

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

*ESTUDO DOS PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DAS DESCARGAS E PÓS-  
DESCARGAS DE N<sub>2</sub> GERADAS A BAIXOS VALORES DE PRESSÃO*

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**Jacques Levaton**

**FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2004**

## Agradecimentos

Agradeço à CAPES-COFECUB pela bolsa de doutorado e ressarcimento de despesas com congressos.

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da cinética do regime de curta duração da pós-descarga da descarga luminescente DC gerada em fluxo de gás nitrogênio molecular. Estudou-se a descarga e pós-descarga por espectrometria óptica de emissão e a análise da cinética foi feita via modelagem numérica, desenvolvida em ambiente MATLAB. Os resultados obtidos pelo modelo enquadraram bem as medidas experimentais das emissões dos principais sistemas de emissão da pós-descarga  $N_2$ . Desta forma o modelo foi utilizado para indicar os principais mecanismos físico-químicos da pós-descarga. Um segundo objetivo deste trabalho foi o estudo da dissociação na descarga  $N_2$  gerada por uma fonte microondas. Determinamos a densidade dos átomos, em seu estado fundamental  $N(^4S)$ , na descarga, por actinometria, com o auxílio de medidas de titulação com gás NO na pós-descarga e um modelo cinético analítico. Aplicamos no estudo as emissões de uma raia do nitrogênio atômico pouco explorada. Os resultados sobre densidades e grau de dissociação estão em bom acordo com aqueles apresentados na literatura.

## Abstract

The intention of this work is to study the kinetics of the DC e microwave nitrogen discharge e post-discharge. Optical emission spectroscopy e numerical simulation were employed. A shareware Ordinary Differential Solver (ODE) developed in MATLAB environment was applied in order to reproduce the excited species temporal densities profiles. The short-lived afterglow kinetic model provides the main excitation channels involved in the phenomenon. The surface wave microwave discharge e post-discharge were also studied. The  $N(^4S)$  density was estimated by actinometry e NO titration techniques. The nitrogen e argon lines, 821.6 nm e 811.5 nm, were employed in this work. The degrande of dissociation estimated at a fixed position in the discharge as a function of pressure is in good agrandement with results presented in literature.

# Sumário

<b>Introdução</b> .....	<b>6</b>
<b>1) Fundamentação Teórica</b> .....	<b>15</b>
1.1) Espectrometria óptica de emissão e temperaturas características.....	15
1.2) Cinética vibracional de não equilíbrio.....	18
1.3) Descargas elétricas.....	21
1.3.1) Princípios de funcionamento de uma descarga de corrente contínua.....	22
1.3.2) Descargas micro-ondas geradas por ondas de superfície.....	26
1.4) Actinometria.....	30
1.5) Titulação química com monóxido de nitrogênio.....	31
<b>2) Descrição e procedimento experimental</b> .....	<b>35</b>
2.1) Descrição dos sistemas experimentais e procedimentos utilizados.....	35
<b>3) Estudo da pós-descarga em regime de "pink afterglow" gerada na descarga N2 de corrente contínua</b> .....	<b>41</b>
3.1) Resultados experimentais e discussão preliminar sobre a pós-descarga.....	42
3.2) Descrição do modelo numérico com seus principais mecanismos.....	57
3.3) Análise cinética da pós-descarga segundo o modelo numérico.....	64
3.4) Estudo sobre os estados atômicos metaestáveis na pós-descarga em regime de "pink afterglow".....	79
<b>4) Estudo da dissociação na descarga e pós-descarga N2 em fluxo geradas por fonte micro-ondas</b> .....	<b>89</b>
4.1) Resultados experimentais.....	90
4.2) Análise dos resultados sobre as medidas de densidade atômica.....	97
<b>5) Conclusões</b> .....	<b>109</b>
<b>6) Propostas para trabalhos futuros</b> .....	<b>111</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>112</b>

## Introdução

Com o rápido atraso da sociedade moderna, também na área automobilística, novos processos têm sido empregados em tratamentos bastante superficiais de ligas metálicas visando garantir propriedades que satisfaçam o consumidor, como por exemplo melhor resistência à corrosão. Na França e Alemanha, ao contrário, muitos trabalhos empregando *processos a plasma* têm sido efetuados visando satisfazer as não necessidades da indústria automobilística. Tais processos podem inclusive ser destinados à produção de peças para usinas de geração de energia nuclear [1-3]. A escolha dos processos naturais a plasma baseia-se no emprego de uma ferramenta segura para a natureza. Dê fato, industriais, de uma forma geral, pois temos procurado processos que respeitem o meio ambiente (no mínimo ISO9002) e os processos naturais, a plasma, certamente satisfazem tal requisito (ver por exemplo o trabalho de Pasquier [4]), com uma produção desprezível de poluentes utilizando catalisores e descargas elétricas.

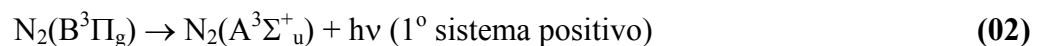
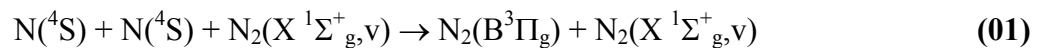
Neste trabalho, estudamos algumas reações físico-químicas geradas na descarga luminescente [5] e pós-descarga de um plasma  $N_2$  operado a baixos valores de pressão. Trabalhamos com descargas geradas por fontes de corrente contínua e micro-ondas num fluxo gasoso (descargas em fluxo). Aplicamos o método experimental de espectrometria óptica de emissão que permitiu-nos estudar as espécies radiativas através de suas emissões. Ainda que as espécies estudadas sejam aquelas de curto tempo de vida, pode-se, via aplicação de conceitos de cinética química, estudar-se outras espécies.

As descargas de  $N_2$  em fluxo são estudadas há muito tempo [6-7]. Neste tipo de descarga há um acoplamento entre a função distribuição de energia eletrônica (FDEE) e a função distribuição de energia vibracional (FDV) que faz com que a cinética dos elétrons e

das partículas pesadas deva ser tratada de maneira auto-consistente. O acoplamento ocorre via reações de troca de energia devido principalmente a processos de colisão inelásticos entre elétrons e partículas pesadas, sendo estas últimas estados metaestáveis (espécies de vida longa). Dentre todas as possíveis reações existe um tipo conhecido como colisões super-elásticas, onde os elétrons que colidem com os estados vibracionais  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  tendem a ganhar energia cinética. O efeito na distribuição eletrônica é o aumento da população de elétrons na faixa de maior energia [8]. Assim, o conhecimento do comportamento da FDV é de extrema importância no estudo de alguns tipos de descargas moleculares.

No caso da descarga de  $N_2$ , algumas das espécies excitadas conhecidas como espécies de longa vida ("long-lived species") são transportadas pelo fluxo e geram uma segunda região luminescente, denominada de pós-descarga. Remarca-se que tal fenômeno ocorre fora da região entre os eletrodos (ausência de campo elétrico aplicado); as espécies produzidas na região da descarga são transportadas pelo fluxo gerando uma segunda ordem de processos físico-químicos. Os elétrons que foram gerados na descarga são rapidamente consumidos, ou a FDEE é rapidamente desexcitada ( $t \sim 10^{-7}$  s).

A pós-descarga típica de cor amarelada é conhecida como pós-descarga distante (Lewis-Rayleigh) e ocorre em tempos de residência superiores a 0.1 s. Esta emite no 1º sistema positivo do  $N_2$  [9], a partir dos estados excitados  $N_2(B^3\Pi_g)$ , seguindo as reações:



No caso do regime de pós-descarga denominado de "pink afterglow" podemos medir densidades iônicas de íons excitados consideradas como relevantes (da ordem de  $\sim 10^{-10}$   $\text{cm}^{-3}$ ), pelas emissões oriundas do 1º sistema negativo (não se refere às reações acima).

Uma descrição fenomenológica simples da "pink afterglow" pode ser feita da seguinte maneira: no sentido do fluxo gasoso, após a região de descarga (entre os eletrodos), surge

uma região de espaço escuro. Após esta, parece ocorrer o aumento das densidades de todos os estados excitados, visto que a intensidade luminosa global da pós-descarga aumenta [10]. Atribui-se atualmente tal fenômeno à evolução da FDV na pós-descarga, ou seja, a re-excitação e re-ionização encontradas na “pink afterglow” são resultado de reações entre estados vibracionalmente excitados [11-17]. Novamente, destaca-se a importância da FDV no estudo das descargas  $N_2$ .

Nosso objetivo é mostrar quais são os possíveis mecanismos de geração de cada estado na “pink afterglow”. Isto exige a modelagem numérica da FDV acoplada à cinética das demais partículas pesadas pela solução de um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, as quais descrevem as taxas de reação para cada um dos estados envolvidos no processo. Medidas de espectroscopia óptica foram realizadas para que se compare a teoria com o modelo. Nosso trabalho mostra que a geração de estados excitados na “pink afterglow” deve-se ao transporte dos estados  $N_2(X^1\Sigma_g^+,v)$  de baixa energia e dos íons da descarga. Os estados vibracionais reagentes no fenômeno são obtidos da relaxação da FDV. Buscamos também estudar de maneira aprofundada a dissociação na “pink afterglow”, visto que o modelo prevê a produção de átomos excitados de nitrogênio na pós-descarga. O objetivo do experimento é o de verificar se isto ocorre ou não.

Por outro lado, o trabalho também apresenta um caráter mais aplicado. Segundo tal óptica dos processos a plasma, encontramos a nitretação e carbonitretação que são processos termoquímicos destinados ao tratamento superficial de metais e suas ligas utilizados há bastante tempo na metalurgia. O emprego destes tratamentos produz um enriquecimento superficial em nitrogênio, no caso da nitretação, e em carbono e nitrogênio, na carbonitretação. Isto é devido à formação de novas fases [18] (nitretos e carbonitretos) e zonas de difusão contendo carbono e nitrogênio em solução sólida. Na nitretação, tem-se observado que quantidades pequenas de metano introduzidas na mistura promovem a melhora das



propriedades observadas no metal [19-21]. Tais tratamentos tem como essência a exposição do material a um meio rico em elementos reativos e elevadas temperaturas. Dentre os métodos convencionais constam os banhos de sais e tratamentos em atmosfera gasosa. Uma grande evolução nestes processos foi o advento dos *tratamentos a plasma*, que apresenta como evidentes vantagens a diminuição do tempo de tratamento e controle da espessura da camada branca. Em tais tratamentos, gera-se um plasma pouco ionizado realizando-se uma descarga elétrica numa mistura gasosa conhecida. O material a ser tratado é imerso neste e fica envolto por uma bainha eletrostática, através da qual, íons são acelerados em direção à amostra realizando o aquecimento do substrato que facilita a difusão de espécies reativas eletricamente neutras e o "sputtering" ( associado a mecanismos de formação de nitretos e carbonitretos). Entretanto, os processos a plasma muitas vezes podem ser inconvenientes, pois o tratamento e o aquecimento estão acoplados impossibilitando o controle humano do parâmetro temperatura do gás sem que este acarrete em alterações das condições do plasma, principalmente o grau de ionização. Também, devido ao acoplamento plasma-substrato, mudanças no material, sejam em composição ou em geometria, acarretarão em mudanças locais no plasma e portanto nas características da descarga. Como consequência, o fenômeno de micro-arcos pode ocorrer danificando os elementos tratados na descarga. Nestes fatos reside a motivação para pesquisas relacionadas a tratamentos termoquímicos efetuados em pós-descargas na área de engenharia de materiais.

Ao realizarmos uma descarga elétrica em um fluxo de gás, obtemos a região de plasma e, mais abaixo desta no sentido do fluxo, encontramos uma região rica em espécies ativas que é denominada de pós descarga. Suas principais características são: a baixa temperatura e densidade eletrônica. A temperatura do substrato tratado nestas regiões é então controlada independentemente e, com um sistema de aquecimento adequado, pode-se obter um aquecimento uniforme. Mais ainda, sendo a intensidade do campo elétrico mais baixa do que

aquela encontrada entre os eletrodos (descarga), a intensidade da bainha eletrostática é bastante menor, permitindo tratamentos mais delicados.

A “pink afterglow”, quanto a sua aplicabilidade em tratamentos termoquímicos não é potencialmente interessante, pois esta é bastante sensível à presença de impurezas [22]. Contudo, visto que seus tempos de ocorrência são inferiores aqueles da pós-descarga de Lewis-Raileigh espera-se encontrar maiores concentrações de espécies reativas nesse regime. Moritts [23] observou um mecanismo extra de produção de nitrogênio atômico no regime de “pink afterglow”, fenômeno este atribuído à reação:



Tendo-se em vista ainda as aplicações tecnológicas das descargas de  $\text{N}_2$ , estudamos o processo de dissociação molecular (gás  $\text{N}_2$ ) na descarga luminescente gerada por uma fonte microondas. Aplicamos o conhecido método de actinometria [24-26]. Este é um método não intrusivo com boa resolução espacial e temporal aplicado na determinação das densidades relativas de átomos em seus estados fundamentais (H,F,N,O) em descargas elétricas. Ainda, em certos casos, quando as secções de choque de certas reações e a função distribuição de energia dos elétrons são conhecidos, o método pode ser aplicado para fornecer os valores absolutos das densidades. Visto que a técnica utiliza como ferramenta unicamente a espectroscopia óptica de emissão, esta representa um método relativamente simples e de baixo custo que cumpre bastante bem sua finalidade, uma vez que seja validada e os limites experimentais determinados. Dado o grande interesse em processos a plasma na área de desenvolvimento de novos materiais ou no melhoramento da eficiência destes processos, onde a determinação das densidades das espécies reativas apresenta um papel crucial, significativo esforço tem sido empregado no estudo da aplicabilidade da actinometria. Podemos citar alguns trabalhos de relevância sobre o assunto publicados nos últimos dez anos. *Granier et al.* [24] estudaram a validade da actinometria para monitorar átomos de oxigênio em descargas

microondas geradas por ondas de superfície em misturas  $N_2 - O_2$ . Eles verificaram que os requisitos da actinometria são satisfeitos utilizando-se as raias 844.6 nm (transição  $3p^3P - 3s^3S^0$ ) do oxigênio e 811.5 nm ( $2p_9 \rightarrow 1p_0$ ) do argônio para descargas geradas a 433 MHz e 2450 MHz com a concentração de  $N_2$  variando entre 0 e 100%. A validação do método é feita por dois caminhos. Pela comparação do perfil longitudinal do sinal de actinometria, realizado ao longo do tubo de descarga, com aquele da densidade eletrônica e pela comparação do sinal de actinometria no final da coluna de plasma com a densidade absoluta de átomos de oxigênio medida na pós-descarga próxima, obtida por espectroscopia de absorção VUV (Vacuum UltraViolet). Eles mostraram neste trabalho que o grau de dissociação de  $O_2$  aumenta a partir do valor de 2%, nas descargas  $O_2$  puro, para 15% na descarga gerada na mistura  $O_2 - 10-20\% N_2$  (433 MHz) e 30% com a mesma mistura na descarga 2450 MHz. *Pagnon et al.* [25] validaram a técnica de actinometria para a descarga  $O_2$  de corrente contínua. Eles utilizaram a mesma raia empregada por *Granier et al.* [24] para o oxigênio, mas empregaram a raia 750.4 nm, transição  $2p_1 \rightarrow 1s_2$ , do argônio. O detalhado tratamento da cinética envolvida no método, com a devida consideração sobre a variação da função de distribuição de energia dos elétrons em função dos parâmetros experimentais e a análise meticulosa sobre as secções de choque apresentadas na literatura, levou-os a obter as concentrações absolutas de átomos de oxigênio. Eles utilizaram como ferramenta adicional ao estudo a espectroscopia de absorção VUV. O estudo estende-se aos tubos de descarga de pequenos diâmetros, onde a absorção VUV é difícil de ser aplicada e as medidas de campo elétrico são prejudicadas devido à geometria do sistema. Neste caso, a concentração absoluta de átomos é totalmente determinada por actinometria. O estudo também permitiu a determinação da constante de probabilidade de recombinação dos átomos de oxigênio na superfície para uma considerável faixa de temperaturas. *Giquel et al.* [26] estudaram a aplicabilidade da actinometria na determinação das concentrações relativas de hidrogênio atômico em descargas microondas

H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> realizadas em reatores de deposição de filmes de diamante. Neste trabalho eles utilizam a poderosa ferramenta de espectroscopia laser TALIF (Two photon Allowed transition Laser Induced Fluorescence) [27] para obter os perfis axial e radial de [H]/[H<sub>2</sub>] no reator. Estes foram comparados com os perfis obtidos por actinometria e apresentavam muito boa concordância dentro dos limites experimentais para a aplicação da técnica, os quais foram estipulados pela extensa análise da cinética envolvida no problema. As linhas atômicas exploradas para o hidrogênio são as linhas H<sub>α</sub> (656.5 nm), H<sub>β</sub> (486.1 nm) e H<sub>γ</sub> (432.1 nm). As linhas utilizadas para o Ar são as duas referidas anteriormente nesta seção. Thomaz *et al.* [28] estudaram a descarga N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub> de corrente contínua. Eles analisaram as condições de aplicabilidade da actinometria para a determinação de átomos de N e H na coluna positiva. As raias empregadas foram: 656.5 nm do H, 750.4 nm do Ar e 744.2 nm do N, transição 3p<sup>4</sup>S<sub>0</sub> → 3s<sup>4</sup>P. Os requisitos para a aplicação da actinometria são verificados com base na análise dos processos de geração dos estados excitados em função do parâmetro campo elétrico reduzido e percentagem de H<sub>2</sub> na mistura. As constantes de excitação para os três estados excitados envolvidos na análise são calculadas a partir das FDEEs e das seções de choque. O sinal de actinometria de H/H<sub>2</sub> e N/N<sub>2</sub> em função da % H<sub>2</sub> é comparado com medidas das densidades relativas de H e N obtidas por LIF (Laser Induced Fluorescence). Os resultados apresentam boa concordância para a faixa de porcentagem de H<sub>2</sub> na mistura N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> estudada por LIF. Uma importante aplicação das descargas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, na área de Ciência e Engenharia de Materiais, é a nitretação de ligas metálicas. O hidrogênio molecular introduzido na descarga dissocia-se formando o hidrogênio atômico, o qual apresenta um papel importante na remoção de óxidos da superfície e do interior do material. O conhecimento das concentrações de N e H produzidos pela descarga é muito útil uma vez que estas podem ser diretamente correlacionadas com a espessura e qualidade valorizada comercialmente das fases de nitretos e camada de difusão. O hidrogênio atômico ainda tem um papel bastante importante na

remoção da camada de materiais orgânicos [29-30] que se forma por cima dos materiais, seja pela usinagem da peça ou pelo contato.

Muitos estudos, por enquanto em nível fundamental, tem sido realizados em descargas de N<sub>2</sub> puro, sejam estas geradas por fontes de corrente contínua [17], rádio frequência [31] ou fontes microondas [32-35]. Comum a todos estes estudos é o fato de que o conhecimento do grau de dissociação do N<sub>2</sub> na descarga é uma importante ferramenta auxiliar na análise dos fenômenos estudados. *Lebaton et al.* [17] estudaram a cinética da pós-descarga do N<sub>2</sub> denominada de “pink afterglow”, cujo papel do estado N(<sup>4</sup>S) é bastante importante na determinação da função distribuição vibracional do estado N<sub>2</sub>(X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) e em certos mecanismos de geração de estados moleculares metaestáveis, notadamente o estado N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) [15]. *Tabbal et al.* [31] e *Boisse-Laporte et al.* [32] estudaram o potencial de utilização de uma descarga gerada por ondas de superfície para produzir átomos de nitrogênio. Ambos estudos utilizam-se somente da espectroscopia óptica de emissão e as medidas de N são restritas à região de pós-descarga. *Mazzoufre et al.* [35], dispendo da técnica de TALIF, estudam o mesmo tipo de descarga e suas medidas de concentração de N puderam ser extendidas até a região de descarga. *Tatarova et al.* [33-34] preocuparam-se com a modelagem da cinética de descargas geradas por ondas de superfície. Em seu trabalho eles ainda não foram capazes de introduzir a cinética do estado N(<sup>4</sup>S), apesar de seus resultados teóricos sobre os estados moleculares do N<sub>2</sub> e parâmetros da descarga, tais como FDEE, E/N (campo elétrico reduzido) e Tv (temperatura vibracional), serem bastante satisfatórios quando comparados com as medidas dos mesmos nestas descargas. Dois trabalhos bastante recentes realizados no Instituto Superior Técnico de Lisboa [36-37] tratam da modelagem e medidas de graus de dissociação na descarga microondas N<sub>2</sub>-Ar. A montagem experimental utilizada neste estudo é bastante sofisticada. Observou-se que o grau de dissociação no início da descarga pode atingir valores da ordem de 1 a 10%.

Em nosso trabalho aplicamos a actinometria para a determinação das concentrações absolutas de  $N(^4S)$  numa descarga gerada por ondas de superfície similar àsquelas estudadas nas referências [36-37]. Estamos empregando uma raia espectral do nitrogênio ainda não explorada neste tipo de aplicação da espectroscopia óptica. Como ferramenta de validação da técnica de actinometria e ferramenta auxiliar, que nos permitirá obter os valores absolutos de densidade na descarga, estamos utilizando a titulação do nitrogênio na região de pós-descarga. Parece-nos ser esta a primeira vez que o método de actinometria é validado por outro método da espectroscopia óptica de emissão, o que torna o procedimento simples e barato. Uma vez verificada a validade da técnica, esta pode ser possivelmente aplicada ao estudo da dissociação em outros tipos de descarga.

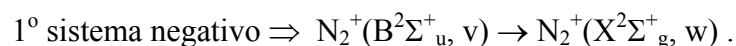
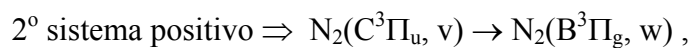
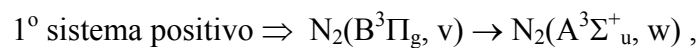
O trabalho de tese é dividido em seis capítulos. No capítulo 1, apresenta-se uma fundamentação teórica. No capítulo 2, são apresentados a descrição e procedimentos experimental. No capítulo 3, são apresentados os resultados do estudo da descarga de corrente contínua e pós-descarga em regime de "pink afterglow". Inclui-se neste, a apresentação do modelo numérico e a discussão dos mecanismos cinéticos da pós-descarga em regime de "pink afterglow". No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e a discussão sobre a dissociação das moléculas de nitrogênio na descarga microondas. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho. No capítulo 6 são apresentados futuras possibilidades geradas a partir deste estudo.

# 1. Fundamentação Teórica

Neste capítulo discutiremos os conceitos teóricos básicos necessários à compreensão da tese. Abrangemos aqui uma revisão extremamente superficial sobre conceitos como temperatura vibracional (mecânica estatística), espectrometria óptica de emissão, sistemas ópticos para as transições moleculares das moléculas  $N_2$ , cinética para sistemas moleculares formados por osciladores anarmônicos, físico-química de descargas, descargas fracamente ionizadas geradas por fontes de corrente contínua e micro-ondas e métodos de espectrometria aplicados às descargas luminescentes.

