os feixes que se deslocam ao longo do eixo. As fibras mais eficientes são as fibras com índice de refração gradual, as quais conseguem amenizar os problemas apresentados nas fibras de índice degrau.

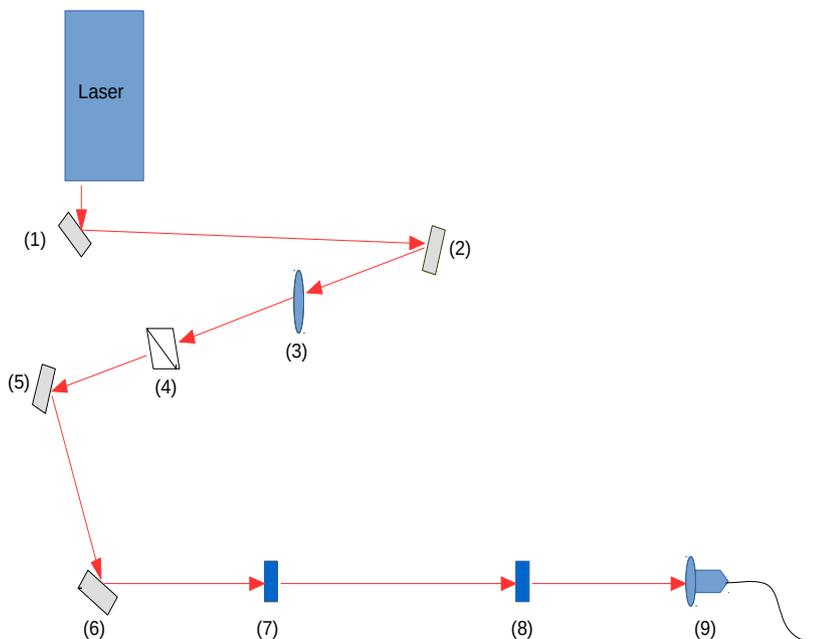


Figura 20 – Esquema do acoplamento do Laser na fibra ótica. O Laser é subdividido nas partes que já expomos na figura (17), após o feixe de luz sair do Laser ele percorre o caminho como descrito na figura até chegar na fibra (item 9).

Retomando ao que estávamos falando sobre o acoplamento do laser na fibra, o acoplamento é feito de acordo com a descrição na figura (20), os itens (1), (2), (5) e (6) são espelhos, o item (3) é uma lâmina de atraso de fase do tipo $\frac{\lambda}{2}$, o item (4) é um polarizador, os itens (7) e (8) são íris e o item (9) é a fibra ótica. Para alinhar o feixe na fibra, usamos um laser He-Ne incidindo na outra extremidade da fibra, assim, esse feixe faz o sentido oposto do feixe de bombeio. O feixe de He-Ne sai pela extremidade (9) e alinhamos as íris (7) e (8), de maneira que coincidam com o feixe. Essa é a primeira etapa do alinhamento para o acoplamento do laser de bombeio. Dessa forma quando alinhamos o feixe de bombeio com as íris o acoplamos na fibra. Para isso usamos os espelhos (5) e (6) para esse alinhamento. Com o espelho (5) alinhamos o feixe na íris (7), e com o espelho (6) alinhamos na íris (8), e após esse procedimento aperfeiçoamos o acoplamento regulando minúsculos parafusos que determinam o posicionamento XYZ da lente de acoplamento da fibra (9). O feixe na saída da fibra tem perfil espacial gaussiano e é enviado à célula para formar um filme metálico, por adsorção induzida por luz.

O procedimento para formar filme metálico induzido por luz foi relatado por Afanasiev (AFANASIEV, 2007). Adsorção induzida é um processo contra-intuitivo, já que a luz normalmente produz a dessorção induzida por luz (LIAD) (KARAULANOV et al., 2009). A explicação para o processo de adsorção induzida por luz encontra-se no trabalho de Martins (MARTINS et al., 2013), a adsorção acontece com a ionização de átomos de césio muito próximos da superfície. Os átomos são ionizados quando absorvem três fótons de 852 nm, os quais resultam em aproximadamente 4,37eV, sendo a energia necessária para ionizar o Césio igual a 3,89eV. Os íons que adsorvem precisam serem neutralizados para que outros íons possam adsorver. Esta neutralização é feita pelos elétrons do substrato (GADZUK, 1967). A ionização por três fótons ocorre primeiro pela excitação ao nível $6P_{3/2}$ seguida por uma ionização de dois fótons. A taxa de ionização e a taxa de formação do filme é proporcional ao número de átomos no estado $6P_{3/2}$ e logo ao sinal de fluorescência do vapor. Então colocamos a frequência do laser no pico da fluorescência (Ver figura 21), pois sabemos que esta é a frequência que forma o filme mais rápido.

O processo acontece da seguinte forma: incidimos o laser de bombeio por determinado tempo, fechamos a passagem do bombeio e medimos, com o feixe sonda, como a espessura do filme decai no tempo. Formamos filmes de diversas espessuras (2nm, 3nm e 5nm), e observamos que a dessorção tem relação direta com a espessura do filme formado. Filmes mais espessos duram bastante tempo para dessorver, enquanto os de menor espessura permanecem por pouco tempo.

Para formar o filme induzido devemos ter um ambiente estável, as temperaturas variando em apenas 1 °C. Percebemos que o filme se forma mais rápido quando trabalhamos com temperaturas mais elevadas na janela, apesar de nessas condições as taxas de dessorção serem maiores. Para formar filmes de 5 nm quando a janela está a 225 °C leva quase uma

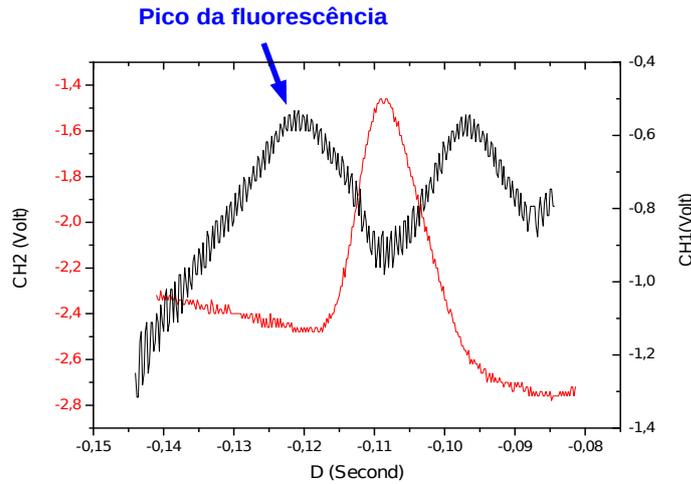


Figura 21 – Figura demonstrando o sinal de fluorescência (preto) e o sinal de absorção linear (vermelho).

hora, enquanto filmes com mesma espessura quando a temperatura da janela está a 190 °C leva várias horas para se formar. Há medidas de dessorção que duram em torno de um dia para serem feitas, cada uma (levando em consideração todos os preparativos), como é o caso das medidas com temperaturas mais elevadas (215° C e 225° C), enquanto existem outras que duram cerca de três dias, como por exemplo, uma medida com 5 nm de espessura, com a temperatura da janela a aproximadamente 190° C. Procuramos sempre realizar as medidas em oportunidades que houvesse estabilidade na temperatura do laboratório, para isto tivemos que realizar nossas medidas à noite e as mais demoradas foram feitas em fins de semana.

A observação e análise dos dados do processo de dessorção nos possibilita extrair informações das energias relacionadas com o processo de adsorção.

Vimos no capítulo teórico que, para um filme térmico a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção, no equilíbrio térmico. Mas agora estamos interessados em um termo que aparece na equação (1.99),

$$b_i S_i \exp(-E_i/K_B T) = a_i P S_{i-1} \quad (2.11)$$

ou

$$\frac{dS_i}{dt} = a_i P S_{i-1} - b_i S_i \exp\left(\frac{-E_i}{K_B T}\right) = 0 \quad (2.12)$$

e passaremos a chamar o número de átomos adsorvidos S_i de N_i .

Quando falamos da dessorção de filmes induzidos por luz, temos:

$$\frac{dN_i}{dt} = b_i N_i e^{-\frac{E_i}{K_B T}} - a_i P N_{i-1} - c_i N_i \quad (2.13)$$

onde $c_i N_i$ é a taxa de dessorção do filme induzido por luz, e vimos que a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação na superfície

$$b_i N_i e^{-\frac{E_i}{K_B T}} = a_i P N_{i-1} \quad (2.14)$$

de forma que resta

$$\frac{dN_i}{dt} = -c_i N_i \quad (2.15)$$

e temos como resultado:

$$N = e^{-c_i t}. \quad (2.16)$$

A equação acima mostra que a espessura do filme induzido por luz apresenta um decrescimento exponencial, se encaixando em uma lei do tipo de Arrhenius. Sendo $-c_i \sim -E_{FI}/K_B T_J$, chamaremos E_{FI} de a energia de adsorção para o filme induzido, K_B e T são a constante de Boltzmann e a temperatura da janela, respectivamente. Na subseção (2.2.2) apresentaremos os resultados experimentais das medidas que fizemos para as temperaturas, aproximadas, (na janela) de 190, 200, 215 e 225° C, e veremos como o comportamento de filmes induzidos se diferem substancialmente dos filmes térmicos.

2.2 Análise dos resultados experimentais

2.2.1 Filmes Térmicos

A aquisição dos dados é feita como descrevemos na subseção (2.1.3), onde falamos do aparato experimental para formar o filme térmico e depois medi-lo. Cada medida feita para o filme térmico começa com a fonte de corrente que aquece o reservatório desligada. Ligamos a fonte que aquece a janela e colocamos o valor de corrente necessário para atingir a temperatura que queremos trabalhar. Após a temperatura da janela atingir o equilíbrio acionamos o programa que faz as aquisições das medidas e deixamos medindo por cerca de 20 minutos, para garantir que vamos começar a medida numa situação estacionária, e depois desse tempo ligamos a fonte que aquece o reservatório. Quando elevamos a temperatura do reservatório, aumentando o valor da corrente, temos que ir diminuindo o valor da corrente para a janela. Quando o reservatório atinge a temperatura que pré-determinamos deixamos permanecer neste valor por uns 30 minutos, e depois voltamos a repetir o procedimento sempre aumentando a temperatura do reservatório em torno de 10 °C. Concluimos a medida quando a temperatura do reservatório chega a um valor que é uns 20 °C abaixo da temperatura da janela. Não podemos ir além deste valor para não haver inversão de temperaturas (a temperatura do reservatório ficar maior que a da janela), quando isso acontece ocorre rapidamente a formação de filmes espessos na janela (da ordem de milímetros), que não nos interessam pois estão muito além das espessuras que trabalhamos, e perdemos a medida, interrompemos a passagem de corrente para o reservatório e deixamos apenas a região da janela aquecida para retirar o filme.

