

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**  
**Programa Profissional**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Rafael Lima de Moraes**

**Espectroscopia Atômica de Plasmas Produzidos por Laser: O desenvolvimento de um software para uma análise rápida de densidade e temperatura eletrônica.**

**Rio de Janeiro – RJ**  
**Novembro de 2022**

**Rafael Lima de Moraes**

**Espectroscopia Atômica de Plasmas Produzidos por Laser: O desenvolvimento de um software para uma análise rápida de densidade e temperatura eletrônica**

**Dissertação apresentada à Coordenação de Formação Científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Física com ênfase em Instrumentação Científica**

**Orientador: Prof. Dr. Fábio de Oliveira Borges**  
**Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Mello de Paula Silva**

**Rio de Janeiro – RJ**

**Novembro de 2022**

“ESPECTROSCOPIA ATÔMICA DE PLASMAS PRODUZIDOS POR  
LASER: O DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO PARA UMA  
ANÁLISE RÁPIDA DE DENSIDADE E TEMPERATURA ELETRÔNICA”

**RAFAEL LIMA DE MORAES**

Dissertação de Mestrado Profissional em Física  
com ênfase em Instrumentação Científica,  
apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas  
Físicas do Ministério da Ciência Tecnologia e  
Inovação. Fazendo parte da banca examinadora os  
seguintes professores:



Fábio de Oliveira Borges – Presidente/Orientador/CBPF



Alexandre Mello de Paula Silva – Coorientador/CBPF



Eliel Eleutério de Faria – UFRR



Fabrício Frizzera Borghi - CBPF

Rio de Janeiro, 18 de novembro de 2022.

## *Agradecimentos*

A Deus por me manter firme nos momentos difíceis e, com fé, conseguir enfrentar todas as dificuldades.

A todos os professores que me ajudaram no difícil caminho do conhecimento e aprendizagem, em especial ao professor Marcelo Portes de Albuquerque, que no momento da pandemia, em que as aulas foram online, soube ter palavras de apoio para minimizar as dificuldades impostas pelo momento.

A meu orientador Fábio de Oliveira Borges e coorientador Alexandre Mello de Paula Silva que estiveram lá nos momentos em que precisei de ajuda. Auxiliando nas minhas limitações e reconhecendo o desafio que minhas limitações representaram para ambos.

A meu amigo Jose Maria Maciel, que no período de três anos me acolheu em sua casa como parte de sua família. Durante este período fui tratado como mais um membro da família e espero um dia, poder retribuir essa gentileza.

A UFPA e aos meus colegas de trabalho que no período em que estive afastado cobrirão minhas atribuições no laboratório de ensino de física de Salinópolis.

*“Não existem métodos fáceis para resolver problemas difíceis.”*

*René Descartes*

## Resumo

A espectroscopia é uma ferramenta muito poderosa e não intrusiva utilizada no diagnóstico de plasma. O plasma de laboratório tem uma infinidade de aplicações tecnológicas de interesse industriais. No Laboratório de Plasma Aplicado, Fotônica e Laser do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, onde este trabalho foi desenvolvido, plasma gerado por laser é usado para deposição de filmes finos ou análise de materiais. Durante as pesquisas no laboratório, se faz necessário o conhecimento preciso da temperatura e densidade do plasma gerado e esta dissertação foi desenvolvida com a finalidade de melhorar os diagnósticos ópticos existente.

O trabalho, consiste no desenvolvimento e validação de um algoritmo computacional cuja finalidade é ajustar linhas de emissão espectral de um espectro óptico através de um perfil Voigt ou sua aproximação Pseudo-Voigt. A determinação dos parâmetros do ajuste são importante para determinar a temperatura e densidade eletrônica do plasma. Os espectros testados foram bem aproximados pelas funções ajustadas e a rotina de ajuste para o perfil Voigt se mostrou muito promissora para linhas espectrais isoladas. O código de ajuste Pseudo-Voigt foi empregado para determinar aos parâmetros de muitas linhas simultaneamente obtendo um relação sinal ruído superior a 20 dB e o  $\chi^2_{red}$  esta próximo de um, parâmetros estes que garante a boa qualidade do ajuste. O código é avaliado com linhas simuladas e aplicado a dados experimentais e os parâmetros do ajuste foram utilizados para determinar a densidade e a temperatura eletrônica de um plasma de alumínio.

**Palavras-chave:** Espectroscopia óptica, plasma gerado por laser, temperatura eletrônica, densidade eletrônica, perfil de linha

## Abstract

Spectroscopy is a very powerful and non-intrusive tool used in plasma diagnosis. Laboratory plasma has a multitude of technological applications of industrial interest. At the Applied Plasma, Photonics and Laser Laboratory at the Brazilian Center for Physical Research, where this work was returned, a laser-generated plasma is used for thin film deposition or material analysis. During laboratory research, accurate knowledge of the temperature and density of the plasma generated is necessary and this dissertation was developed with the aim of improving existing optical diagnostics.

The work presented here consists of the development and validation of a computational algorithm whose purpose is to adjust spectral emission lines of an optical spectrum through a Voigt profile or its Pseudo-Voigt approximation. Determining the tuning parameters is important for determining plasma electron temperature and density. The tested spectra were well approximated by the fitted functions and the fit routine for the Voigt profile proved to be very promising for isolated spectral lines. The Pseudo-Voigt tuning code was used to determine the parameters of many lines simultaneously obtaining a signal-to-noise ratio greater than 20 dB and the  $\chi^2_{\text{red}}$  is close to one, these parameters guaranteeing the good quality of the adjustment. The code is evaluated with simulated lines and applied to experimental data and the adjustment parameters were used to determine the electron density and temperature of an aluminum plasma.

**Keywords:** Optical spectroscopy, laser generated plasma, electronic temperature, electron density, line profile.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>10</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	10
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
<b>3</b>	<b>O PLASMA INDUZIDO POR LASER.....</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>EMISSÃO ESPECTRAL E O PERFIL DE LINHA.....</b>	<b>12</b>
4.1	A FORMAÇÃO DE UMA LINHAS ESPECTRAL.....	13
4.1.1	Perfil Gaussiano.....	13
4.1.2	Perfil Lorentziano.....	14
4.1.3	Convolução e o Perfil Voigt.....	15
4.1.4	Perfil Pseudo Voigt.....	17
4.2	ALARGAMENTO DE LINHA.....	19
4.2.1	ALARGAMENTO DOPPLER.....	20
4.2.2	ALARGAMENTO STARK.....	20
4.2.3	ALARGAMENTO INSTRUMENTAL.....	22
4.2.4	ALARGAMENTO DEVIDO A AUTO-ABSORÇÃO.....	22
<b>5</b>	<b>MEDIDA DE TEMPERATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>6</b>	<b>O PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS.....</b>	<b>25</b>
6.1	DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA CENTRAL.....	26
6.2	CENTRALIZAÇÃO DA LINHA ESPECTRAL.....	27
6.3	LINHA DE BASE.....	28
6.4	CÁLCULO DA ÁREA.....	29
6.5	ESTIMATIVA PARA A LARGURA A MEIA ALTURA.....	29
<b>7</b>	<b>TESTES DE AJUSTE.....</b>	<b>31</b>

7.1	PRIMEIRO TESTE.....	31
7.2	SEGUNDO TESTE.....	33
7.3	TERCEIRO TESTE.....	36
7.4	QUARTO TESTE.....	39
<b>8</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>10</b>	<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>46</b>
<b>11</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As propriedades únicas de um plasma, como a interação com o campo magnético, não ser neutro, emitir radiação de linhas, entre outras propriedades, o transforma em uma ferramenta de alto valor para as aplicações tecnológicas. Hoje em dia, os pesquisadores se concentram em entender completamente as propriedades fundamentais dos plasmas e, em seguida, aplicar esse conhecimento em aplicações práticas. Os plasmas são usados em um grande número de aplicações: a produção de circuitos integrados; a deposição de finas camadas metálicas; o endurecimento de ferramentas; o tratamento de tecidos para melhorar a adesão de colas ou corantes; a desinfecção de recipientes e o tratamento de tecidos biológicos[1]–[3]. No tratamento de tecidos humanos é explorando as propriedades antibacterianas e antifúngicas dos plasmas, que eliminam patógenos sem causar danos às células saudáveis. No entanto, cada aplicação requer uma mistura particular de temperatura, densidade e fração ionizada e para controlar esses parâmetros se faz necessário um diagnóstico preciso[1].

A espectroscopia é uma das ferramentas mais importantes para se realizar o diagnóstico de um plasma físico[4]. A radiação emitidas pelos átomos, moléculas e íons fornece uma visão dos processos e parâmetros do plasma. Os espectros de emissão na faixa espectral do visível são fáceis de obter com uma configuração experimental bastante simples e robusta. O método em si não é invasivo, o que significa que o plasma não é afetado. Assim, a espectroscopia de plasma é uma técnica de diagnóstico indispensável no processamento e tecnologia de plasma, bem como na pesquisa fundamental. Embora os espectros sejam facilmente obtidos, a interpretação pode ser bastante complexa, em particular, em plasmas de baixa temperatura e baixa pressão que estão longe do equilíbrio térmico. A maioria das informações que podemos obter da observação de um plasma vem do estudo de seu espectro, ou seja, do gráfico da intensidade da radiação eletromagnética emitida em função do comprimento de onda. A análise dos espectros de emissão de um plasma nos fornece dados cruciais, como:

- A composição do próprio objeto, pois cada elemento químico ou molécula tem suas próprias linhas características;
- A abundância de espécies químicas que produziram a linha, que pode ser deduzida de sua intensidade;
- A densidade na região em que a linha foi produzida, o que faz com que a linha se alargue por colisão;

- A temperatura, uma vez que as transições entre diferentes níveis ocorrem em diferentes estados de excitação e, portanto, em diferentes temperaturas;
- O campo magnético da região, graças à divisão das linhas que provocada pelo efeito Zeemann;
- O movimento do objeto em relação ao observador, graças ao efeito Doppler e à análise do desvio para o vermelho.

O Laboratório de Laser, Fotônico e Plasma Aplicado (LaPA), do Centro Brasileiro de pesquisas Físicas (CBPF), vem utilizando a tecnologia de laser pulsado para produzir novos materiais, nanopartículas, revestir substratos com filmes finos biocompatíveis[5] e determinar a composição elementar de materiais nos estado sólido, líquido e gasoso através da espectroscopia óptica de plasmas [6]–[8].

A obtenção de informações dos parâmetros físicos e químicos, a partir da análise dos espectros obtidos, envolve a avaliação de sinais e imagens com manipulações matemáticas, operações computacionais com a aplicação de modelos físicos que em muitos casos ainda são feitos de forma não-automática.

A necessidade de reduzir o tempo de estudo dos plasmas e posteriormente automatizar a análise, gerou a proposta deste trabalho de dissertação. Para isso, foram desenvolvidas rotinas computacionais para a análise dos espectros ópticos, obtendo os principais parâmetros usados para caracterizar um plasma: a temperatura e a densidade eletrônica.

No capítulo 2 e 3, é abordado o objetivo geral e específico desse trabalho, de maneira bastante sucinta o processo de ablação a laser, que sera abordado novamente em capítulos posteriores.

No capítulo 4, vê-se a formação do plasma produzido por laser, algumas características dos espectros, como a formação das linhas espectrais, o motivo para os alargamentos bem como tratar a informação que o alargamento carrega. Aborda-se a cerca dos perfis Gaussiano, lorentziano, Voigt e Pseudo-Voigt, os utilizados em espectroscopia óptica.

No capítulo 5 é apresentado um modelo para a obtenção da temperatura.

No capítulo 6 é apresentado o processo utilizado para deconvoluir os picos espectrais, definindo um fluxograma de trabalho, que envolve as condições necessário para fazer o ajuste dos dados experimentais a função escolhida. Para isso se faz necessário definir o pico central, determinar uma linha de base, aferir valores iniciais para a área sob a curva e os alargamentos envolvidos.

No capítulo 7 é feito os testes nos procedimentos discutino no capítulo 6, usando dados produzidos numericamente e dados obtidos experimentalmente. Podendo assim ser definido a

condição de uso do procedimento de deconvolução adotado. Para o caso de multi picos é usado o Pseudo Voigt. A validação dos resultados obtidos é utilizado parâmetros estatísticos apropriados, como a relação sinal ruído, é o Qui-quadrado reduzido.

No capítulo 8 a rotina apresentados no capítulo 6, são utilizados em dados obtidos de um espectro de Alumínio produzido na atmosfera e a partir dos parâmetros determinados pela rotina, é obtido a densidade e a temperatura eletrônica do plasma. Utilizando a  $H\alpha$ , é usando o ajuste Boltzmann.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um software para ajustar linhas espectrais proveniente de emissões atômicas de um plasma gerado por laser. Este software foi moldado segundo as necessidades do Laboratório de Laser e Plasma Aplicado (LaPA).

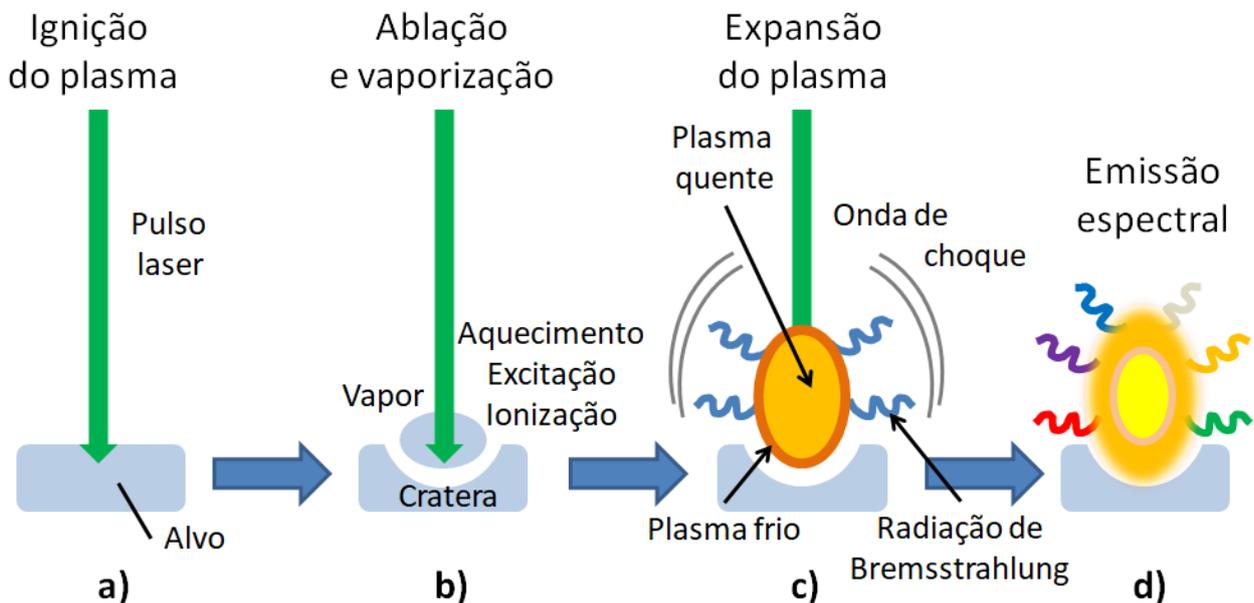
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver e validar um código para a deconvolução de uma linha espectral isolada com um perfil Voigt recuperando seus parâmetros básicos: intensidade, alargamentos gaussiano e lorentziano, posição central da linha.
- Desenvolver e validar um código para ajustar uma função Pseudo-Voigt a uma linha espectral isolada com um perfil Voigt recuperando seus parâmetros básicos: intensidade, alargamentos gaussiano e lorentziano, posição central da linha.
- Expandir o código de ajuste Pseudo-Voigt para uma análise simultânea de diversas linhas espectrais.
- Empregar os valores para os alargamentos obtidos na deconvolução da linha H-alfa do átomo de hidrogênio para calcular a temperatura e a densidade eletrônica de um plasma.
- Empregar os valores de intensidade para determinar a temperatura eletrônica de plasmas gerado por laser.