## 1.1) Espectrometria óptica de emissão e temperaturas características

Neste trabalho utilizamos três sistemas de emissão ro-vibracional [38] do  $N_2$  para caracterizar a descarga. Estes são:



Acima estão representadas as transições eletrônicas correspondentes a cada sistema. O primeiro sistema negativo é formado por transições entre estados moleculares ionizados. Suas emissões são encontradas na descarga  $N_2$  e na pós-descarga em regime de “pink afterglow”. As figuras 1 e 2 representam algumas cabeças de banda de emissão de tais sistemas na descarga  $N_2$  puro. A partir da sequência das bandas do 2º sistema positivo (fig.1), é possível calcularmos a temperatura vibracional do estado eletronicamente excitado  $N_2(C^3\Pi_u)$  [39]. Esta é um parâmetro que indica a distribuição vibracional do estado eletrônico.

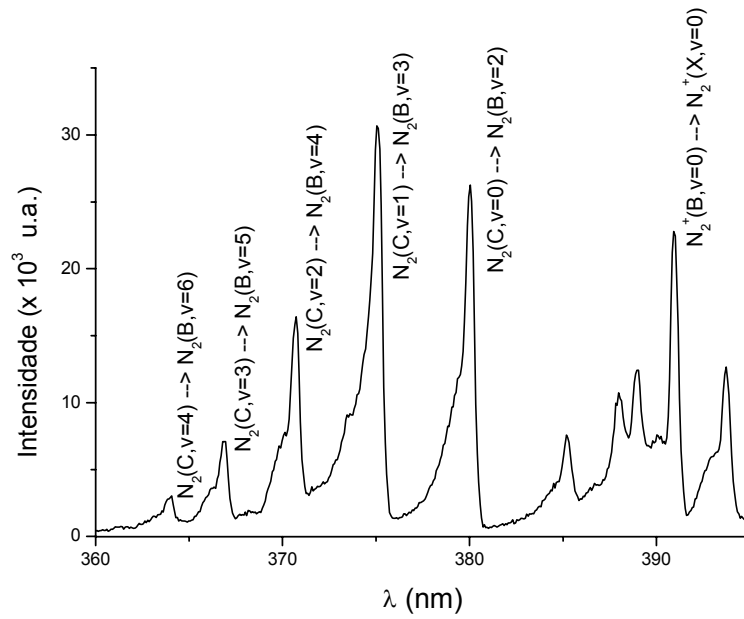


Figura 1 – Espectro de emissão de bandas do 1º sistema negativo e do 2º sistema positivo. No caso do 2º sistema positivo, apresentamos a sequência completa de transições com  $\Delta v = -2$ .

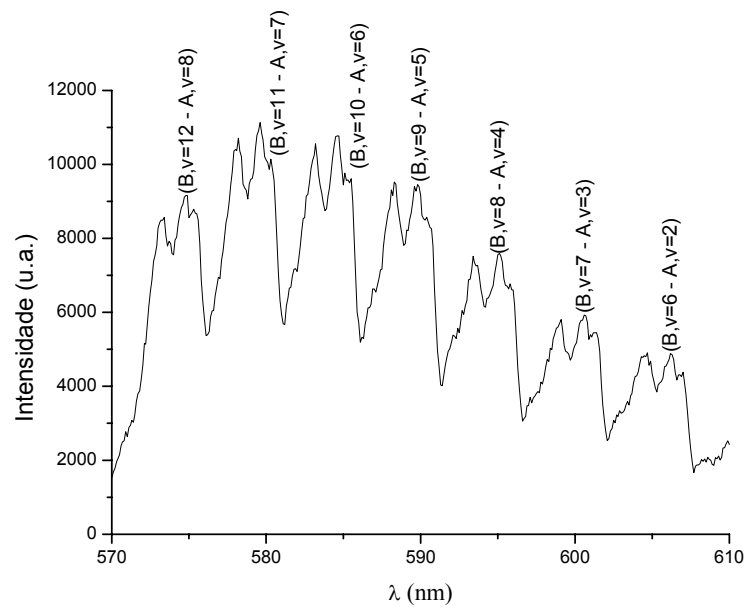


Figura 2 – Espectro do 1º sistema positivo contendo a sequência completa de transições com  $\Delta v = 4$ .



Para a transição  $N_2(C^3\Pi_u, v) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, w)$  existe uma intensidade de luz emitida descrita por:

$$I_{v,w} = \frac{C(\lambda_{v,w})hc[N_v]A_{v,w}}{\lambda_{v,w}}, \quad (03)$$

onde  $I_{v,w}$  é a intensidade medida,  $C(\lambda_{v,w})$  é a resposta espectral do monocromador,  $A_{v,w}$  são as probabilidades de emissão,  $\lambda_{v,w}$  é o comprimento de onda da transição,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $[N_v]$  é a concentração do estado  $N_2(C^3\Pi_u, v)$  neste caso específico. As concentrações obtidas podem ser ajustadas segundo uma distribuição de Boltzmann (caso mais simples; ver distribuição de Treanor), cujo coeficiente angular fornece uma estimativa para o valor da temperatura vibracional [40]. De fato, obtemos a temperatura de  $N_2(C^3\Pi_u)$ , mas estamos interessados na temperatura vibracional do estado fundamental  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Supõe-se então a aproximação adiabática [39], de forma que a matriz de Franck-Condon [9] possa ser empregada na obtenção da temperatura vibracional do estado fundamental. Usualmente multiplica-se seu inverso pela matriz da distribuição vibracional de  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Conhecida a população vibracional do estado  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , ajusta-se esta por uma função de Boltzmann, de forma que a temperatura vibracional do estado eletrônico fundamental seja obtida. A temperatura vibracional de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  é um parâmetro que possibilita estimar-mos de forma geral o estado da FDV na descarga. Notemos que a FDV da descarga de  $N_2$  não é representada por uma distribuição de Boltzmann, mas uma distribuição de Treanor-Gordiets [40]. Contudo, tais distribuições são bastante similares em seus primeiros níveis vibracionais e a estimativa da temperatura vibracional, segundo uma distribuição de Boltzmann, pode ser de grande auxílio para o modelo cinético, onde de fato a FDV assume a forma de uma Treanor-Gordiets.

A temperatura do gás é obtida a partir da temperatura rotacional do sistema, pois considera-se que tais graus de liberdade estejam em equilíbrio termodinâmico. Há dois

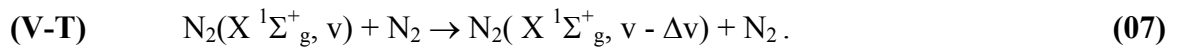
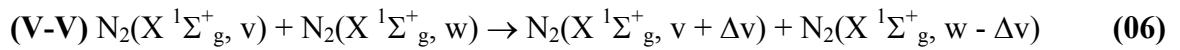
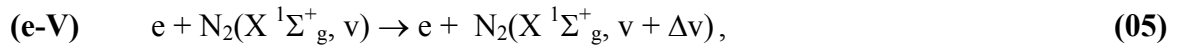
métodos para obtê-la: o primeiro se utiliza da sequência de bandas rotacionais do 2º sistema positivo e o segundo utiliza-se da relação entre duas cabeças de bandas rotacionais do 1º sistema positivo. Por ser mais simples, adotamos o 2º método [41]. Na referência [42], medidas simultâneas da temperatura do gás foram realizadas e foram observadas as mesmas temperaturas, independentemente do método. A figura 3 mostra o espectro ro-vibracional empregado na estimativa da temperatura do gás. A razão entre as intensidades  $P_1$  (774.8 nm) e  $P_2$  (773.5 nm) é então utilizada como parâmetro numa equação que nos fornece a temperatura. A equação pode ser escrita como:

$$T = 183.3 + 506 e^{\frac{0.8 - x}{0.23}}, \quad (04)$$

onde  $x$  é  $P_1/P_2$ .

## 1.2) Cinética vibracional de não equilíbrio

Para se compreender como a FDV evolui na descarga e na pós-descarga é necessário que se conheça a cinética vibracional de não equilíbrio. No caso de não equilíbrio, os graus de liberdade vibracionais encontram-se parcialmente desacoplados dos translacionais, ou de forma equivalente, a temperatura vibracional e translacional diferem bastante. Sistemas moleculares bombardados por elétrons de baixa energia são capazes de produzir tais distribuições vibracionais cuja temperatura vibracional pode exceder, por até uma ordem de grandeza, a temperatura translacional. A descarga de  $N_2$  é um sistema de cinética de não equilíbrio como podemos verificar experimentalmente medindo-se as temperaturas do gás e vibracional. O processo de formação das populações vibracionais do estado eletrônico fundamental  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 0 \leq v \leq 45)$  pode ser dividido basicamente em três etapas: a introdução dos quanta no sistema (fônons nos níveis inferiores), realizada pelos elétrons (troca e – V), a redistribuição destes fônons para os diversos níveis (trocas V – V) e sua dissipação (trocas V – T). Estas reações são expressas da seguinte forma:



A descarga  $N_2$  contém moléculas com níveis vibracionais intermediários ( $v \sim 15$ ) e superiores ( $v \sim 30$ )<sup>1</sup> significativamente povoados devido às reações colisionais de troca V-V (ver reação 06).

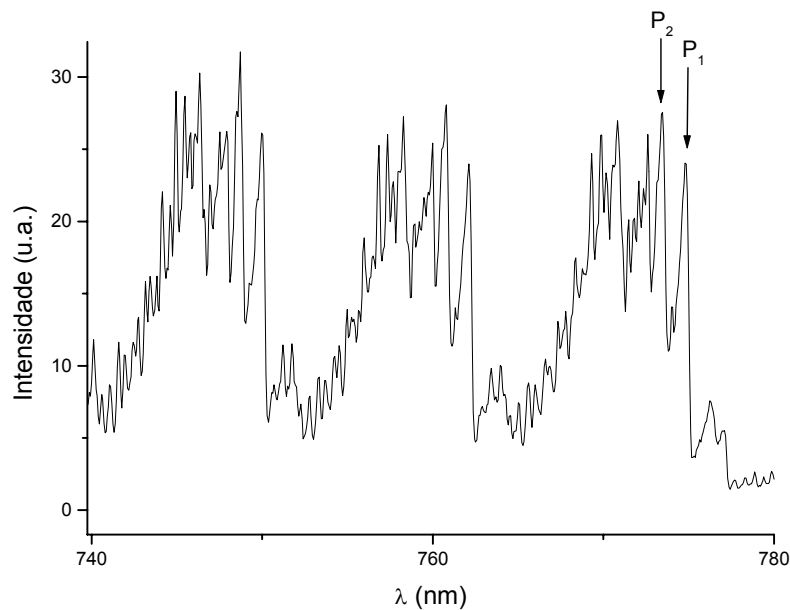


Figura 3 – Bandas do 1º sistema positivo utilizadas no cálculo da temperatura do gás.

O fenômeno interessante de povoamento desses níveis é explicado devido a maior eficiência das reações V-V em relação aos outros mecanismos (expresso pelas constantes de reação). A figura 4 mostra a evolução da distribuição vibracional em função do tempo de residência da descarga. A distribuição de pseudo-equilíbrio ou quasi-estacionária apresenta as seguintes características (lado esquerdo da figura, para  $t = 20$  ms): **(1)** distribuição de Treanor

<sup>1</sup> A classificação relativa aos níveis vibracionais foi por nós sugerida de maneira arbitrária, não se tratando na literatura de uma classificação obrigatória.

para os níveis inferiores ( $v < v_{\text{inversão}}^2$ ), (2) patamar para os níveis intermediários e (3) “cauda” para os níveis superiores.

Na pós-descarga os mecanismos permanecem os mesmos com exceção do campo elétrico aplicado. O mecanismo e-V torna-se mais sutil visto que a FDEE tende a relaxar na ausência de campo elétrico (ver densidade do íon excitado  $N_2^+(B)$  na figura 30). Os processos V-V e V-T irão atuar da mesma forma que atuam na descarga até que a distribuição relaxe. A diferença esperada concerne as constantes de reação que variam significativamente com a temperatura do gás. Então, na pós-descarga, temos um processo de relaxação e não uma distribuição estacionária como no caso da descarga. A figura 5 mostra uma distribuição obtida por nosso modelo para a condição de pós-descarga. Esta se inicia com uma Boltzmann e relaxa na ausência de elétrons para bombeá-la.

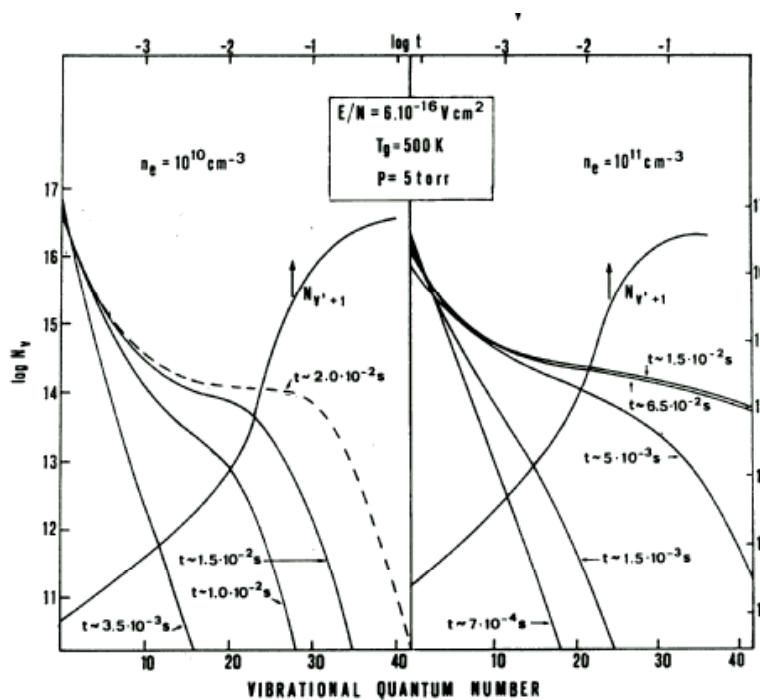


Figura 4 – Distribuição vibracional das moléculas  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  na descarga [40].

<sup>2</sup> O nível referenciado é conhecido como nível de inversão da distribuição de Treanor e depende da temperatura do gás e da temperatura vibracional [40].

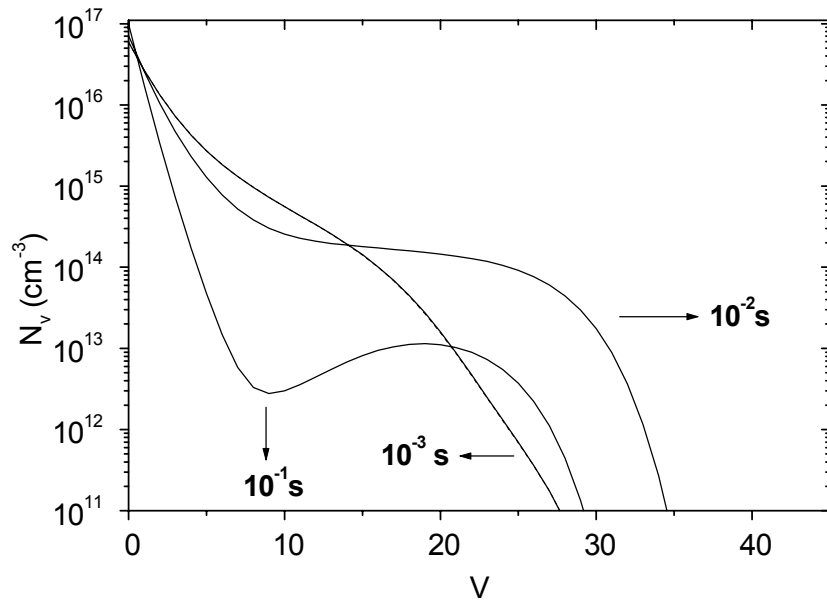


Figura 5 – Evolução da distribuição vibracional na pós-descarga obtida a partir do modelo numérico desenvolvido neste trabalho.

### 1.3) Descargas Elétricas

Na natureza podemos encontrar diversos tipos de plasmas. Na literatura encontra-se que a definição de plasma é a de um estado ionizado da matéria onde existe um balanço entre cargas positivas e negativas, de forma que este se encontra com uma carga líquida quase nula. Aqueles utilizados em tratamentos de materiais são conhecidos como plasmas frios. Costuma-se caracterizar o plasma como frio ou quente segundo sua densidade e temperatura eletrônica. A temperatura eletrônica, muitas vezes, pode ser estimada a partir de uma distribuição de Boltzmann da energia cinética dos elétrons. As descargas utilizadas no LABMAT (Laboratório de Materiais) são usualmente conhecidas como descargas luminescentes de corrente contínua. Estas apresentam densidades eletrônicas da ordem de  $10^8$ - $10^{13}$  elétrons/ $\text{cm}^3$  e temperaturas da ordem de 1 a 10 eV (elétron-Volt). As descargas de corrente contínua são geradas entre dois eletrodos submetidos a uma diferença de potencial elétrico (energia potencial elétrica). Faremos uma breve descrição de uma descarga luminescente gerada por uma fonte de corrente contínua e seus mecanismos cinéticos. A seguir, discutiremos brevemente os princípios de uma descarga micro-ondas.

### 1.3.1) Princípios de funcionamento de uma descarga de corrente contínua

Descargas luminescentes podem ser obtidas por geração de um potencial elétrico entre dois eletrodos imersos em um gás e desenvolvem-se mais facilmente às baixas pressões ( $p < 100$  torr), ainda que possam ocorrer às altas pressões ( $p > 1$  atm) em condições especiais, como por exemplo o contínuo esfriamento do cátodo para evitar a transição da descarga luminescente para a descarga em arco (descarga térmica) [5]. O potencial aplicado, no caso de uma descarga de corrente contínua, apresenta um caráter estacionário, de forma que a diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos é, em média, um valor constante  $\Delta V$  (V). O eletrodo cujo valor de potencial elétrico é mais elevado denomina-se anodo e aquele cujo valor de potencial elétrico é menor denomina-se catodo. Os espectros apresentados nas figuras 1-3 foram obtidos em descargas de corrente contínua, cuja diferença de potencial aplicada entre os eletrodos foi da ordem de 1000-3000 V (tensão típica de ruptura do dielétrico) e a corrente, da ordem de 10-80 mA.

Gerado o plasma, ou fechado o circuito elétrico (circuito externo + tubo de descarga), deveremos encontrar o gás no interior do tubo num estado ionizado. No caso da coluna positiva (vamos tratar deste conceito em breve), parte do circuito que se comporta segundo a definição de plasma, o gás ionizado contém uma densidade de partículas carregadas muito menor do que a densidade de espécies neutras, aproximadamente a uma razão de  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$ . Um gás ionizado nestas condições denomina-se **plasma fracamente ionizado**.

O plasma gera, através de diversos tipos de reações, espécies excitadas (energia cinética + energia potencial), íons, elétrons e fótons. São estas reações as responsáveis pela manutenção da corrente no tubo e emissão de luz. Dos inúmeros tipos possíveis de reações vamos citar algumas, consideradas como reações importantes segundo a literatura [43]. A seguinte nomenclatura será utilizada:

- X,Y,Z      átomos e/ou moléculas no estado fundamental
- X\*,Y\*,Z\*    átomos e/ou moléculas no estado excitado

- $e^-$  elétron
- $h\nu$  fóton com energia  $E = h\nu$

As reações envolvendo elétrons como reagente são:

- (1)  $e^- + X \rightarrow X^* + e^-$   
 $e^- + X \rightarrow X^{**} + e^-$  (Excitação por colisão eletrônica)
- (2)  $e^- + X^* \rightarrow X + e^-$  (Colisão superelástica, gerando elétron rápido)
- (3)  $e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$   
 $e^- + X^* \rightarrow X^+ + 2e^-$  (Ionização por colisão eletrônica)
- (4)  $X^+ + X + e^- \rightarrow 2X$  (Recombinação elétron-íon a 3 corpos)
- (5)  $e^- + YZ \rightarrow e^- + Y^+ + Z^-$   
 $e^- + YZ \rightarrow 2e^- + Y^+ + Z$  (Dissociação molecular acompanhada de ionização)
- (6)  $e^- + YZ^+ \rightarrow Y + Z^*$  (Recombinação eletrônica dissociativa).

Notemos que nos processos descritos acima poderíamos ter fótons reagindo no lugar dos elétrons. Ainda, poderíamos ter íons ou nêutrons como reagentes. Contudo, em se tratando de íons, tais processos são pouco prováveis, visto que estes teriam que ser extremamente energéticos e tais partículas são raras (a energia cinética dos íons é muito menor do que aquela dos elétrons visto que sua massa é muito maior).

Dois processos envolvendo íons são bastante importantes:

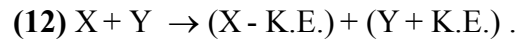
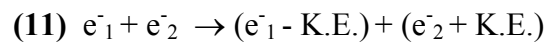
- (7)  $X + Y^+ \rightarrow X^+ + Y$  (Transferência de carga)
- (8)  $X^- + Y^+ \rightarrow XY$  (Recombinação íon-íon).

O primeiro deles é um mecanismo bastante importante na região da bainha catódica, conceito que será visto adiante.

Entre partículas neutras temos:

- (9)  $X^* + Y \rightarrow X + Y^*$  (Transferência de excitação)
- (10)  $X^* + Z^{**} \rightarrow X + Z^+ + e^-$  (Ionização de Penning).

Todas as reações acima são reações oriundas de choques inelásticos, isto é, após a colisão a energia interna dos estados envolvidos alterou-se. Há também processos de colisões elásticas :



A partir deste ponto já podemos entender melhor como funciona a descarga de corrente contínua estacionária, a qual é um caso particular das descargas auto-sustentáveis. Esta denominação aplica-se quando encontramos uma descarga cuja produção de cargas compensa sua perda, ou quando ocorre o balanço de cargas de forma que o grau de ionização seja mantido. A perda de cargas ocorre nos eletrodos, nas superfícies do recipiente e no volume do gás. A perda de cargas representa um dos mecanismos de perda de energia do sistema físico. Há outros mecanismos de perda de energia, os quais ocorrem graças às colisões das partículas eletricamente neutras e às emissões de fótons. No caso de uma descarga auto-sustentável, todos os mecanismos devem ser compensados para a manutenção da descarga. A reposição de energia vem diretamente do campo elétrico resultante da diferença de potencial aplicado. Esta é transferida aos elétrons em forma de energia cinética, à medida em que estes são acelerados pelo campo elétrico. Os elétrons então, no caso de uma descarga onde os mecanismos de impacto eletrônico são predominantes, são os principais geradores da ionização do gás e, conseqüentemente, da geração de mais elétrons.