A análise dos dados é o momento crucial para definirmos qual teoria melhor se encaixa com os dados que obtivemos. A aquisição é feita por um programa de computador, e a princípio temos os dados como mostrado na tabela (5).

	Tempo[X]	Laser_sonda[Y]	Laser_referência[Y]	Sonda_normalizado[Y]	Espessura[Y]	Reservatório(C)[Y]	Janela(C)[Y]
1	3,094	-1,00928	-2,16581	0,466006	0,546211	103,799	214,552
2	6,156	-1,00816	-2,16869	0,464869	0,702489	104,429	214,552
3	9,234	-1,0095	-2,16853	0,465522	0,612631	104,587	213,742
4	12,344	-1,00794	-2,16597	0,465352	0,636094	104,429	214,552
5	15,391	-1,00825	-2,16497	0,465711	0,5867	103,484	214,714
6	18,5	-1,00788	-2,16784	0,46492	0,695441	103,956	213,904
7	21,562	-1,00716	-2,16466	0,465273	0,646926	104,114	213,904
8	24,641	-1,00741	-2,16513	0,465288	0,644899	104,114	213,904
9	27,703	-1,00653	-2,16463	0,464991	0,68573	104,744	214,39
10	30,781	-1,00575	-2,16666	0,464195	0,795454	104,744	215,362
11	33,828	-1,00859	-2,16363	0,466159	0,525148	104,272	214,228
12	36,891	-1,00819	-2,16575	0,465514	0,613758	104,429	214,228
13	40	-1,00922	-2,16712	0,465695	0,588947	104,744	214,552
14	43,031	-1,00778	-2,16603	0,465266	0,647863	103,956	214,39
15	46,125	-1,00772	-2,16694	0,465043	0,678604	104,114	213,904
...
11404	35.696,8	-0,974844	-2,16903	0,449437	2,86311	203,843	214,39
11405	35.700	-0,975437	-2,17194	0,449109	2,90984	203,843	214,552
11406	35.703,1	-0,976906	-2,17206	0,44976	2,81723	203,843	214,39
11407	35.706,3	-0,975344	-2,17134	0,449189	2,89849	203,68	215,2
11408	35.709,5	-0,977156	-2,16894	0,450523	2,70871	204,168	214,714
11409	35.712,6	-0,97725	-2,16994	0,450359	2,73207	204,492	215,038
11410	35.715,8	-0,976406	-2,17091	0,449769	2,81591	204,005	214,552
11411	35.719	-0,976344	-2,17316	0,449275	2,88631	204,492	215,362
11412	35.722,2	-0,9745	-2,17144	0,448781	2,95664	203,68	214,714
11413	35.725,3	-0,974625	-2,16972	0,449194	2,89776	204,005	214,876
11414	35.728,5	-0,976969	-2,16956	0,450307	2,73943	204,168	213,904
11415	35.731,7	-0,973281	-2,17153	0,4482	3,0395	203,68	215,038
11416	35.734,9	-0,975562	-2,17387	0,448767	2,9587	204,168	214,552
11417	35.738,1	-0,976125	-2,17291	0,449226	2,89329	204,655	214,39
11418	35.741,3	-0,974156	-2,17006	0,448907	2,93868	203,843	215,848

Tabela 5 – Tabela demonstrando uma medida feita para um filme térmico. Onde saímos do valor próximo de 0,5 nm e fomos até aproximadamente 3,0 nm (dados da antepenúltima coluna). Nesta tabela exibimos os dados iniciais até a linha doze, ocultamos os dados intermediários e depois exibimos apenas os dados finais. Fizemos esta medida com a temperatura da janela a aproximadamente 215° C e fomos variando a temperatura do reservatório de 103° C até 203° C.

Para analisar nossas medidas usamos o modelo BET, por que é o modelo mais simples para explicar a formação de filmes em que os átomos adsorvem em multicamadas. Para trabalharmos com o modelo BET, primeiro tivemos que converter os dados referentes às temperaturas para pressões de vapor. Os dados das temperaturas são as últimas colunas da tabela (5). Para converter Temperatura em pressão de vapor, tivemos que usar a equação mais apropriada para isso², uma vez que trabalhamos com Césio, a equação é a seguinte:

$$\log_{10} P_v = 8,22127 - 4006,048.T - 0,00060194.T - 0,19623.\log_{10} T \quad (2.17)$$

² Informações sobre dados do Césio podem ser encontradas na página: <<http://steck.us/alkalidata/>>

que deixamos em termos da pressão de vapor;

$$P_v = 10^{8,22127} \cdot 10^{-\frac{4006,048}{T}} \cdot 10^{-0,00060194 \cdot T} \cdot 10^{-0,19623 \cdot \log(T)}. \quad (2.18)$$

Com esta equação temos condições de trabalharmos com dados como os apresentados na tabela (5). Temos também que converter o valor das temperaturas para Kelvin, antes de usarmos na equação (2.18). Criamos uma rotina em um software matemático para fazer esse processo. A figura (22) mostra que o filme térmico cresce quando variamos a temperatura do reservatório.

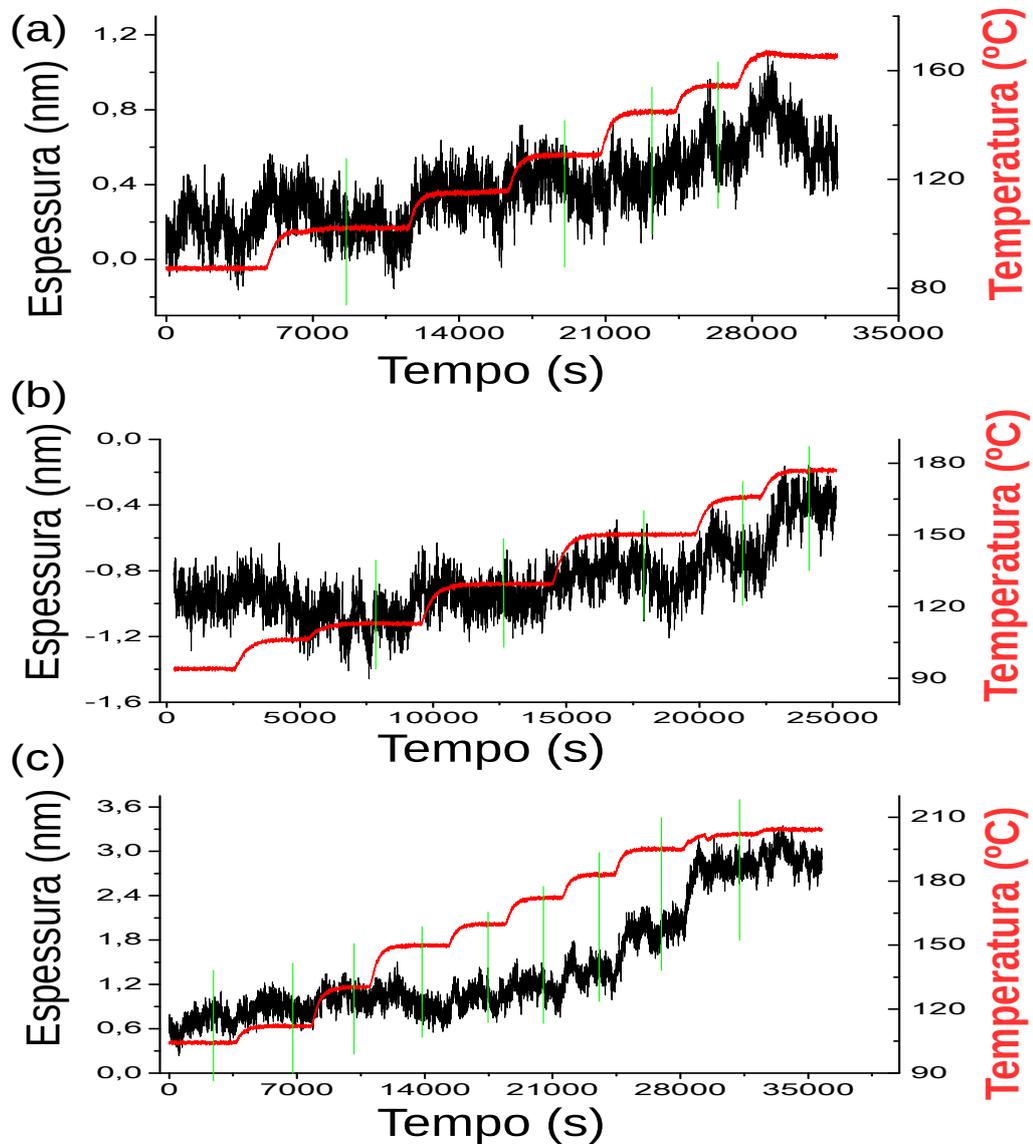


Figura 22 – Gráficos do crescimento do filme (em preto), e da temperatura do reservatório (em vermelho). A figura mostra que a espessura do filme varia quando variamos a temperatura do reservatório. Em (a) a temperatura da janela está em 171° C, em (b) 192° C e em (c) 215° C. As linhas verticais verdes não fazem parte dos dados experimentais, foram usadas apenas como pontos de referências.

Após fazermos os gráficos identificamos os pontos onde a temperatura está estável e verificamos qual a temperatura do reservatório e espessura do filme para cada ponto. O que precisamos analisar são apenas alguns pontos, conforme mostrado nos gráficos da figura (22). Onde marcamos os pontos analisados com uma linha vertical, de forma que tomamos uma medida da espessura do filme e da temperatura do reservatório para o mesmo tempo. Escolhemos os pontos onde vemos que a temperatura se encontra estável, quando isso ocorre o gráfico da temperatura assume coeficiente angular próximo de zero, então tomamos aproximadamente o ponto médio desta reta, de forma que o ponto que escolhemos no gráfico das temperaturas reflete no gráfico das espessuras, ou seja, ambos são escolhidos no mesmo ponto no tempo. Conseguimos perceber variações na medida da espessura do filme da ordem de 0,15 nm e medimos filmes térmicos com até 3,0 nm de espessura.