### 3 O PLASMA INDUZIDO POR LASER

Um pulso laser de curta duração (nanossegundos) e alta energia (alguns décimos de milijoule) pode ser usado para criar um plasma. Quando esse feixe de laser é focado sobre a superfície de um alvo (figura 1-a), um liga metálica por exemplo, um pequeno volume da amostra é removido criando um orifício com cerca de 1mm de diâmetro e 0,1 mm de profundidade. O material removido é vaporizado, aquecido, ionizado e excitado (figura 1-b) através da interação com a radiação laser. Este processo é conhecido como ablação a laser. Durante a ablação ocorre uma expansão rápida deste vapor aquecido, o que forma uma onda de choque. Dentro deste tempo de formação o plasma emite uma radiação contínua de Bremsstrahlung (figura 1-c). Por fim o plasma é formado e começa a se esfriar através da expansão livre e de uma intensa emissão de luz (Figura 1-d). A emissão espectral ocorre como resultado da subsequente relaxação das espécies excitadas que constitui a pluma. O tempo exato da emissão das linhas espectrais varia com o tipo de amostra, distância ao centro do plasma e o comprimento de onda da radiação laser incidente.

Figura 1: Representação esquemática do plasma gerado por laser



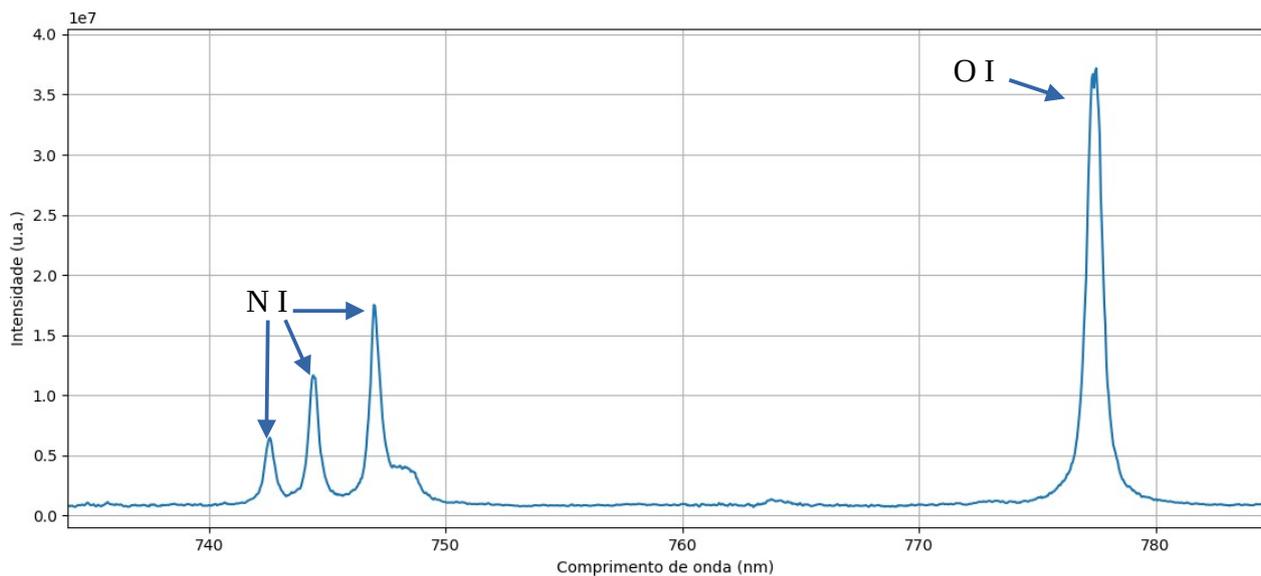
Fonte: Autor

A luz emitida pelo plasma pode ser coletada e analisada. A composição química das amostras pode ser definida pela análise das linhas espectrais de emissão.[9], [10]

#### 4 EMISSÃO ESPECTRAL E O PERFIL DE LINHA

O espectro óptico emitido por um plasma é formado por um conjunto de linhas discretas que podem ser separados por comprimento de onda. O comprimento de onda de uma linha espectral é característico do elemento químico presente no plasma, plasma do estado de ionização e da transição eletrônica. Algumas linhas espectrais de emissão do ar são mostradas na Figura 2. Nela, as intensidades são formados pela luz emitida por uma dada espécie atômica. Toda espécie atômica emite um espectro óptico único, que é usada na sua identificação. A área de uma linha espectral é proporcional ao número de fótons emitidos e sua localização em comprimento de onda está ligada a transição entre os níveis do átomo que a gerou.

Figura 2: Espectro óptico de um plasma gerado por laser no ar.



Fonte: Autor

A ciência que estuda o espectro óptico é chamada espectroscopia óptica. Em uma análise óptica os dados experimentais são obtidos observando a radiação emitida sem perturbar o plasma. A espectroscopia de emissão óptica pode fornecer um conhecimento qualitativo ou quantitativo das espécies atômicas que formam o plasma. Medindo a intensidade e a forma das linhas espectrais de emissão, pode-se determinar os parâmetros fundamentais de um plasma, ou seja, sua temperatura e densidade eletrônica. A premissa básica desta técnica é que a intensidade da luz emitida para um comprimento de onda de um estado excitando particular, seja proporcional a densidade dos átomos neste estado [9], [10].

## 4.1 A FORMAÇÃO DE UMA LINHAS ESPECTRAL

A intensidade de uma linha espectral depende da população do seu nível superior e do valor da sua probabilidade de transição. A intensidade de uma linha de emissão proveniente da transição de um elétron entre um nível de energia superior “i” e um nível de energia inferior “j” se espalha por uma faixa de comprimento de onda bem definida e pode ser descrita pela equação [9], [10]:

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} n_i L \int S(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $h$  é a constante de Planck,  $\lambda_{ij}$  é o comprimento de onda,  $A_{ij}$  é a probabilidade de que haja transição,  $n_i$  é a população do nível superior,  $L$  é o comprimento da coluna de plasma observada e  $S(\lambda)$  é a função de densidade espectral. A função de densidade espectral dá o perfil da linha espectral, e a forma desta função vai depender da competição entre vários fenômenos físicos. A densidade espectral de uma linha tem uma íntima dependência com a temperatura e a densidade do plasma, além da interferência provocada pelo sistema de medição. Geralmente, uma função de densidade espectral apresenta um perfil conhecido como Voigt que é formado através da convolução entre um perfil gaussiano e lorentziano [9], [10].

Durante o procedimento de analisar o espectral, se realiza o ajuste de uma função analítica aos dados experimentais coletados. Algumas linhas espectrais são escolhidas e o ajuste fornece informações sobre a área, a posição e a largura da linha. É com os valores desses parâmetros que as informações físicas a respeito do plasma são obtidas.

O passo inicial para a análise de uma linha espectral é remover o “ruído de fundo” no qual a linha está sobreposta. A aproximação adotada pela rotina aqui desenvolvida, consiste em extrair uma função linear dos dados experimentais para pequenas faixas espectrais. Com a retirada desta linha de base, a linha espectral está pronta para ser ajustada por uma função espectral.

### 4.1.1 Perfil Gaussiano

Uma linha espectral é alargada devido ao movimento aleatório dos átomos e este alargamento apresenta uma distribuição maxwelliana. É sabido, que toda grandeza física expressa através de uma distribuição maxwelliana apresenta um espectro com perfil gaussiano, esse é o caso da emissão óptica de átomos em movimento [9]–[12]. Se uma linha espectral apresentar um formato

gaussiano, a posição onde a função toma o seu maior valor,  $\lambda_0$ , é nomeado como comprimento de onda da transição (ver figura 3). Uma função de densidade espectral que apresenta um perfil gaussiano é expressa em função dos comprimentos de onda,  $\lambda$ , que se encontram espalhados por uma região dada pela equação a seguir:

$$G(\lambda, A_g, w_g) = A_g \frac{\sqrt{4 \ln(2)/\pi}}{w_g} \exp \left[ -4 \ln(2) \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{w_g} \right)^2 \right], \quad (2)$$

onde  $w_g$  é a largura a meia altura (FWHM),  $A_g$  é área sob a curva e fazendo  $\lambda = \lambda_0$  na equação 2, se obtém a altura máxima ( $A_g (\sqrt{4 \ln(2)/\pi})$ ) da função gaussiana. Na prática, uma gaussiana vai à zero em seus extremos em regiões menores que  $\lambda_0 - 1, 27 w_g$  e maiores que  $\lambda_0 + 1, 27 w_g$  [12], deste fato se conclui que um cálculo bem sucedido da área deve ser realizado dentro de uma região com três vezes o tamanho do alargamento e centrada no comprimento de onda da transição. Quando a gaussiana está normalizada, o produto entre a sua altura máxima e a largura FWHM dá uma constante [13], esta relação é apresentada abaixo:

$$G(\lambda) \times w_g = 2 \sqrt{4 \ln(2)/\pi} \approx 0,93944 \quad (3)$$

#### 4.1.2 Perfil Lorentziano

Existe uma distribuição de probabilidade contínua que é conhecida como a distribuição de Lorentz. Esta função é de grande importância na física por ser a solução da equação que descreve a ressonância forçada [9], [10], [12]. Muitos fenômenos físicos podem ser modelados como um oscilador forçado, como é o caso da emissão atômica. Na espectroscopia óptica, a função de Lorentz, é empregada para descreve o formato das linhas espectrais que são alargadas, por exemplo, durante o processo de colisão (ver figura 3). O perfil lorentziano é descrito pela seguinte função:

$$L(\lambda, A_l, w_l) = \frac{2 A_l}{\pi w_l} \left( \frac{w_l^2}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + w_l^2} \right), \quad (4)$$

onde  $w_l$  é a largura a meia altura (FWHM),  $A_l$  é a área e fazendo  $\lambda = \lambda_0$  na equação 4 se obtém a altura máxima ( $2 A_l / \pi w_l$ ) para a função lorentziana. Uma função lorentziana se espalha por uma grande região do espectro até poder ser considerada nula, uma forma prática de limitar a região de integração para se obter a área é considerar valores em uma região entre  $\lambda_0 - 40 w_l$  e  $\lambda_0 + 40 w_l$ . Para uma função de Lorentz normalizada, também se obtém que o produto entre a altura máxima e a largura FWHM é constante [12]

$$L(\lambda_0) \times w_L \approx 0,63662 \quad (5)$$

### 4.1.3 Convolução e o Perfil Voigt

Uma linha espectral é alargada por diversos mecanismos físicos, estes mecanismos provem de fenômenos que ocorrem durante a emissão e interações durante propagação até o detector. Mesmo que alguns destes efeitos ocorram em separado, eles se misturam para formar o perfil espectral da linha [10]–[12]. Logo, uma linha espectral apresenta um perfil que é uma mescla de uma gaussiana e uma lorentziana, conhecido como perfil de Voigt. O perfil Voigt é o resultado da convolução de dois ou mais mecanismos de alargamento distintos. A convolução é uma operação matemática como a soma, em que sua aplicação sobre dois sinais implica na aparição de um terceiro sinal. A convolução é um operador linear que, a partir de duas funções dadas, resulta numa terceira que mede a soma do produto dessas funções ao longo da região subentendida pela superposição delas em função do deslocamento existente entre elas. A convolução para formar um perfil Voigt pode ser expressa por:

$$V(\lambda, A_v, w_g, w_l, x_0) = G(\lambda) \otimes L(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda) L(\lambda - \lambda') d\lambda', \quad (6)$$

onde  $A_v$  é a área do perfil Voigt. Uma operação de convolução apresenta propriedades associativa, distributiva e comutativa.

A operação de convolução é associativa, distributiva e comutativa, a comutação possibilita mudança de variável na integração.

$$V(\lambda, A_v, w_g, w_l, x_0) = G(\lambda) \otimes L(\lambda) = L(\lambda) \otimes G(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) G(\lambda - \lambda') d\lambda' \quad (7)$$

O resultado da operação de convolução tem o mesmo domínio e conjunto imagem das funções envolvidas no processo [10], [12]. Se as funções envolvidas na convolução forem integráveis a convolução também será:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (G * L)(\lambda) d\lambda = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda) d\lambda \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) d\lambda \right] \quad (8)$$

desta relação podemos concluir que se as funções geradoras, lorentziana e gaussiana, da convolução estão normalizadas, a função Voigt gerada também estará. Uma segunda conclusão é expressa matematicamente abaixo:

$$A_v = A_L \times A_G \quad (9)$$

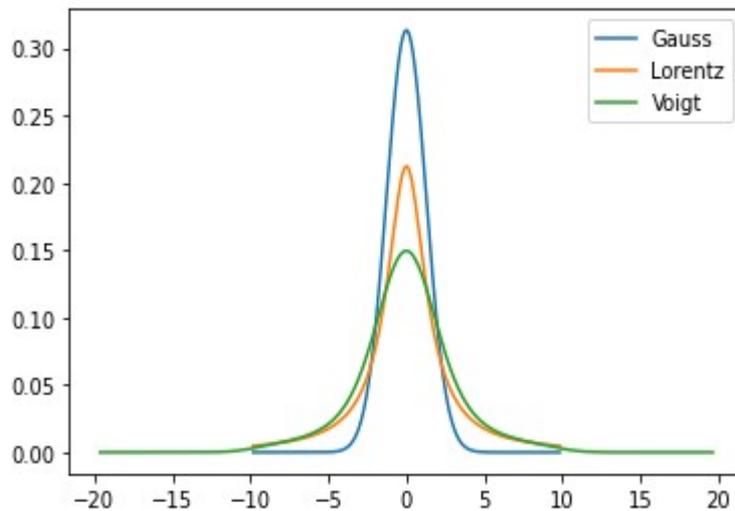
A relação da equação 9 é conhecida como teorema de ordem zero da convolução.