Resta-nos conhecer de uma forma bastante superficial como a descarga, juntamente com suas propriedades, apresenta-se ao longo do tubo, entre os dois eletodos. As descargas luminescentes podem apresentar mais de nove regiões distintas no interior do tubo [5], as quais foram listadas abaixo. Duas destas regiões ( iii e iv ) são necessárias à existência da descarga, as outras não são fundamentais. Para determinadas condições de temperatura, pressão, material dos eletrodos e distância de separação destes a descarga apresentará todas as regiões:



- (i) Espaço escuro de Aston ( “Aston Dark Space”)
- (ii) Bainha de luminescência catódica ( “The Cathode Glow Layers or Sheaths”)
- (iii) Espaço escuro catódico ( “ The Cathode Dark Space “)
- (iv) Luminescência negativa ( “The Negative Glow”)
- (v) Espaço escuro de Faraday ( “The Faraday Dark Space”)
- (vi) Coluna positiva ( “Positive Column”)
- (vii) Espaço escuro anódico ( “The Anode Dark Space”)
- (viii) Luminescência anódica ( “The Anode Glow”)

As três primeiras regiões constituem a região catódica e as duas últimas constituem a região anódica. Diferentemente do que o nome sugere, os espaços escuros emitem luz. No entanto, a intensidade de emissão é muito baixa e o humano não é capaz de percebê-la visualmente. O primeiro ponto a ser notado, dentre as propriedades da descarga luminescente, é a variação do potencial entre os eletrodos. Este varia de zero (catodo aterrado) até um valor  $V_c$ , ligeiramente inferior ao potencial do anodo (potencial máximo), dentro de uma região de comprimento  $d_c$ , após a qual, a diferença de potencial é muito baixa, voltando a ter algum gradiente significativo somente na região anódica. A este valor de potencial denominamos **queda de potencial catódico** e este depende basicamente da combinação do gás e do material do cátodo. Dentro da região de queda catódica temos elétrons sendo acelerados em direção ao anodo, enquanto que os íons positivos são acelerados em direção ao cátodo. Note que existe uma diferença entre a velocidade final alcançada pelos íons, em relação àquela alcançada pelos elétrons, devido à diferença de massa entre estes. Assim, para cada tipo de partícula encontraremos uma certa distribuição de energia cinética, ou de velocidades.

Devido à significativa quantidade de energia transferida pelo campo elétrico aos íons, durante o processo de aceleração na bainha catódica, estes, ao colidirem com a superfície do eletrodo, geram dois processos importantes: o "sputtering" e a geração de elétrons

"secundários". A produção de elétrons por bombardeamento iônico é caracterizada pelo fator  $\gamma_i$  e este depende do tipo de íon incidente e também do material que constitui o cátodo. Uma das propriedades do material constituinte do catodo, a qual resulta em alteração das taxas de produção de elétrons "secundários" e também do "sputtering", é sua configuração cristalográfica. Esta está sempre sujeita a distorções segundo o grau de "contaminação" do material. A outra parte dos elétrons é gerada na coluna positiva. A coluna positiva surge para fechar o circuito elétrico (gerar uma impedância) entre os dois eletrodos. Quando estes estão suficientemente próximos, os elétrons gerados na bainha catódica apresentam energia suficiente para fechar o circuito entre os dois eletrodos. De forma bastante resumida, a ionização ocorre principalmente na região de queda catódica e, quando necessário, na região de coluna positiva. Estamos estudando a região da coluna positiva ( $v_i$ ), a qual corresponde à tradicional definição de "plasma", ou seja, a de quase neutralidade do estado ionizado da matéria.

### **1.3.2) Descargas micro-ondas geradas por ondas de superfície**

Os plasmas induzidos por micro-ondas são usualmente gerados por meio de um aplicador de ondas eletromagnéticas (cavidade ressonante), localizado fora do tubo de descarga, que consiste de um material dielétrico de baixa perda, como por exemplo, a sílica fundida. O plasma é sustentado por ondas eletromagnéticas e as condições para sua manutenção são determinadas pelas partículas carregadas e mecanismos de perda de energia. A FDEE usualmente depende da frequência do campo,  $\omega/2\pi$ , e portanto, difere daquela encontrada na descarga de corrente contínua, onde  $\omega = 0$ . Na condição estacionária, o campo elétrico efetivo se escreve como:

$$E_e = E_{\text{RMS}} \frac{v_c}{(v_c^2 + \omega^2)^{\frac{1}{2}}} \quad , \quad (08)$$

e este deve ser tal que a FDEE provenha o balanço exato entre a taxa de ionização e a taxa de perda das partículas elétricas, que ocorre preponderantemente por difusão seguida de

recombinação. Na equação acima aparecem o valor quadrático médio da parte real do fasor  $\mathbf{E} \exp(i\omega t)$ , conhecida como  $E_{RMS}$ , a frequência de colisão eletrônica para transferência de momentum,  $\nu_c$ , e a frequência angular do campo,  $\omega$ . Denominam-se plasmas microondas aqueles que são gerados por campos eletromagnéticos com frequências acima de 300 MHz, que correspondem a comprimentos de onda inferiores a 1 m, comparáveis às dimensões da câmara. Neste trabalho estamos utilizando um gerador de potência microondas que opera à frequência  $\omega/2\pi = 2450$  MHz. Quando  $\omega \gg \nu_c$ , a FDEE é aproximadamente estacionária. Esta condição é satisfeita às baixas e moderadas pressões (alguns torr) e frequências acima daquelas da ordem de 10 a 100 MHz. A FDEE estacionária ( $F_0$ ) obedece então à equação de Boltzmann homogênea (independente do espaço e tempo), a saber:

$$-\frac{2}{3} \frac{d}{du} \left[ u^{\frac{3}{2}} \nu_c(u) u_c \frac{dF_0}{du} \right] = S_0(F_0) , \quad (09)$$

onde

$$u_c = \frac{eE^2}{m_e \nu_c^2} \quad (10)$$

é a energia média (por período) transferida via processos colisionais entre os elétrons possuindo uma energia reômica  $u$ , devido ao campo de alta frequência. O termo de colisão da equação de Boltzmann ( $S_0$ ) leva em conta as colisões elétron-partícula neutra (elásticas e inelásticas) e colisões elétron-elétron (ver ref. [34] para a descarga  $N_2$ ). A equação (09) pode ser vista como a equação da continuidade no espaço de energia dos elétrons. O termo do lado esquerdo representa a divergência de energia devido ao fluxo eletrônico no espaço e o termo do lado direito representa a taxa líquida de geração de energia devido à aparição de elétrons resultante das colisões.

Ondas eletromagnéticas de superfície podem ser utilizadas para sustentar a coluna de plasma. Este tipo de descarga, que constitui um caso particular das descargas de alta frequência, vem sendo desenvolvido desde a década de 70 [44]. A onda é excitada numa das extremidades da

coluna, pelo lançador, e viaja ao longo desta, na interface plasma-dielétrico. A onda pode se propagar em diferentes modos. Numa geometria cilíndrica, cada modo é caracterizado pela variação da intensidade do campo elétrico em função do ângulo azimutal. As descargas mais utilizadas baseiam-se na propagação do modo azimutal simétrico ( $m = 0$ ). Neste trabalho utilizamos o dispositivo gerador de ondas de superfície ( $m = 0$ ) denominado surfatron. O circuito equivalente de uma fonte de descarga gerada por ondas de superfície é apresentado na figura 6. O lançador de ondas pode ser representado por uma rede de duas portas inserida entre a linha de alimentação e a fenda (zona de geração do plasma), cuja impedância é  $Z_f$ . O dispositivo surfatron tem na realidade duas funções, a conformação espacial do campo e o casamento de impedâncias (entre a entrada e a descarga). A fenda (fig.7) localiza-se entre os dois tubos metálicos (exterior e interior) de forma que a potência de alta frequência fornecida ao lançador gere um campo elétrico extremamente forte nesta região, o qual é responsável pela excitação das ondas eletromagnéticas. A potência deixando a fenda propaga-se através de ondas eletromagnéticas viajantes nos dois sentidos do tubo de descarga. O corpo principal do surfatron consiste numa linha coaxial curto-circuitada numa das extremidades. O acoplamento de potência é feito pelo acoplador capacitivo construído a partir de um cabo coaxial semi-rígido introduzido radialmente no interior da estrutura, cuja outra extremidade é ligada à linha de transmissão de entrada. A extremidade do cabo coaxial no interior do dispositivo, sem a parte exterior do cabo, é ligada a uma placa, cuja forma é aquela da seção externa do cilindro. O acoplador pode mover-se ao longo da direção radial, sem rotação, de forma que a parte imaginária da impedância de entrada possa ser regulada, garantindo em parte o acoplamento de potência. A parte real é ajustada pelo pistão localizado na parte traseira do corpo do surfatron. O adequado ajuste de impedância permite que obtenhamos uma descarga com um mínimo de potência refletida ( $< 4\%$  neste trabalho). A densidade eletrônica é máxima na fenda e diminui até a densidade crítica de manutenção da descarga, no final da coluna de plasma. Esta pode ser estimada para descargas onde  $\omega \gg \nu_c$  [44]. Neste caso:

$$n_c = \omega^2 \varepsilon_0 \frac{m_e}{e^2} (1 + \varepsilon_w) = 1.2 \times 10^4 f_0^2 (1 + \varepsilon_w) \text{ (cm}^{-3}\text{)}, \quad (11)$$

onde  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_w$  são respectivamente a permissividade no vácuo e no dielétrico, 3.8 para o Quartzzo, e  $f_0$  é a frequência da fonte em MHz. Quando  $\omega/v_c$  é maior do que a unidade, mas não muito maior, a densidade crítica é maior do que aquela fornecida pela relação (11). A descarga  $N_2$ , às pressões de alguns torr, tem  $v_c$  da ordem de  $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  [33]. Portanto, para a fonte 2.45GHz,  $\omega/v \sim 3$  e podemos estimar que  $n_c > 3.46 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . De acordo com as características do surfatron, onde a potência é injetada na fenda, além da densidade eletrônica ser máxima nesta região, também o são as temperaturas do gás e vibracional e densidade das espécies moleculares excitadas [35]. Esse fenômeno resulta da variação axial do campo elétrico reduzido, que é máximo na fenda. Notemos que, apesar dos mecanismos cinéticos da descarga  $N_2$  gerada por ondas de superfície (ver eq.(09)) serem os mesmos que aqueles encontrados na coluna positiva, esta difere em muito da descarga de corrente contínua, visto que, na última, o campo elétrico reduzido, densidade de espécies excitadas e temperaturas vibracional e do gás são constantes ao longo de toda sua extensão (coluna positiva) [46]. Na descarga de corrente contínua, os íons produzidos na coluna positiva são acelerados através da queda catódica gerando elétrons secundários ao colidirem com o cátodo, os quais, por sua vez, são auxiliares na ionização total da descarga. Na descarga micro-ondas, a frequência de oscilação do campo elétrico é tão rápida que os íons, dada sua massa, não conseguem acompanhar a oscilação do campo, encontrando-se praticamente estacionados. A distribuição radial da densidade eletrônica e espécies excitadas nestas duas descargas também é diferente. Na descarga gerada por ondas de superfície, as densidades eletrônica e das espécies excitadas podem ser máximas próximo ao tubo de descarga, enquanto que, na coluna positiva, as densidades eletrônica e das espécies excitadas são máximas no centro do tubo. Este fenômeno pode ocorrer nas descargas geradas por ondas de superfície pois o campo elétrico apresenta máxima intensidade na periferia do tubo.

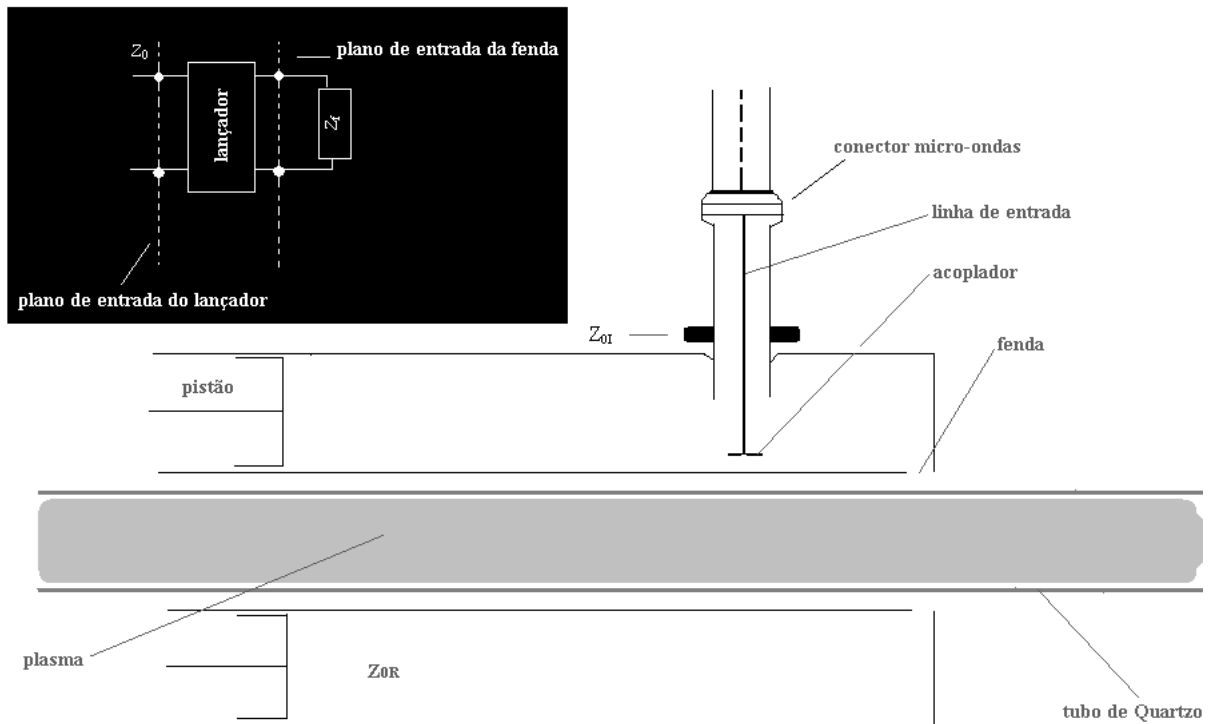


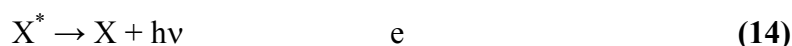
Figura 6 – Vista em corte longitudinal do dispositivo surfatron. Em detalhe, circuito representando o dispositivo surfatron.

#### 1.4) Actinometria

A actinometria é um método que permite-nos estimar as concentrações relativas de uma espécie em seu estado eletrônico fundamental  $X$  a partir de medidas de espectrometria óptica de emissão. O princípio do método é baseado nos processos de excitação de duas espécies, a espécie  $X$  e o actinômetro  $A$ , quando:

- (1) o actinômetro não perturba o plasma.
- (2) ambos os estados fundamentais,  $X$  e  $A$ , são excitados aos estados radiativos,  $X^*$  e  $A^*$ , por impacto eletrônico direto.
- (3) as secções de choque de excitação de  $X^*$  e  $A^*$ , que são funções da energia dos elétrons, apresentam formas similares e limiares de excitação próximos.
- (4) O processo de perda dos estados excitados deve ser preponderantemente a emissão radiativa.

A cinética geral envolvendo os estados acima seria então:



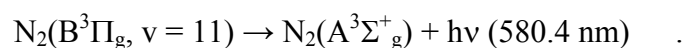
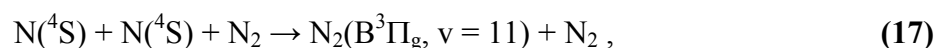
A relação obtida a partir dos mecanismos (12)-(15) e a relação entre intensidades de emissão e densidades das espécies emissoras [47] fornece-nos:

$$\frac{[X]}{[A]} = k \frac{I_{X^*}}{I_{A^*}}, \quad (16)$$

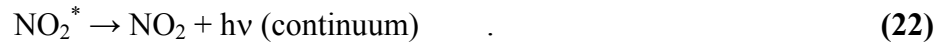
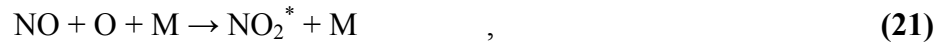
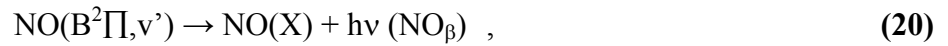
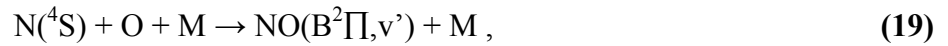
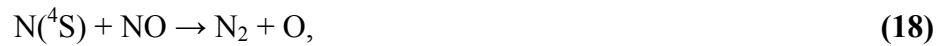
onde  $I_{X^*}$  e  $I_{A^*}$  são as intensidades de emissão dos processos (14) e (15),  $k$  é uma constante oriunda da óptica do sistema [48] e  $[A]$  é a densidade do actinômetro, a qual é conhecida. Muitas vezes, mas não necessariamente, o actinômetro é um gás raro. Quando outros mecanismos de perda das espécies excitadas são relevantes, como por exemplo o quenching, estes devem ser introduzidos na cinética e, conseqüentemente, na relação (16). A constante  $k$  passa a depender também da FDEE (função distribuição de energia dos elétrons) se as secções de choque e limiares de excitação de  $X^*$  e  $A^*$  não forem similares. Também, se desejarmos obter a densidade absoluta de  $X$ , devemos conhecer  $k$  em função da FDEE, que é função de  $k_{13}/k_{12}$ .

### 1.5) Titulação química com monóxido de nitrogênio

As densidades de  $N(^4S)$  podem ser determinadas na pós-descarga a partir da titulação química, que produz emissões ópticas, e da própria emissão típica oriunda da recombinação a três corpos do nitrogênio atômico no estado fundamental. Na pós-descarga distante, o único mecanismo capaz de gerar emissões ópticas com intensidade significativa é o mecanismo:



Supõe-se que isto ocorre devido às densidades do estado  $N(^4S)$  serem muito superiores a qualquer outra densidade de estados ativos ou reativos. Denomina-se este tipo de pós-descarga de pós-descarga de Lewis-Rayleigh. Observando-se as reações acima, pode-se notar que a intensidade de emissão da banda 580.4 nm (figura 7) será proporcional à raiz quadrada da densidade de  $N(^4S)$ . Portanto, podemos nos servir destas emissões para monitorarmos a densidade de  $N(^4S)$  na pós-descarga distante. A titulação química, feita pela introdução de NO neste tipo de pós-descarga, baseia-se na seguinte cinética adicional:



A reação (18), cuja constante de reação tem valor de  $1.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ , é muito mais rápida do que a reação (19), cuja constante tem valor  $10^{-32} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$  (reação a três corpos). À pressão de 1 torr,  $k_{19} \sim 10^{-15} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \ll k_{18}$ . Portanto, ao iniciarmos a injeção de NO na pós-descarga, estaremos imediatamente (em relação ao consumo de O) criando átomos de oxigênio. Notemos que a constante da reação (21) é também muito inferior àquela da reação (18). Conforme aumentamos a concentração de NO, a intensidade da banda 580.4 nm do  $N_2$  irá diminuir. Após uma certa densidade de NO, as emissões do sistema  $NO_\beta$ , geradas devido aos mecanismos (19) e (20), muitas vezes são observadas. O aumento da densidade de NO também provoca a diminuição das emissões deste sistema. Existe um ponto, quando chegamos a uma densidade de NO igual àquela de  $N(^4S)$ , ou equivalentemente  $Q_{NO} = Q_{N(^4S)}$ , em que não mais existirão átomos de  $N(^4S)$ . Neste ponto, denominado de ponto de extinção, as emissões da banda 580.4 nm e do sistema  $NO_\beta$  não são mais observadas. Aumentando ainda a densidade de NO, passamos a observar o continuum gerado pelos mecanismos (21) e



(22). Neste trabalho monitoramos o comprimento de onda de 555 nm para o continuum. Utilizamos a intersecção da reta ajustada à variação da intensidade da banda 580.4 nm em função da taxa de fluxo de NO, com aquela da variação da intensidade de 555 nm, para determinarmos o ponto de extinção (ver figura 8). Uma vez determinada a densidade de NO, no ponto de extinção, determinamos automaticamente a densidade de  $N(^4S)$ . Esta é associada ao valor da intensidade de emissão da banda 580.4 nm anterior à introdução do NO. Portanto, as intensidades desta banda são calibradas em valores absolutos de  $N(^4S)$ . A titulação deve ser preferencialmente realizada às pressões moderadas de forma que o quenching de NO(B) e  $NO_2$  seja minimizado.

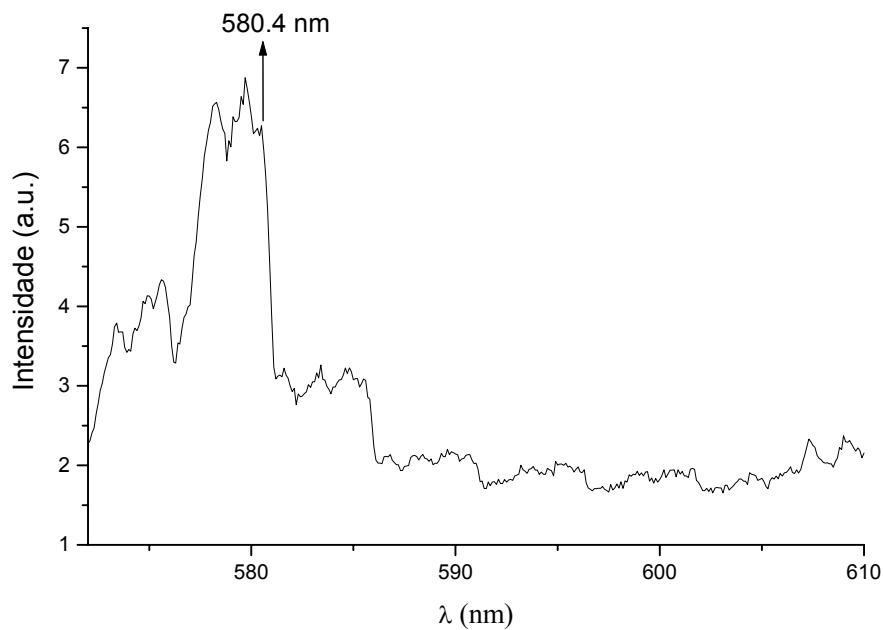
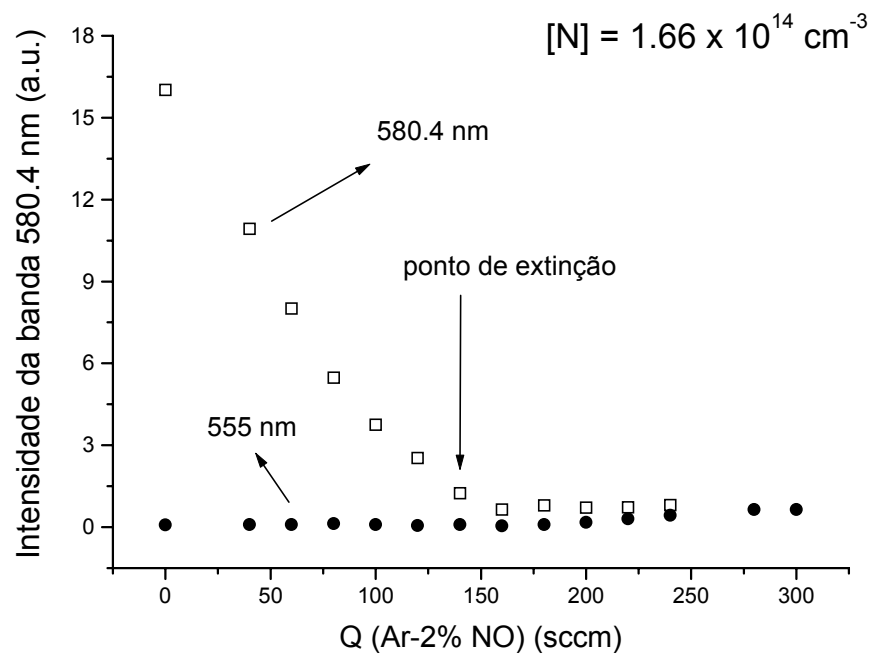


Figura 7 - Espectro registrado entre 571 e 610 nm.