De posse dos dados coletados em gráficos como o mostrado na figura (22), precisamos identificar cada termo, e usando a equação (1.117)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}, \quad (2.19)$$

vemos o termo $\frac{P}{P_0}$ onde, para o nosso caso, P é a pressão de vapor do césio no reservatório e P_0 é a pressão de vapor para a temperatura na Janela da Célula.

Ainda tratando sobre a equação (1.117),

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)}{v_m C} \frac{P}{P_0}, \quad (2.20)$$

ela nos permite obter uma relação linear entre $V(1 - P/P_0)$ e P/P_0 e assim identificar se os dados seguem o modelo BET.

Já falamos sobre os termos que se referem às pressões de vapor. Os demais termos são; v_m o volume de uma monocamada, e V o volume da soma de todas as camadas, e já que resolvemos trabalhar em termos da espessura do filme, chamaremos esse termo de L, reescrevendo a equação (2.20):

$$\frac{P/P_0}{L(1 - P/P_0)} = \frac{1}{l_m C} + \frac{(C - 1)}{l_m C} \frac{P}{P_0}. \quad (2.21)$$

Então extraímos os dados dos gráficos (figura 22) e aplicamos na equação (2.21) para obter novos dados, após isso construímos novos gráficos (figuras (23), (24) e (25)) e podemos observar que eles exibem o comportamento de uma reta.

Com estas medidas podemos extrair os valores para C e l_m , na equação (2.21), em termos dos valores de a e b nos gráficos (figuras (23), (24) e (25)):

$$l_m = \frac{1}{b + a} \quad (2.22)$$

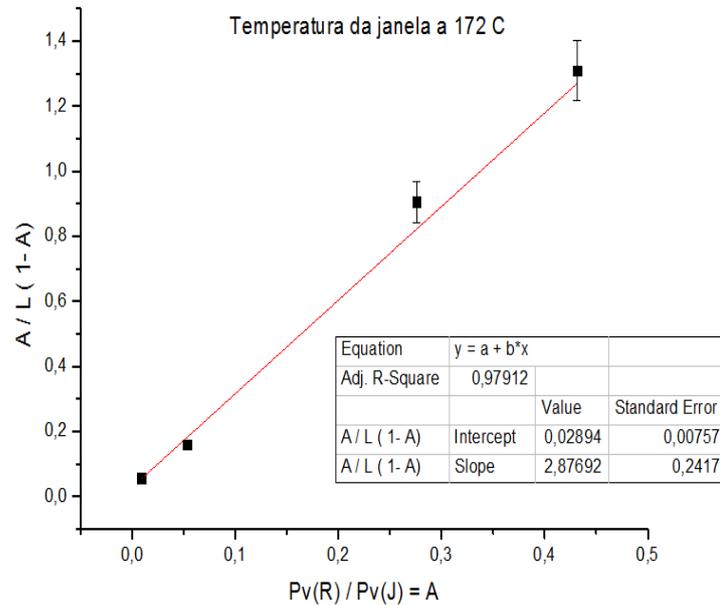


Figura 23 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico. Não é possível extrair muitos pontos nesta medida, pois a quantidade de pontos é limitada pela quantidade de vezes que podemos variar a temperatura do reservatório e a temperatura do reservatório não pode ultrapassar a temperatura da janela que estava a 172° C.

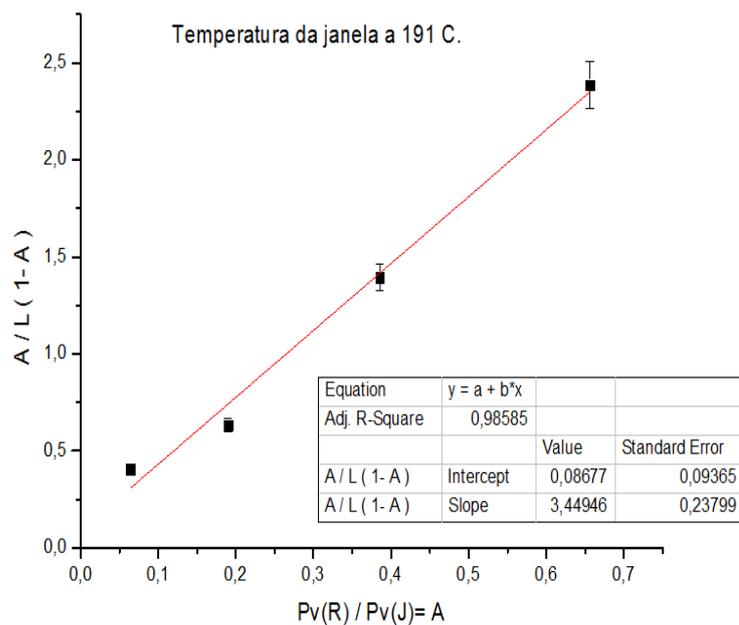


Figura 24 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico. Este filme foi feito com a temperatura da janela a 191° C.

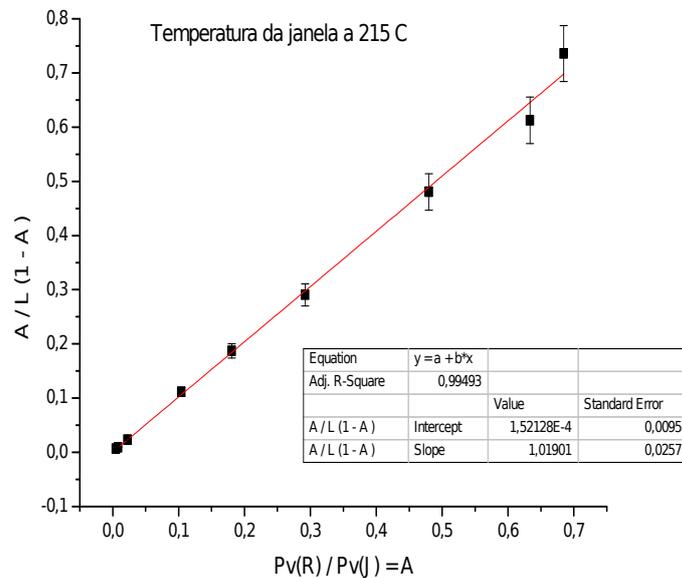


Figura 25 – Gráfico obtido com os pontos analisados do filme térmico, conseguimos extrair mais pontos nesta medida por que foi possível variar mais vezes a temperatura do reservatório, pois a temperatura da janela estava a 215° C.

e

$$C = \frac{b + a}{a}. \quad (2.23)$$

Das equações (2.22) e (2.23), temos que, l_m é a espessura de uma monocamada, C é proporcional a energia de adsorção, a e b são os valores extraídos dos gráficos nas figuras (23 a 25). Com esses resultados poderíamos conseguir valores numéricos para a espessura de uma monocamada e para a energia de adsorção mas não sabemos o quanto esses valores seriam condizentes com o valor real, visto que, com o modelo BET não estamos tratando sobre todas as variáveis presentes no experimento, como por exemplo, a interação lateral entre os átomos. Mas esse modelo se encaixou bem em nossa proposta de mostrar que o crescimento de filmes térmicos em paredes dielétricas acontecem em multicamadas.

2.2.2 Dessorção de filmes induzidos por luz

Nesta subseção iremos expor os resultados obtidos para a dessorção de filmes induzidos por luz. Na seção (2.1) falamos sobre o procedimento experimental para medir a espessura do filme metálico e também falamos sobre a montagem para acoplar o laser de bombeio na fibra ótica. Para medir a dessorção de filmes induzidos por luz precisamos destas duas partes do experimento, que estão ilustradas nas figuras (9) e (20) que juntamos em uma só figura (26).

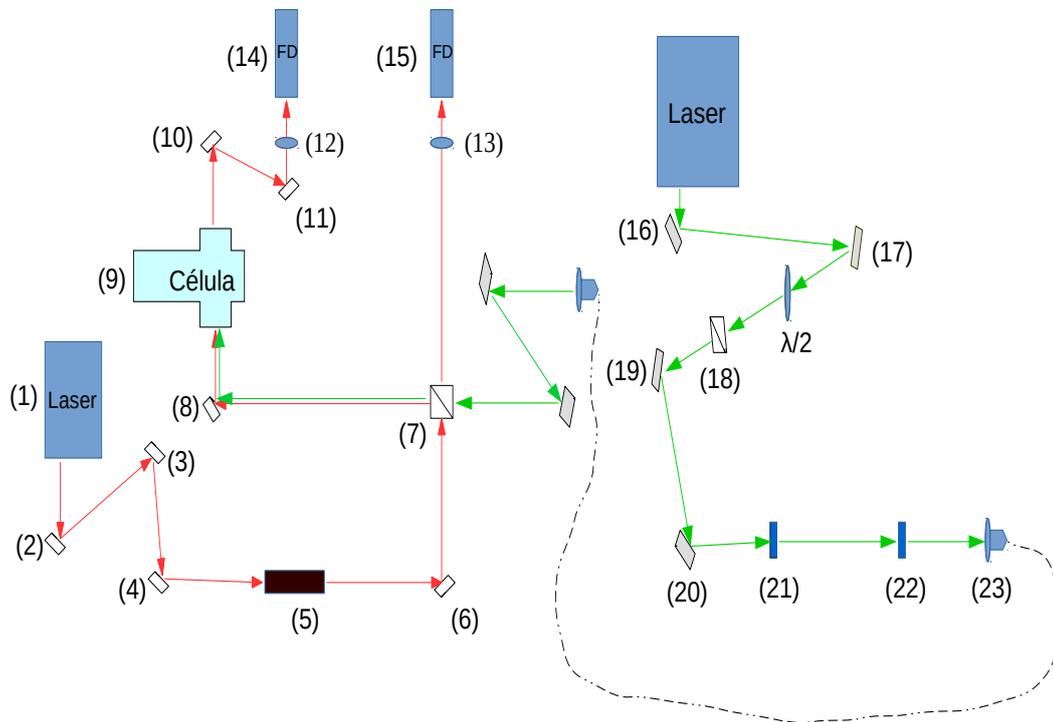


Figura 26 – Esquema do alinhamento do feixe do laser de bombeio e do feixe do laser sonda. Do item (7) em diante os dois feixes seguem superpostos até a célula para, onde incidir o feixe de bombeio também incidir o feixe sonda e assim medir o crescimento do filme induzido por luz.