Na forma discreta, o perfil Voigt é expresso por :

$$V(j) = A_V \sum_i G(j) L(j-i) \Delta \lambda \quad (10)$$

Na equação 9,  $G(j)$  e  $L(j-i)$  são as funções geradoras, gaussiana e lorentziana, respectivamente,  $A_V$  é a área e  $\Delta \lambda$  é o passo. As funções de Gauss e Lorentz, na sua forma discreta, têm uma quantidade de pontos bem definida. Se o número de pontos da gaussiana for  $N_G$  e da lorentziana for  $N_L$ , o número de pontos do perfil Voigt ( $N_V$ ) será dado por  $N_V = N_G + N_L - 1$ . Logo, a forma discreta da função Voigt apresenta uma quantidade de pontos maior que suas funções geradoras [10], com isso, um corte deve ser realizado para eliminar os pontos dos extremos. Após a convolução discreta só consideramos os pontos que estão na região que vai de  $(N_V - N_L)/2$  até  $(N_V + N_L)/2$ , centrado no comprimento de onda da transição.

Figura 3: Gaussiana e lorentziana obtidas através de simulação computacional das equações 2 e 4. Perfil Voigt obtido pela convolução entre uma gaussiana e uma Lorentziana. Todas as curvas estão normalizadas e as gaussianas e lorentzianas apresentam a mesma largura FWHM



Fonte: Autor

A figura 3 apresenta dois perfis de linha com o mesmo valor para o alargamento, um gaussiano e outro lorentziano, que ao serem convolucionados geram um Perfil Voigt, que também está representada no mesmo eixo.

Se uma linha espectral tiver seu perfil formado pela convolução de duas ou mais gaussianas, a linha apresentará um perfil gaussiano com largura a meia altura dada por:

$$w_G^2 = w_{G1}^2 + w_{G2}^2 + \dots \quad (11)$$

Caso a convolução seja entre duas ou mais lorentzianas, o perfil resultante será obtido por:

$$w_L = w_{L1} + w_{L2} + \dots \quad (12)$$

Comparando os gráficos presentes na Figura 3, se observa que na região inferior o perfil Voigt o comportamento lorentziano é dominante e na região superior o comportamento gaussiano é

que domina [1]. Sendo assim, é de se esperar que o valor para largura a meia altura do perfil Voigt não venha de uma relação linear e seja uma mistura dos valores para as larguras a meia altura das funções gaussiana e lorentziana. Essa composição é muito complexa e não pode ser obtida de forma analítica, assim, muitas aproximações empíricas foram criadas. Uma equação com 0,02% de precisão foi obtida por Olivero e Longbothum [13], esta aproximação é apresentada abaixo:

$$w_v \approx 0,5346 w_l + \sqrt{0,2166 w_l^2 + w_g^2} \quad (13)$$

#### 4.1.4 Perfil Pseudo Voigt

Uma função Pseudo-Voigt é uma aproximação de uma função Voigt. Geralmente, esta função é utilizada quando uma gaussiana ou lorentziana pura não consegue se ajustar à curva experimental.

Devido ao grande custo computacional de se realizar uma convolução entre duas funções, prefere-se a função Pseudo-Voigt, principalmente quando não se torna necessário o conhecimento do alargamento lorentziano e gaussiano. Esta função está definida como a combinação linear de uma função gaussiana  $G(\lambda)$  e uma lorentziana  $L(\lambda)$ , ponderadas por um quarto parâmetro  $m$  (valores entre 0 e 1) que desloca o perfil para mais lorentziano ou gaussiano quando se aproxima de 1 ou 0 respectivamente [14]:

$$P_v(\lambda) = m L(\lambda) + (1-m) G(\lambda) \quad (14)$$

Estas funções compartilham três parâmetros: a área, comprimento de onda central e a largura a meia altura.

Assim, a função Pseudo-Voigt pode ser expressa como:

$$P_v(\lambda) = A_p \left\{ \left[ m \frac{2}{\pi} \frac{w_p}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + w_p^2} \right] + \left[ (1-m) \frac{\sqrt{4 \ln(2)}/\pi}{w_p} \exp \left( -4 \ln(2) \left( \frac{(\lambda - \lambda_0)}{w_p} \right)^2 \right) \right] \right\} \quad (15)$$

onde  $\lambda$  é o domínio da função,  $A_p$  e a área sob a curva,  $w_p$  e a largura a meia altura do Pseudo-Voigt,  $m$  e um fator que indica a função de maior predomínio se é a lorentziana ou a gaussiana. O fator  $m$  pode ser estimado [14] por:

$$m_1 = \frac{1}{1+d} \quad \text{para} \quad d = \frac{w_g^2}{w_p w_l} \quad (16)$$

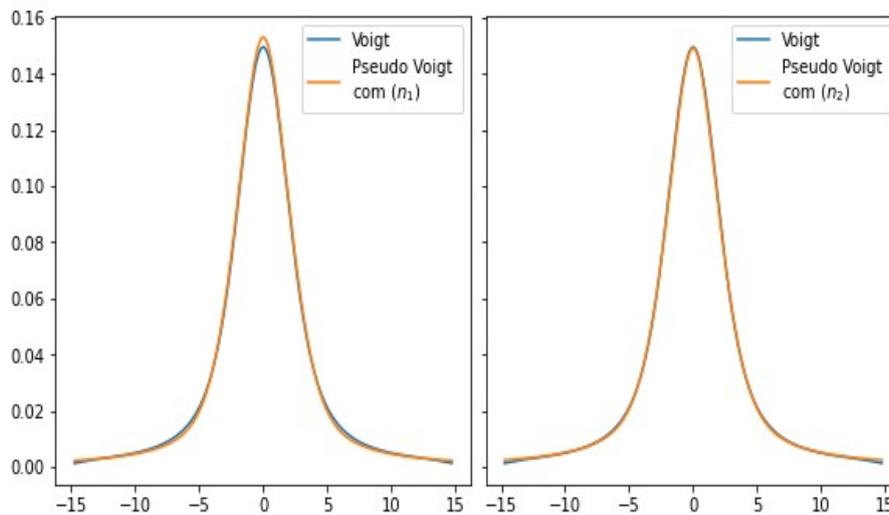
Ou:

$$m_2 = 1,36603 \left( \frac{w_l}{f} \right) - 0,47719 \left( \frac{w_l}{f} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{w_l}{f} \right)^3 \quad (17)$$

onde  $f = (w_g^5 + 2,69269 w_g^4 w_l + 2,42843 w_g^3 w_l^2 + 4,47163 w_g^2 w_l^3 + 0,07842 w_g w_l^4 + w_l^5)^{1/5}$

Estas duas equações dão resultados com precisão diferentes. Na Figura 4 um ajuste Pseudo-Voigt a um perfil Voigt calculado foi realizado. No ajuste apresentado na Figura 4-a, a equação 16 é usada para calcular o valor do parâmetro  $m$  e na Figura 4-b o valor de  $m$  é calculado com a equação 17. Comparando visualmente os ajustes, se observa que o da Figura 4-b tem uma melhor precisão.

Figura 4: Ajuste do perfil Pseudo-Voigt obtido para uma Gaussiana e uma Lorentziana com alargamento igual a 3. Os dois gráficos estão normalizados.



Fonte :Autor

Durante um ajuste com o perfil Pseudo-Voigt é obtido um único valor para o alargamento da linha, assim, para estimar os valores dos alargamentos gaussiano e lorentziano foi criada uma equação matemática pela manipulação as equações 13 e 16:

$$w_l = \frac{w_p}{0,13839932 m} \left[ 1 + 0,0692 m - \sqrt{1 + 0,1384 m - 0,27121136 m^2} \right] \quad (18)$$

Agora, através dos valores de  $w_p$  e  $m$ , determinados em um ajuste Pseudo-Voigt, se pode estimar o valor para o alargamento lorentziano com a equação 18 e do alargamento gaussiano com a equação 13.

## 4.2 ALARGAMENTO DE LINHA

Ao se medir uma linha espectral fica evidente que ela apresentando uma largura física, que se espalhando por uma faixa de valores no entorno de um comprimento de onda central. Cada

fenômeno físico que gera um alargamento diferente contribui para o perfil final da linha. Estes fenômenos podem ser divididos em dois grupos: 1º) os fenômenos físicos produzidos por agentes externos, estes provocam a dispersão da distribuição espectral quando a radiação atravessa obstáculos que se encontram entre a fonte e o observador; 2º) os fenômenos físicos internos, são perturbações que ocorrem no interior da fonte durante a emissão de uma linha espectral (tais como o movimento térmico dos átomos ou o choque com uma partícula carregada) e que também dispersa a radiação espectral [9], [10]

#### 4.2.1 ALARGAMENTO DOPPLER

O alargamento Doppler é devido ao efeito Doppler e é causado pelo movimento térmico dos átomos. As diferentes velocidades dos átomos durante a emissão resultam em diferentes deslocamentos Doppler, cujo efeito cumulativo é o alargamento da linha associada [9], [10]. Para um gás em equilíbrio térmico, considera-se que uma partícula em movimento tem distribuição de velocidade maxwelliana, o que resulta em um perfil espectral gaussiano. Neste caso, o alargamento depende apenas da frequência da linha espectral, da massa das partículas emissoras, da sua temperatura e a largura à meia altura (FWHM) do perfil de linha fica dado por

$$\Delta \lambda_{Doppler} = \lambda_0 \sqrt{8 \ln(2) \frac{k_B T(K)}{m(Kg) c^2}} = 7,715 \times 10^{-5} \lambda_0 \sqrt{\frac{T(eV)}{M(u)}} \quad (19)$$

onde  $T$  e  $M$  são a temperatura cinética dos emissores (em *elétron-volt*), a massa (em *u.m.a.*) e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda central da linha.

O alargamento Doppler é mais pronunciado para átomos leves ou em temperaturas mais elevadas. Se uma temperatura de  $1 \text{ eV}$  for considerada para um plasma de hidrogênio, o alargamento Doppler correspondente a linha  $H\alpha$  ( $656.273 \text{ nm}$ ) é de apenas  $\approx 0,05 \text{ nm}$ . Isso é comparável a resolução dos instrumentos modernos para medidas espectroscópicas [7], [9], [10].

#### 4.2.2 ALARGAMENTO STARK

O alargamento colisional ou Stark ocorre quando os níveis de energia de um átomo ou íon envolvidos em uma transição radiativa são perturbados por colisões com partículas carregadas.

Portanto, esse alargamento vai depender tanto da estrutura atômica quanto do ambiente circundante. Dentro de um plasma, existem dois tipos de partículas carregadas: os íons, que perturbam os níveis energéticos através de interações coulombianas de longo alcance; e os elétrons, cuja perturbação pode ser modelada através de impacto por colisão. O alargamento Stark é de grande importância para o diagnóstico de plasmas e apresenta um perfil puramente lorentziano. Para plasmas gerados por laser com temperaturas menores que 2 eV, o alargamento devido aos íons pode ser desprezado em comparação com o provocado pelo impacto eletrônico, e o alargamento Stark fica caracterizado pelo parâmetro de impacto eletrônico que depende fracamente da temperatura [7], [9], [10]. Se pode afirmar então que o alargamento Stark de uma linha de emissão (atômica ou iônica) pode ser determinado se a densidade eletrônica de um plasma é conhecida. A largura Stark, de uma linha espectral, pode ser relacionada à densidade eletrônica pela seguinte dependência linear:

$$\Delta \lambda_{Stark} = w_{Stark} \left( \frac{n_e}{n_e^{ref}} \right) \quad (20)$$

onde  $\Delta \lambda_{Stark}$  é a componente lorentziana do alargamento,  $w_{Stark}$  é o parâmetro de alargamento Stark,  $n_e$  é a densidade eletrônica e  $n_e^{ref}$  é a densidade de referência na qual  $w_{Stark}$  foi determinado. Se o parâmetro Stark de certa linha espectral é conhecido, é possível calcular a densidade eletrônica de um plasma gerado por laser através da determinação do alargamento lorentziano ou alargamento Stark,  $\Delta \lambda_{Stark}$ .

Uma forma mais precisa e conveniente de se obter a densidade de um plasma é através do alargamento Stark das linhas do hidrogênio. O átomo de hidrogênio, composto apenas por um elétron e um próton, é o sistema atômico mais simples e por isso o único que apresenta uma solução exata na teoria quântica. Por possuir apenas um elétron, o átomo de hidrogênio apresenta níveis de energia degenerados [9], ou seja, para diferentes momentos angulares, se observa a mesma energia.

O alargamento das linhas espectrais emitidas pelo átomo de hidrogênio depende fortemente da densidade das partículas carregadas em seu entorno. A degenerescência dos seus níveis provoca um efeito Stark linear que produz um alargamento muito mais pronunciado que o apresentado pelos demais sistemas atômicos onde o efeito Stark é quadrático. Uma descrição completa de cálculos teóricos e também de estudos experimentais pode ser encontrado no livro de Griem [15].

No átomo de hidrogênio, a linha  $H\alpha$ , a mais pronunciada da série de Balmer (656,273 nm) é à primeira candidata para o cálculo do alargamento Stark, porém, ela é muito sensível a dinâmica dos íons do plasma. No entanto, em altas densidades de  $10^{23}$  a  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  os cálculos teóricos e os dados experimentais apresentam uma grande concordância. Desprezando a temperatura, a seguinte aproximação pode ser empregada [4], [16]:

$$\Delta \lambda_{1/2}(nm) \approx 2,8 \times 10^{-17} [n_e(m^{-3})]^{0,72} \quad (21)$$

Esta equação é muito utilizada para se calcular a densidade de um plasma gerado por laser produzido na atmosfera terrestre já que a ordem de grandeza da densidade se encontra dentro da faixa de concordância [17].

#### 4.2.3 ALARGAMENTO INSTRUMENTAL

A forma de uma linha espectral observada e, como consequência, sua largura são afetadas por fatores instrumentais. A forma da linha observada é uma convolução entre sua forma intrínseca com uma função de transferência do instrumento que varia conforme o comprimento de onda [16], [18]. Geralmente o fenômeno físico envolvido no alargamento é a difração, provocada pelos componentes ópticos de observação. O perfil instrumental de um espectrômetro em geral tem uma forma de cosseno ao quadrado e é bem aproximado por uma gaussiana. O procedimento padrão para determinar o perfil instrumental de um espectrômetro é medir o alargamento de uma linha muito fina em comparação com a resolução do aparelho. Desta forma, todo alargamento que a linha espectral apresenta provem do instrumento óptico de medida [7], [10].