**Figura 8** – Variação das intensidades das emissões para os comprimentos de onda de 580.4 nm e 555 nm em função da concentração de Ar-2% NO. Condições experimentais: 900 sccm Ar, 100 sccm N<sub>2</sub>, 2 torr e 80 W.

## 2. Descrição e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e resultados experimentais referentes às medidas de espectrometria óptica realizadas na descarga e pós-descarga. Apresentamos a caracterização da pós-descarga em função dos parâmetros da descarga de corrente contínua: corrente da descarga ( $I$ ), pressão ( $p$ ), taxa de fluxo ( $Q$ ) e posição na pós-descarga ( $z$ ). As medidas espectroscópicas foram realizadas em comprimentos de onda encontrados na faixa de 300 - 850 nm. Nesta faixa, cobrimos algumas transições dos 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> sistemas positivos do nitrogênio e o 1<sup>o</sup> sistema negativo do íon molecular de nitrogênio. Também estão incluídos nesta faixa, emissões dos átomos excitados de nitrogênio e argônio, além daquelas oriundas das moléculas de NO e NO<sub>2</sub>. Estas são utilizadas nos estudos sobre a dissociação das moléculas na descarga microondas. Tanto a análise da descarga, como da pós-descarga, envolvem medidas das temperaturas do gás e vibracional em função dos parâmetros experimentais estudados.

### 2.1 Descrição dos sistemas experimentais e procedimentos utilizados

Utilizamos neste trabalho quatro sistemas experimentais diferentes. O primeiro foi aquele utilizado nos estudos da dissertação de mestrado (LABMAT) [11]. Outros 2 sistemas, um montado no ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica) e outro montado no CPAT (Centre de Physique des Plasmas et de leurs Applications), constituindo como no primeiro caso, descargas de corrente contínua, são extremamente semelhantes ao primeiro. O último sistema, também montado no CPAT, consistia de uma descarga microondas. Portanto, apresentando características diferentes dos três primeiros. A característica comum a todas as descargas estudadas é que estas são descargas em fluxo e que trabalhamos com baixos valores de pressão (1 - 20 torr). Assim, todos os sistemas requerem um sistema de vácuo primário. Na

figura 9, apresentamos a descrição experimental para os sistemas de descarga de corrente contínua. A descarga DC ("direct current") é gerada entre dois eletrodos cilíndricos semi-occos, montados em anexo no tubo onde a coluna positiva é gerada. Tal montagem minimiza as perturbações no fluxo gasoso de forma que se espera uma descarga fluindo em fluxo laminar. Em ângulo reto em relação ao tubo de descarga e, com o auxílio de um dispositivo "Wood trap", é montado o tubo de pós-descarga. Este dispositivo é empregado para minimizar o sinal residual da luz oriunda da descarga na região de pós-descarga. No final do tubo de pós-descarga ligamos o sistema de vácuo. Utilizamos bombas mecânicas, modelo EH-250 ou similar, da marca Edwards. Em todos os experimentos utilizamos transdutores de pressão do tipo Baratron (transdutores capacitivos), da marca MKS, modelos 626A e LAF 240B, cobrindo as faixas de pressão de 0.1 - 10 torr (ITA e LABMAT) e 1 - 100 torr (CPAT). A taxa de fluxo gasoso foi ajustada utilizando-se fluxímetros (MKS, Brooks e Air Liquide), devidamente calibrados, cobrindo a faixa de 50 - 1000 sccm ( $0.05 - 1 \text{ Slm}^{-1}$ ). Nas montagens do ITA e LABMAT, os eletrodos encontravam-se separados por uma distância de 20 cm, enquanto que no CPAT, a distância de separação inter-eletrodos era de 12 cm. Nas duas primeiras montagens, os raios internos, tanto dos tubos de descarga como dos tubos de pós-descarga, mediam 0.7 e 0.8 cm (int.), respectivamente. Portanto, podemos considerar, de um certo modo, que as montagens do ITA e LABMAT sejam muito semelhantes no que diz respeito à geometria. A montagem do CPAT apresentava uma geometria um pouco mais complexa com relação às medidas dos tubos de descarga e pós-descarga. Contudo, podemos descrever a geometria do sistema da seguinte forma aproximada: o raio interno do tubo de descarga media 0.3 cm e o raio interno do tubo de pós-descarga media 0.6 cm por uma extensão de 2.5 cm e 0.9 cm até o seu final ( $\sim 50$  cm). O tubo de pós-descarga do ITA apresentava um comprimento de aproximadamente 1 metro e aquele do LABMAT, aproximadamente 25 cm. As medidas realizadas no CPAT foram feitas com a descarga

resfriada por um jato de ar comprimido (pressão de 1.5 -2 bar). Nesses experimentos, utilizamos fontes de alta voltagem que atingiam valores máximos de até 3000 V e de corrente de até 80 mA. Em todos os casos, o catodo encontrava-se aterrado ( $V = 0 \text{ V}$ ) e o anodo num potencial positivo. Integramos ao circuito um amperímetro de forma a medirmos a corrente no circuito. As flutuações de corrente não ultrapassavam 5 % do valor total medido na pior situação, ou seja, valores de corrente mais baixos (da ordem de 10 mA). Entre os eletrodos, no tubo de descarga, inserimos sondas de Languimur de forma a medirmos a queda de potencial no interior da coluna positiva. Acoplamos a estas um voltímetro ligado a um divisor de voltagem. A distância entre as sondas media 10 cm nas montagens do LABMAT e ITA e 5 cm na montagem do CPAT. O vidro utilizado era do tipo Pyrex, mais facilmente trabalhado do que o Quartzo e muito útil em descargas de baixa temperatura (descargas de corrente contínua).

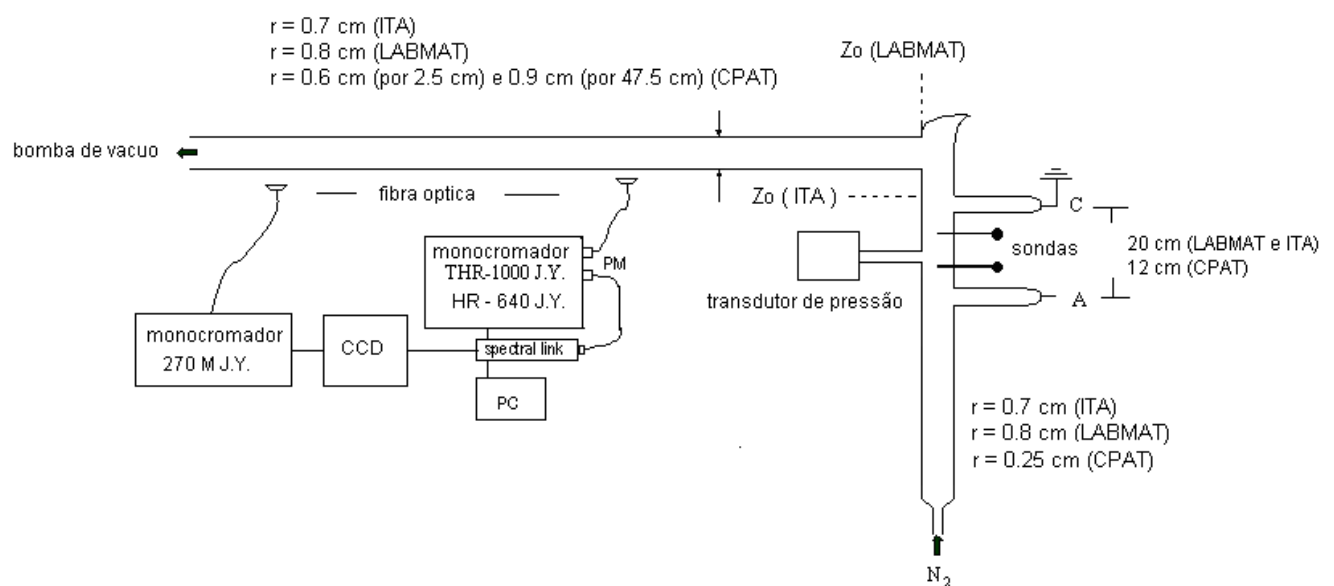


Figura 9 - Montagem experimental da descarga de corrente contínua. Descrição geral das montagens realizadas no CPAT, LABMAT e ITA.

Para medirmos as emissões trabalhamos com três sistemas ópticos diferentes. Em todos os casos empregamos a fibra óptica para medirmos as emissões da descarga e pós-descarga, a

qual permitiu-nos variar facilmente a posição de aquisição do sinal. No LABMAT, trabalhamos com o monocromador HR-640 de marca J.Y. (Jobin-Yvon) com uma rede de difração de 1200 fendas/mm e uma fotomultiplicadora de marca Hamamatsu R928. No CPAT, trabalhamos com um monocromador de varredura rápida, modelo S 270M, também da J.Y., com uma rede de 1200 fendas/mm e um detector do tipo CCD ("Charge Coupled Device"). No ITA, trabalhamos com um monocromador THR - 1000 da J.Y., de alta resolução, com uma rede de 1800 fendas/mm e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Visto que as bandas e linhas medidas eram facilmente observadas em todos os sistemas experimentais, ou seja, a razão entre sinal e ruído era bastante satisfatória, não entraremos em detalhes quanto ao equipamento óptico. Certamente, todos os monocromadores estão ligados a um sistema de aquisição (HARDWARE & SOFTWARE) e o sinal é fornecido diretamente na tela de um computador pessoal (PC). Regulamos a abertura para as fendas de entrada e saída dos monocromadores em 50 ou 100  $\mu\text{m}$ , para medidas na descarga, e 500  $\mu\text{m}$  na região de pós-descarga. Trabalhamos com gás  $\text{N}_2$  de alta pureza (99.999 %). A taxa de fluxo de  $\text{N}_2$  e a pressão do sistema eram ajustadas independentemente graças a uma válvula de alta precisão. Trabalhamos com taxas de fluxo entre 200 e 1000 sccm e pressões entre 1 e 20 torr.

Como já havíamos verificado no mestrado, a presença de impurezas afeta fortemente o comportamento da pós-descarga  $\text{N}_2$  em regime de "pink afterglow". Assim, é sugerido que cuidado seja tomado em relação à limpeza do sistema de descarga (sistema de vácuo). No CPAT, o sistema era bombado aproximadamente diariamente e a pressão limite atingida era da ordem de 0.02 torr, ou seja, da ordem de 2% do menor valor de pressão em que trabalhamos. No ITA, este valor era de 0.05 torr (da ordem de 5 %). Neste instituto, a bomba permanecia ligada, exceto nos finais de semana. Em todas as situações a descarga funcionava por aproximadamente uma hora e trinta minutos antes do início da tomada de dados. Vale notar que os transdutores de pressão encontravam-se devidamente calibrados.

A montagem experimental para o estudo da dissociação das moléculas  $N_2$  na descarga microondas está descrita na figura 10. Uma fonte de potência microondas (SAIREM,  $P_{\max} = 300$  W) foi ligada a um dispositivo surfatron por meio de um cabo coaxial. Centrado na cavidade do surfatron passava o tubo de descarga de 0.5 cm de diâmetro, confeccionado em Quartzo. O tubo de descarga era resfriado por um jato de ar comprimido (1.5 - 2.0 bar). Pela extremidade anterior do tubo eram injetados os gases Ar e  $N_2$ , cujas taxas de fluxo eram ajustadas respectivamente por fluxímetros Brooks e Air Liquide. Utilizamos gases Ar e  $N_2$  de alta pureza (99.999%). O tubo de descarga foi soldado num segundo tubo, de 1.8 cm de diâmetro, feito no mesmo material. Este, por sua vez, foi acoplado a um reator de vidro Pyrex. O tubo de pós-descarga apresentava um ângulo reto. Verificou-se que a distribuição espacial das espécies no interior do reator era mais homogênea neste caso, quando comparada a uma montagem com um tubo reto [30]. A pressão era medida no reator por um transdutor de pressão absoluta Baratron modelo 626A – MKS. Uma mistura Ar-2 % NO podia ser injetada em seu interior para fins de titulação química. O fluxo de Ar-NO era controlado por um fluxímetro de 300 sccm, marca Brooks. As taxas de fluxo de Ar e  $N_2$  e a pressão do sistema eram ajustadas independentemente graças a uma válvula de alta precisão. Os gases eram bombados por uma bomba de vácuo mecânica, modelo EH-250, marca Edwards. Uma descarga Ar-10%  $N_2$ , operando a 100W, era mantida por uma hora a fim de se eliminarem umidade e impurezas. O sistema podia ser evacuado até a pressão limite de 0.02 torr quando todo o circuito era bombado e a limpeza realizada. O sistema óptico consistia de um monocromador Jobyn-Yvon S 270 M com rede de difração de 1200 linhas/mm, ligado a uma matriz CCD ("Charge Coupled Device"). Uma fibra óptica era utilizada para coletar a luz das regiões de descarga e pós-descarga. Na primeira região um colimador foi utilizado. Este ficava centrado na saída do surfatron. Um filtro amarelo, cortando emissões abaixo de 550 nm, também foi utilizado para evitar perturbações de 2ª ordem nos espectros do primeiro sistema positivo do  $N_2$  e linhas atômicas estudadas. Na pós-descarga, a fibra foi posicionada no centro do reator. Um

computador pessoal com a interface para o monocromador e o software formavam o sistema de aquisição de dados. Este permitia o registro de até quatro regiões distintas (4 fibras) simultaneamente. A descarga operou entre 40 e 200 W (com no máximo 4% da potência refletida), pressões entre 1 e 20 torr e taxa de fluxo entre 100 e 1000 sccm. A titulação foi efetuada somente no final dos experimentos para evitar contaminação do sistema e possíveis perturbações na descarga.

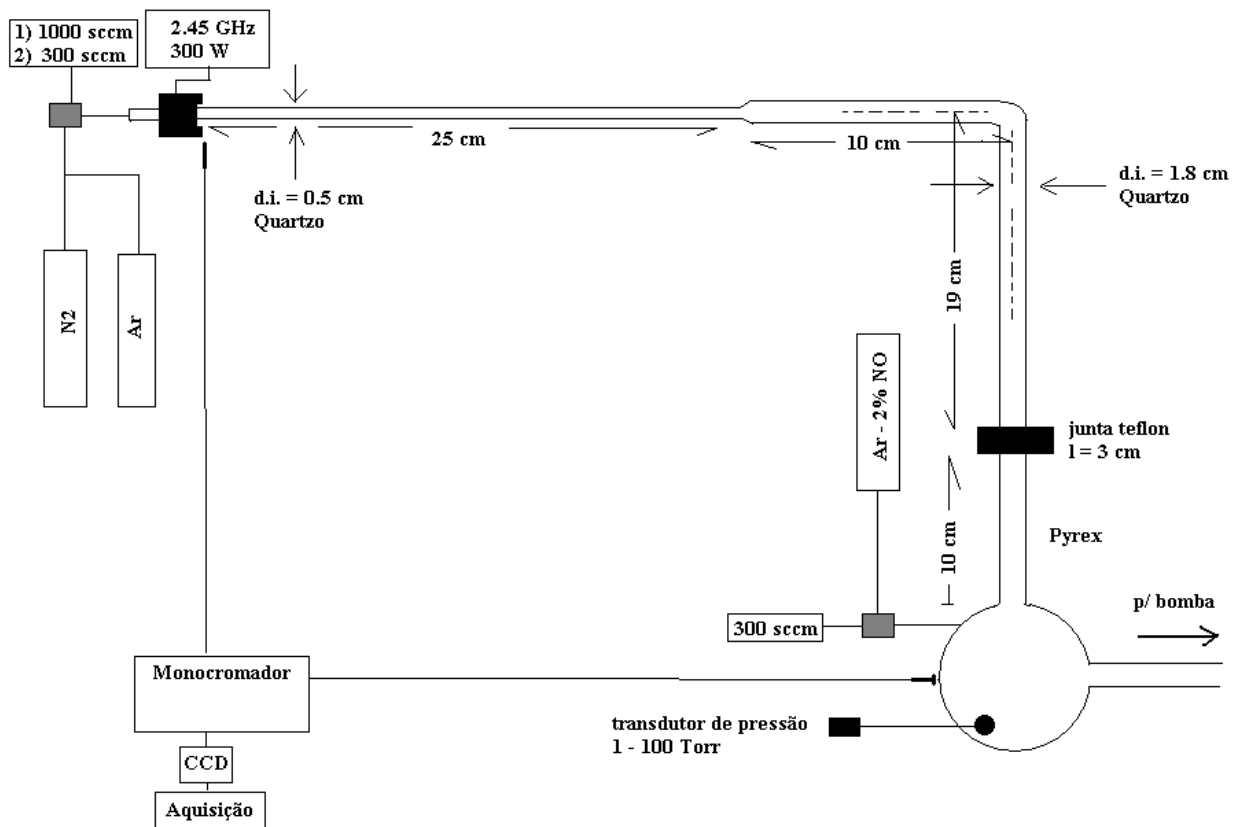


Figura 10 – Montagem experimental para o estudo da dissociação na descarga  $N_2$  microondas.



### 3. Estudo da pós-descarga em regime de "pink afterglow" gerada na descarga N<sub>2</sub> de corrente contínua

A "pink afterglow" é um dos regimes de pós-descarga da descarga em fluxo de N<sub>2</sub>, o qual é conhecido há muito tempo [6-7]. O fenômeno consiste na aparição de uma região luminosa visível, predominantemente de cor rosada, e ocorre em tempos de residência da ordem de 1 a 50 ms. A região encontra-se claramente separada da região de descarga por uma região de espaço escuro [10]. As emissões predominantes originam-se dos estados moleculares excitados N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup> Π<sub>g</sub>), N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup> Π<sub>u</sub>) e N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup> Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>), sendo as emissões iônicas aquelas que de fato caracterizam tal regime. Neste trabalho, estamos interessados em medidas diretas de estados radiativos. Contudo, alguns trabalhos experimentais sobre as espécies não radiativas encontradas no regime de "pink afterglow" foram publicados. Sadeghi et al. [48], utilizaram o método de interferometria microondas e espectroscopia laser de absorção de intra-cavidade para medidas de densidade eletrônica (n<sub>e</sub>) e de densidade de metaestáveis N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup> Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>). Eles observaram comportamentos similares em seus perfis espaciais de densidade, os quais, por sua vez, mostraram-se similares aqueles dos estados radiativos. Discutiremos tais resultados neste capítulo. Outro trabalho experimental relevante concerne a medida dos perfis espaciais ou temporais dos íons N<sub>2</sub>.<sup>+</sup> [49] na pós-descarga em regime de "pink afterglow". Para tal, os autores aplicaram o método de espectrometria de massa. Eles mostram que as densidades iônicas apresentam os mesmos perfis dos estados radiativos e da densidade eletrônica medida por Sadeghi et al. [48]. Moritts [23] estudou o comportamento dos estados atômicos N(<sup>4</sup>S) para condições de variação da pressão absoluta do sistema (2 a 30 torr) também aplicando o método de espectrometria de massa e titulação química com NO. Ele mostra que a densidade atômica apresenta um perfil espacial similar aquele dos outros estados

e que o máximo deste tende a aumentar com a pressão. Tal tópico será discutido nesta secção e brevemente discutido na secção sobre a dissociação gerada na descarga microondas. Trabalhos teóricos recentes discutem os possíveis mecanismos físico-químicos para o regime de "pink afterglow" [11-17]. Concorda-se atualmente que o fenômeno possa ser interpretado como um fenômeno de re-ionização e re-excitação na pós-descarga, cujos estados precursores sejam os estados vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula de nitrogênio. Tais estados seriam gerados na região de descarga por impacto eletrônico direto e correspondem aos estados vibracionais de baixa energia.

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais obtidos por espectrometria óptica de emissão realizados na pós-descarga em regime de "pink afterglow" em função dos parâmetros experimentais: taxa de fluxo, corrente da descarga, pressão e posição na pós-descarga (tempo de residência). Estes compreendem as emissões características das moléculas  $N_2$  (discutidas anteriormente), medidas de temperatura do gás na descarga e pós-descarga, temperatura vibracional e densidade eletrônica. Tais parâmetros serão utilizados como entrada para o modelo cinético.

### 3.1 Resultados Experimentais e Discussão preliminar sobre a pós-descarga

Iniciamos a apresentação dos resultados experimentais com aqueles obtidos na montagem experimental do LABMAT. Na figura 11, apresentamos os perfis de intensidade luminosa da banda 391.4 nm, oriunda da transição iônica, ou do primeiro sistema negativo (ver int. teórica). Os perfis foram obtidos em função da posição na pós-descarga para as condições experimentais:  $I = 70$  mA,  $Q = 500$  sccm e  $p = 5, 7$  e  $9$  torr. A abcissa foi convertida de posição para tempo de residência. Este é obtido pelo emprego da equação abaixo:

$$\tau = \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \frac{\pi r^2}{Q} z, \quad (23)$$

onde  $p$  é a pressão do gás,  $p_0$  é a pressão atmosférica,  $T_0$  é a temperatura ambiente<sup>3</sup>,  $T$  é a temperatura do gás,  $r$  é o raio do tubo,  $Q$  é a taxa de fluxo do gás fornecida pelo controle do fluxímetro (CNTp) e  $z$  é a posição na pós-descarga, a qual é definida uma vez que a fronteira, final da descarga - início da pós-descarga,  $Z_0$ , seja estimada (figura 9).