O alinhamento é o mesmo das duas partes que já mencionamos, o que muda nesta fase é que a partir do divisor (item 7) os feixes (sonda e bombeio) prosseguem superpostos para a célula, então onde o feixe de bombeio incide na célula, formando o filme, o feixe sonda incide na mesma posição para medir, primeiramente o crescimento do filme, até onde desejamos, e depois acompanhar a dessorção.

Para formar o filme induzido por luz o procedimento é diferente do filme térmico no que se refere a mudanças de temperatura. Enquanto que para filmes térmicos variávamos a temperatura do reservatório de um valor mínimo (quando o reservatório estava desligado) até chegar próxima da temperatura da janela, para o filme induzido deixamos as temperaturas do reservatório e da janela fixas do início ao fim da medida. A formação do filme depende de um limiar de temperatura no reservatório, o qual está diretamente relacionado com a densidade atômica na região da janela. O filme não se forma se esse limiar não for atingido (figura 27).

Fizemos medidas com a janela em, aproximadamente, 190, 202, 215 e 225° C e

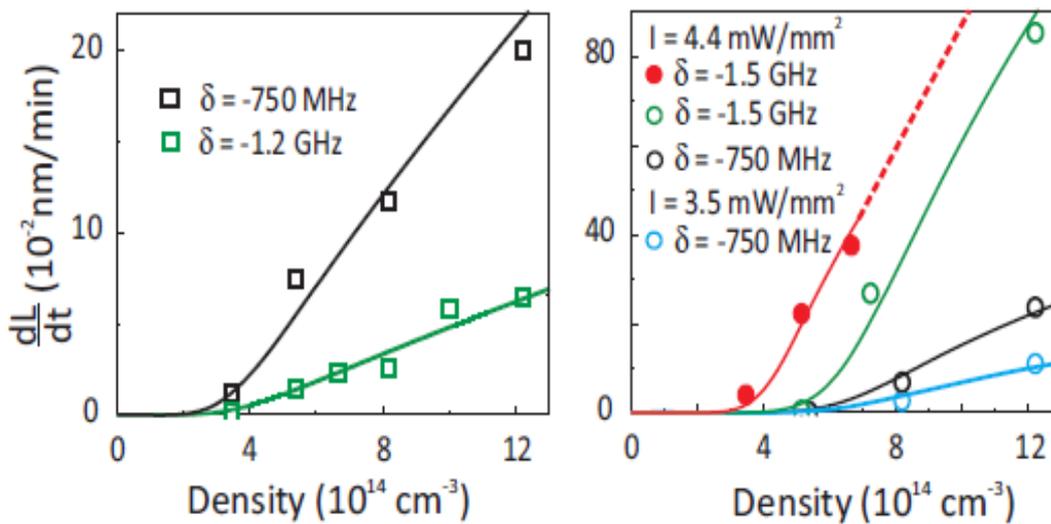


Figura 27 – Gráfico do crescimento do filme em função da densidade. Neste gráfico temos informações sobre o crescimento do filme a partir do limiar de densidade (o filme não se forma se este limiar não for atingido), no gráfico da direita temos informações sobre a formação do filme com diferentes intensidades da radiação incidente (quanto maior é a radiação incidente mais rápido é o crescimento do filme)(MARTINS et al., 2013).

usamos as temperaturas para o reservatório de acordo com o gráfico da figura (28), que mostra o limiar da temperatura do reservatório para cada temperatura da janela.

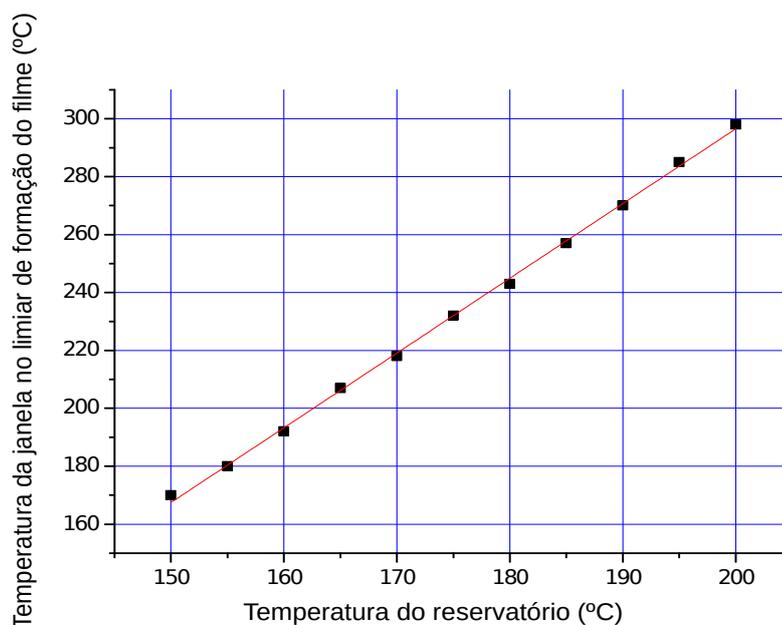


Figura 28 – Temperaturas do limiar de formação do filme. Para cada valor de temperatura na janela há uma temperatura mínima que deve ser atingida no reservatório, para a formação do filme induzido.

A aquisição dos dados, pelo computador, é obtida da mesma forma que para o filme térmico. Para obtermos estes dados fazemos o seguinte procedimento: com apenas o laser sonda ligado e incidindo na célula, medimos a espessura do filme por um período de aproximadamente vinte minutos. Esta espera tem o objetivo de permitir que as temperaturas da célula se encontrem em um regime estacionário. Consideramos esta situação como sendo de espessura nula ($L = 0$), pois não há filme induzido por luz. Em seguida ligamos o laser de bombeio e deixamos ele incidir sobre a célula por algum tempo (uns vinte minutos). Após este intervalo de tempo, bloqueamos o laser de bombeio para medir o filme. Fazemos este procedimento várias vezes, até a espessura do filme atingir o valor que desejamos (ver figs (29), (30) e (31)). Podemos ver nestas figuras que, para os maiores valores de temperaturas na janela o coeficiente da reta aumenta, ou seja, o filme se forma mais rápido. Quanto maior for a temperatura da janela maior o limiar de temperatura no reservatório, aumentando assim a densidade atômica na região da janela e a taxa de crescimento do filme.

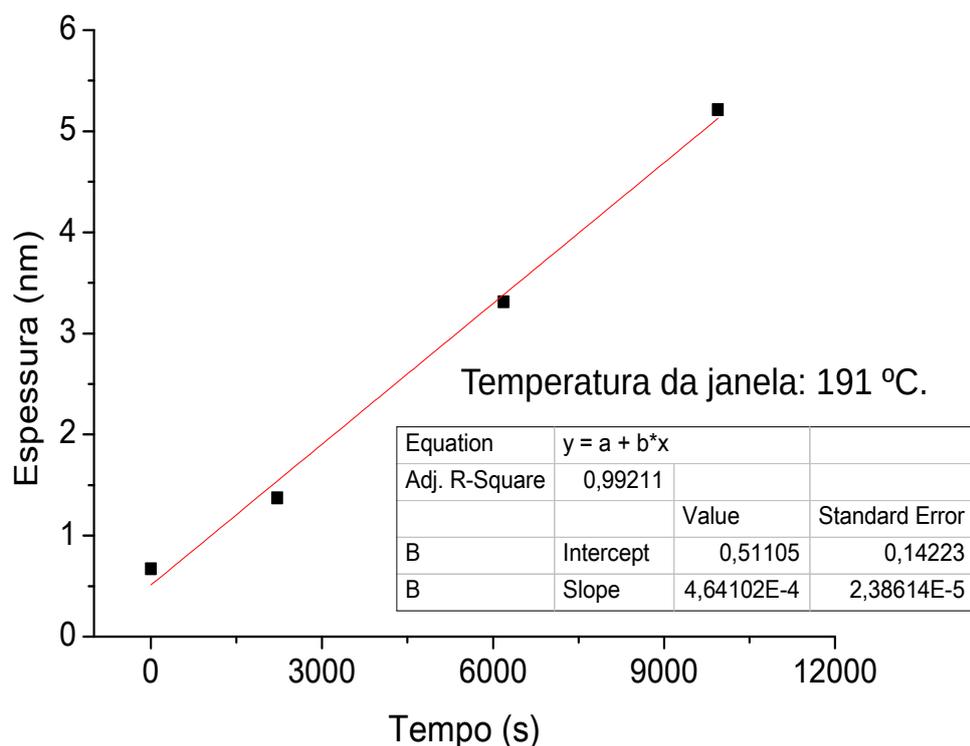


Figura 29 – Gráfico do crescimento do filme com a temperatura da janela a 191 °C. Incidimos o Laser de bombeio até o filme atingir a espessura que desejamos, após isso desligamos o Laser de bombeio e deixamos apenas o Laser sonda ligado, medindo a dessorção do filme induzido (mais adiante ilustraremos este processo com mais detalhes na figura (32)). Este filme induzido com 5 nm aproximadamente, leva em torno de 4 horas para se formar e sua dessorção dura alguns dias.