#### 4.2.4 ALARGAMENTO DEVIDO A AUTO-ABSORÇÃO

A auto-absorção se refere ao efeito em que o fóton emitido por uma espécie atômica em um plasma é absorvido por essa espécie em outra parte do plasma. A auto-absorção leva à distorção na largura de uma linha espectral. Ao sofrer auto-absorção a linha espectral se achata apresentando uma intensidade menor que a real [16]. Como a auto-absorção ocorre sobre toda a extensão da linha, esse achatamento leva a largura a meia altura para regiões mais baixas na direção da base da linha, onde o alargamento toma valores maiores [9], [10].

## 5 MEDIDA DE TEMPERATURA

A temperatura eletrônica de um plasma pode ser determinada através da lei de distribuição de Boltzmann, seguindo o método descrito por Griem [15]. A medida da temperatura eletrônica usando esta técnica espectroscópica requer que os estados ligados, das espécies que estão emitindo a radiação examinada, se encontrem em equilíbrio térmico local (LTE). Isso só pode ser realizado se os processos colisionais são mais importantes que os processos radioativos de decaimento e recombinação. Então, se o plasma for LTE, a temperatura de excitação e a temperatura de ionização devem ser iguais à temperatura do elétron. Para verificar quão próximo está o plasma do LTE, McWhirter propôs um critério para um limite inferior na densidade eletrônica ( $n_e$ ) através de uma equação [7], [9], [15]:

$$n_e (cm^{-3}) \geq 1,6 \times 10^{12} [T_e (K)]^{1/2} [E_i - E_j (eV)]^3 \quad (22)$$

onde T (em K) é a temperatura eletrônica do plasma e  $\Delta E$  (em eV) é a diferença máxima de energia entre o nível de energia superior e inferior.

Este princípio é condição necessária, mas não suficiente, para garantir o LTE. Esta condição é satisfeita durante os primeiros microssegundos a pois a formação do plasma. Além do critério de McWhirter se deve obedecer uma condição adicional. Como o plasma se expande e esfria, é necessário que os tempos característicos com os quais a temperatura e a densidade variam sejam maiores que o tempo necessário para o plasma alcançar o equilíbrio.

Para um plasma no regime LTE, a população de seus diferentes níveis de energia, atômico ou iônico, é dada pela lei de distribuição de Boltzmann [10]:

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{Q(T_e)} \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T_e}\right), \quad (23)$$

onde  $n_i$  é a densidade de átomos com o elétron no nível superior  $E_i$ ,  $n$  é a densidade total de átomos de uma dada espécie atômica,  $g_i$  é o peso estatístico do nível  $E_i$ . Para o átomo de hidrogênio  $g_i = 2n^2$  e para os demais átomos  $g_i = 2J+1$  onde  $J$  é o momento angular total do nível superior [11], [13].  $Q(T_e)$  é a função de partição de uma espécie atômica à temperatura  $T_e$  e pode ser calculada por:

$$Q(T_e) = \sum g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_e}\right) \quad (24)$$

A intensidade,  $I_{ij}$ , de uma linha espectral emitida devido a transição entre dois níveis atômicos de um plasma LTE, pode ser expressa matematicamente substituído a equação 23 na equação 1 e integrando a função de densidade espectral, ou seja:

$$I_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} \frac{A_{ij}g_i n(T_e)}{Q(T_e)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_e}\right) \quad (25)$$

onde  $\lambda_{ij}$ ,  $A_{ij}$  e  $g_i$  são o comprimento de onda, a probabilidade de transição, e o peso estatístico para o nível superior, respectivamente.  $E_i$  é a energia do nível excitado  $i$ .  $n(T_e)$  é a densidade total de átomos (ou íons) no nível superior e  $Q(T_e)$  é a função de partição da espécie atômica considerada. Se os níveis de energia superior de duas linhas espectrais de emissão são separados por uma diferença de energia suficiente  $\Delta E$ , é possível utilizar a equação 25 para estimar a temperatura média dos elétrons do plasma. Aplicando o logaritmo natural na equação 25, se obtém que:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{E_i}{k_B T_e} + \ln\left(\frac{hcn(T_e)}{4\pi Q(T_e)}\right) \quad (26)$$

Esta equação pode ser representada em um gráfico de  $\ln(I_{ij}\lambda_{ij}/A_{ij}g_i)$  versus  $E_i$ , conhecido como gráfico de Boltzmann. Quando várias linhas de emissão são representadas neste gráfico um ajuste linear pode ser realizado. A inclinação da reta ajustada,  $1/k_B T_e$ , fornece a temperatura dos elétrons do plasma. De acordo com o modelo LTE, esta temperatura é a mesma para todas as espécies presentes no plasma.

## 6 O PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO DAS LINHAS ESPECTRAIS

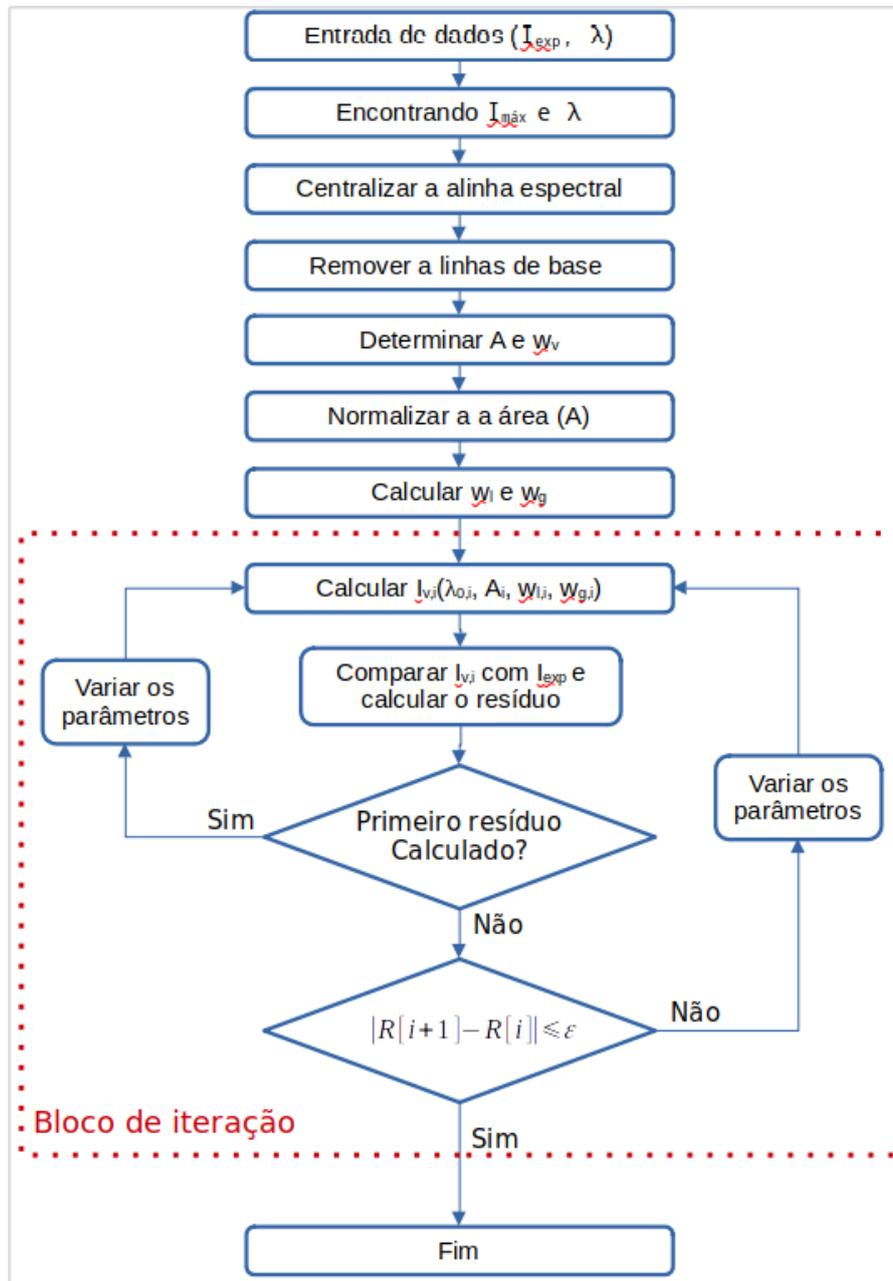
A deconvolução de uma linha espectral foi realizada segundo o fluxograma da figura 5. Inicialmente se escolhe uma linha do espectro óptico, na sequência uma carta de entrada composta pelos comprimentos de onda e intensidade da linha é montada. De início, o programa varre a carta buscando a posição em que a intensidade é máxima e determina o comprimento de onda central. Em seguida a linha é centralizada, mantendo o número de pontos iguais em ambos os lados. Prosseguindo no fluxograma, uma linha de base é criada e extraída dos dados de entrada. Então, rotinas numéricas são usadas para integrar a curva pelo método do trapézio obtendo sua área e a largura a meia altura. Com a área da curva, a linha é normalizada e uma sub-rotina é inicializada para determinar as componentes lorentziana e gaussiana da largura à meia altura. Finalizado esta etapa, o programa disponibiliza todos os parâmetros necessários para o bloco de iteração. No bloco de iteração, os dados obtidos anteriormente são usados para criar um espectro “sintético” através de uma convolução. Este espectro é comparado com o espectro experimental e um valor para o resíduo é determinado. Caso este resíduo seja o primeiro calculado, o programa retornará ao início do bloco de iteração para calcular um novo espectro sintético através de parâmetros modificados. Então, o código adquire um segundo valor de resíduo e prossegue para uma comparação.

Os resíduos são calculados através de um ajuste por mínimos quadrados, onde se minimiza a soma dos desvios quadráticos entre as funções calculadas ( $V, *parâmetros$ ) e os dados experimentais ( $I$ ) [19].

$$\sum [V(\lambda, *parâmetros) - I]^2 = \text{resíduo} \quad . \quad (27)$$

Seguindo no ajuste, uma diferença entre os resíduos é calculada e posteriormente comparada com um valor de convergência predeterminado ( $\epsilon$ ). Caso não haja a convergência o programa retorna ao início do bloco com novos valores de parâmetros. Caso a convergência seja confirmada o programa é finalizado e retorna os valores encontrados com seus respectivos erros em uma forma gráfica de fácil visualização.

Figura 5: Fluxograma do processo de deconvolução da linha.



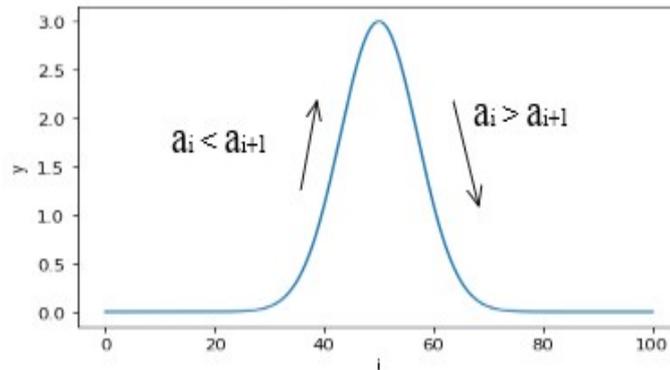
Fonte : Autor

### 6.1 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA CENTRAL

Para determinar um primeiro valor para o comprimento de onda central o programa usa uma sub-rotina de comparação. Como se pode visualizar na figura 6 o comprimento de onda central se encontra na posição de maior intensidade, no caso da figura 6 na posição 50. Assim, para determinar um primeiro valor aproximado, optou-se por um código de varredura e comparação que

tem baixo custo computacional. No código, um vetor contendo os dados experimentais para a intensidade espectral é varrido com a comparação dos valores subseqüentes. Durante a comparação o maior valor de intensidade é atribuído a uma variável, no final o código fornece o maior valor presente no vetor de intensidade.

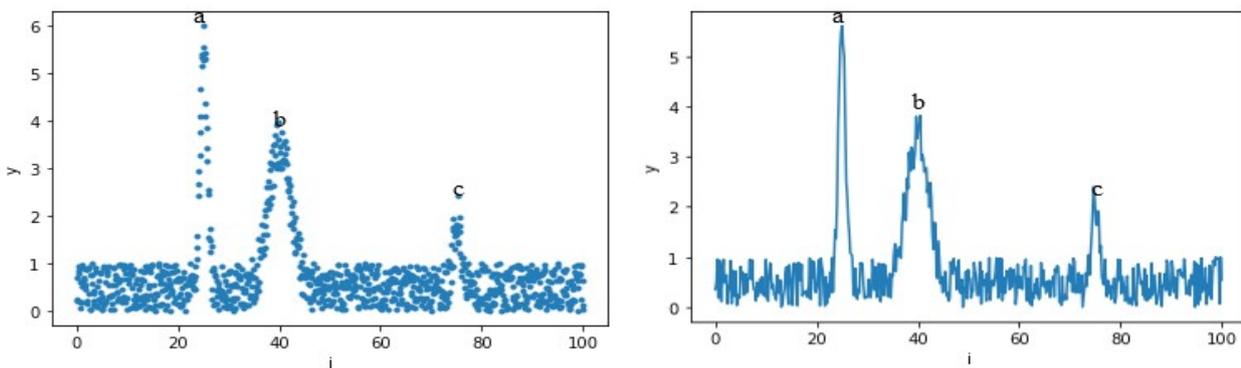
Figura 6: Representação gráfica de uma linha espectral simulada



Fonte: Autor

O código foi construído de forma a armazenar mais de um valor de máximo, basta informar ao código quantas linhas estão presentes na região espectral em análise. Na figura 7 apresentamos o resultado da localização da posição central de três linhas espectrais na presença de ruído. Podemos verificar a boa concordância da identificação, mesmo para linha “c” que se encontram muito próxima ao ruído [18].

Figura 7: Identificação de vários pontos de máximo na presença de ruído



Fonte: Autor

## 6.2 CENTRALIZAÇÃO DA LINHA ESPECTRAL

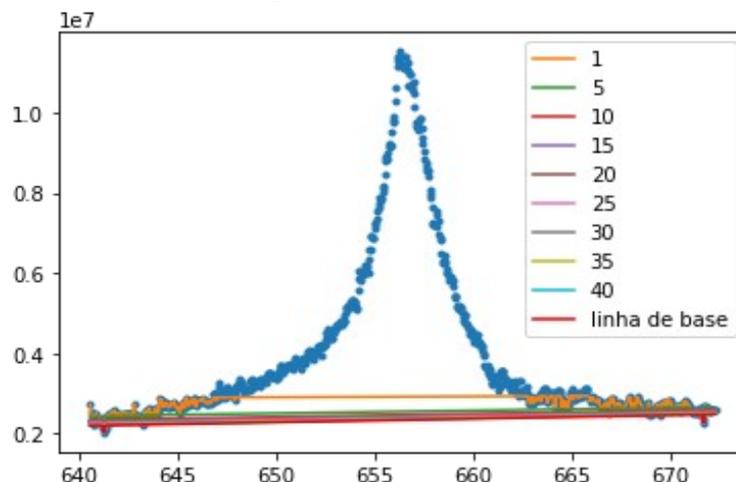
Para diminuir o custo computacional o programa usa uma sub-rotina Voigt para analisar uma linha espectral isolada e uma sub-rotina Pseudo-Voigt quando trabalha com mais de uma linhas.