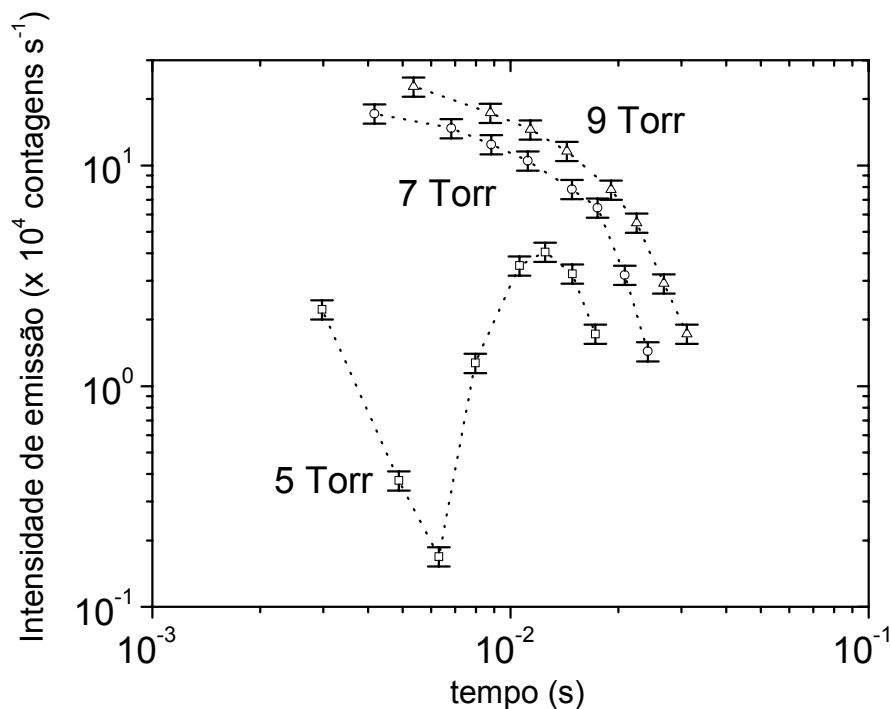


Figura 11 - Perfis temporais da intensidade da banda 391.4 nm em função da pressão.

Podemos observar para a condição de menor pressão o comportamento da "pink afterglow" descrito no início deste capítulo. A intensidade decai a partir da descarga, até um valor mínimo e então aumenta. Para as condições de maior pressão, nesta montagem experimental, não podemos explicar o comportamento do perfil. Infelizmente, não medimos a variação da intensidade luminosa desde a descarga, mas a partir do início do tubo de pós-

<sup>3</sup> Consideramos o valor de 273 K para a temperatura do gás, tendo-se em vista a taxa de fluxo deste e sua pressão.

descarga. Lembremos que estes resultados foram obtidos no mestrado, quando havíamos iniciado o estudo sobre a descarga de nitrogênio. No entanto, com o auxílio de algumas medidas realizadas durante o doutorado, no ITA, poderemos esclarecer o comportamento da intensidade para valores de pressão relativamente mais elevados. A característica que pode ser claramente observada é que, fixo um determinado tempo de residência, a intensidade luminosa se eleva com a pressão. Na figura 12, apresentamos a variação das bandas 380.4 nm e 580.4 nm em função do tempo de residência. Tais bandas são características dos segundo e primeiro sistemas positivos das emissões moleculares de  $N_2$  ou, os estados eletrônicos  $N_2(C^3\Pi_u)$  e  $N_2(B^3\Pi_g)$ . O comportamento é o mesmo observado no caso das emissões iônicas.

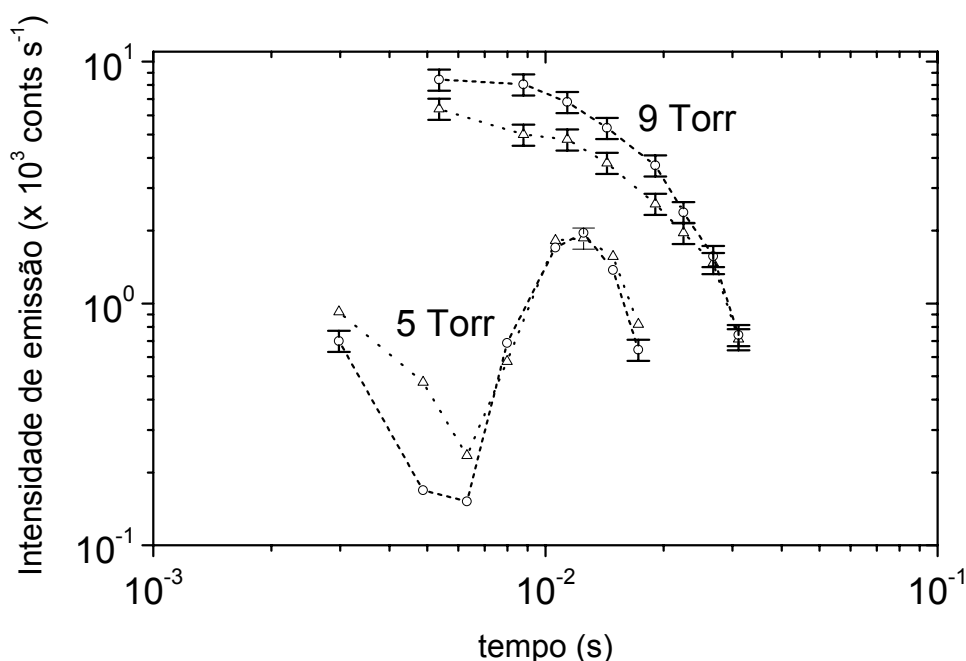


Figura 12 - Intensidade de emissão da banda 580.4 nm, transição  $N_2(B,11 - A,7)$  ( $\Delta$ ), e 380.4 nm, transição  $N_2(C,0 - B,2)$  (o). Condições experimentais:  $Q = 500$  sccm,  $I = 70$  mA e  $p = 5$  e  $9$  torr.

Uma descrição visual pode ser feita a respeito da variação da intensidade da "pink afterglow" no tubo de pós-descarga em função da pressão. As figuras 11 e 12 auxiliam a descrição. Nas condições experimentais:  $I = 70$  mA,  $Q = 500$  sccm e  $p = 2$  torr, nenhuma luz

era observada no tubo de pós-descarga ( $\tau$  ( $Z_0 = 2.5$  cm,  $T \sim 450$  K)  $\sim 0.97$  ms e  $n_e \sim 3 \times 10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$ ). Notemos que a pós-descarga distante, ou a pós-descarga de Lewis-Raileigh [22], ocorre em tempos de residência mais longos (ver eq. 17 e 23). Elevamos a pressão até o valor de 4 torr e um pequeno volume luminoso, cor de rosa, formou-se no final do tubo de pós-descarga. Continuamos a aumentar a pressão e o volume tendia a aumentar, juntamente com a intensidade luminosa. Para valores de pressão de aproximadamente 6 a 7 torr, a extremidade do volume luminoso, mais próxima à região de descarga, parecia ter atingido a mínima distância em relação a esta última. Nestas condições, a "pink afterglow" parecia preencher completamente o tubo de pós-descarga e a descrição visual do fenômeno tornava-se difícil. Portanto, inapropriada. Podemos a partir deste ponto, descrever um suave aumento na intensidade de emissão da pós-descarga até valores de pressão da ordem de 10 torr (valor máximo estudado neste trabalho). Tal comportamento pode ser melhor visualizado se utilizarmos, além das figuras 11 e 12, a figura 13 apresentada abaixo. Nesta, apresentamos a variação da intensidade luminosa da transição iônica, banda 391.4 nm, em função da pressão, para uma posição fixa na pós-descarga.

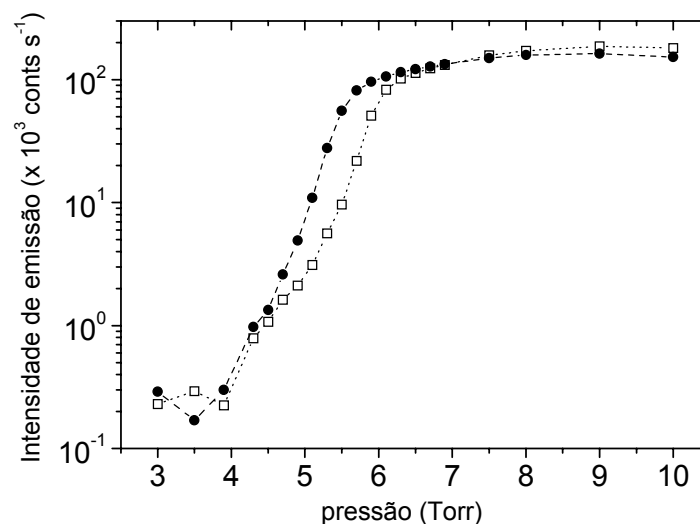


Figura 13 - Intensidade da banda 391.4 nm em função da pressão, medida na posição inicial da pós-descarga

( $Z_0$ ), para as condições experimentais:  $I = 70$  mA, 500 sccm (□) e 400 sccm (●).

Segundo a orientação do grande espectroscopista, Dr. Ricard, retiramos destes resultados a influência de luz residual, a qual afetava positivamente os mesmos, principalmente nas condições de baixos valores de pressão. Observa-se então que a intensidade luminosa da transição iônica aumenta aproximadamente 800 vezes, quando a pressão se eleva de 4 para 7 torr. A forte dependência das densidades das espécies radiativas em função do parâmetro pressão parece ser um indício de que os estados vibracionais  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  sejam os precursores das reações responsáveis pelo fenômeno. Uma explicação plausível para o fenômeno seria que, as populações vibracionais dos níveis intermediários e superiores aumentam em função da pressão pois a FDV torna-se mais fortemente povoada com o aumento do tempo de residência (ver figuras 4 e 5). Outros fatores também devem ser considerados. Um deles, seria o aumento da densidade de espécies  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  geradas e transportadas a partir da região de descarga quando a pressão aumenta. Poder-se-á observar tal comportamento em nossos resultados experimentais sobre a medida de densidade de átomos  $N(^4S)$  (ver figuras 52 e 53). Na figura 53, observa-se que a densidade absoluta de átomos aumenta em função da pressão, ou da densidade total de moléculas no sistema. Podemos esperar o mesmo comportamento para os estados moleculares excitados vibracionalmente. Um comentário imediato com relação a tal análise concerne a variação de campo elétrico reduzido. A análise ainda pode prosseguir por outros caminhos. Sabendo-se que o tempo de residência aumenta com a pressão, é de se esperar que, o volume principal, onde ocorrem as reações químicas, desloque-se para posições mais próximas em relação à descarga. Ainda, na figura 13, podemos observar que para a condição experimental onde a taxa de fluxo é maior (500 sccm), a curva encontra-se suavemente deslocada no sentido de maiores tempos de residência (maiores valores de pressão). O deslocamento mostra que, elevada a taxa de fluxo, o mesmo grau de excitação vibracional será atingido num maior valor de pressão, ou seja, o grau de excitação depende fortemente do parâmetro tempo de

residência, o qual pode ser ajustado ou em função da taxa de fluxo ou em função da pressão. Como veremos adiante, a função distribuição vibracional (FDV) é bastante sensível ao parâmetro tempo de residência. Assim, estes resultados experimentais parecem indicar que o fenômeno de "pink afterglow" muito provavelmente é um fenômeno dependente dos estados vibracionais, e portanto, da FDV.

Nesta etapa do trabalho, não havíamos realizado as medidas de temperatura do gás em função dos parâmetros estudados I, Q e p. No entanto, obtivemos as medidas de  $T_v$  ( $C^3\Pi_u$  e  $X^1\Sigma_g^+$ ) em função da pressão, as quais servem de ferramenta auxiliar na análise da pós-descarga. Estas são apresentadas na figura 14. Os valores de  $T_v$  foram calculados pela aplicação do método descrito na introdução teórica, com o auxílio dos resultados obtidos por Popa [39]. Veremos na secção 3.3 que a FDV, na pós-descarga, é função da temperatura vibracional da descarga.

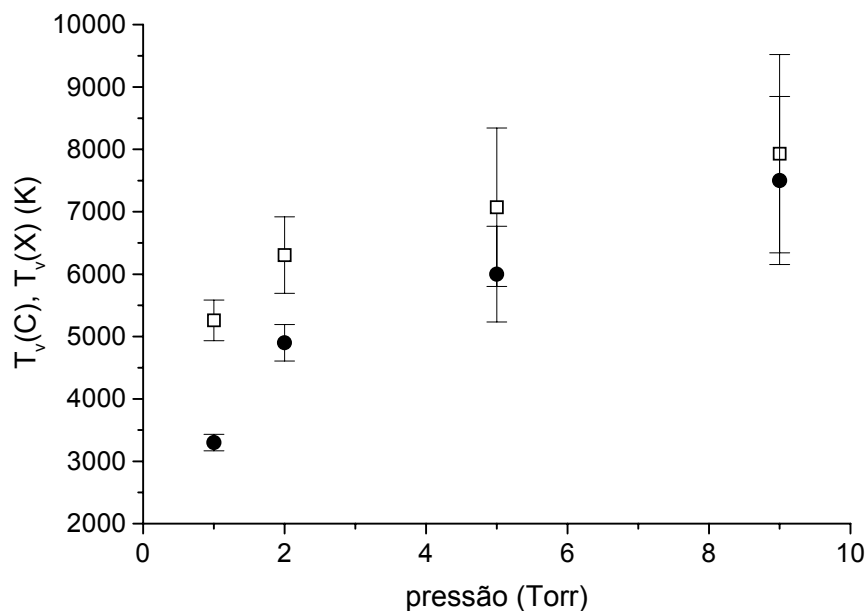


Figura 14 - Temperatura vibracional do estado  $N_2(C)$  ( $\square$ ) e do estado  $N_2(X)$  ( $\bullet$ ) em função da pressão do gás.

As mesmas medidas foram repetidas na montagem experimental do CPAT. Ainda que a distância entre os eletrodos e o raio do tubo de descarga sejam diferentes daqueles do LABMAT, o comportamento global da "pink afterglow" permaneceu o mesmo em função dos parâmetros estudados. Desta forma, coletamos desta montagem experimental informações extras, tais como: temperatura do gás na descarga e pós-descarga em função da pressão e densidade eletrônica em função da pressão e corrente. Descreveremos a seguir tais resultados, os quais serão extremamente úteis na interpretação sobre o fenômeno. Na figura 15, apresentamos a variação da intensidade de emissão da transição iônica, banda 391.4 nm, em função da pressão para dois valores de corrente da descarga.

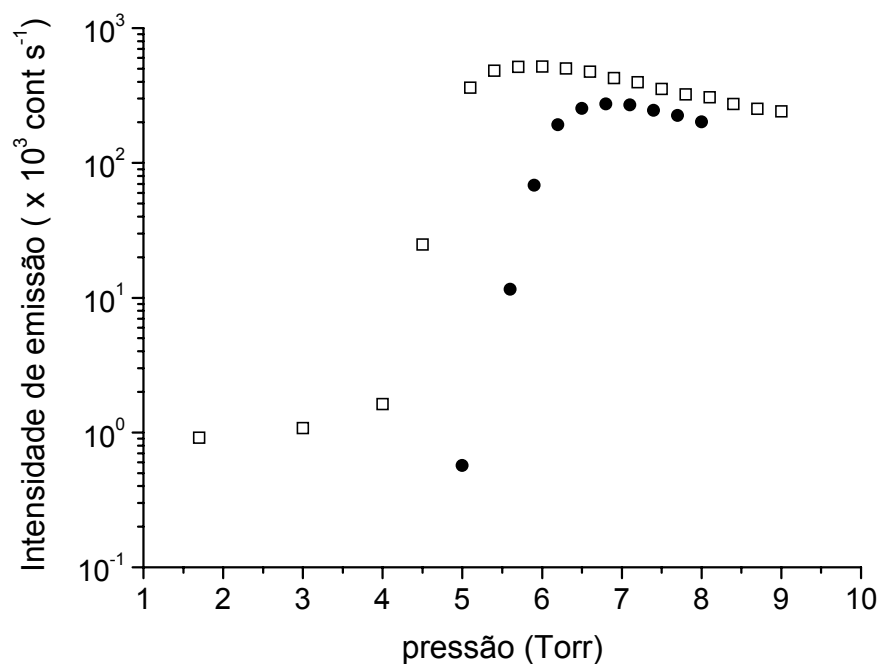


Figura 15 - Intensidade da banda 391.4 nm em função da pressão, medida na posição  $z = 9$  cm, na pós-descarga, para as condições experimentais:  $Q = 1000$  sccm,  $I = 60$  mA (□) e  $I = 30$  mA (●).

Podemos observar, para ambos os valores de corrente, um aumento de aproximadamente 600 vezes na intensidade de emissão. As curvas se assemelham bastante àquelas obtidas no estudo anterior, ou seja, na outra montagem experimental. Nas figuras 16 e 17, apresentamos a



variação da temperatura do gás em função da pressão, medida no centro da coluna positiva e na pós-descarga, respectivamente. Notamos inicialmente que o método de medida da temperatura do gás [41] por espectroscopia óptica produz resultados bastante reproduzíveis. Além disto, o fato da temperatura se conservar praticamente a mesma em dois dias diferentes de medição mostra que o plasma, ele mesmo, é bastante reproduzível. Fato que atesta um bom sistema de vácuo. A explicação para o comportamento da variação da temperatura com o parâmetro pressão não é trivial. Podemos supor que a temperatura varie aproximadamente seguindo a lei dos gases perfeitos, a volume constante, ou seja, com a densidade fixa. Não obstante, devemos também levar em conta o aumento no tempo de residência do gás na descarga que tende a aumentar os processos V-V e V-T, os quais produzem o aumento da temperatura do gás [51]. Desta forma, nos contentamos em levantar somente as possíveis interpretações para o aumento da temperatura do gás com a pressão.

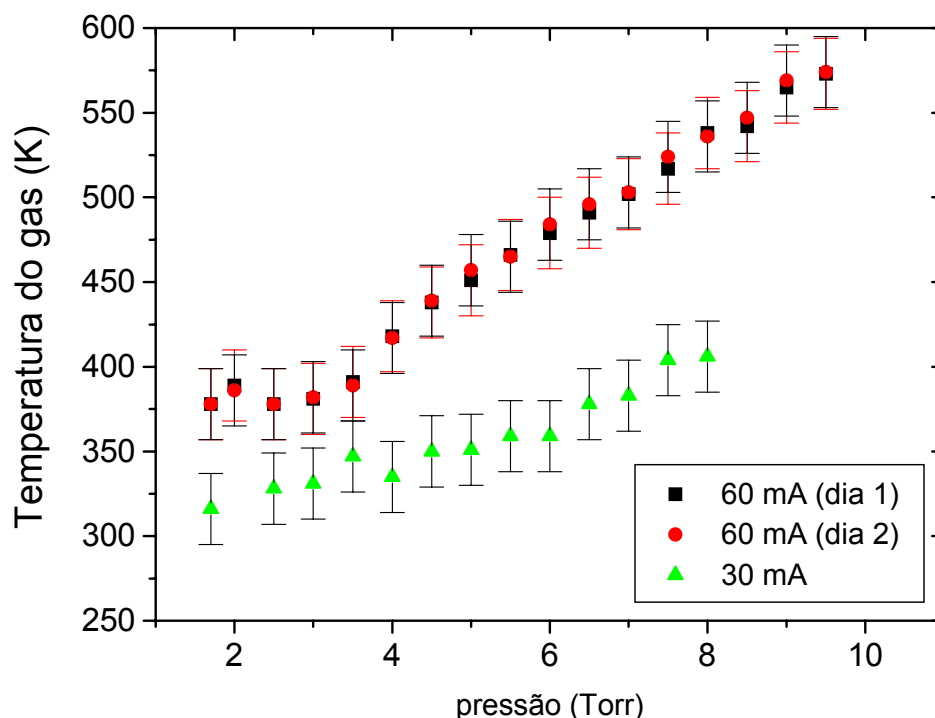


Figura 16 - Variação da temperatura do gás, medida no centro da coluna positiva, em função da pressão para os valores de corrente de 30 e 60 mA e taxa de fluxo  $Q = 1000$  sccm.

Observamos uma variação de temperatura semelhante na região de pós-descarga. Notemos que os valores de temperatura atingidos na região de pós-descarga são bastante próximos aqueles medidos na região de descarga. Tal fato pode ser explicado tendo-se em vista que resfriamos a região de descarga com um jato de ar comprimido. Naturalmente, deveríamos esperar valores de temperatura razoavelmente mais elevados na descarga, visto que nesta ocorrem além dos processos vibracionais os processos eletrônicos impostos pela ação do campo elétrico aplicado.

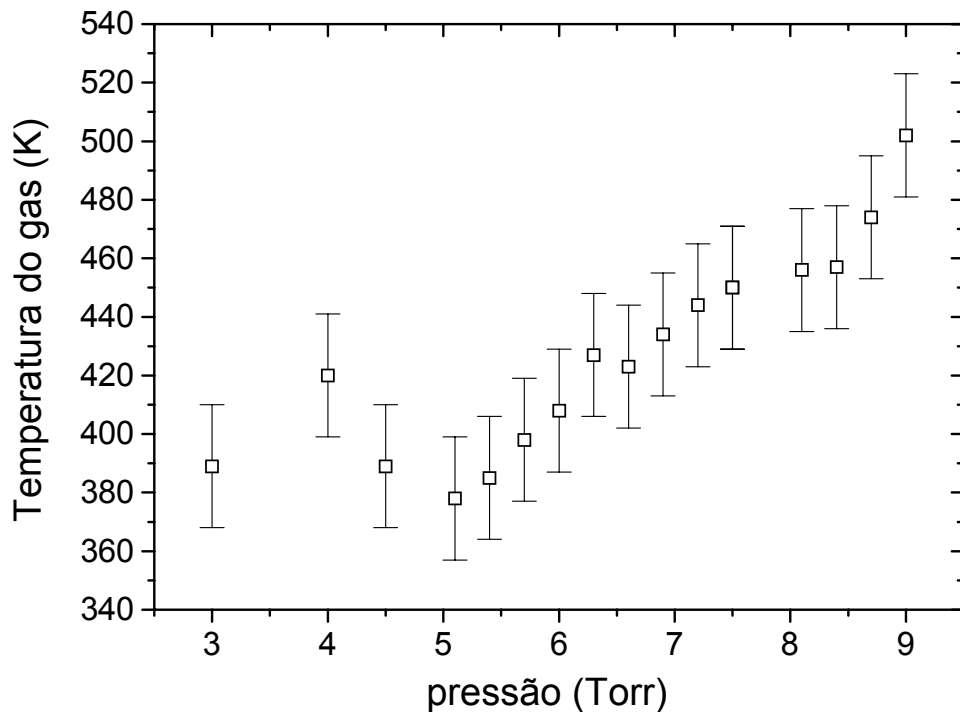


Figura 17 - Variação da temperatura do gás na pós-descarga, posição  $z = 9$  cm,  $Q = 1000$  sccm e  $I = 60$  mA.