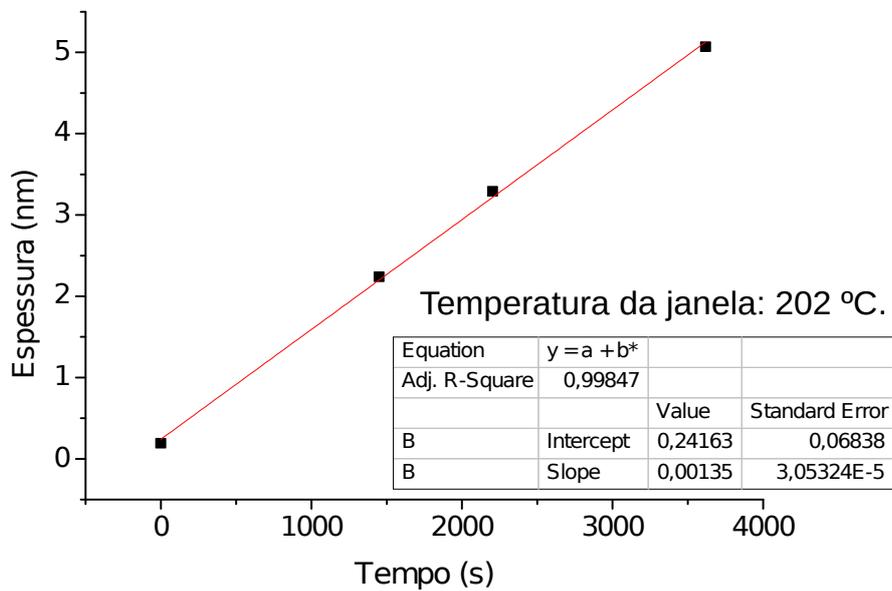


Figura 30 – Gráfico do crescimento do filme induzido quando a janela está a 202 °C. Este filme induzido (5 nm) leva em torno de 1 hora para se formar e desmorona em pouco mais de um dia.

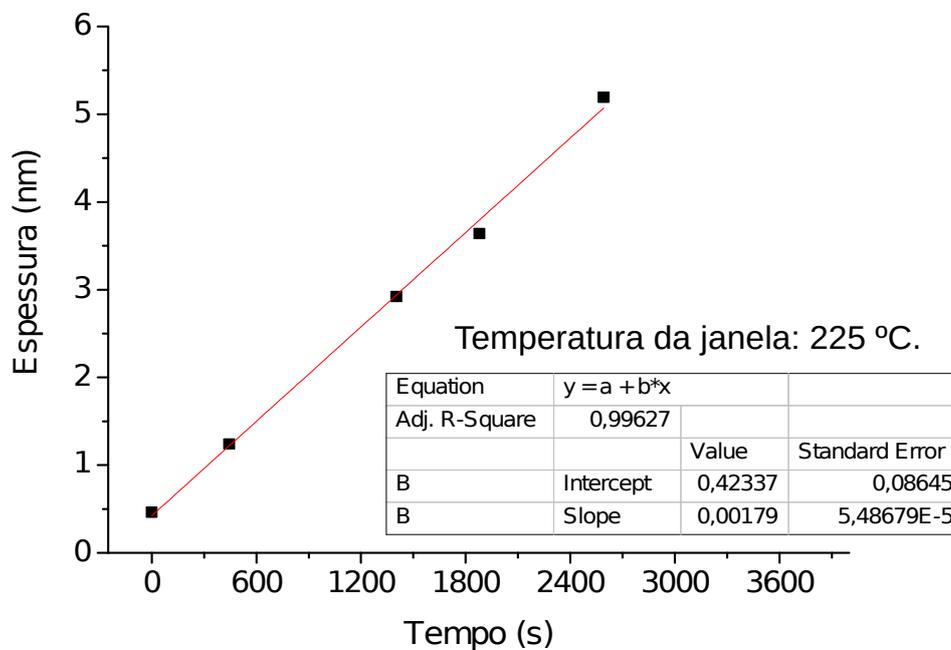


Figura 31 – Gráfico do crescimento do filme induzido quando a janela está a 225 °C. Este filme induzido (5 nm) leva em torno de 40 minutos para se formar e sua desmoronamento dura algumas horas.

Os dados obtidos através do sistema de aquisição (computador) são mostrados na tabela (6). Vemos que o tempo de duração da medida (1ª coluna, em segundos) é maior que 30 horas. O tempo necessário para a dessorção do filme depende da temperatura da janela, variando, em nossas medidas, de algumas horas a alguns dias.

Tempo(s)[X]	Laser sonda[Y]	Laser normalização[Y]	Sonda normalizado[Y]	Espessura(L)[Y]	Tem. resev.(°C)[Y]	Temp. Jan.(°C)[Y]
24,39	-1,14825	-2,61566	0,43899	0,00129	164,32901	190,83427
30,515	-1,14753	-2,61613	0,43864	0,05283	164,32901	190,18342
36,562	-1,15075	-2,61522	0,44002	-0,14861	164,81589	190,18342
42,656	-1,14916	-2,61506	0,43944	-0,06373	164,81589	190,34614
	
16.475,2	-1,06516	-2,63281	0,40457	5,22722	164,9782	191,97321
16.481,3	-1,06381	-2,63178	0,40422	5,28294	165,30283	191,3224
16.487,5	-1,06559	-2,63469	0,40445	5,2465	164,9782	191,4851
16.493,6	-1,06481	-2,63444	0,40419	5,28737	165,46516	191,64781
	
44.656,6	-1,12584	-2,65437	0,42415	2,20292	166,11453	192,4613
44.662,8	-1,12575	-2,65334	0,42428	2,18338	165,6275	192,2986
44.669	-1,12747	-2,65459	0,42472	2,11588	166,27689	192,13591
44.675,2	-1,12791	-2,65266	0,4252	2,04433	165,30283	192,62399
	
128.283	-1,18944	-2,66819	0,44578	-0,98157	166,60163	193,11206
128.289	-1,19156	-2,66784	0,44664	-1,10405	166,27689	192,94937
128.295	-1,19281	-2,66962	0,44681	-1,12844	166,27689	192,78668
128.302	-1,19378	-2,66959	0,44718	-1,18114	165,95218	193,27474

Tabela 6 – Dados da aquisição de uma medida (dessorção de filme induzido com 5 nm). Na antepenúltima coluna, os dados iniciais mostram valores próximos de zero e os dados intermediários mostram que o filme cresceu até cinco nanômetros, decresceu até dois nanômetros e por fim a medida termina com valores próximos de menos um nanometro. Não sabemos a causa do filme decrescer até menos um nanometro, primeiramente atribuímos a um pequeno desajuste no equipamento. Outra questão é: quando ajustamos o zero para iniciar a medida, este valor é relativo, não significa que estamos começando a medida de fato do zero, é apenas uma referência, pelo fato de que para começarmos a formar um filme induzido por luz é preciso que exista um filme térmico adsorvido (por isso que é necessário atingir o limiar de densidade) e pode ser que estes valores negativos estejam relacionados com alguma variação no filme térmico após o filme induzido dessorver.

Após formarmos o filme com uma certa espessura iniciamos a medida da taxa de dessorção. Para isto, desligamos o laser de bombeio e deixamos apenas o laser sonda para fazer a medida da taxa de dessorção do filme que se formou. Na figura (32) vemos que o filme cresce até o ponto onde desejamos, após isso desligamos o Laser de bombeio e deixamos o laser sonda ligado para acompanhar a dessorção do filme induzido.

Na figura (33.a) mostramos os gráficos da espessura em função do tempo e na figura (33.b) mostramos o mesmo resultado em uma escala mono-log para verificarmos

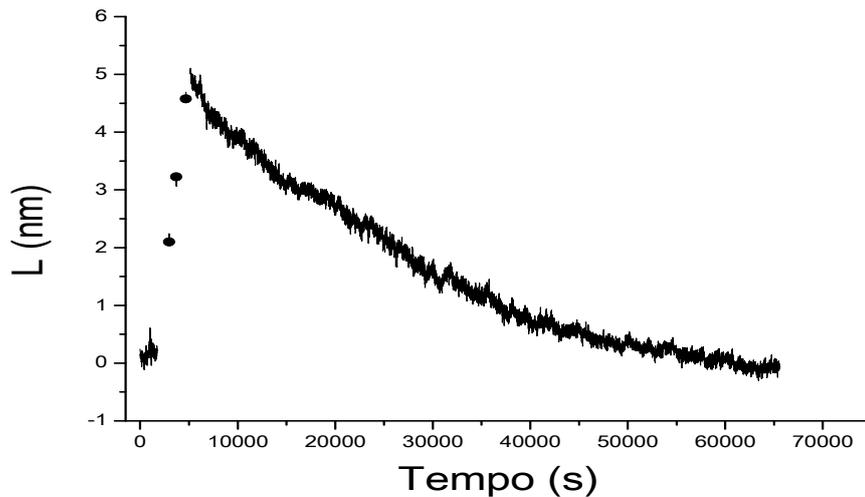


Figura 32 – Gráfico mostrando o crescimento e a desorção do filme induzido. Vemos que o filme cresce de forma linear e decresce de forma exponencial.

se tínhamos uma reta e assegurarmos que o decaimento da curva é realmente do tipo exponencial.

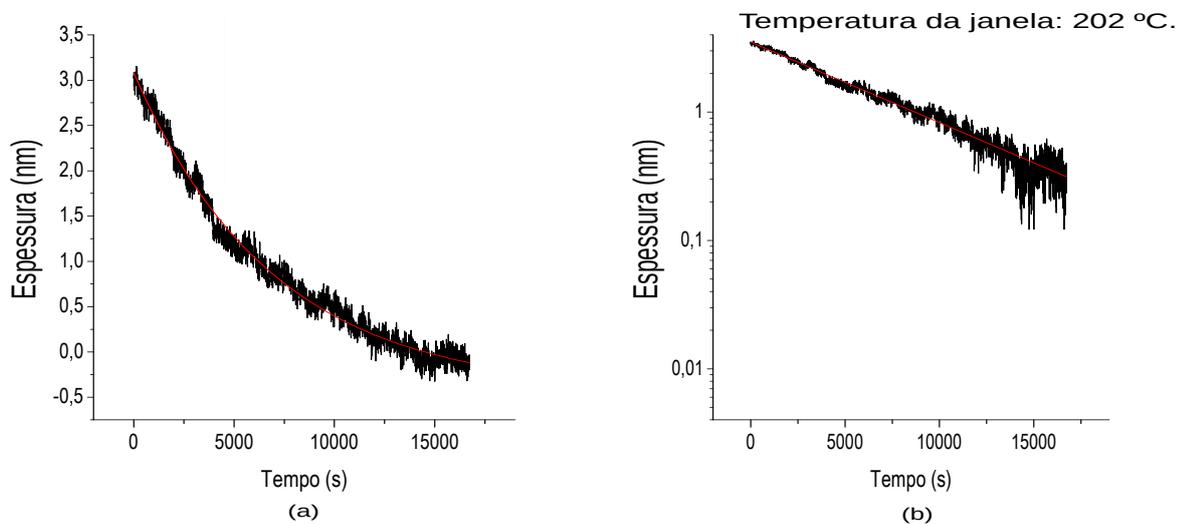


Figura 33 – Em (a) temos o gráfico de um filme, com inicialmente 3 nm, em função do tempo. Em (b) mesmo gráfico de (a) com eixo Y em escala log

Para cada medida temos um gráfico, como o mostrado na figura (33), para cada gráfico extraímos uma taxa de desorção. Para isto, ajustamos a curva experimental por uma exponencial $L = L_0 \exp\left(\frac{-t}{t_1}\right)$, com t_1 o tempo típico em que o átomo permanece adsorvido. A taxa de desorção é $\frac{1}{t_1}$.