Dentro da sub-rotina Voigt existe um processo de convolução, assim é importante que a linha esteja centrada, ou seja, ela deve conter aproximadamente o mesmo número de pontos dos dois lados do comprimento de onda central. Esta centralização é importante, devido à convolução discreta gerar uma quantidade maior e ímpar de pontos do que as funções participantes da convolução, a acurácia do ajuste final depende da centralização da linha [18].

### 6.3 LINHA DE BASE

A linha de base é construída com os dados experimentais que já passaram pelos procedimentos anteriores. Seguindo a literatura, a linha de base deste trabalho possui a forma linear e o código usa o método de mínimos quadrado para calcular a melhor reta,  $y_i(\lambda) = a\lambda + b$ , que se ajusta aos dados experimentais. Com a primeira equação de reta determinada, o programa faz uma varredura comparando os valores de intensidade em um dado comprimento de onda,  $I(\lambda)$ , com o respectivo valor calculado para esse comprimento de onda no primeiro ajuste,  $y_1(\lambda)$ . Se o valor desta intensidade for maior que o valor obtido com a equação da reta no mesmo comprimento de onda [ $I(\lambda) > y_1(\lambda)$ ] este dado experimental é substituído pelo valor de intensidade calculado pela reta. Após a finalização da primeira varredura, os dados corrigidos passam por um segundo ajuste onde se determina uma segunda reta,  $y_2(\lambda)$ . Uma nova varredura é realizada e alguns valores são substituídos. Seguindo o processo, uma terceira reta é ajustada e o procedimento continua até que um critério de parada seja válido. A diferença entre os desvios padrão das retas foi empregada para determinar a convergência e criar o critério de parada. Quando é menor que a unidade o código é finalizado e a linha de base é removida dos dados experimentais.

Figura 8: Visualização do processo de determinação da linha de base



Na Figura 8 se pode observar o processo de convergência da reta, em poucos passos se determina a linha de base [2].

#### 6.4 CÁLCULO DA ÁREA

Para encontrar uma primeira aproximação para a área da linha espectral um código de integração numérica foi desenvolvido, esse código se baseia no método do trapezóide. O método dos trapézios para integração diz que uma integral pode ser aproximada por:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^N \frac{x_{i+1} - x_i}{2} [f(x_i) + f(x_{i+1})] \approx \text{Área} \quad (28)$$

Para uma primeira aproximação, o método do trapezóide retorna um valor muito bom. Este método está entre os mais precisos métodos lineares multipassos e tem sua estabilidade garantida. O método do trapezóide é empregado para encontrar a área sempre que o programa ajusta uma única linha espectral. Quando o ajuste é feito com duas ou mais linhas simultaneamente a área é estimada pelo produto entre a sua altura (valor de máxima intensidade) e o valor para a sua largura a meia altura [18].

#### 6.5 ESTIMATIVA PARA A LARGURA A MEIA ALTURA

Quando uma linha isolada é ajustada com a sub-rotina Voigt, é necessário de entrada uma estimativa para as larguras à meia altura gaussianas e lorentzianas. Um processo para encontrar estes dois valores passa pela normalização da linha espectral. A linha é normalizada ao se dividir cada ponto do espectro experimental pelo valor encontrado da área. Com o espectro normalizado, o valor da intensidade normalizada para o comprimento de onda central pode ser encontrado. O passo seguinte é descobrir a largura a meia altura total da linha, que é dado pela diferença entre os comprimentos de onda à direita e à esquerda do comprimento de onda central que possuam valor de intensidade mais próximo da metade do valor da intensidade normalizada atribuída ao comprimento de onda central. Estes valores são encontrados com um código que varre os dados experimentais pela direita e esquerda, através de comparação de valores. Com estes valores utilizamos a equação

5 para estimar um valor para o alargamento lorentziano e a equação 13 para estimar o alargamento gaussiano.

Quando existe mais de uma linha ajustada simultaneamente à sub-rotina empregada é a Pseudo-Voigt. Para o código Pseudo-Voigt não é necessário o conhecimento das larguras lorentziana e gaussiana, nesta aproximação a largura a meia altura usada é a encontrada diretamente com os dados experimentais. O difícil aqui é montar um procedimento geral que seja adequado a todos os casos possíveis. Como as linhas geralmente estão sobrepostas e os pontos de máximo já foram identificados se pode obter a intensidade máxima de cada linha e usar a equação 5 para estimar um primeiro valor, já que no tipo de plasma analisado a componente lorentziana dá a maior contribuição para o alargamento.

## 7 TESTES DE AJUSTE

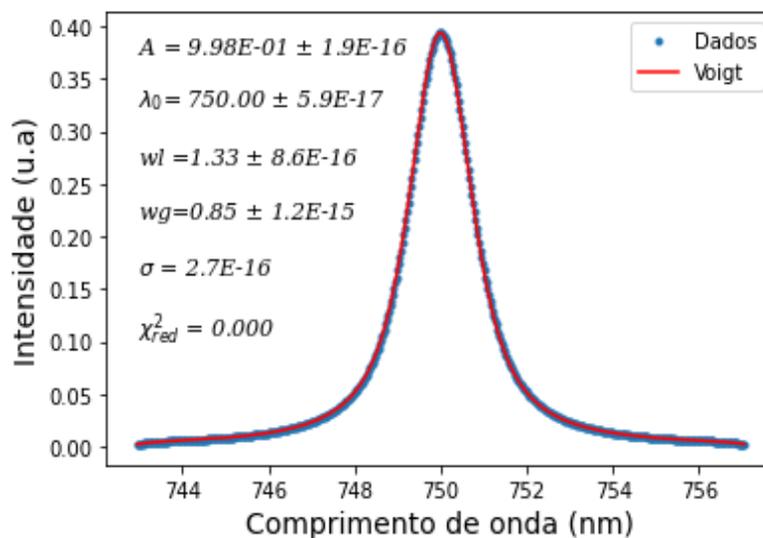
### 7.1 PRIMEIRO TESTE

O primeiro teste foi realizado estudando o comportamento do ajuste de uma linha espectral construída a partir da convolução de duas funções, uma gaussiana e outra lorentziana. Os parâmetros das funções que convoluíram estão presentes na Tabela 1. Essas primeiras funções de teste não apresentavam ruídos, ver Figura 9.

Tabela 1: Parâmetros da convolução para a função de teste.

Área	$w_L$	$w_G$	$\lambda_0$	$w_V$
1,0	1,33	0,85	750	1,76

Figura 9: Ajuste da função de teste por um perfil Voigt.



Fonte : Autor

Na figura 9, se verifica a excelente concordância entre os dados de entrada e o ajuste realizado. Isso fica evidente no valor apresentado para o parâmetro  $\chi^2_{red}$ , que quantifica a qualidade do ajuste. O valor para desvio padrão ( $\sigma_v$ ) foi calculado durante o ajuste [16] com a seguinte equação:

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(V_i - I_i) - \bar{d}]^2}{N-1}}, \quad (29)$$

onde  $\bar{d}$  é um desvio calculado por:

$$\bar{d} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i - I_i|, \quad (30)$$

os  $V_i$  são os valores para o perfil Voigt e os  $I_i$  são os dados de entrada. Neste texto se utilizou a seguinte forma para o cálculo do  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(V_i - I_i)^2}{\sigma_v} \quad (31)$$

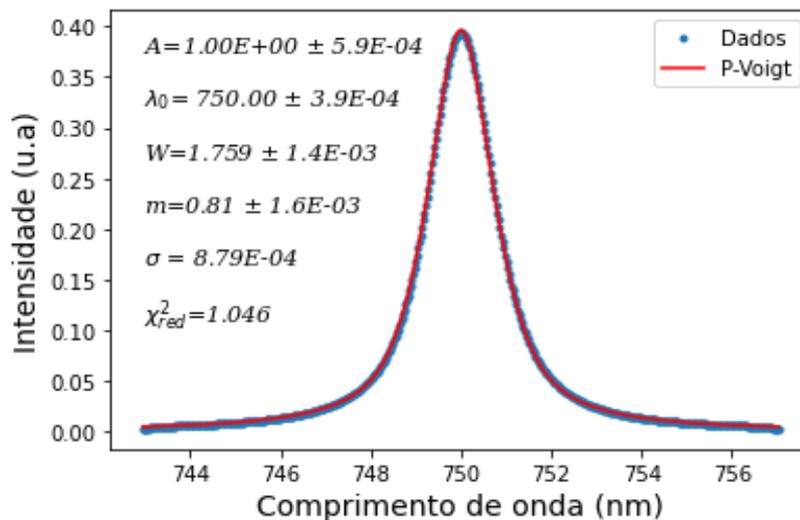
Desta forma, quando o  $\chi^2 \leq N$ , há uma boa concordância no ajuste, e se  $\chi^2 \gg N$  indica um ajuste ruim. Para avaliar a qualidade do ajuste será usado o  $\chi^2_{red}$  [7], [11].

$$\chi^2_{red} = \frac{\chi^2}{N-p}. \quad (32)$$

onde  $N$  é o número de pontos e  $p$  o número de parâmetros. Nesta aproximação, quanto mais próximo de zero for o valor do  $\chi^2_{red}$ , melhor será o ajuste.

Na Figura 10 é feito um ajuste com uma função Pseudo-Voigt. Visualmente não é possível distinguir o desvio entre os dados teórico e experimental. Comparando os valores do ajuste da Figura 10 com os valores apresentados na Tabela 1, se confirma a boa qualidade apesar do ajuste não retornar um valor nulo para o  $\chi^2_{red}$ .

Figura 10: Ajuste da função de teste por um perfil Pseudo-Voigt.



Fonte : Autor

## 7.2 SEGUNDO TESTE

Seguindo com o teste, foram produzidos um conjunto de dados de entrada com um certo nível de ruído. Os parâmetros presentes na Tabela 2 são utilizados para gerar a nova função teste do tipo Voigt ( $I$ ), sendo essa posteriormente somada a um ruído,  $R(0, \sigma_R)$ , randômico que é proporcional à altura ( $h$ ) do pico central. O sinal resultante,  $I_R = I + hR$ , é ajustado com o código apresentado no fluxograma.

*Tabela 2: Parâmetros da convolução para a segunda função de teste.*

Área	$w_L$	$w_G$	$\lambda_0$	$w_V$
$1,6 \times 10^7$	1,37	0,11	750	1,38

A função ruído  $R(0, \sigma_R)$  apresenta uma forma gaussiana e seu desvio padrão ( $\sigma_R$ ) variou entre  $0,006 \leq \sigma_R \leq 0,109$ . Dentro desta variação foram produzidos 16 sinais distintos. O sinal de entrada  $I_R(A, w_L, w_G, \lambda_0, \sigma_R)$  é repetido 100 vezes, durante as 100 repetições o ruído provocado nos sinais é randomizado dentro de uma faixa determinada para o desvio padrão.

A relação sinal ruído, será avaliada pelo parâmetro SNR (Signal to noise ratio) apresentado na equação a seguir [19]:

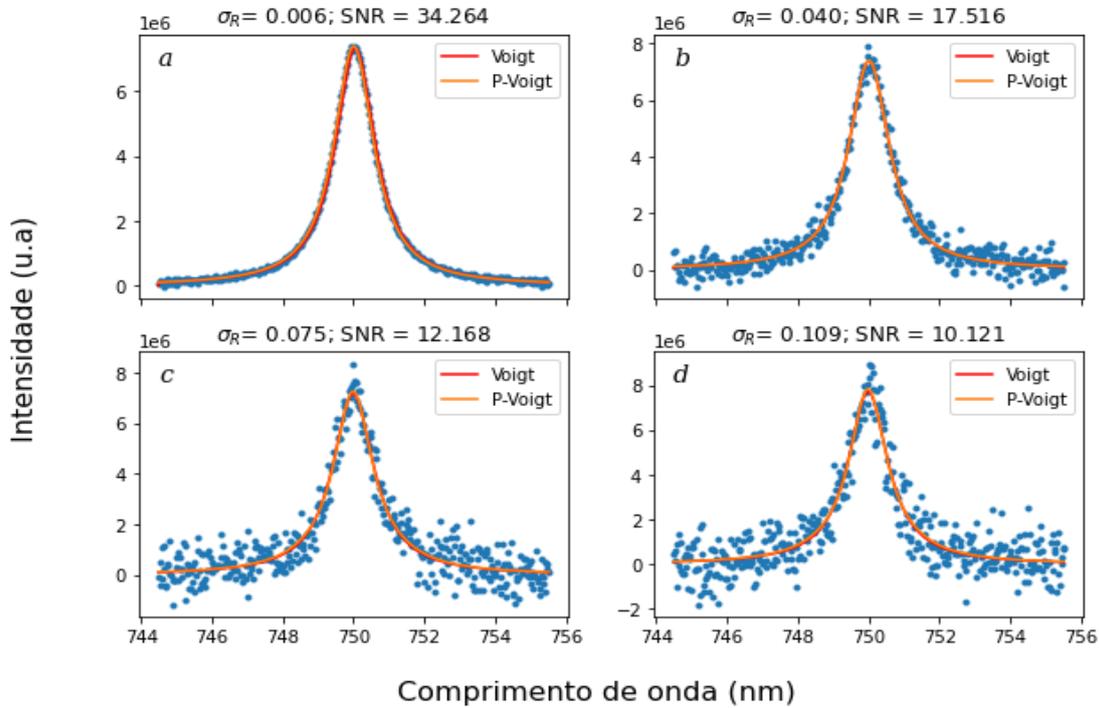
$$SNR = 10 \log_{10} \left( \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum I_R^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum R^2}} \right)^2 \quad (33)$$

Para comparar o ajuste realizado com os dados de entrada, cada parâmetro da Tabela 2 ( $p$ ), é confrontado com os parâmetros calculados pela rotina numérica ( $a_i$ ), e um erro percentual ( $E\%$ ) é obtido com a equação abaixo:

$$E\% = \frac{p_i - a_i}{p_i} 100\% \quad (34)$$

A figura 11 apresenta quatro sinais dentre os 16 diferentes produzidos, nela estão presentes os ajustes Voigt e Pseudo-Voigt, que estão sobrepostos. Em todos os ajustes, os valores para a intensidade e comprimento de onda central concordam dentro de três casas decimais, independente do nível de ruído adotado. Nas figuras 11-a, 11-b, 11-c e 11-d, os diferentes níveis de ruído são percebidos pela redução do fator SNR, visualmente a redução deste fator mostra os pontos cada vez mais espalhados.