Na figura 18, apresentamos a variação da densidade eletrônica em função da pressão e corrente (CPAT). A densidade eletrônica é obtida utilizando-se a relação entre corrente da descarga e queda de potencial, a qual medimos aplicando as sondas duplas. A relação leva em conta a velocidade de deriva dos elétrons [5] e se escreve como:

$$n_e = \frac{I}{e \left( \frac{\Delta V}{d} \right) \mu_e (\pi r^2)}, \quad (24)$$

onde  $\Delta V$  é a queda de potencial medida pelas sondas,  $d$  é a distância entre as sondas,  $I$  é a corrente do circuito,  $e$  é a carga do elétron,  $\mu_e$  é a mobilidade eletrônica no gás  $N_2$  e  $r$  é o raio do tubo de descarga. Uma observação imediata é que neste sistema experimental (CPAT) a densidade eletrônica é bem maior do que aquela encontrada no primeiro sistema experimental (LABMAT), a qual é da ordem de  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Neste trabalho não conseguimos explicar o motivo pelo qual a densidade eletrônica num experimento era maior do que em outro. Tal explicação não é trivial, visto que deva ser considerada a correlação de fatores como: densidade de metaestáveis em função de suas energias de excitação, valores de campo elétrico, campo elétrico reduzido, etc...

Finalmente apresentamos alguns dos resultados complementares que foram obtidos no ITA na parte final dos experimentos realizados para esta tese. A montagem do ITA apresentava um sistema mais adequado ao estudo dos perfis espaciais da "pink afterglow", em relação aos outros dois sistemas. O sistema do LABMAT, apesar de não termos explicitado na figura da montagem experimental, continha um reator metálico localizado no final do tubo de pós-descarga. O reator foi utilizado para tratamentos termoquímicos, os quais não vem ao caso neste trabalho. Mostraremos na secção 3.3, que a presença deste reator interferiu no perfil espacial da "pink afterglow" e que tal comportamento pode ser entendido com base nos processos de desativação de estados excitados devido às impurezas adsorvidas na superfície interior do reator (estados reativos como N, H, NH, CN, NO, etc..), cuja variação de taxa e tempo de adsorção diferem segundo o material constituinte da superfície. A montagem do ITA apresentava um tubo de pós-descarga com 1 metro de comprimento sem a presença de qualquer tipo de reator. A montagem do CPAT também continha um reator. No entanto, este foi confeccionado em vidro Pyrex e o sistema de vácuo era bastante eficiente. Assim, estamos

muito inclinados a afirmar que a presença do reator não perturbou as medidas realizadas no tubo de pós-descarga. No entanto, a secção do tubo de pós-descarga era variável e perfis espaciais nestas condições são difíceis de se obter. Justamente, devido a este problema, restringimo-nos às medidas de variação de pressão e taxa de fluxo naquele laboratório.

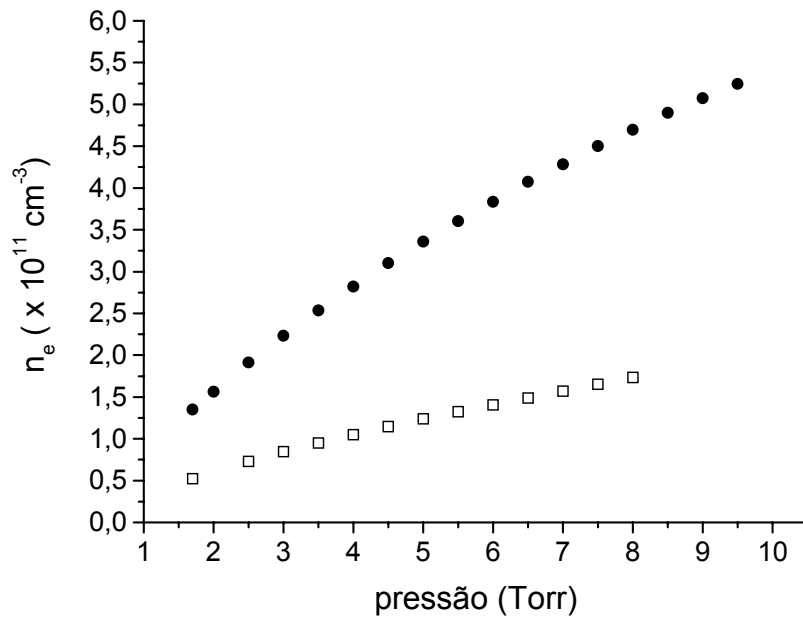


Figura 18 - Variação da densidade eletrônica na coluna positiva em função da pressão para as condições:  $Q = 1000 \text{ sccm}$  e  $I = 60 \text{ mA}$  (•) e  $I = 30 \text{ mA}$  (□).

Na figura 20, apresentamos o perfil espacial das intensidades de emissão da transição  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, v = 6, \text{A}^3\Sigma_u^+, v = 2)$  para as condições experimentais:  $I = 30 \text{ mA}$ ;  $Q = 450 \text{ sccm}$  e  $p = 5 \text{ torr}$  (□);  $Q = 300 \text{ sccm}$  e  $p = 5 \text{ torr}$  (Δ) e  $Q = 500 \text{ sccm}$  e  $p = 3.75 \text{ torr}$  (•). Verificamos anteriormente (ver figuras 11 e 12) que os perfis espaciais das intensidades de emissão dos estados radiativos  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+, v)$ ,  $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u, v)$  e  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g, v)$  são muito similares no regime de "pink afterglow". Os resultados apresentados nesta figura servem como correção

às medidas realizadas no LABMAT, já que nesta etapa, medimos a variação da intensidade luminosa a partir da região de descarga (ver fig.9).

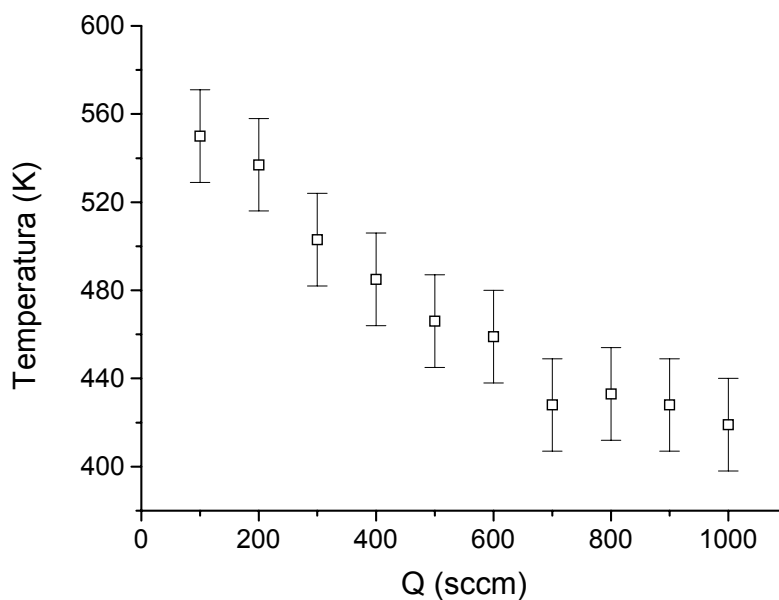


Figura 19 - Variação da temperatura do gás, medida no centro da coluna positiva, em função da taxa de fluxo.

Condições experimentais:  $I = 60$  mA e  $p = 4$  torr.

Podemos observar, para condições experimentais onde o tempo de residência é mais elevado, ou seja, para condições onde a taxa de fluxo é mais baixa e/ou a pressão é mais elevada, que o perfil de emissão da "pink afterglow" não apresenta a característica típica de mínimo e máximo ( $p = 3.75$  torr e  $Q = 500$  sccm na figura 20 e  $p = 5$  torr e  $Q = 500$  sccm nas figuras 11 e 12). Mas, no lugar deste, encontramos um perfil que decai monotonicamente com a distância, ou com o tempo de residência na pós-descarga ( $p = 5$  torr, na figura 20 e  $p = 7$  e  $9$  torr nas figuras 11 e 12). Não podemos correlacionar tal comportamento exclusivamente à variação das temperaturas da descarga e pós-descarga ou à variação do tempo de residência (figs.17, 18 e 20). No entanto, os resultados experimentais parecem indicar que o efeito mútuo destes parâmetros altera significativamente o comportamento da FDV. Uma explicação possível para o não aparecimento do pico de emissão iônica na pós-descarga é que a variação

da FDV, sendo esta a função que representa a densidade de espécies responsáveis pela excitação dos outros estados na pós-descarga, seja pouco significativa. De forma que, ao compararmos a densidade de íons gerados localmente por processos vibracionais (ionização de pós-descarga) com aquela devido ao transporte de íons gerados na descarga (ver ref. [17], figuras 7 e 8), esta última seja superior. Analisaremos melhor este ponto na secção 3.3. Na figura 21, apresentamos a variação de algumas bandas moleculares do nitrogênio (especificadas na figura) em função da posição. De fato, observamos o mesmo comportamento para todas as emissões estudadas, isto é, para todas as transições moleculares. Assim, somos levados a crer que, se os estados radiativos são gerados na região de pós-descarga, muito provavelmente as reações responsáveis por sua criação sejam oriundas de um mesmo tipo de reagente. Mostraremos na secção 3.3, com o auxílio do modelo numérico desenvolvido para a análise cinética da pós-descarga, que isto é muito provável e que o reagente em questão seja o estado eletrônico fundamental da molécula excitado em seus níveis vibracionais. Ainda mais, mostraremos que os níveis excitados pertencem a um mesmo grupo energético (níveis próximos de energia), fato que pode servir de argumento para o fenômeno luminoso apresentar-se de uma forma localizada no espaço, ou equivalentemente, no tempo. Na figura 22, apresentamos os perfis espaciais de temperatura do gás medidos por espectrometria na pós-descarga. De acordo com as figuras acima, a posição inicial de medição é a região catódica. Os perfis podem ser ajustados por curvas de decaimento exponencial de segunda ordem para todas as situações experimentais estudadas. De acordo com os resultados apresentados na figura 19, a temperatura da descarga diminui com a taxa de fluxo. Observa-se a suavização do gradiente espacial de temperatura, ao longo do tubo, no caso de maiores taxas de fluxo. Na secção 3.3, estudaremos os efeitos da inclusão dos perfis espaciais de temperatura nos perfis de densidade dos estados excitados gerados na pós-descarga.

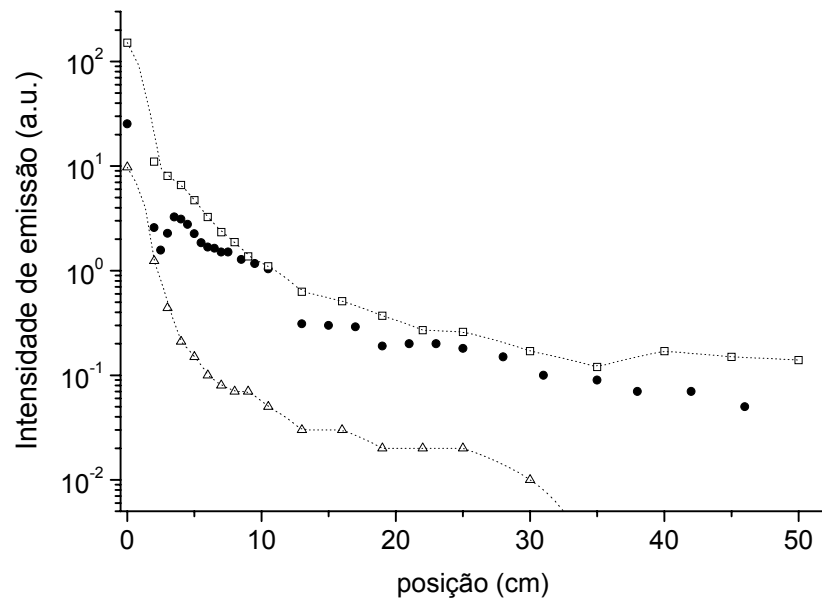


Figura 20 - Variação espacial da intensidade de emissão da banda 607.0 nm, transição  $N_2(B,6 - A,2)$ , para três condições experimentais diferentes:  $I = 30$  mA;  $p = 5$  torr,  $Q = 450$  sccm ( $\square$ ),  $p = 3.75$  torr e  $Q = 300$  sccm ( $\Delta$ ) e  $p = 3.75$  Torr e  $Q = 500$  sccm ( $\bullet$ ) (ITA).

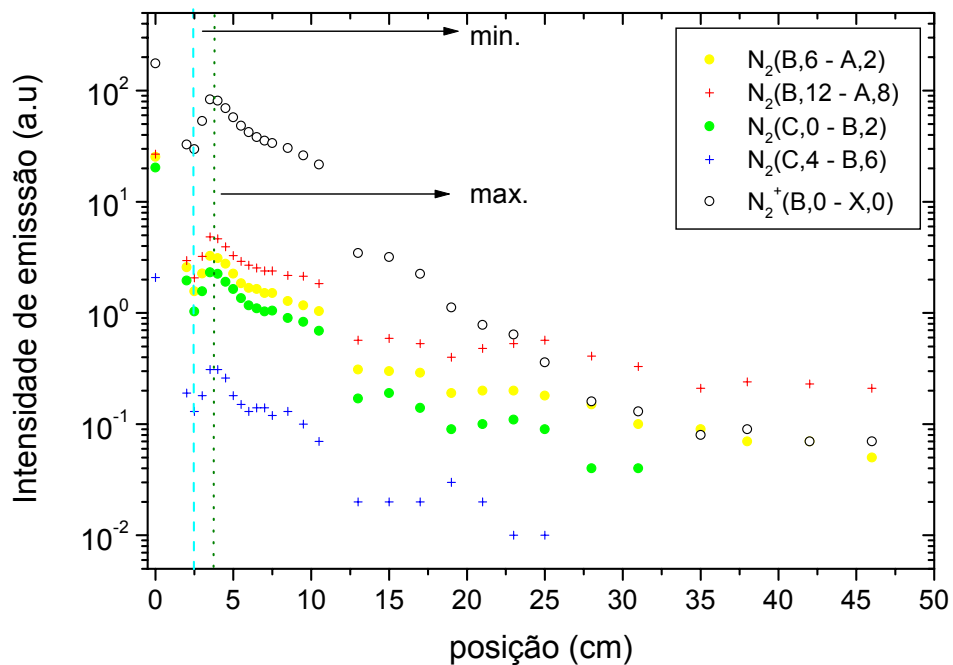


Figura 21 - Variação da intensidade de emissão de algumas bandas moleculares do nitrogênio na pós-descarga em regime de "pink afterglow". Condições experimentais:  $I = 30$  mA,  $Q = 500$  sccm e  $p = 3.75$  torr.

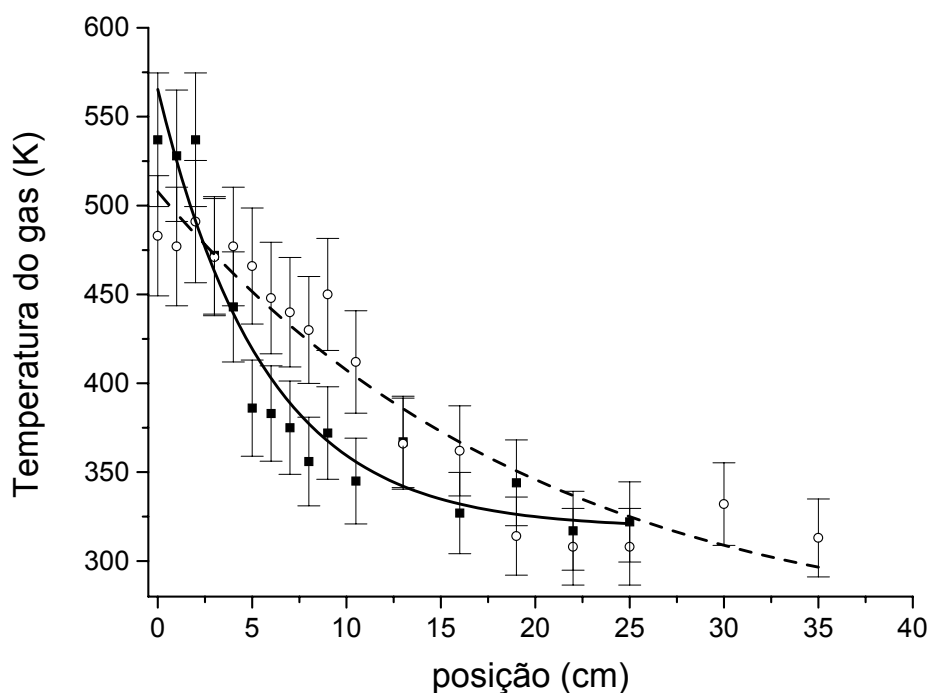


Figura 22 - Perfis espaciais de temperatura para as condições:  $I = 30 \text{ mA}$ ,  $p = 5 \text{ torr}$  e  $Q = 900 \text{ sccm}$  ( O ) e  $Q = 450 \text{ sccm}$  ( ■ ).

Como último resultado experimental sobre a pós-descarga em regime de "pink afterglow", apresentamos a distribuição vibracional do estado radiativo  $N_2(C^3\Pi_u, v)$  em função da posição na pós-descarga (figura 23). Registramos a sequência das emissões do segundo sistema positivo com transições vibracionais  $\Delta v = -2$  (ver secção de introdução teórica). Podemos observar que a distribuição apresenta uma inversão de populações conforme a distância na pós-descarga aumenta. Usualmente, na ausência do regime de "pink afterglow", tal fenômeno não é observado. Este fenômeno foi inicialmente observado na pós-descarga de Lewis-Raileigh [52] em uma situação especial, na qual o tubo de pós-descarga era resfriado a uma temperatura próxima daquela do nitrogênio líquido. Recentemente, Kiohara et al. [53] observaram este fenômeno na pós-descarga sem a condição especial de resfriamento do tubo. A pós-descarga estudada operou em condições tais que o regime de "pink afterglow" existia.



Atribui-se como possível explicação para a inversão da distribuição vibracional, a geração de estados atômicos metaestáveis na pós-descarga. Discutiremos na secção 3.3, com o auxílio do modelo, quais são os possíveis mecanismos de geração deste tipo de fenômeno e mostraremos que tal inversão, sem o resfriamento do tubo com N<sub>2</sub> líquido, ocorre exclusivamente na pós-descarga em regime de "pink afterglow" [15-16].

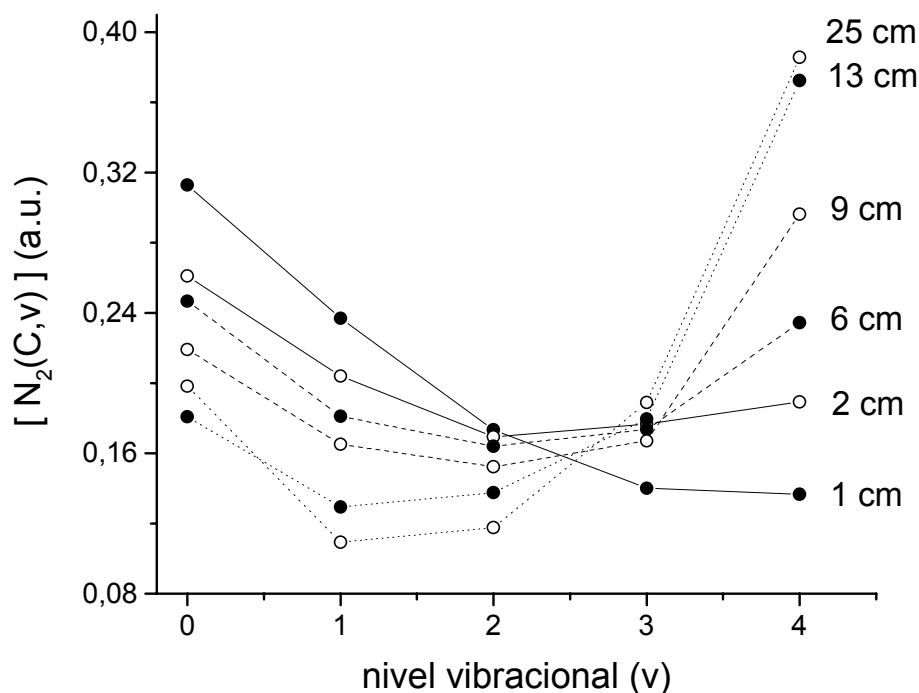


Figura 23 - Distribuição vibracional do estado N<sub>2</sub>(C <sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) em função da posição na pós-descarga em regime de "pink afterglow".

### 3.2 Descrição do modelo numérico para a pós-descarga

O modelo cinético confeccionado durante esta tese é essencialmente um modelo de relaxação unidimensional cuja utilidade é descrever, de maneira aproximada, os fenômenos físico-químicos que ocorrem na pós-descarga da descarga N<sub>2</sub> em fluxo. Este foi inicialmente elaborado para a descrição do regime de "pink afterglow". Mas, com algumas modificações, também pode ser utilizado para uma descrição aproximada da cinética da pós-descarga de

Lewis-Rayleigh. Portanto, o algoritmo requer um conjunto de condições iniciais e, a partir destas, o sistema de equações diferenciais descrevendo o balanço entre os mecanismos reacionais das espécies neutras e ionizadas, acoplado com o sistema de equações descrevendo o balanço dos estados vibracionais  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 0 \leq v \leq 45)$  [9], é integrado numericamente no tempo. O modelo fornece como resultado as densidades axiais (unidimensional) em função do tempo para os seguintes estados do nitrogênio:  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 0 \leq v \leq 45)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ,  $N^+$ ,  $N_3^+$  e  $N_4^+$ . O código foi construído de forma que as seguintes condições iniciais são utilizadas como entrada: temperatura do gás na descarga ( $T_{desc}$ ), temperatura do gás na pós-descarga ( $T$ ), a qual pode ser suposta constante ou variar em função do tempo de residência ( $T(\tau)$ ), temperatura vibracional dos estados  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ , definida como  $\theta$ , taxa de fluxo ( $Q$ ), pressão ( $p$ ), raio do tubo de pós-descarga ( $R$ ) e temperatura eletrônica ( $T_e$ ). Esta última foi considerada uma constante, cujo valor é 2300 K (0.3 eV) [54-55]. Admitimos para a temperatura do gás na pós-descarga, quando esta foi considerada constante, o valor de 400 K.