Na figura (34) mostramos o exemplo de quatro medidas feitas, onde temos que a medida do gráfico (a) foi feita com a temperatura da janela a 192 °C, a do gráfico (b) foi feita com a janela a 202 °C, a do gráfico (c) foi feita com a janela a 215 °C e na medida

do gráfico (d) a janela estava a 225 °C. Vemos que quanto maior a temperatura da janela maior é a taxa de dessorção. Este resultado qualitativo está de acordo com um modelo tipo Arrhenius, como discutido adiante.

Para cada temperatura da janela fizemos medidas para diferentes valores de espessuras iniciais do filme induzido: $L_I \simeq 3nm, 3,5nm$ e $5nm$. Para cada valor de espessura repetimos as medidas algumas vezes. As medidas apresentam um erro relacionado à dificuldade de controle de alguns parâmetros como: a espessura inicial do filme e as temperaturas da janela e do reservatório. Tivemos também algumas medidas que apresentaram um comportamento inesperado, decrescendo até -1 nanometro (como mostrado na figura (34)) quando esperávamos que, após a saída do filme, voltasse para algum valor próximo de zero. Não descartamos essas medidas pois ainda foi possível extrair as taxas de dessorção delas. Essas medidas apresentaram este comportamento e o atribuímos inicialmente a um pequeno desajuste no equipamento, mas um outro fator que pode influenciar é que, para formarmos um filme induzido por luz precisamos que um filme térmico já esteja formado, por isso que é necessário atingir o limiar de densidade e é provável que após a dessorção do filme induzido por luz haja uma variação no filme térmico.

Após fazermos o gráfico de cada medida extraímos a taxa de dessorção de cada uma. Com isso podemos analisar como a dessorção do filme se comporta em cada temperatura e espessura, como podemos ver na figura (35), temos a taxa de dessorção para filmes com diferentes espessuras e em diferentes temperaturas da janela. Na figura (36), fizemos o gráfico da taxa de dessorção pelo inverso da temperatura.

Vimos na seção (2.1) que a taxa de dessorção obedece a lei de Arrhenius (equação (2.20)):

$$N = e^{-c_i t}, \quad (2.24)$$

que vamos colocar como,

$$R_D = R_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

onde R_0 é uma constante, E_D é a energia de adsorção, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Na seção (2.1) dissemos que da equação (2.20) tínhamos

$$C_i = \frac{1}{t_1} \simeq \frac{E_D}{k_b}, \quad (2.26)$$

o que nos dá a seguinte expressão para o valor da energia de adsorção

$$E_D \simeq \frac{k_B}{t_1}. \quad (2.27)$$

Durante nossa pesquisa supomos que a taxa de dessorção fosse inversamente proporcional à espessura mas, não conseguimos identificar essa relação na figura (35).

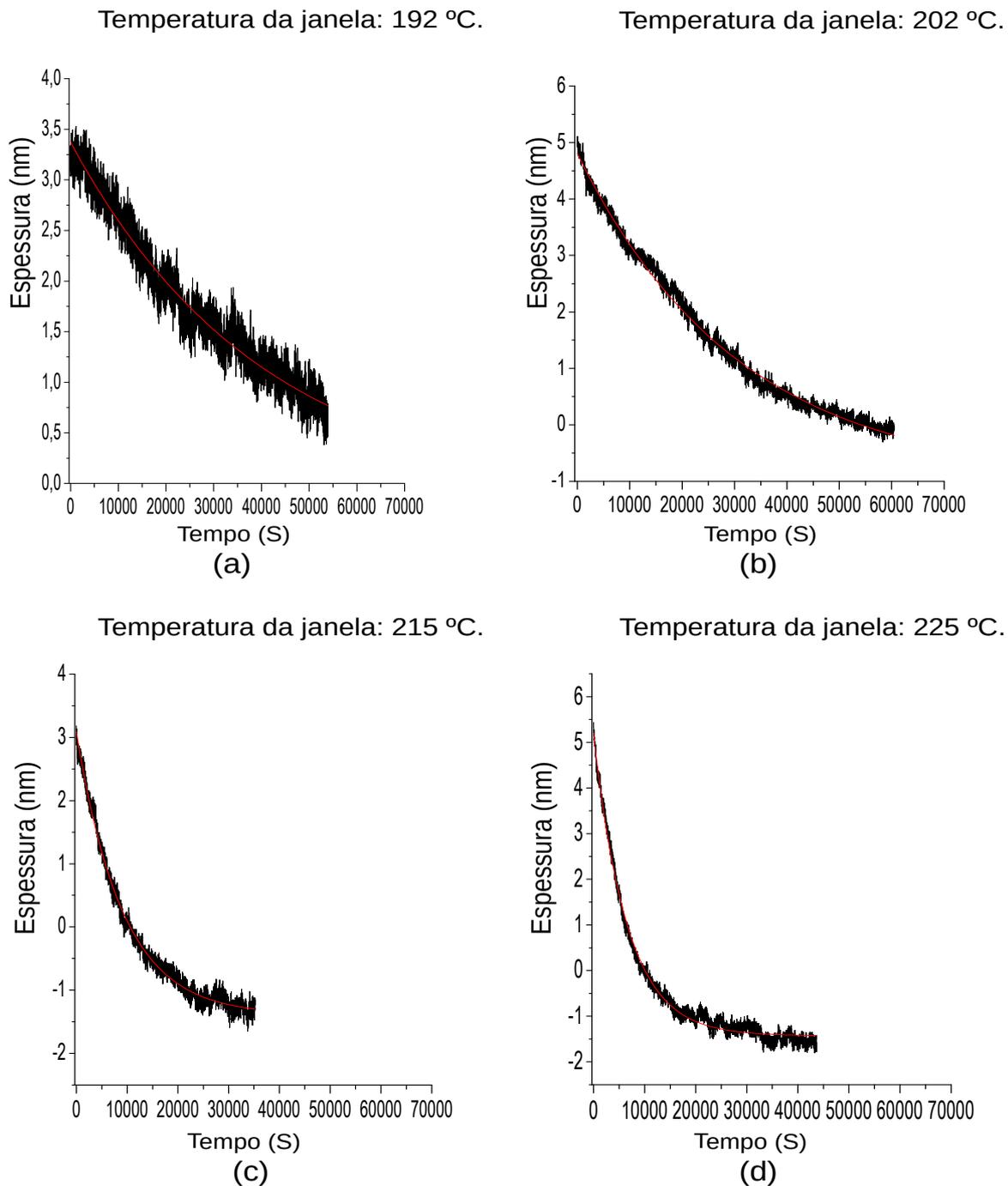


Figura 34 – Nesta figura temos: em (a) e (c) temos o gráfico da dessorção de filme metálico com aproximadamente, 3 nm de espessura, para as temperaturas da janela de 192 °C e 215 °C, respectivamente. Em (b) e (d) temos o gráfico da dessorção de filme metálico com 5 nm de espessura para as temperaturas da janela de 202 °C e 225 °C. Comparando as medidas para a mesma espessura, mas com uns 20 °C de diferença para a temperatura da janela entre uma medida e outra, podemos ver que a taxa de dessorção sofre uma variação considerável, entre (a) e (c) e entre (b) e (d) .