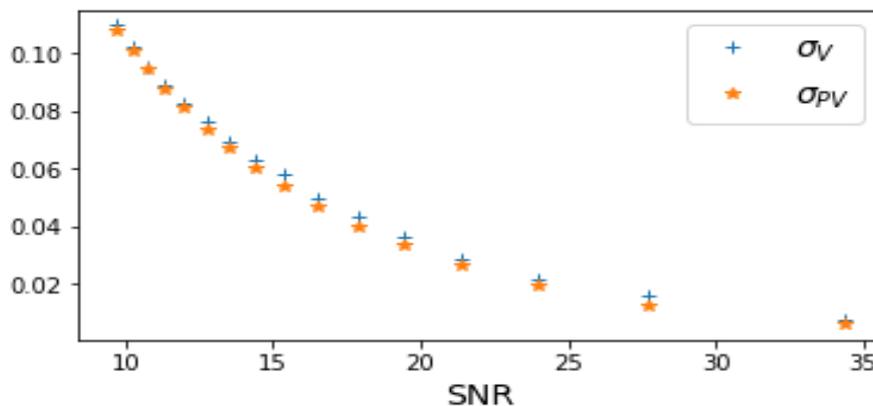
Figura 11: Ajuste Voigt e Pseudo-Voigt em funções de teste que apresentam níveis diferentes de ruídos.



Fonte : Autor

A figura 12 mostra a redução do desvio padrão com o aumento do fator SNR, os valores para os desvios  $\sigma_V$  e  $\sigma_{P_V}$  estão na mesma ordem grandeza do desvio presente no ruído, garantindo que as funções ajustadas são verossímeis em relação aos dados de entrada. Note que o desvio  $\sigma_{P_V}$  cai mais rapidamente do que o desvio  $\sigma_V$ , isso ocorre devido à maior dificuldade no cálculo de uma convolução do que o cálculo de uma combinação linear entre duas funções.

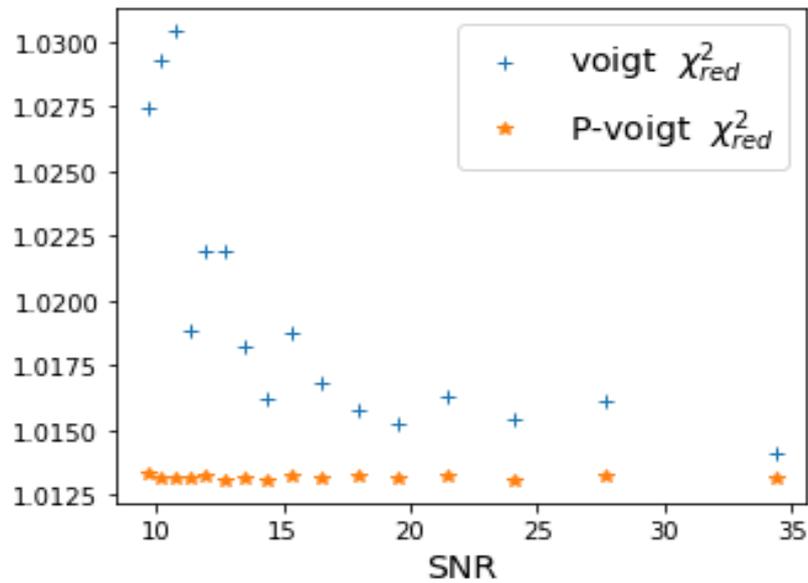
Figura 12: Relação entre o parâmetro SNR e o desvio padrão para os 16 sinais de entrada.



Fonte: Autor

Os valores médios de  $\chi^2_{red}$ , para os 16 sinais, são apresentados na figura 13. Para o ajuste Voigt o valor de  $\chi^2_{red}$  variou entre 1 e 1,06, já o valor de  $\chi^2_{red}$  para o ajuste Pseudo-Voigt praticamente se manteve constante para os 16 sinais.

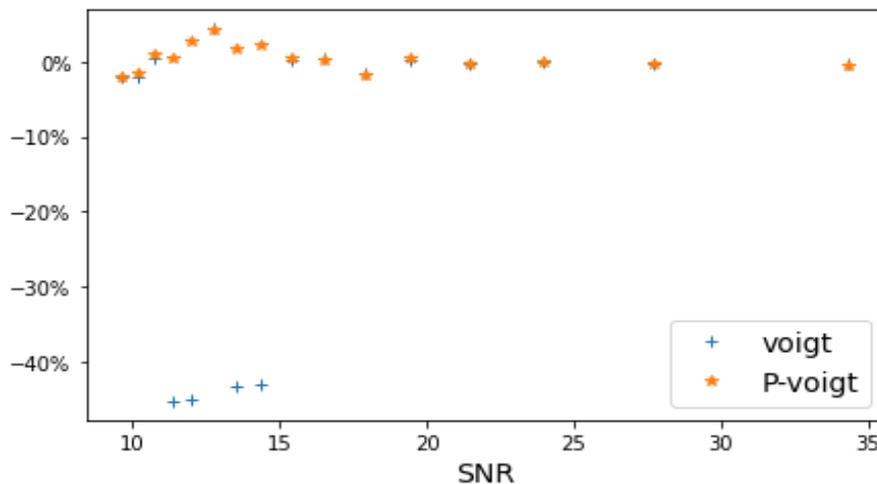
Figura 13: Comparação entre o SNR e o  $\chi^2_{red}$  para os ajustes.



Fonte: Autor

A Figura 14 mostra os valores da área do perfil Voigt e Pseudo-Voigt, que concordam na maioria dos pontos com erro percentual menor que 10%, para todos os casos onde o fator SNR é maior que 15 dB.

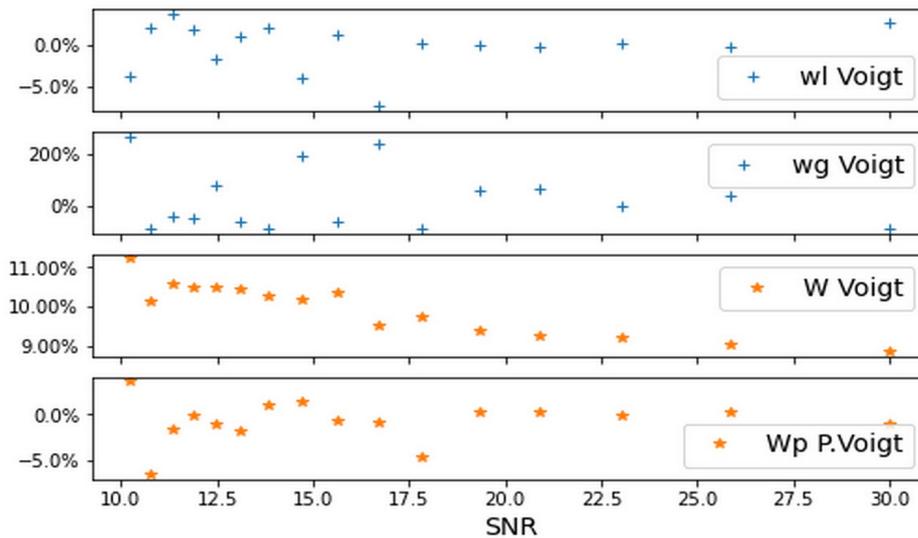
Figura 14: Erro percentual da área nos ajustes em relação ao SNR.



Fonte: Autor

Não é possível realizar uma comparação entre os parâmetros de alargamento das diferentes funções, pois o perfil Voigt é gerado por dois alargamentos distintos e o perfil Pseudo-Voigt apresenta um único valor de alargamento, todavia, é feito uma propagação de erro utilizando a equação 13. A figura 15 mostra os erros percentuais em função da relação sinal-ruído dos alargamentos lorentziano e gaussiana que compõem a função Voigt e o alargamento da função Pseudo-Voigt, bem como o erro propagado para a largura Voigt.

Figura 15: Relação entre os alargamentos e o SNR.



Fonte: Autor

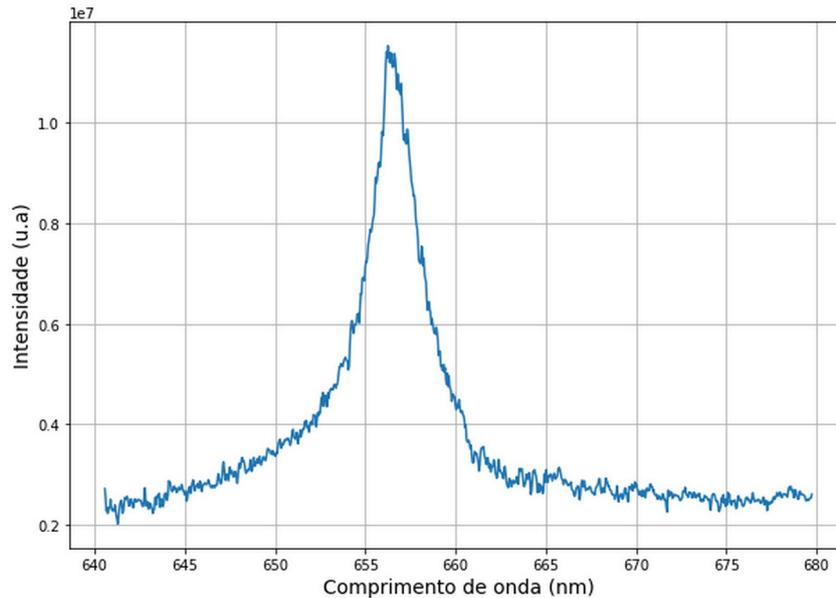
O alargamento lorentziana e Pseudo-Voigt estão com erro não superior a 5%, enquanto o alargamento gaussiana tem erro superior a 100%, isso ocorre em parte devido o valor do alargamento gaussiana ser menor que os demais.

Desta análise conclui-se que uma boa região de trabalho para as funções Voigt e Pseudo-Voigt é aquela que tem uma relação sinal ruído (SNR) superior a 15 dB.

### 7.3 TERCEIRO TESTE

Para o terceiro teste, utiliza-se um conjunto de dados experimentais obtidos através da espectroscopia de um plasma gerado por laser em um alvo de alumínio. A linha mais forte da série de Balmer para o hidrogênio,  $H\alpha$ , por ser uma linha isolada, foi escolhida para esse teste, esta linha aparece no espectro devido à umidade do ar. O hidrogênio da água é introduzido nos experimentos em atmosfera aberta como uma impureza e sua concentração é muito baixa, garantido que a linha não esteja auto-absorvida [10], [17].

Figura 16: Linha H $\alpha$  retirada de um espectro de alumínio.

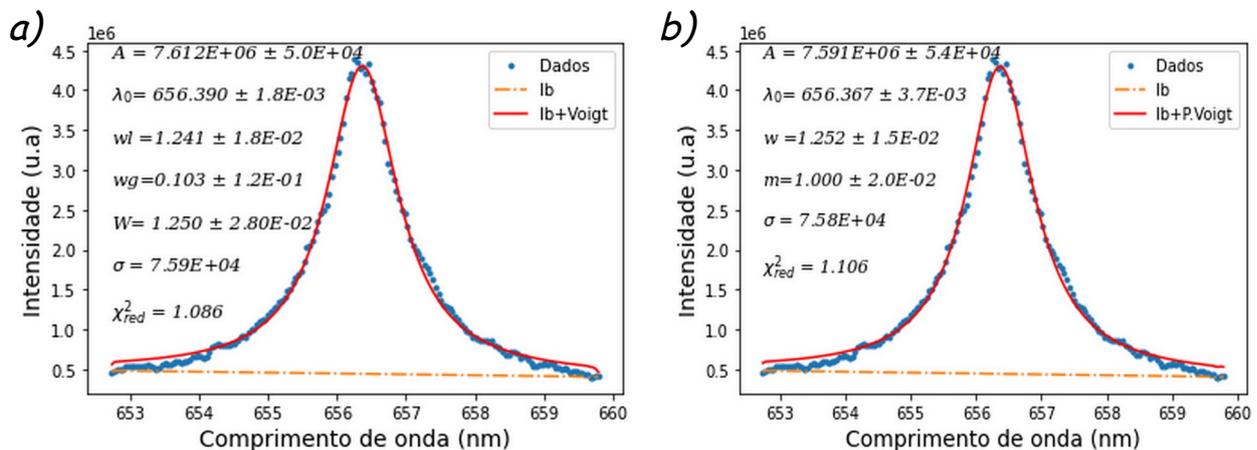


Fonte : Autor

Como se pode observar da figura 16, o espectro está montado sobre uma radiação de fundo que deve ser retirada antes da análise, esta remoção abaixa as bordas do sinal para o nível zero. Para corrigir tal efeito, considerado linear em pequenas faixas espectrais, é criada uma linha de base que é posteriormente removida do sinal.

Os códigos descritos nas seções anteriores são agora aplicados no ajuste com os perfis Voigt na figura 17-a, e Pseudo-Voigt, figura 17-b, de uma linha isolada de espectro um espectro atômico. Para se realizar uma comparação, os dados experimentais foram ajustados com um programa comercial chamado Oringn, este programa utiliza rotinas de ajuste distintas da apresentada neste texto.

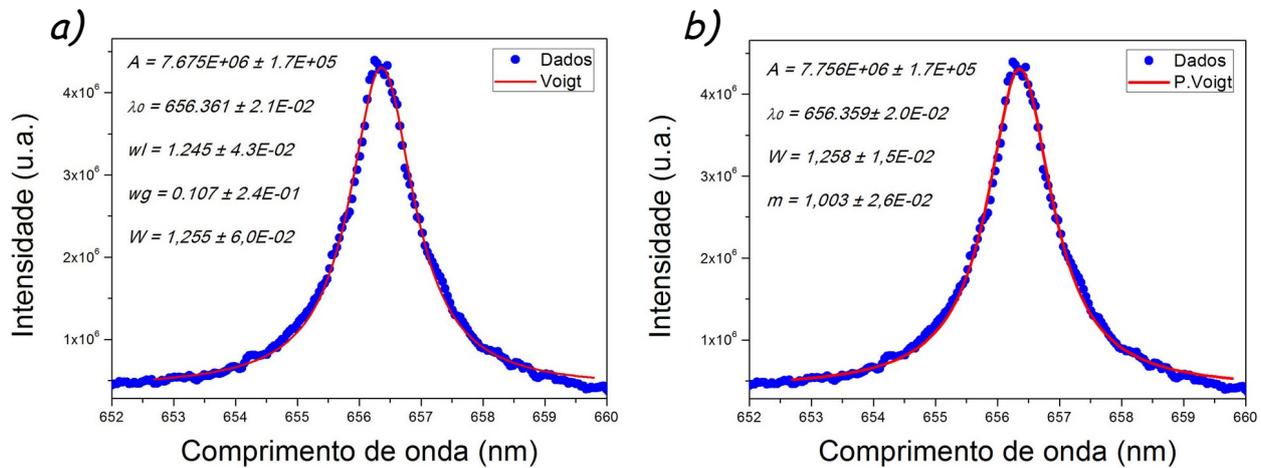
Figura 17: Ajuste da linha H $\alpha$  por um perfil Voigt (a) e Pseudo-Voigt (b) .