A função distribuição vibracional (FDV) inicial, considerada neste trabalho, é uma distribuição de Boltzmann à temperatura vibracional  $\theta$  (medida experimentalmente). Esta corresponde a FDV do instante  $t = 0$  da pós-descarga, ou equivalentemente, à FDV do final da região de descarga. Como já discutimos, a FDV típica da descarga de  $N_2$  é uma Treanor-Gordiets. No entanto, para os primeiros estados vibracionais, esta pode ser aproximada por uma distribuição de Boltzmann. Os trabalhos teóricos publicados sobre a "pink afterglow" [11] empregam a FDV calculada de forma auto-consistente para a descarga. Em nosso trabalho não fomos capazes de construir um modelo cinético para a descarga de  $N_2$ . No entanto, bons resultados foram obtidos com o emprego da FDV de Boltzmann [17]. As funções distribuição vibracional obtidas por Capitelli [40] (ver fig.4) justificam bastante bem nossa escolha de uma FDV de Boltzmann como condição inicial. Notemos que trabalhamos

com três configurações experimentais que podem ser basicamente separadas em dois tipos de descarga segundo sua densidade eletrônica e tempo de residência. Na montagem experimental do CPAT, a densidade eletrônica típica é  $\langle n_e \rangle = 2.3 \times 10^{11} \pm 1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  e  $\tau \sim 6 \times 10^{-4} \text{ s}$ . No LABMAT e ITA,  $\langle n_e \rangle = 5.0 \times 10^{10} \pm 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e  $\tau \sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}$ . Em ambas situações a FDV gerada na descarga (ver fig. 4) encontra-se pouco excitada e pode ser claramente aproximada por uma Boltzmann. A aproximação da FDV de Boltzmann para  $t = 0$  também pode ser justificada, ainda que com menor segurança, se verificarmos uma publicação mais recente do mesmo autor, considerada referência no assunto [56]. Vale mencionar que utilizamos a FDV de Treanor-Gordiets analítica [51] e não obtivemos resultados coerentes. Isto pode ser explicado devido ao excesso populacional destas em seus níveis mais elevados, mesmo para os valores de temperatura vibracional relativamente baixos (4000 K). Tal resultado pode ser consequência da não consideração dos processos V-T multiquânticos [56] na solução analítica do problema. No entanto, considerando-se os perfis monotonicamente decrescentes apresentados na figura 20, tal ponto poderia ser revisto.

O sistema acoplado de equações foi integrado numericamente no aplicativo MATLAB 5.1 via um "solver" de equações diferenciais ordinárias (ODE), o qual é apropriado para resolver sistemas de equações de Stiff. A discussão detalhada sobre o método de resolução de equações pelo método de Stiff pode ser encontrada na literatura [57-58]. A grande vantagem em utilizarmos o "solver" é a simplicidade e facilidade de se manusear o sistema de equações e resolver o problema. Podemos nos concentrar apenas nos aspectos de cinética sem tocar o problema do método de integração que representa em si um assunto fechado. Contudo, não deixamos de verificar a consistência do método e do modelo cinético. Verificamos a conservação de massa no problema, isto é, a conservação de densidade de partículas durante o processo de integração. Para tal, escolhemos um grupo de processos físico-químicos suficientemente grande em quantidade e em importância (processos V-V e V-T). Seu efeito na

continuidade da massa foi estimado pela diferença instantânea relativa à massa total, no instante  $t = 0$ , durante o processo de integração. Observamos que a variação relativa de massa não ultrapassava valores da ordem de  $10^{-10}$  para um conjunto significativo de valores de entradas para o modelo ( $\theta$ ,  $T$ , etc...).

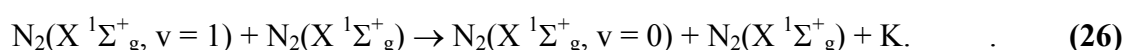
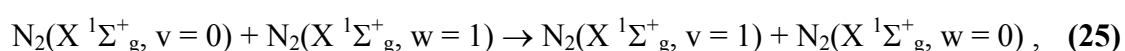
Reação	Reference
(V1) $N_2(X, v) + N_2(X, w) \leftrightarrow N_2(X, v + 1) + N_2(X, w - 1)$	[51]
(V2) $N_2(X, v) + N_2 \leftrightarrow N_2(X, v - 1) + N_2$	[51]
(V3) $N_2(X, v) + N \rightarrow N_2(X, v - \Delta v) + N$	[50]
(V4) $N_2(X, v) + \text{wall} \rightarrow N_2(X, v - 1)$	[71]
(V5) $N_2(X, v = 45) + N_2(X, w) \rightarrow N + N + N_2(X, w - 1)$ $N_2(X, v = 45) + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	[60-61]

Tabela I - Processos reacionais V-V e V-T considerados no modelo cinético.

Os processos reacionais de ignição da pós-descarga, ou seja, as reações entre os estados vibracionais, estão apresentados na tabela I. Consideramos para o cálculo: as reações de troca V-V (V1), as reações de troca V-T, para os processos molécula-molécula ( $N_2 - N_2$ ) e átomo - molécula ( $N_2 - N$ ) (V3), desativação vibracional na superfície (V4) e dissociação por processos V-V e V-T (V5). Considerando-se que este último processo ocorre no 46° pseudo-nível vibracional [59] com uma velocidade de dissociação  $V_d$  [60-61], a qual gera um termo fonte ( $2 \times V_d$ ) na equação de taxa regendo o estado atômico  $N(^4S)$ . Supomos como produto do processo de re-associação atômica na superfície do tubo o estado fundamental molecular  $N_2(X \ ^1\Sigma_g^+, v = 0)$ , cuja constante de probabilidade é  $\gamma = 3.2 \times 10^{-4}$  (u.a.) [23]. Esta constante foi estimada experimentalmente por espectrometria de massa num tubo de deriva para a pós-descarga em regime de "pink afterglow".

As constantes de taxa de reação dos processos V-V e V-T são calculadas pela aplicação da teoria de escala, visto que nem todas as constantes referentes aos 45 níveis

vibracionais podem ser obtidas numericamente (custo referente à utilização de estações de computadores). Outro argumento, é o fato de que poucos estudos experimentais diretamente ligados à determinação das secções de choque das reações V-V e V-T foram realizados. Assim, a teoria de escala, propõe o escalonamento, ou calibração, das constantes de taxa das reações V-V e V-T em função do número quântico vibracional  $v$ . Portanto, uma maneira de se obter as constantes V-V e V-T seria a aplicação da teoria de escala, por exemplo, às constantes  $Q_{10}$  e  $P_{10}$ , ou seja, às constantes dos processos:



Existe uma série de teorias de escala de primeira ordem (“simplificadas”) para descrever as constantes de taxa. Uma destas, bastante popular, é a teoria de escalas de primeira ordem SSH (Schwartz-Slowsky-Herzfeld) para descrever taxas de transferência de energia em reações V-T e V-V. Esta teoria leva em conta somente interações de curto alcance ocorrendo por meio de um potencial exponencial entre moléculas que colidem colinearmente, ou seja, o problema é tratado uni-dimensionalmente. Supõe-se que as energias de translação envolvidas são superiores à diferença de energia entre os estados vibracionais inicial e final da molécula numa reação V-T (processos monoquânticos). Esta última condição está de acordo com os resultados experimentais obtidos, onde verifica-se que as reações V-T são mais importantes no caso de estados vibracionais mais energéticos (ver curva de potencial do estado eletrônico fundamental da molécula  $N_2$ ). De fato, conforme são considerados níveis vibracionais mais elevados, encontra-se uma diferença de energia progressivamente menor entre dois níveis consecutivos. A diferença de energia potencial entre os níveis mais baixos é extremamente grande em se comparando com a energia cinética típica de um plasma. A transferência de energia destes níveis mais baixos diretamente ao modo translacional da molécula reagente encontrar-se-ia em desacordo com o princípio de conservação de energia. Deste modo,

parece-nos que a teoria de escala de primeira ordem apresenta maior coerência no caso dos níveis vibracionais mais elevados.

A evolução deste método é conhecida como método semi-clássico das trajetórias (Monte Carlo), no qual o potencial considerado engloba o termo de longo alcance e as colisões são tratadas tri-dimensionalmente. Uma discussão relevante sobre este assunto encontra-se na referência [40].

Geramos dois conjuntos de constantes V-V e V-T, segundo os dois métodos descritos acima, os quais foram estimados para as moléculas de N<sub>2</sub> segundo às referências [51, 62-63]. Veremos que os dois conjuntos são úteis para a descrição dos processos físico-químicos na pós-descarga e que a aplicação de um ou de outro conjunto gera um pequeno deslocamento temporal em tais processos. No primeiro caso [51], as constantes de taxa V-T,  $P_{10}(T)$ , são calculadas por uma expressão analítica obtida a partir de um ajuste para um conjunto compilado de dados experimentais [64]. As constantes para os níveis superiores são obtidas pelo método SSH [62-63] com modificações introduzidas por Keck-Carrier [65]. As constantes V-V,  $P_{10}^{01}(T)$ , são calculadas com base na teoria semi-clássica [66] e as constantes para os níveis superiores são obtidas por uma função de escala [67]. As constantes de taxa para as reações inversas foram obtidas pelo método do balanço detalhado [43].

No segundo caso temos um conjunto gerado pela teoria SSH de primeira ordem [40]. Nas figuras 24 e 25 apresentamos alguns valores para ambos os conjuntos de constantes. O conjunto (a) representa as constantes obtidas pelo método semi-clássico e o conjunto (b), aquelas obtidas pela teoria SSH de primeira ordem. As constantes obtidas pelo método semi-clássico, a descrição mais aprofundada da interação, produzem efeitos nas funções distribuição vibracional que podem ser observados nos perfis espaciais de densidade dos estados excitados na pós-descarga (ver diferença entre os tempos de máximo nas figuras 34 e 36). Tal efeito pode ser explicado se considerarmos as constantes de taxa V-V apresentadas na

figura 25. Nota-se que as constantes envolvendo estados vibracionais inferiores a  $v = 31$  apresentam valores maiores para o caso da teoria SSH de primeira ordem.

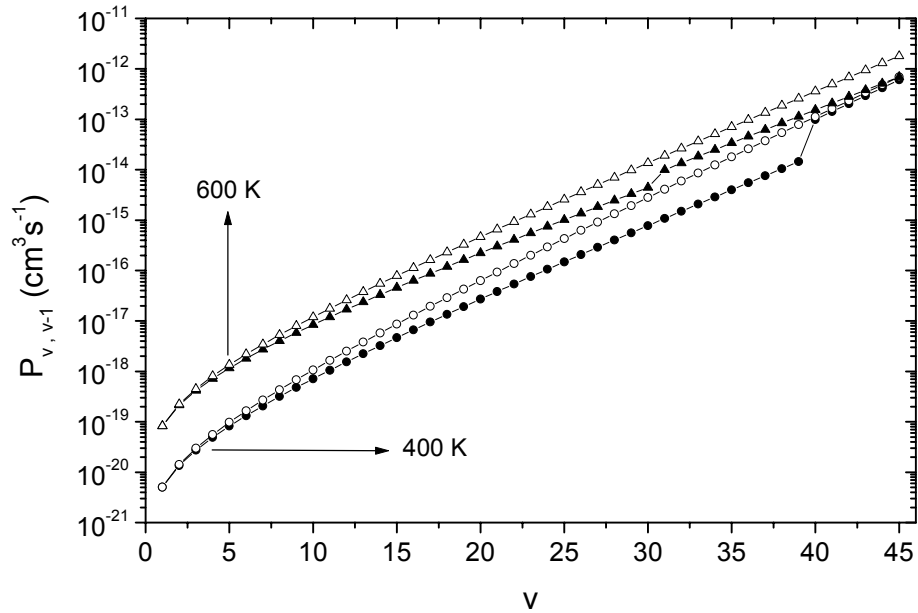


Figura 24 - Constantes de taxa V-T obtidas a partir de [51] (símbolos fechados) e a partir de [62] (símbolos abertos).

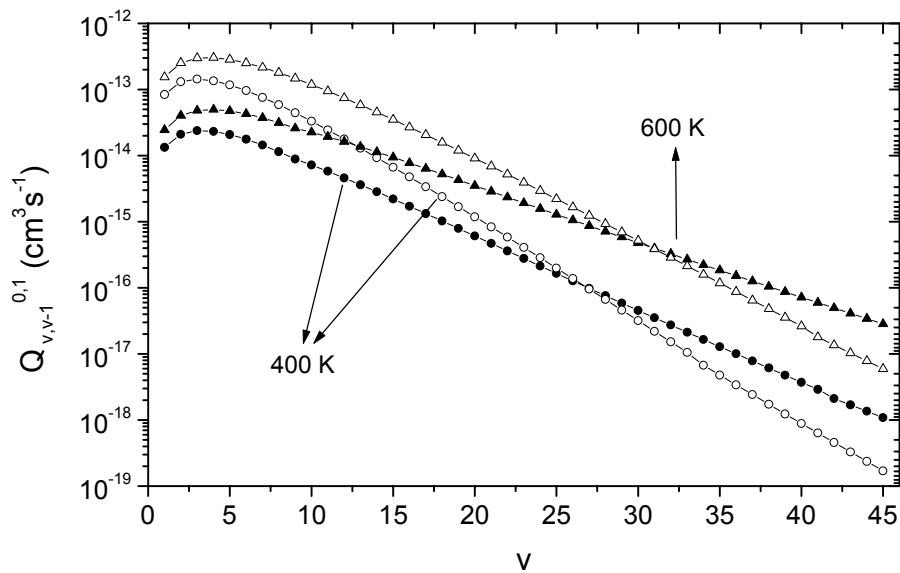


Figura 25 - Constantes de taxa V-V obtidas a partir de [51] (símbolos fechados) e a partir de [62] (símbolos abertos).

Na figura 26, apresentamos a FDV para os dois conjuntos de constantes. As curvas sólidas representam as FDVs obtidas a partir das constantes da teoria semi-clássica. As curvas pontilhadas foram obtidas a partir das constantes da teoria SSH de primeira ordem.

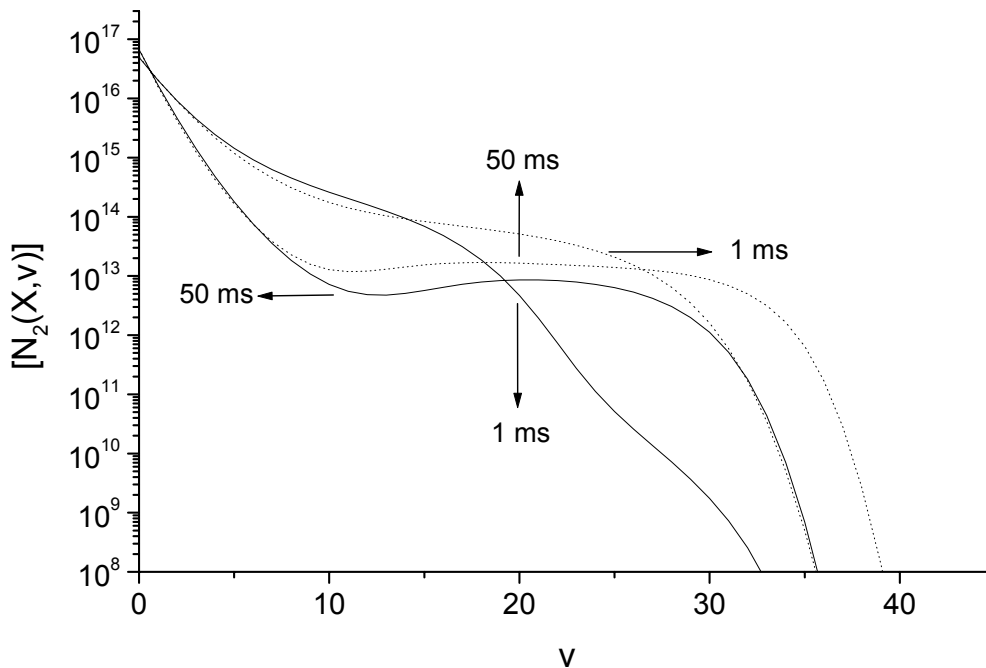


Figura 26 - Funções distribuição vibracional em função do tempo para dois conjuntos diferentes de constantes de taxa V-V e V-T.

### 3.3 Análise cinética da pós-descarga segundo o modelo numérico

Continuemos a apresentação da cinética obtida pelo modelo numérico tratando dos processos vibracionais. Consideramos o valor de  $7.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para a densidade de átomos no estado fundamental  $N(^4S)$  [23,73]. Este pode ser considerado um valor representativo para a densidade atômica, a qual, nas descargas luminescentes, é da ordem de  $10^{14}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Constataremos isto na secção sobre a medida da densidade eletrônica na descarga micro-ondas. As densidades dos estados excitados na descarga, ou seja, as densidades iniciais da pós-descarga foram obtidas teoricamente a partir da referência [74] para condições que se ajustam bastante bem às condições de nossos experimentos. Elas são:  $[N_2(A)] = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,



$[N_2(B)] = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N_2(C)] = 3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N_2(a')] = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N_2(a)] = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  e  $[N_2(a'')] = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . As densidades iônicas consideradas foram:  $[N_2^+(X)] = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N_{1,3-4}^+] = 0$  e  $[N_2^+(B)] = 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Notemos que a soma destas é igual à densidade eletrônica medida pelas sondas. Nas figuras 27 e 28 apresentamos as distribuições vibracionais para duas condições de pressão referentes aos valores extremos apresentados nas figuras 11 e 12. A temperatura vibracional utilizada como entrada no modelo foi medida em função da pressão para a descarga operando com o valor de 70 mA para a corrente, valor este que corresponde à densidade eletrônica medida, e 500 sccm como taxa de fluxo (ver figura 14). As curvas foram calculadas para três valores de tempo de residência: (a) 1 ms, (b) 10 ms e (c) 100 ms. Observamos a intensificação do povoamento dos níveis vibracionais intermediários da FDV quando a pressão aumenta, notavelmente para o tempo de residência de 1 ms, quando os processos V-T são pouco importantes em relação aos processos V-V. Segundo a estante da sabedoria, poder-se-á notar que as constantes de reação V-V são muito superiores em relação às constantes V-T no caso das populações de fônons com densidades significativas em tempos da ordem de 1 ms (ver figuras 24 a 26). própria variação de pressão. Para o tempo de residência de 10 ms, as curvas calculadas na presença de todos os mecanismos cinéticos (curva sólida) são praticamente iguais para os dois valores de pressão. Calculamos as FDVs em conjunto com os outros mecanismos cinéticos diretamente ligados a seu comportamento (curvas sólidas) e isoladamente (curvas pontilhadas). Referimo-nos aos processos vibracionais listados nas tabelas II e III. Tal comportamento pode ser explicado pelo consumo dos fônons para a formação dos estados eletrônicos excitados (ver por exemplo a reação R21) e pelo efeito do aumento do processo de desexcitação V-T,  $N-N_2(X,v)$ , gerado pela produção extra de átomos  $N(^4S)$  através da reação R23.

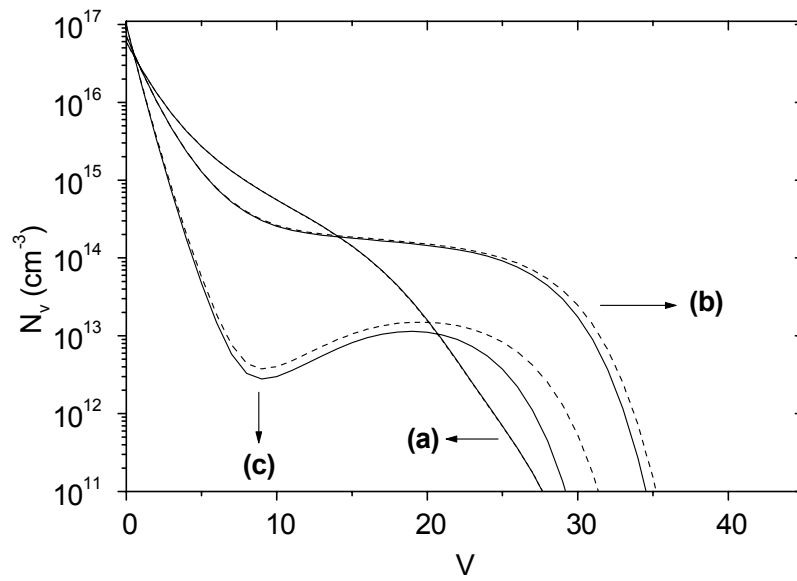


Figura 27 - Função distribuição vibracional para  $p = 5$  torr ( $\theta = 6000$  K).

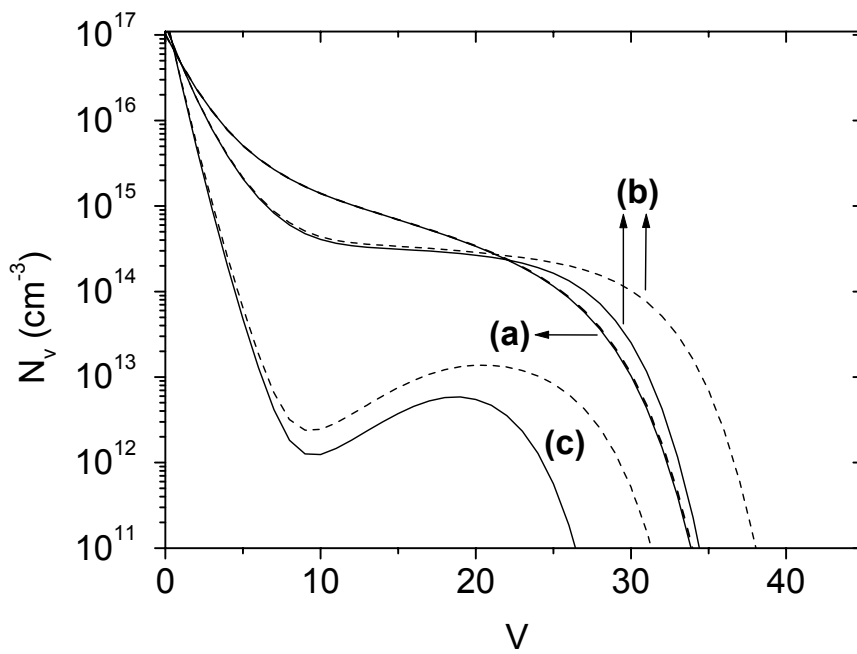


Figura 28 - Função distribuição vibracional para  $p = 9$  torr ( $\theta = 7500$  K).