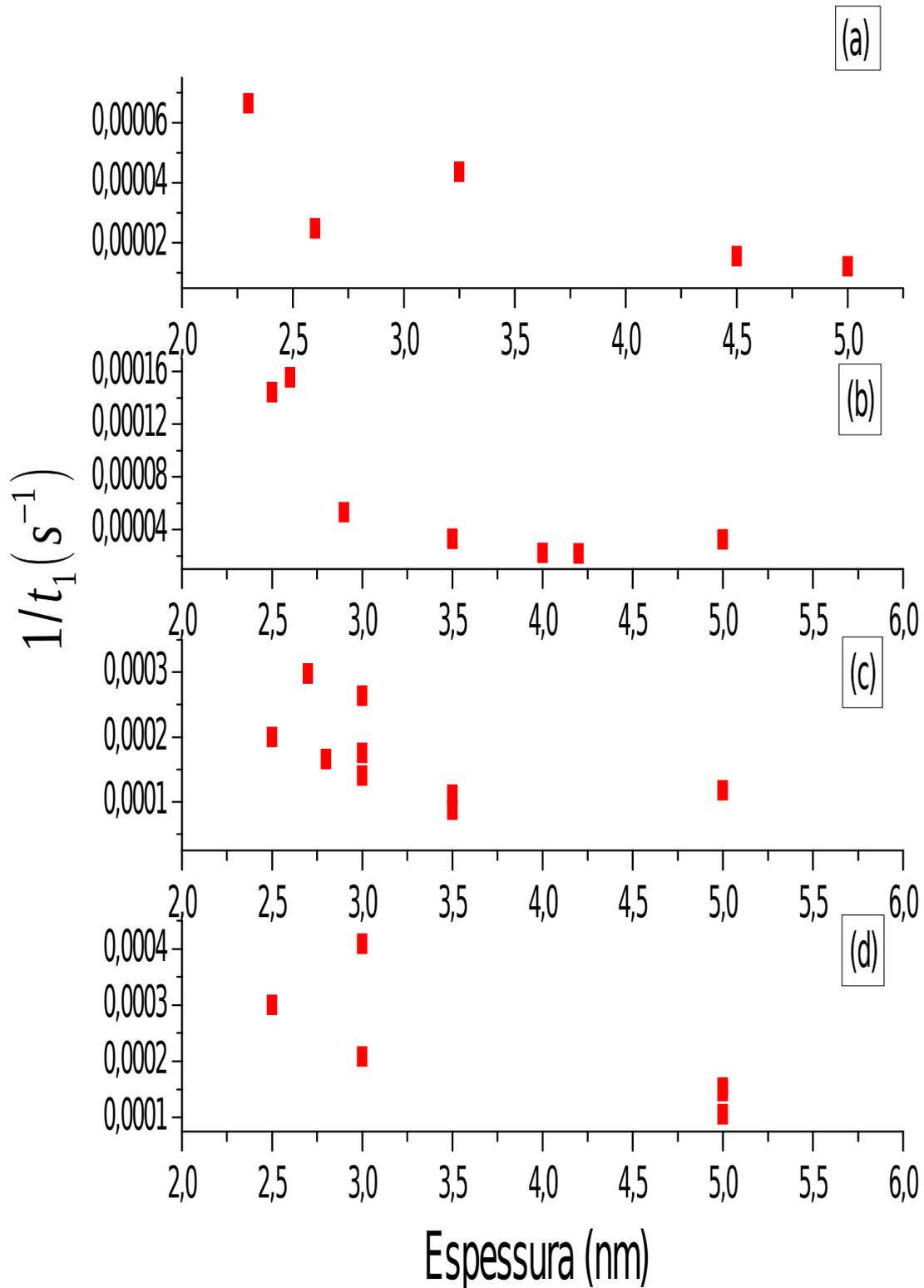


Figura 35 – Gráfico da taxa de desorção em função da espessura. Medidas feitas com a temperatura da janela a 191 °C em (a), em (b) 201 °C, em (c) 215 °C e em (d) 225 °C. Durante a pesquisa chegamos a supor que a taxa de desorção fosse inversamente proporcional à espessura do filme mas, podemos ver neste gráfico que não há uma relação direta entre as taxas de desorção e as espessuras dos filmes.

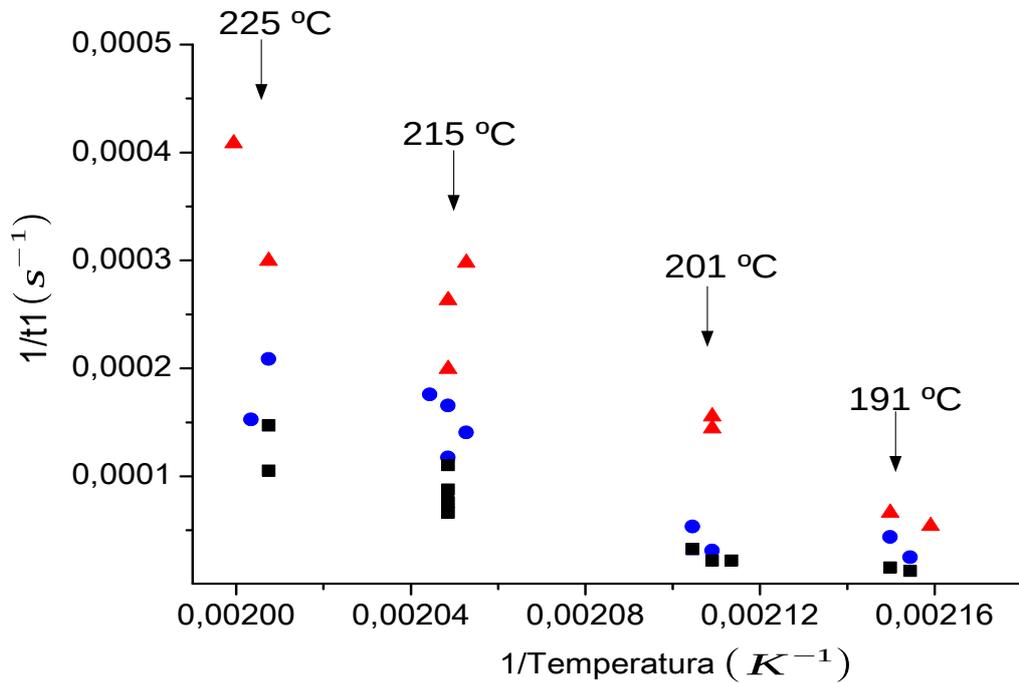


Figura 36 – Taxas de dessorção em função de $1/T$. Cada região dividimos por cores, os pontos abaixo de 3 nm estão na cor vermelha, os pontos entre 3 nm e 3,5 nm estão na cor azul e na cor preta estão os pontos acima de 3,5 nm de espessura

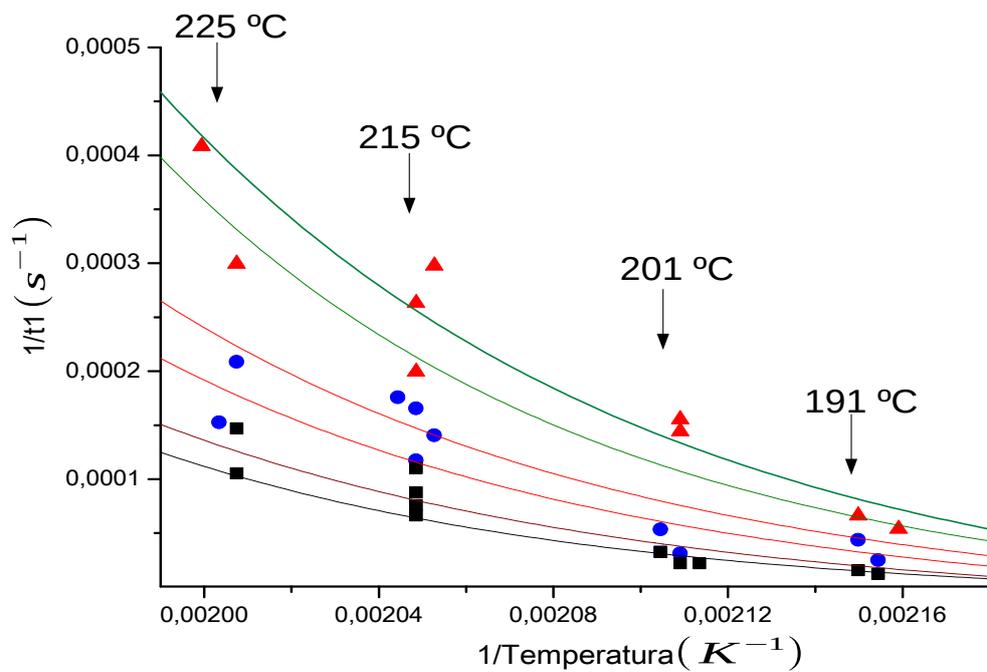


Figura 37 – Taxas de dessorção em função de $1/T$. Neste gráfico traçamos duas curvas em cada região de pontos, passando pelo maior número de pontos possível.

Seguindo essa hipótese (que a taxa de dessorção tinha relação inversa com a espessura), optamos por dividir os dados experimentais em três grupos de espessuras e, para cada grupo, ajustamos um decaimento exponencial para as taxas de dessorção em função de $1/T$. Na figura (37) separamos os pontos de acordo com cada intervalo de espessuras iniciais, os valores de $L < 3nm$ estão de cor vermelha, para $3nm < L < 3,5nm$ estão de cor azul e para $3,5nm < L < 5nm$ estão de cor preta. Podemos analisar que para cada intervalo de espessuras, os pontos se distribuem em uma região específica. Em cada região traçamos duas curvas seguindo o modelo de Arrhenius tentando alcançar o maior número de pontos.

Na figura (38) colocamos o eixo y em escala logarítmica e vemos que o gráfico apresenta o comportamento de uma reta, que está de acordo com um decaimento exponencial tipo Arrhenius. Retiramos o coeficiente de decaimento de cada curva e calculamos a energia de adsorção com a equação (2.26), onde k_B é a constante de Boltzmann em elétron-volt.

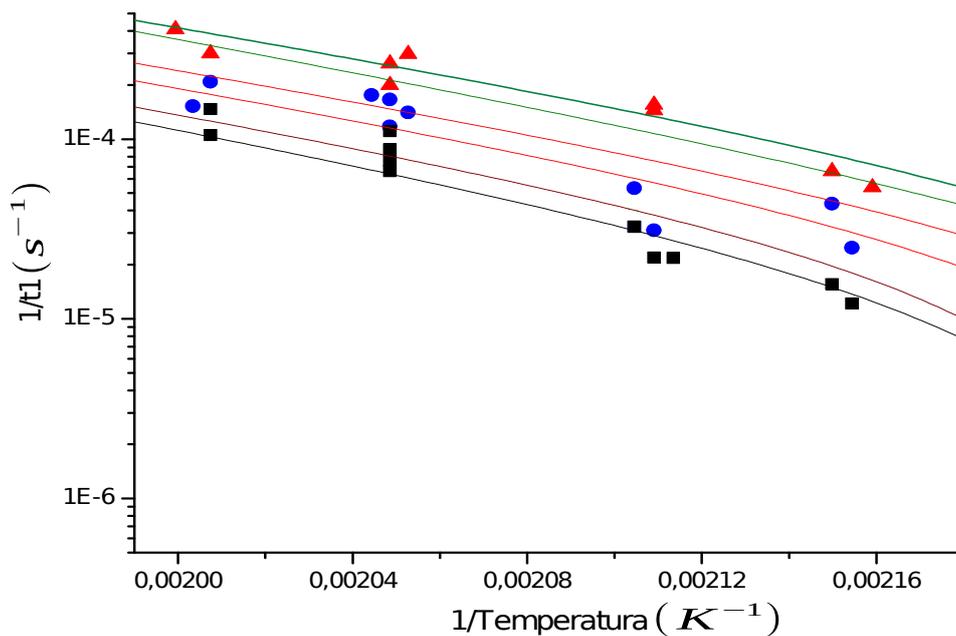


Figura 38 – Taxas de dessorção. Neste gráfico colocamos o eixo Y em escala log e temos (aproximadamente) retas passando pelos pontos, indicando um decaimento exponencial.