Fonte: Autor

Os dados experimentais da linha espectral e um ajuste com o perfil Voigt são mostrados na figura 17-a. O ajuste produz um valor de  $\chi^2_{red}$  igual a 1,086, indicando que o método de ajuste produz resultados consistentes para caso de linhas isoladas. Os demais valores calculados também são consistentes com os apresentados na figura 18-a. Nesta figura, um ajuste aos dados experimentais foi realizado com uma rotina computacional comercial que é diferente da aqui desenvolvida. Visualmente se observa uma excelente concordância entre os dados ajustados nas figuras 17-a e 18-a. A tabela 3 apresenta os parâmetros calculados durante o ajuste. Podemos observar boa concordância dos valores dentro da barra de erro.

Figura 18: Ajuste da linha  $H\alpha$  por um perfil Voigt (a) e um perfil Pseudo-Voigt (b) utilizando o software comercial OriginLab.



Fonte: Autor

Na figura 17-b foi apresentado o ajuste da linha  $H\alpha$  realizado com o perfil Pseudo-Voigt pelo código desenvolvido para essa dissertação e na figura 18-b os mesmos dados foram ajustados com um perfil Pseudo-Voigt com o software *OriginLab*.

Tabela 3: Comparação entre a nossa rotina e a do *OriginLab*.

Parâmetros	Voigt		Pseudo-Voigt	
	Nossa rotina	Origin Lab	Nossa rotina	Origin Lab
Área ( $10^6$ )	$7,61 \pm 0,05$	$7,67 \pm 0,17$	$7,591 \pm 0,054$	$7,756 \pm 0,17$
Largura gaus	$0,11 \pm 0,12$	$0,11 \pm 0,24$	0,00	xxxx
Largura lorentz	$1,241 \pm 0,018$	$1,245 \pm 0,043$	1,252	
Largura total	$1,250 \pm 0,028$	$1,25 \pm 0,06$	$1,252 \pm 0,015$	$1,258 \pm 0,015$
Pico central	$656,39 \pm 0,002$	$656,361 \pm 0,021$	$656,367 \pm 0,004$	$656,36 \pm 0,02$
m			$1,00 \pm 0,02$	$1,003 \pm 0,026$

## 7.4 QUARTO TESTE

Aqui, criamos um procedimento baseado no código Pseudo-Voigt para realizar um ajuste com múltiplas linhas. Este procedimento estima a largura a meia altura inicial de cada linha marcada pelo operador e inicia uma iteração variando os parâmetros até que o  $\chi^2_{red}$  seja mínimo.

Neste teste, escolhemos uma faixa do espectro experimental que compreende 5 linhas espectrais do alumínio neutro, presente na figura 19.

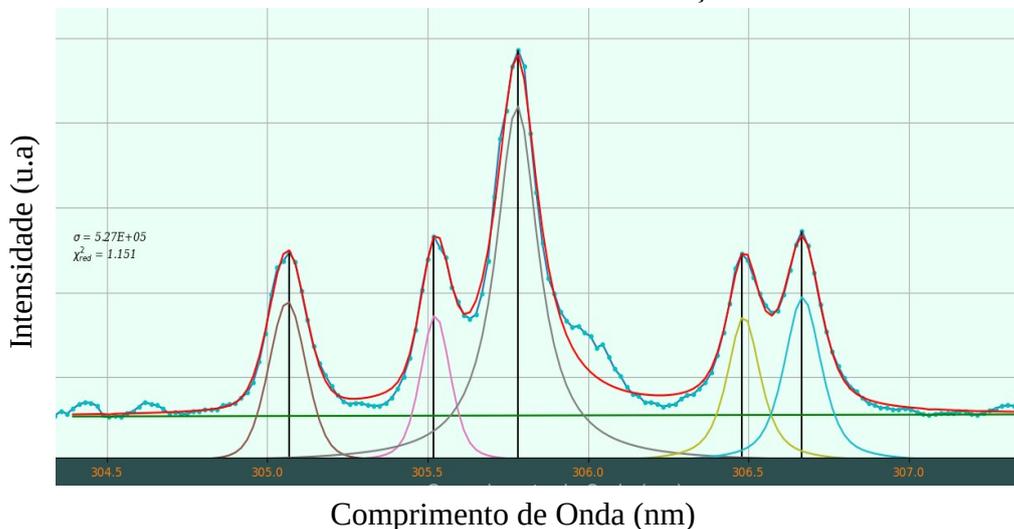
Figura 19: A janela apresenta uma faixa espectral de 304,169 até 307,233nm onde estão presentes cinco linhas espectrais do Al I.



Fonte: Autor

O ajuste múltiplo realizado com o nosso código forneceu um  $\chi^2_{red}$  de 1,151 para uma relação sinal ruído (SNR) de 23 dB. Este ajuste pode ser apreciado na figura 20, nela podemos visualizar a excelente correspondência entre os dados experimentais e ajustados.

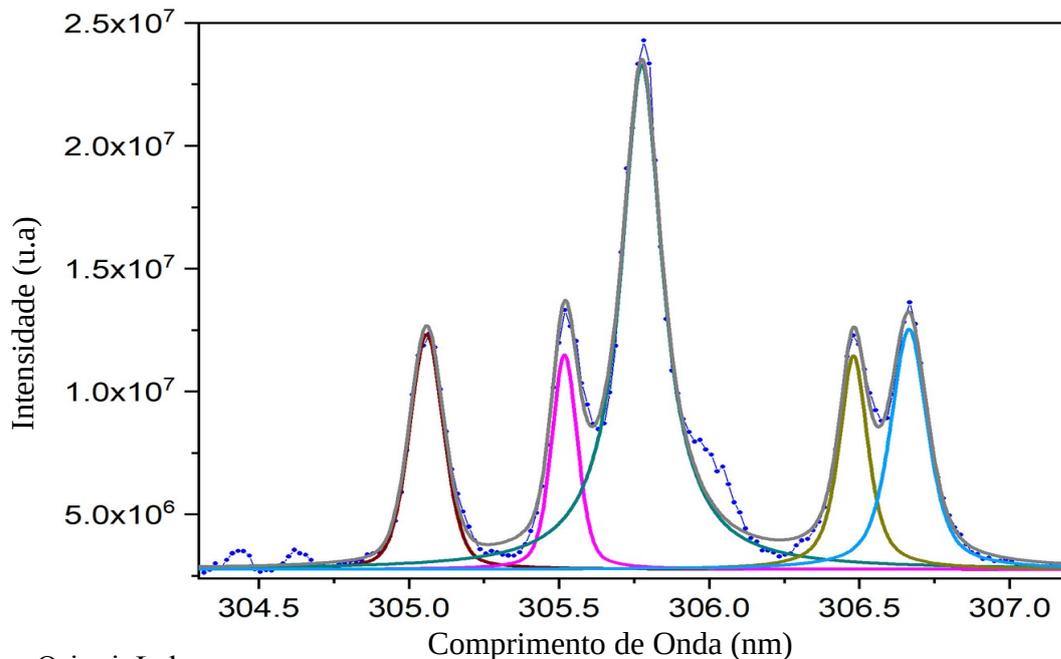
Figura 20: Ajuste das cinco linhas espectrais do Al I pelo código Pseudo-Voigt múltiplo desenvolvido nesta dissertação



Fonte: Autor

Para se obter uma comparação, mais uma vez recorremos a um software já bem estabelecido no mercado em que o código é distinto do produzido nesta dissertação, o OriginLab. Um ajuste foi realizado com o método Pseudo-Voigt1 e o resultado obtido é apresentado na figura 21.

Figura 21: Ajuste das cinco linhas espectrais do Al I com o código Pseudo-Voigt1 multiplico do OriginLab, versão 2018



Fonte : OringinLab

Os valores para os parâmetros ajustados são apresentados na tabela 4, nesta tabela podemos confrontar os valores obtidos com o código aqui desenvolvido e os valores fornecido pelo ajuste com o OriginLab. Os valores possuem uma ótima concordância dentro da incerteza apresentada pelo ajuste

Tabela 4: Valores para os parâmetros de ajuste obtidos com o código desenvolvido na dissertação e pelo código do OriginLab

Código desta dissertação					
Linhas (nm)	Área (10 <sup>5</sup> u.a)	Largura Gaussiana (nm)	Largura Lorentziana (nm)	Largura Total (nm)	Parâmetro m
<b>305,063 ± 0,002</b>	16,12 ± 0,96	0,105	0,056	0,138 ± 0,007	0,41 ± 0,17
<b>305,524 ± 0,002</b>	12,44 ± 1,30	0,075	0,059	0,111 ± 0,007	0,54 ± 0,25
<b>305,779 ± 0,001</b>	53,29 ± 1,50	0,001	0,161	0,161 ± 0,005	1,00 ± 0,06
<b>306,485 ± 0,003</b>	15,30 ± 1,60	0,055	0,098	0,124 ± 0,009	0,81 ± 0,19
<b>306,669 ± 0,003</b>	18,35 ± 1,60	0,075	0,094	0,137 ± 0,008	0,69 ± 0,17
OriginLab					
<b>305,059±0,079</b>	15,600±0,10	xx	xx	0,134±0,006	0,377±0,059
<b>305,518±0,083</b>	11,059±0,08	xx	xx	0,101±0,006	0,468±0,075
<b>305,770±0,190</b>	55,43±0,68	xx	xx	0,169±0,004	1,038±0,019
<b>306,480±0,030</b>	13,87±0,45	xx	xx	0,113±0,009	0,759±0,066
<b>306,665±0,057</b>	19,59±0,54	xx	xx	0,147±0,009	0,688±0,053

## 8 RESULTADO E DISCUSSÃO

As duas funções apresentadas na seção 4 foram ajustadas a dados simulados e experimentais. Todos os ajustes apresentaram uma excelente concordância numérica. O ajuste Voigt é capaz de deconvolucionar a gaussiana e a lorentziana, já a função Pseudo-Voigt apresenta um único valor de alargamento. Para se obter uma comparação entre os valores de alargamento Voigt e Pseudo-Voigt (Figuras 17-a e 17-b), se mesclou os alargamentos gaussiano e lorentziano com a equação 13. Assim, os valores apresentados nas figuras 17-a e 17-b podem ser comparados e estão muito próximos, concordando dentro da barra de erro apresentada. Os valores apresentados pelos erros do alargamento gaussiano no ajuste Voigt e o valor unitário de  $m$  no ajuste Pseudo-Voigt, se devem ao fato de que a rotina usa como critério o resíduo mínimo, que é influenciado pela quantidade total de pontos. Como os pontos da região inferior dos dados experimentais estão em maior quantidade do que a região superior e sendo a parte superior dominada pelo perfil gaussiano, é de se esperar que esta região apresente uma baixa influência sobre o resíduo, prejudicando o ajuste. Este fato é observado na baixa precisão do alargamento gaussiano em um ajuste Voigt ou no valor do fator  $m$  para um ajuste Pseudo-Voigt. É importante notar que o perfil Pseudo-Voigt envolve, além de uma única largura, um fator de ponderação  $m$ . Este parâmetro adicional permite realizar um bom ajuste, mas carece de significado físico.

A Figura 17-a e a Figura 17-b ilustram uma boa consistência entre os dois métodos, a qualidade dos ajustes, relacionada ao parâmetro  $\chi^2_{red}$ , dado na equação 32, foi semelhante em ambos os casos, o que indica uma boa concordância com ambas as estratégias de ajuste. Ambos os ajustes, dentro das suas limitações, apresentaram uma concordância global com os dados experimentais de uma linha isolada. Assim, não se faz necessário conhecer o valor para os alargamentos gaussiano e lorentziano é preferível optar por um ajuste Pseudo-Voigt onde o custo computacional é menor. Durante a manipulação de uma gaussiana e uma lorentziana com  $N$  pontos para se obter uma função Pseudo Voigt realizamos  $N$  operações de soma e  $2N$  operações de multiplicação e para obter uma função voigt se realiza  $2N^2$  operações de soma e  $2N^2$  operações de multiplicação.

A importância de se conhecer com precisão os valores para os alargamentos gaussiano e lorentziano está ligado à determinação da temperatura e densidade do plasma. Uma linha espectral emitida em um plasma pode ser alargada devido a diferentes mecanismos e sua forma final é devido à contribuição combinada de todas estas causas. Cada mecanismo pode fazer uma mudança nos níveis de energia dos átomos emissores e a importância relativa desses alargamentos depende das condições do plasma. No nosso caso, de um plasma gerado por laser em atmosfera aberta, com

densidades eletrônica altas e temperaturas baixas, as fontes de alargamento aqui consideradas são: o efeito Stark, o efeito Doppler e a difração pelos instrumentos de observação.

Na espectroscopia óptica, a largura lorentziana correspondente a uma linha característica está relacionada aos efeitos da pressão (ligada a densidade) e a largura gaussiana corresponde a uma composição entre os alargamentos instrumental e Doppler (ligado a temperatura) [7], [9], [10].

A forma da linha espectral total é uma convolução de todos os alargamentos. Assim, o primeiro passo na análise dos dados experimentais é realizar uma deconvolução para obter as larguras lorentziana e gaussiana do perfil Voigt e esta operação pode ser realizada facilmente com o código aqui apresentado.

O alargamento Doppler é causado pelo movimento térmico aleatório dos átomos emissores e sua largura a meia altura (FWHM) está relacionada à temperatura do gás como pode ser visto na equação 19. Tanto o alargamento Doppler quanto o instrumental podem ser ajustados por uma função gaussiana, e sua convolução produz uma soma quadrática dos alargamentos como o apresentados na equação 11.