Os valores que encontramos são $0,776eV$ para os filmes com menores espessuras e $0,806eV$ para os filmes com maiores espessuras, conforme mostrado na tabela (7). Como podemos ver nos gráficos os intervalos não estão bem definidos, havendo superposição entre eles, os valores encontrados para as energias ratificam esta superposição. Atribuímos isto à dificuldade de se conseguir repetir as medidas com os mesmos parâmetros, como

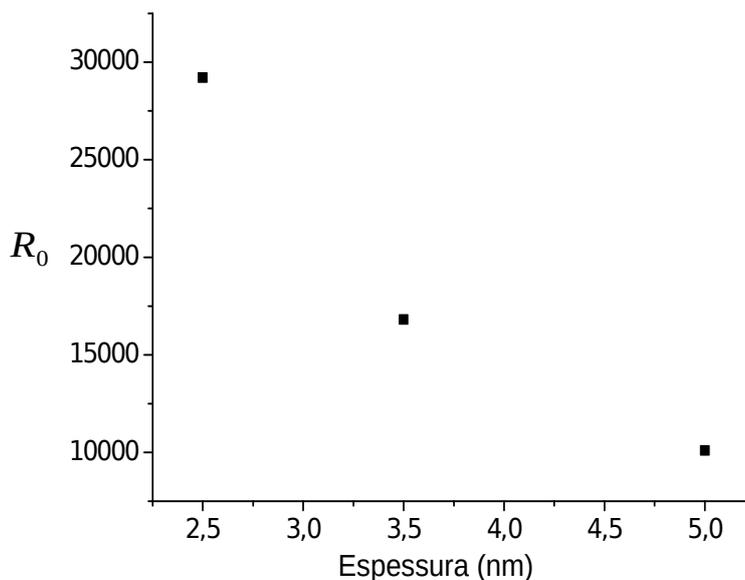
Relação das energias de adsorção em cada intervalo de espessura		
Intervalo	$E_{ad}(eV)$	Erro(\pm)
$L < 3nm$	$0,776eV$	$0,005eV$
$3nm < L \leq 3,5nm$	$0,787eV$	$0,013eV$
$3,5nm < L \leq 5nm$	$0,806eV$	$0,031eV$

Tabela 7 – Energias de adsorção para cada região de espessura.

por exemplo, a mesma espessura inicial do filme, estabilizar exatamente nas mesmas temperaturas e manter a sala do laboratório livre de ruídos externos.

Os valores encontrados para a energia de adsorção de átomos de Césio em Quartzo são entre $0,40eV$ (STEPHENS; RHODES; WIEMAN, 1994) e $0,58eV$ (BONCH-BRUEVICH et al., 1997), enquanto que em nosso estudo da dessorção de filmes induzidos por luz encontramos aproximadamente o dobro, isto nos mostra que o filme induzido por luz tem uma energia de adsorção maior. Os valores da anergia de adsorção obtidos estão próximos do calor latente de evaporação de um filme de Césio líquido, $0,77eV$ (KAMINS, 1968).

Vimos que a energia de adsorção não varia com a espessura inicial do filme (mesma inclinação da reta no gráfico monolog), mas o que varia consideravelmente dependendo da espessura do filme é o parâmetro R_0 da função $R = R_0 \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right)$, como mostrado na figura (39).

Figura 39 – Gráfico demonstrando como o parâmetro R_0 varia com a espessura do filme induzido.

Supomos que o parâmetro R_0 se relaciona com a espessura da seguinte maneira: quanto maior for a espessura, menor será o valor de R_0 (figura 39), assim R_0 é inversamente proporcional ao número de átomos adsorvidos. Porém, trabalhos posteriores devem esclarecer melhor essas questões.

3 Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho de dissertação de mestrado estudamos experimentalmente o processo de adsorção de átomos alcalinos em uma superfície dielétrica. Analisamos tanto a adsorção térmica quanto a adsorção induzida por luz.

Medimos as isotermas da adsorção, ou seja, o número de átomos adsorvidos em uma superfície em função da pressão do vapor em sua vizinhança. Analisamos os resultados pelo modelo BET, e demonstramos que os dados experimentais se encaixam neste modelo, os filmes que medimos são sobreposições de camadas atômicas, resultando em um filme de multicamadas atômicas. Vimos que o aparato experimental em que fizemos as medidas nos permite obter uma resolução na ordem de nanômetros.

A contribuição mais significativa do nosso trabalho foi para entendermos melhor quais as energias de adsorção envolvidas no processo de formação de filmes induzidos por luz. Crescemos filmes com diferentes espessuras iniciais e vimos que a curva de dessorção de um filme induzido por luz segue um decaimento exponencial, se encaixando em uma lei do tipo de Arrhenius, o que nos possibilitou extrair valores para a energia de adsorção. Obtivemos energias de adsorção em torno de 0,8 eV, próximo da energia de condensação do Césio (0,77 eV). A energia de adsorção obtida independe da espessura do filme para a qual iniciamos as medidas de dessorção.

Em nossas análises constatamos que a variação no valor inicial da espessura afeta mais significativamente o valor do parâmetro R_0 , na função $R = R_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$, R_0 está relacionado com o pré-fator τ_0 da expressão do tempo de adsorção em função da temperatura $\tau = \tau_0 \exp(-E/k_B T)$. Acreditamos que o crescimento de τ_0 com a espessura inicial do filme esteja relacionado à difusão dos átomos na superfície.

Ficam como perspectivas para trabalhos posteriores algumas outras questões: a investigação do limiar de densidade para a formação do filme induzido por luz. Quais as propriedades físico-químicas da superfície na densidade de limiar que condicionam o aparecimento do filme? Supomos que o filme cresce a partir de "clusters", aglomerados atômicos na superfície, em que condições estes "clusters" começam a se formar? Qual a influência da difusão atômica no crescimento do filme induzido? Estas são algumas questões que não conseguimos explicar, e ficam como perspectivas para trabalhos futuros.

Referências

- ADAMSON, A. *A textbook of physical chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado na página 41.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. et al. *Physical chemistry of surfaces*. [S.l.]: Interscience publishers New York, 1967. Citado 3 vezes nas páginas 11, 41 e 45.
- AFANASIEV, A. Laser-induced quantum adsorption of atoms on a surface. *JETP Letters*, Nauka/Interperiodica, v. 86, n. 3, p. 172–177, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 61.
- BONCH-BRUEVICH, A. et al. Adsorption of cesium atoms at structural defects on sapphire surfaces. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, Springer, v. 85, n. 1, p. 200–204, 1997. Citado na página 80.
- BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. [S.l.]: Academic press, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 37.
- BRUNAUER, S. Adsorption of gases and vapors. Princeton University Press; H. Milford, Oxford University Press, 1943. Citado na página 41.
- BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, American Chemical Society, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940. Citado na página 40.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Citado 3 vezes nas páginas 21, 40 e 45.
- CHEVROLLIER, M. et al. High resolution selective reflection spectroscopy as a probe of long-range surface interaction: measurement of the surface van der waals attraction exerted on excited cs atoms. *Journal de Physique II*, EDP Sciences, v. 2, n. 4, p. 631–657, 1992. Citado na página 30.
- COHEN-TANNOUDJI; DIU, B. *Quantum Mechanics, Vol: I & II*. [S.l.]: Wiley Online Library, 1991. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 25 e 29.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 93, n. 1, p. 135–224, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- DEMTRÖDER, W. *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 31.
- DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. [S.l.]: Imperial College Press, 1998. v. 2. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 45.
- FOOT, C. J. *Atomic physics*. [S.l.]: OUP Oxford, 2004. Citado na página 31.
- GADZUK, J. Theory of atom-metal interactions: I. alkali atom adsorption. *Surface Science*, North-Holland, v. 6, n. 2, p. 133–158, 1967. Citado na página 61.

- GREINER, W. *Quantum mechanics: An introduction*. [S.l.]: Springer, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 23, 25 e 29.
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1995. Citado na página 24.
- KAMINS, T. Electrical properties of cesium adsorbed on insulating substrates. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 39, n. 10, p. 4536–4546, 1968. Citado na página 80.
- KARAUANOV, T. et al. Controlling atomic vapor density in paraffin-coated cells using light-induced atomic desorption. *Physical Review A*, APS, v. 79, n. 1, p. 012902, 2009. Citado na página 61.
- KIEFER, S.; ROBENS, E. Some intriguing items in the history of volumetric and gravimetric adsorption measurements. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Springer, v. 94, n. 3, p. 613–618, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- LANDRAGIN, A. et al. Measurement of the van der waals force in an atomic mirror. *Physical review letters*, American Physical Society, v. 77, n. 8, p. 1464, 1996. Citado na página 30.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 38.
- LANGMUIR, I. Surface chemistry in nobelprize lecture. *Stockholm: Swedish Academy of Sciences*, 1932. Citado na página 38.
- MARROCCO, M. et al. Quantum electrodynamic shifts of rydberg energy levels between parallel metal plates. *Physical review letters*, American Physical Society, v. 81, n. 26, p. 5784, 1998. Citado na página 30.
- MARTINS, W. S. *Estudo sistemático do processo de adsorção induzida por laser de vapor de césio em superfície dielétrica*. Tese (Tese de doutorado), 2013. Citado na página 51.
- MARTINS, W. S. et al. Laser-induced atomic adsorption: A mechanism for nanofilm formation. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 104, n. 3, p. 33001, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 13, 21, 47, 57, 61 e 70.
- MESCHEDE, D. *Optics, light and lasers: the practical approach to modern aspects of photonics and laser physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 58.
- RENK, K. F. *Basics of laser physics: For students of science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2012. Citado na página 58.
- RUDZINSKI, W.; EVERETT, D. H. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. [S.l.]: Academic Press, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 41.
- RUDZINSKI, W. et al. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. [S.l.]: Elsevier, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 46.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 46.

SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. J. *Modern quantum mechanics*. [S.l.]: Pearson Higher Ed, 2014. Citado na página 24.

SANDOGHDAR, V. et al. Direct measurement of the van der waals interaction between an atom and its images in a micron-sized cavity. *Physical review letters*, American Physical Society, v. 68, n. 23, p. 3432, 1992. Citado na página 30.

STEPHENS, M.; RHODES, R.; WIEMAN, C. Study of wall coatings for vapor-cell laser traps. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 6, p. 3479–3488, 1994. Citado na página 80.

TOTH, J. *Adsorption*. [S.l.]: CRC Press, 2002. Citado na página 45.

YARIV, A. *Quantum electronics, 3rd*. [S.l.: s.n.], 1989. v. 389. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 32.