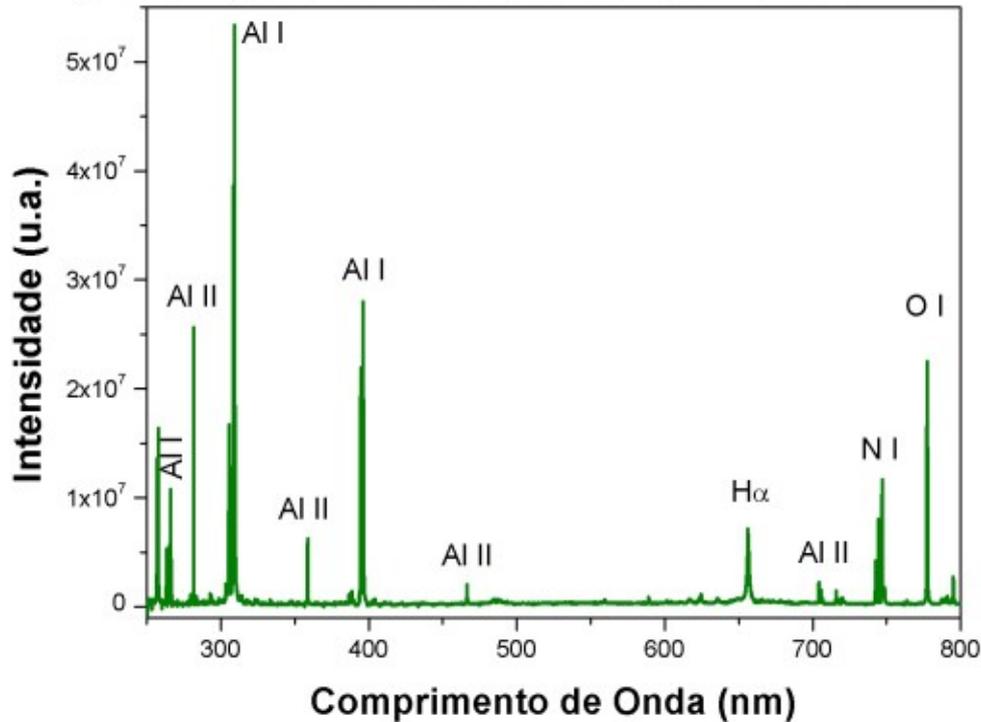
A região do espectro experimental, observada em um espectrômetro Mechelle-5000 da Andor, onde se encontra a linha  $H\alpha$  pode ser vista na figura 16. Esta linha apresenta um alargamento instrumental, e que foi medido experimentalmente, de  $0,09 \text{ nm}$ . Utilizando o valor para o alargamento gaussiano ( $w_G$ ) obtido no ajuste da linha  $H\alpha$  da Figura 17-a, ficou determinado pela equação 11 um alargamento Doppler de  $0,05 \text{ nm}$ . Este valor foi usado na equação 19 para estimar a temperatura do plasma, dando  $0,98 \text{ eV}$ . Este valor pode ser considerado como um excelente resultado para a temperatura de um plasma gerado por laser em atmosfera aberta [7], [9], [10].

Como é o caso de um plasma gerado por laser, o alargamento Stark domina, e os perfis de linha não têm uma dependência forte com as distribuições de velocidade de elétrons e íons, ou seja, com a temperatura. Portanto, a densidade eletrônica pode ser inferida, com precisão, a partir dos perfis de linha sem o conhecimento da temperatura do plasma e sem invocar a suposição de equilíbrio termodinâmico local [9], [10]. A largura a meia altura para a linha  $H\alpha$  do espectro do hidrogênio é então alargada pelo efeito colisional e a densidade eletrônica ( $n_e$ ) pode ser calculada através da equação 21. O valor para o alargamento lorentziano encontrado no ajuste da linha  $H\alpha$ , Figura 17-a, foi introduzido na equação 21 fornecendo o resultado de  $(1,32 \pm 0,03) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para densidade eletrônica de um plasma de alumínio [7], [15], [17], [20].

Outra forma de se obter a temperatura de um plasma é utilizando as suas linhas espectrais de emissão através de um ajuste de Boltzmann já discutido na seção 5. O problema com o ajuste de Boltzmann é a necessidade de equilíbrio do plasma, isso limita muito a aplicação deste método.

Entretanto, o plasma gerado por laser, geralmente, se encontra em equilíbrio termodinâmico local e o método pode ser aplicado [9], [10].

Figura 22: Espectro de emissão óptica de um plasma de alumínio.



Fonte: Autor

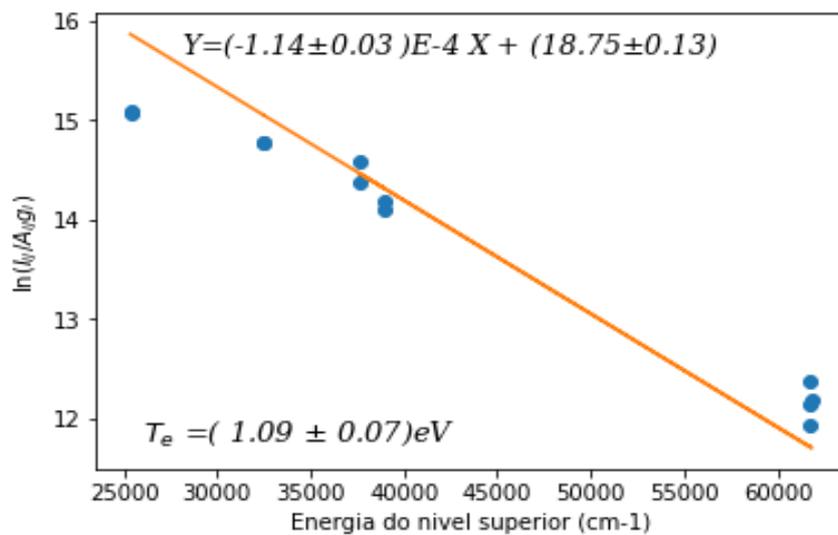
A Figura 22 mostra o espectro de emissão de um plasma gerado por laser sobre a superfície de um alvo de alumínio. No início da nossa análise, classificamos as linhas espectrais e elegemos as melhores linhas para um ajuste de Boltzmann. As linhas escolhidas têm probabilidades de transição catalogadas, não estão mescladas e tem o nível de energia superior da transição separadas em energia. Da análise da Figura 22 montamos a Tabela 5 com os parâmetros da espécie atômica, Al I.

Tabela 5: Parâmetros usados no ajuste Boltzmann

$\lambda(\text{nm})$	$E_i(\text{cm}^{-1})$	$g_i$	$A_{ij}(10^8 \text{ s}^{-1})$	$\text{Int}(x10^5 \text{ u.a.})$
256,798	38.929,41	4	0,23	11,030
257,510	38.933,97	6	0,28	22,270
265,248	37.689,41	2	0,13	4,968
266,039	37.689,41	2	0,26	12,270
305,063	61.843,54	6	0,32	16,120
305,524	61.747,56	4	0,45	12,440
305,779	61.843,54	6	0,75	55,290
306,485	61.691,46	2	0,82	15,300
306,669	61.747,56	4	0,48	18,350
308,215	32.435,45	4	0,63	65,210
309,271	32.436,80	6	0,74	115,400
394,401	25.347,76	2	0,49	35,430
396,152	25.347,76	2	0,98	67,930

A linearização da equação 26, pode ser ajustada por meio de uma regressão linear e a temperatura do plasma pode ser obtida da inclinação ( $a = -1/k_B T_e$ ) desta reta, mesmo sem o conhecimento de  $\eta(T_e)$  e  $Q(T_e)$ . As intensidades de uma série de linhas emitidas pela espécie de alumínio neutro, Al I, foram medidas (Ver Tabela 5) e seus correspondentes parâmetros ( $A_{ij}$ ,  $g_i$  e  $E_i$ ) podem ser encontrados na base de dados do NIST [21]. O ajuste de Boltzmann realizado para determinar a temperatura de excitação do plasma está na Figura 23. A temperatura do plasma obtido pelo alumínio neutro [20] foi de  $(1,09 \pm 0,07)$  eV. Note que existe uma boa concordância entre o valor obtido pelo ajuste de Boltzmann e o obtido pelo alargamento Doppler da linha  $H\alpha$ .

Figura 23: Ajuste de Boltzmann para o alumínio neutro (Al I).



Fonte: Autor

## 9 CONCLUSÃO

Um algoritmo em linguagem Python foi desenvolvido para ajuste de linhas espectrais isoladas através da convolução de uma gaussiana e uma lorentziana para gerar um perfil Voigt ou uma aproximação deste perfil, conhecida como Pseudo-Voigt. O algoritmo obteve sucesso durante a análise de espectros de emissão atômica obtidos de plasmas gerados por laser. Nos ajustes, sempre que o fator SNR é superior a  $15\text{ dB}$ , os valores de retorno mostraram concordância com os valores iniciais, tendo um maior desvio com o alargamento gaussiano devido seu valor ser pequeno, abaixo do critério de resíduo mínimo do ajuste. A acurácia do ajuste aos dados espectrais apresentou um excelente desempenho e, portanto, é uma forma precisa para quantificar a densidade eletrônica com o alargamento Stark (lorentziano). O código foi aplicado a dados sintéticos e dados experimentais da linha  $H\alpha$  do hidrogênio. Os resultados são consistentes com os parâmetros que geraram os dados sintéticos e com os resultados obtidos no ajuste com outro código aos dados experimentais. A confiabilidade do ajuste da curva, neste algoritmo, depende do valor de retorno do parâmetro  $\chi^2_{red}$ . O melhor ajuste realizado é o que obtiver menor valor de  $\chi^2_{red}$ .

A comparação entre o valor para a temperatura obtida com o alargamento Doppler através da deconvolução da linha isolada  $H\alpha$  e o valor determinado com o ajuste de Boltzmann que envolve a intensidade de varias linhas espectrais, mostra o bom desempenho do código desenvolvido durante este trabalho.

## 10 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Bonizzaoni e E. Vassallo, “Plasma physics and technology”, vol. 64, n° Industrial applications, p. 327, 2002.
- [2] M. S. Friedrichs, “A model-free algorithm for the removal of baseline artifacts”, *J Biomol NMR*, vol. 5, n° 2, p. 147–153, fev. 1995, doi: 10.1007/BF00208805.
- [3] T. VON WOEDTKE, A. SCHMIDT, S. BEKESCHUS, K. WENDE, e K.-D. WELTMANN, “Plasma Medicine: A Field of Applied Redox Biology”, *In Vivo*, vol. 33, n° 4, p. 1011–1026, jul. 2019, doi: 10.21873/invivo.11570.
- [4] U. Fantz, “Basics of plasma spectroscopy”, n° Plasma Sgyources Scieencie and Technolo, p. 15, 2006.
- [5] G. C. Gomes, F. F. Borghi, R. O. Ospina, E. O. López, F. O. Borges, e A. Mello, “Nd:YAG (532nm) pulsed laser deposition produces crystalline hydroxyapatite thin coatings at room temperature”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 329, p. 174–183, nov. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.008.
- [6] F. O. Borges, G. H. Cavalcanti, G. C. Gomes, V. Palleschi, e A. Mello, “A fast method for the calculation of electron number density and temperature in laser-induced breakdown spectroscopy plasmas using artificial neural networks”, *Appl. Phys. B*, vol. 117, n° 1, p. 437–444, out. 2014, doi: 10.1007/s00340-014-5852-8.
- [7] F. O. Borges *et al.*, “CF-LIBS analysis of frozen aqueous solution samples by using a standard internal reference and correcting the self-absorption effect”, *The Royal Society of Chemistry*, n° J. Anal. At. Spectrom, p. 629–641, 2018.
- [8] G. C. Gomes *et al.*, “Rapid stoichiometric analysis of calcium-phosphorus ratio on hydroxyapatite targets by one-point calibration laser-induced breakdown spectroscopy”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 184, p. 106250, out. 2021, doi: 10.1016/j.sab.2021.106250.
- [9] A. P. Thorne, *Spectrophysics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. doi: 10.1007/978-94-009-1193-2.
- [10] E. E. Farias, F. de O. Borges, e G. de H. Cavalcante, *Tópicos em Espectroscopia Atômica*. Roraima: UFRR, 2016.
- [11] A. P. Singh e S. N. Yueh, “Scope of Future Development in LIBS | Elsevier Enhanced Reader”, em *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier Science, 2007. doi: 10.1016/B978-044451734-0.50021-1.
- [12] H. O. D. Rocco, D. I. Iriarte, e J. Pomarico, “General Expression for the Voigt Function that is of Special Interest for Applied Spectroscopy”, *Appl. Spectrosc.*, AS, vol. 55, n° 7, p. 822–826, jul. 2001.
- [13] J. J. Olivero e R. L. Longbothum, “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 17, n° 2, p. 233–236, fev. 1977, doi: 10.1016/0022-4073(77)90161-3.
- [14] T. Ida, M. Ando, e H. Toraya, “Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile”, *J Appl Crystallogr*, vol. 33, n° 6, p. 1311–1316, dez. 2000, doi: 10.1107/S0021889800010219.
- [15] H. G. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas - 1st Edition*. New York: Elsevier, 1974. Acessado: 25 de novembro de 2022. [Online]. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/spectral-line-broadening-by-plasmas/griem/978-0-12-302850-1>
- [16] J. H. Vuolo, *Fundamentos da teoria de erros*. Editora Blucher, 1996.

- [17] A. M. El Sherbini, H. Hegazy, e Th. M. El Sherbini, “Measurement of electron density utilizing the H $\alpha$ -line from laser produced plasma in air”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, n $^{\circ}$  5, p. 532–539, maio 2006, doi: 10.1016/j.sab.2006.03.014.
- [18] C. Scherer, *Metodos Computacionais da Física*, 1 $^{\circ}$  ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [19] J. C. Geromel e G. S. Deaecto, *Análise linear de sinais: teoria, ensaios práticos e exercícios*. Editora Blucher, 2019.
- [20] M. Sabsabi e P. Cielo, “Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization”, *Appl Spectrosc*, vol. 49, n $^{\circ}$  4, p. 499–507, abr. 1995, doi: 10.1366/0003702953964408.
- [21] “NIST: Atomic Spectra Database Lines Form”.  
[https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

## 11 ANEXO

## Figura 24: Nota técnica publicada

dx.doi.org/10.7437/NT2236-7640/2022.03.004  
Notas Técnicas, v. 12, n. 3, p. 1–9, 2022

---

**A computational algorithm for determining the parameters of a spectral line**

*Um Algoritmo computacional para determinar os parâmetros de uma linha espectral*

Rafael Lima de Moraes,\* Fábio de Oliveira Borges,<sup>†</sup> Alexandre Mello de Paula Silva,<sup>‡</sup> e Marcelo Portes de Albuquerque<sup>§</sup>

*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*

*Rua Xavier Sigaud, 150, Urca,*

*CEP: 22290-180, Rio de Janeiro, Brazil*

*Submetido em 25/08/2022      Aceito: 10/10/2022*

**Abstract:** This work presents the development and validation of a computational algorithm that aims to adjust isolated lines of an optical spectrum, obtaining the values for the parameters of a Voigt or Pseudo-Voigt profile. The recovery of these parameters is important for the study of the emission spectrum of plasma produced by laser. The tested spectra were well approximated by the fitted functions, and the fit routine showed to be very promising for isolated spectral lines. The method is evaluated and tested using simulated lines and applied to experimental data from the  $H\alpha$  line (656.273 nm) of hydrogen. Adjustment parameters were used to determine plasma density and temperature.

**Palavras chave:** Voigt profile; Profile Pseudo-Voigt; Line extension; Spectral Line.

Fonte: Autor