Reação: 2 corpos 3 corpos emissão espontânea		k (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) k (cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ) v (s <sup>-1</sup> )	Ref.
<b>R1</b>	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X, v = 0) + N_2(B)$	$7.7 \times 10^{-11}$	[94]
<b>R2</b>	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X, v = 0) + N_2(C)$	$1.5 \times 10^{-10}$	[101]
<b>R3</b>	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X, v = 0) + N(^4S) + N(^4S)$	$3 \times 10^{-11}$	[50]
<b>R4</b>	$N_2(A) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2(X, v = 0)$	$3 \times 10^{-16}$	[50]
<b>R5</b>	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X, v = 0) + N(^4S)$	$2 \times 10^{-12}$	[50]
<b>R6</b>	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X, v = 0) + N(^2P)$	$4 \times 10^{-11}$	[96]
<b>R7</b>	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2(A)$	$2.85 \times 10^{-11}$	[61]
<b>R8</b>	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2(X, v = 0)$	$1.5 \times 10^{-12}$	[61]
<b>R9</b>	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$2.4 \times 10^5$	[9]
<b>R10</b>	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$8.3 \times 10^{-34} \exp(500/T)$	[97]
<b>R11</b>	$N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	$10^{-11}$	[50]
<b>R12</b>	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$2.74 \times 10^7$	[9]
<b>R13</b>	$N_2(a) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	$9.1 \times 10^{-12}$	[98]
<b>R14</b>	$N_2(a) \rightarrow N_2(X, v = 0) + h\nu$	$1.8 \times 10^4$	[99]
<b>R15</b>	$N_2(a) \rightarrow N_2(a') + h\nu$	$1.91 \times 10^2$	[100]
<b>R16</b>	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(a) + N_2$	$1.82 \times 10^{-11} \exp(-1700/T)$	[50]
<b>R17</b>	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$1.9 \times 10^{-13}$	[101]
<b>R18</b>	$N_2(a'') + N_2 \rightarrow N_2(X, v = 0) + N_2(X, v = 0)$	$2.3 \times 10^{-10}$	[102]
<b>R19</b>	$N_2(A) + N_2(X, 4 < v < 15) \rightarrow N_2(B, v < 13) + N_2(X, v = 0)$	$2 \times 10^{-11}$	[61]
<b>R20</b>	$N_2(X, v > 23) + N_2(X, v > 23) \rightarrow N_2(a'') + N_2(X, v = 0)$	$1.6 \times 10^{-15}$	[103]
<b>R21</b>	$N_2(X, v > 15) + N_2(X, v > 15) \rightarrow N_2(a') + N_2(X, v = 0)$	$2.1 \times 10^{-14} \exp(-700/T)$	[50]
<b>R22</b>	$N_2(X, v > 15) + N_2(X, v > 15) \rightarrow N_2(a) + N_2(X, v = 0)$	$2.1 \times 10^{-14} \exp(-700/T)$	p.w.
<b>R23</b>	$N_2(a') + N_2(X, v > 3) \rightarrow N + N + N_2(X, v = 0)$	$10^{-11}$	p.w. <sup>4</sup>

Tabela II - Reações envolvendo os estados moleculares excitados e atômico fundamental.

<sup>4</sup> Constante de reação proposta neste trabalho.

Reação:	$k$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) ou $v$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Ref.
<b>R24</b> $\text{N}_2(\text{a}') + \text{N}_2(\text{a}') \rightarrow \text{N}_2^+(\text{X}) + \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + e$	$10^{-11}$	[103]
<b>R25</b> $\text{N}_2(\text{A}) + \text{N}_2(\text{a}') \rightarrow \text{N}_4^+ + e$	$3.2 \times 10^{-12}$	[50]
<b>R26</b> $\text{N}_2(\text{X}, v > 8) + \text{N}_2(\text{a}'') \rightarrow \text{N}_4^+ + e$	$10^{-11} \exp(-640/T)$	[103]
<b>R27</b> $\text{N}_2(\text{X}, v > 24) + \text{N}_2(\text{a}') \rightarrow \text{N}_4^+ + e$	$10^{-12}$	[77]
<b>R28</b> $\text{N}_2(\text{X}, v > 29) + \text{N}_2(\text{X}, v > 29) \rightarrow \text{N}_4^+ + e$	$3.5 \times 10^{-15} \exp(-1160/T)$	[104]
<b>R29</b> $\text{N}_2(\text{X}, v > 36) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow \text{N}_4^+ + e$	$10^{-13}$	[103]
<b>R30</b> $\text{N}_2^+(\text{X}) + \text{N}_2(\text{X}, v > 11) \rightarrow \text{N}_2^+(\text{B}) + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$3 \times 10^{-11} \exp(-4.3 \times 10^{-4}(T-700)/T)$	[104]
<b>R31</b> $\text{N}_2^+(\text{B}) \rightarrow \text{N}_2^+(\text{X}) + h\nu$	$1.6 \times 10^7$	[9]

Tabela III - Reações de ionização e desexcitação iônica por emissão.

Reação:	$k$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) ou $k$ ( $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ )	Ref.
<b>R32</b> $\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{X}, v = 0) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_3^+$	$1.7 \times 10^{-29} (300/T)^{2.1}$	[105]
<b>R33</b> $\text{N}^+ + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2$	$10^{-29} \times (300/T)$	[77]
<b>R34</b> $\text{N}_2^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$7.2 \times 10^{-13} (T/300)$	[75]
<b>R35</b> $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{X}, v = 0) \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$5.2 \times 10^{-29} (300/T)^{2.2}$	[105]
<b>R36</b> $\text{N}_2^+ + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	$0.9 \times 10^{-29} \exp(400/T)$	[75]
<b>R37</b> $\text{N}_3^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$6.6 \times 10^{-11}$	[75]
<b>R38</b> $\text{N}_4^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$10^{-9}$	[106]
<b>R39</b> $\text{N}_4^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$2.1 \times 10^{-16} \exp(T/121)$	[75]
<b>R40</b> $\text{N}_4^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}_2(\text{X}, v = 0) + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$10^{-11}$	[75]
<b>R41</b> $\text{N}^+ + e \rightarrow \text{N} + h\nu$	$3.2 \times 10^{-12}$	[107]
<b>R42</b> $\text{N}_2^+ + e \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$1.8 \times 10^{-7} (300/T_e)^{0.39}$	[108]
<b>R43</b> $\text{N}_3^+ + e \rightarrow \text{N} + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$2.0 \times 10^{-7} (300/T_e)^{0.5}$	[107]
<b>R44</b> $\text{N}_4^+ + e \rightarrow \text{N}_2(\text{C}) + \text{N}_2(\text{X}, v = 0)$	$2.3 \times 10^{-6} (300/T_e)^{0.53}$	[109]

Tabela IV - Reações de conversão iônica e re-associação elétron-íon.

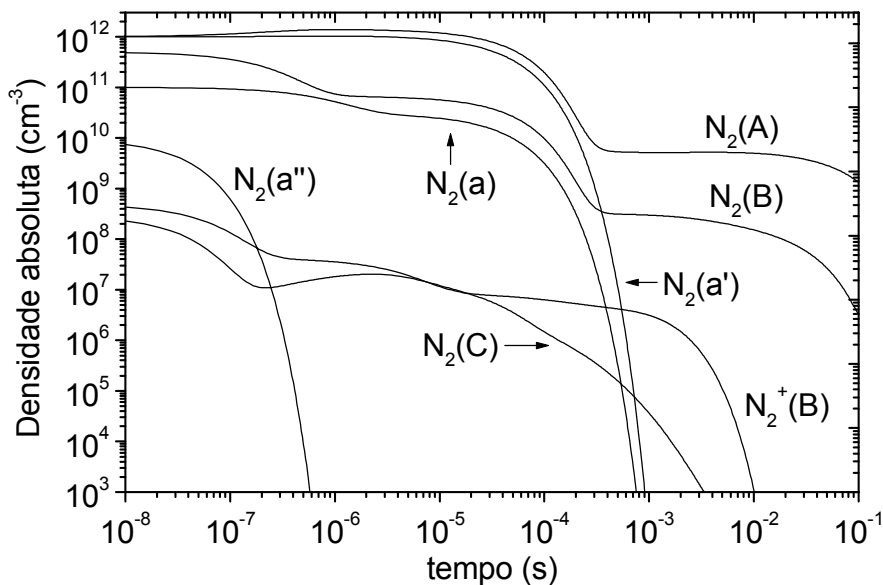


Figura 29 - Perfis temporais para alguns estados excitados na ausência dos mecanismos R20-R23 e R26-R29.

Iniciamos o estudo das espécies excitadas na pós-descarga desconsiderando os mecanismos vibracionais nos processos de excitação eletrônica. Tais resultados são apresentados na figura 29. Como conclusão prévia, podemos afirmar que os perfis obtidos para os estados radiativos, os quais foram estudados por espectrometria óptica de emissão, não reproduzem os resultados experimentais quando os processos vibracionais são desconsiderados. Estudemos então os efeitos da introdução dos mecanismos vibracionais na cinética da pós-descarga.

Na figura 30, apresentamos os perfis temporais dos estados excitados calculados com o modelo cinético incluindo todos os mecanismos das tabelas I a IV, ou seja, com a inclusão dos estados vibracionais. Podemos observar que os perfis dos estados radiativos  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ , e  $N_2^+(B^2\Sigma^+_u)$  passam a apresentar o mesmo comportamento das intensidades de emissão estudadas experimentalmente, as quais se originam destes estados (ver figuras 11 e 12). Ressaltemos que o modelo foi empregado para as condições experimentais do LABMAT ( $\theta$ , R, T, etc...). O conjunto de constantes V-V e V-T empregado no cálculo foi aquele obtido

pelo método semi-clássico das trajetórias. Observa-se que o modelo gera perfis temporais com máximos localizados em torno de 10 ms em bom acordo com os resultados experimentais. No tempo de residência correspondente ao máximo da curva, a densidade dos metaestáveis  $N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-)$  aumentou por um fator de seis ordens de grandeza quando comparada à densidade na simulação gerada na ausência dos estados vibracionais como reagentes. Observa-se que o metaestável  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  também passa a apresentar um perfil com um máximo bem definido e com um aumento de aproximadamente duas ordens de magnitude. Enfim, todos os estados passam a apresentar o perfil medido experimentalmente. Sadeghi et al. [48] obtiveram recentemente medidas dos perfis do metaestável  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  e da densidade eletrônica na pós-descarga em regime de "pink afterglow". A "pink afterglow" foi gerada em uma descarga microondas, operando a 433 MHz e 300 W, com um tubo de 3.8 cm de diâmetro e pressão de 3.3 torr. Para estas condições, eles encontraram as seguintes densidades no tempo de máximo da "pink afterglow":  $n_e = 6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  e  $[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Assumindo as mesmas condições no modelo, ou seja,  $R = 1.9 \text{ cm}$ ,  $p = 3.3 \text{ torr}$ ,  $n_e = 1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  (densidade crítica - ver secção sobre a descarga microondas),  $[N(^4S)] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [32],  $\theta = 10^4 \text{ K}$  [42] e  $T_{\text{desc}} = 800 \text{ K}$  [42], o modelo previu  $n_e = 3.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e  $[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

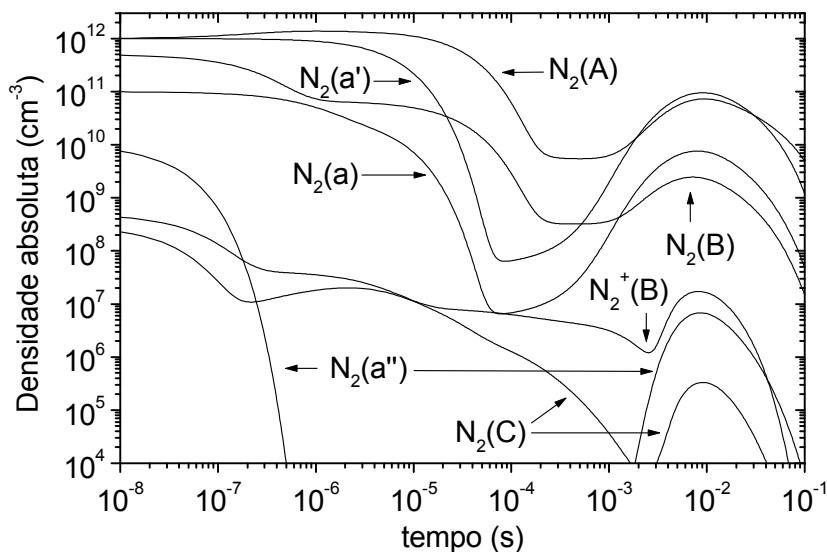


Figura 30 - Perfis temporais para alguns estados excitados na presença dos mecanismos R20-R23 e R26-R29.

Bromer e Hesse [49] mostraram que as densidades dos estados ionizados  $N_2^+$  a  $N_4^+$  apresentam o mesmo comportamento encontrado nos perfis dos estados excitados eletricamente neutros. Estes mediram, no máximo da "pink afterglow", para a pressão de 4.4 torr as razões entre as densidades iônicas:  $(N_2^+):(N_3^+):(N_4^+) = 1: 1.9: 0.64$ . Os perfis temporais das densidades dos estados ionizados e densidade eletrônica, calculados com o modelo, são apresentados na figura 31 para as mesmas condições utilizadas na figura 30. O modelo mostra que a densidade dos íons  $N_3^+$  é superior às densidades dos outros íons, em acordo com as medidas experimentais de Bromer e Hesse. O modelo prevê as seguintes razões entre as densidades iônicas:  $(N_2^+):(N_3^+):(N_4^+) = 1: 5: 0.35$ . A densidade eletrônica calculada para o máximo da "pink afterglow" apresenta valor de  $1.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . O modelo fornece também informações interessantes a respeito das configurações iônicas iniciais, isto é, da condição inicial para as densidades iônicas. Ele mostra que esta interfere muito pouco nos perfis temporais dos íons para os tempos de residência típicos estudados nas descargas em fluxo. Observa-se, como resultado do balanço das reações de conversão iônica (tabela IV), que os perfis temporais para as densidades de todos os íons são independentes de sua condição inicial se a densidade eletrônica é mantida constante. Tal característica é bastante interessante do ponto de vista experimental pois a simples medida da densidade eletrônica é suficiente para uma boa modelização do fenômeno.

A análise dos mecanismos cinéticos foi aprofundada para que pudéssemos compreender melhor quais são as cadeias reacionais predominantes para a geração de cada estado estudado, sobretudo, a geração dos íons, a qual caracteriza o fenômeno. No caso da ionização, escolhemos grupos específicos de reações e simulamos os perfis temporais da densidade iônica do estado  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ . Apresentamos na figura 32 a densidade do íon excitado em função do tempo para grupos seletos de reações de ionização.

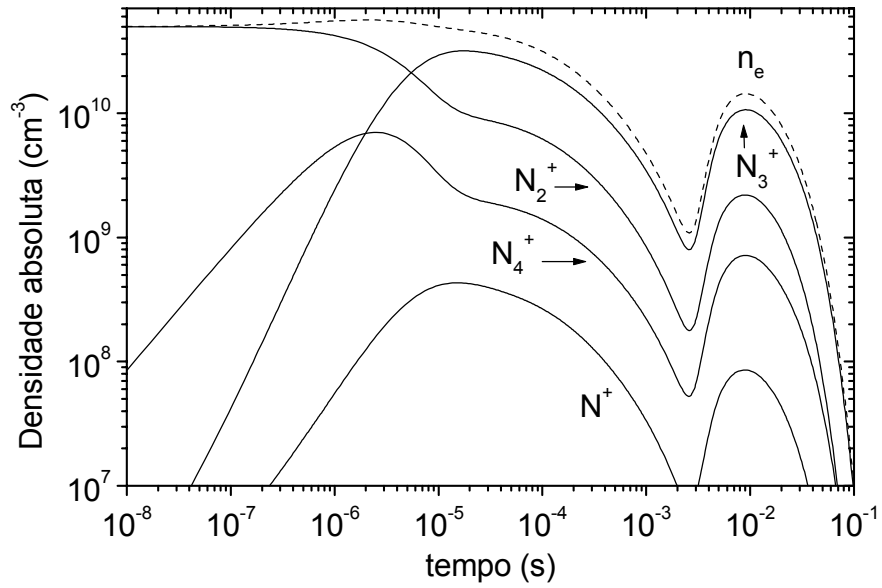
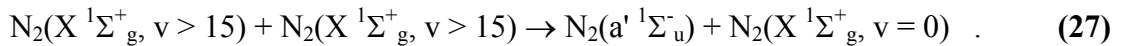
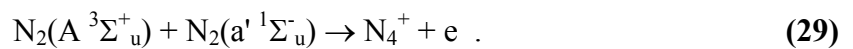
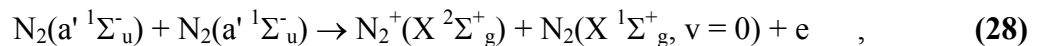


Figura 31 - Densidades de espécies eletricamente carregadas em função do tempo de residência.

Assumimos as mesmas entradas do modelo ( $T_{\text{gas}}$ ,  $\theta$ , densidades iniciais, etc ...) consideradas anteriormente ( $p = 5$  torr). Nas curvas (a), (b) e (c), o estado  $N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-)$  é produzido pela reação de "pooling" oriunda dos estados vibracionais  $N_2(X \ ^1\Sigma_g^+, v)$ , isto é, a reação R21:



A diferença entre os mecanismos ocorre então nas etapas posteriores. Na curva (a), os íons  $N_2^+$  e  $N_4^+$ , são produzidos pelos mecanismos de "pooling" entre os metaestáveis  $N_2(A \ ^3\Sigma_u^+)$  e  $N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-)$ , nas reações:





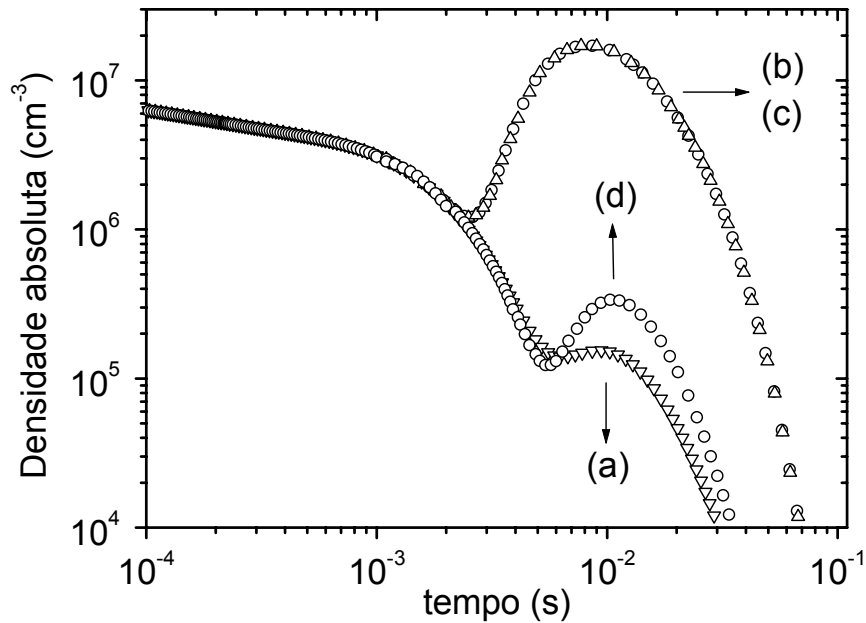
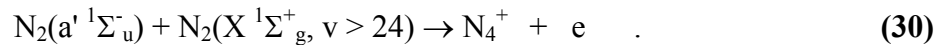
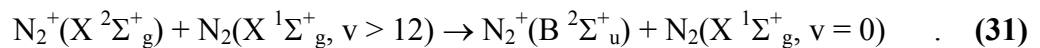


Figura 32 - Perfis temporais das densidades calculadas de  $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+)$  para os diferentes mecanismos de ionização.

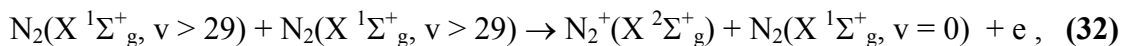
Na curva (b), a sequência na cadeia reacional de ionização ocorre com o mecanismo de "pooling" entre metaestáveis, descrito pela reação R27:



Na curva (c), o conjunto completo de reações de ionização foi considerado. Este é formado pelas reações R24-R29 (tabela III). Segundo o modelo, independentemente das cadeias de ionização, os íons  $N_4^+$  são convertidos em íons  $N_2^+$  pelo efeito das reações de conversão iônica (tabela 4) e então excitados ao estado radiativo  $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+)$  pela reação R30:



O efeito de ionização do mecanismo descrito pela reação R28 também foi considerado:



o qual produz o perfil (d) apresentado na figura 32. Notemos que, neste caso, o mecanismo primário de ionização R21 não é considerado. A partir dos resultados expressos na figura 32,

podemos dizer que muito provavelmente o mecanismo dominante de ionização em regime de pós-descarga seja a cadeia de reações formada pelas reações R21 e R27 (tabela 3), ou reações 27 e 30 descritas acima. A influência da cadeia formada pelas reações R20 e R26 também foi estudada no que concerne o mecanismo de ionização. Contudo, a baixa densidade dos estados  $N_2(a''\Sigma_g^+)$  mantém a frequência de ionização muito baixa em relação aos outros mecanismos. O mesmo pode ser dito com respeito ao mecanismo R29, visto que a população dos estados vibracionais envolvidos na reação é bastante baixa. Verificamos isto para os dois conjuntos de constantes de taxa de reação V-V e V-T.

As reações de conversão apresentadas na tabela IV também foram estudadas. Verificamos que existe um par dominante no processo de conversão dos íons, o qual converte íons  $N_4^+$  em íons  $N_2^+$  através das reações R37 e R38. As reações citadas permitem o aumento da densidade dos íons  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  e  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  uma vez que estas contrabalançam o efeito reverso da reação R35.

O mesmo tipo de análise foi feito para os estados radiativos  $N_2(B^3\Pi_g)$  e  $N_2(C^3\Pi_u)$ . Segundo os resultados apresentados na figura 29, observamos que a reação R19 não é suficiente, se considerada de forma isolada, para reproduzir o perfil experimental de  $N_2(B^3\Pi_g)$  medido no regime de "pink afterglow". Constatamos que o aumento da densidade de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ocorre devido à reação R17 quando a densidade de  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  aumenta devido ao mecanismo de "pooling" R21 (figura 30). Verificamos também que o aumento da densidade de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  ocorre devido ao aumento da densidade de  $N_2(B^3\Pi_g)$ , principalmente devido à equação R7, a qual apresenta uma frequência de aproximadamente uma ordem de magnitude superior àquela da reação R9. Revisaremos tal análise na próxima seção, quando outros mecanismos cinéticos serão introduzidos para descrever os estados atômicos metaestáveis. A participação dos estados  $N_2(C^3\Pi_u)$  na geração dos estados radiativos  $N_2(B^3\Pi_g)$ , pelo mecanismo de cascata radiativa, é pouco provável para responder pelo aumento de densidade

do último na pós-descarga. Pode-se chegar a tal interpretação comparando-se as frequências das reações R12 e R17. Finalmente, estudamos os mecanismos de geração de  $N_2(C^3\Pi_u)$  e observamos que o principal mecanismo em sua geração é a recombinação elétron-íon (reação R44). No entanto, constata-se a ausência de algum outro mecanismo visto que a razão entre as intensidades dos perfis experimentais de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  e  $N_2(C^3\Pi_u)$  é inferior àquela produzida pelo modelo (ver figuras 11, 12 e 30). Nota-se que a geração de  $N_2(C^3\Pi_u)$  é um processo em etapas, pois este requer a ionização via reações R21 e R27. A excitação deste estado via recombinação elétron-íon já foi relatada na literatura [75-77].

A densidade do estado atômico fundamental do nitrogênio é apresentada, em função do tempo de residência e pressão, na figura 33. Os valores de pressão e temperatura vibracional utilizados no modelo são: 2 torr (5000 K), 5 torr (6000 K) e 9 torr (7500 K).

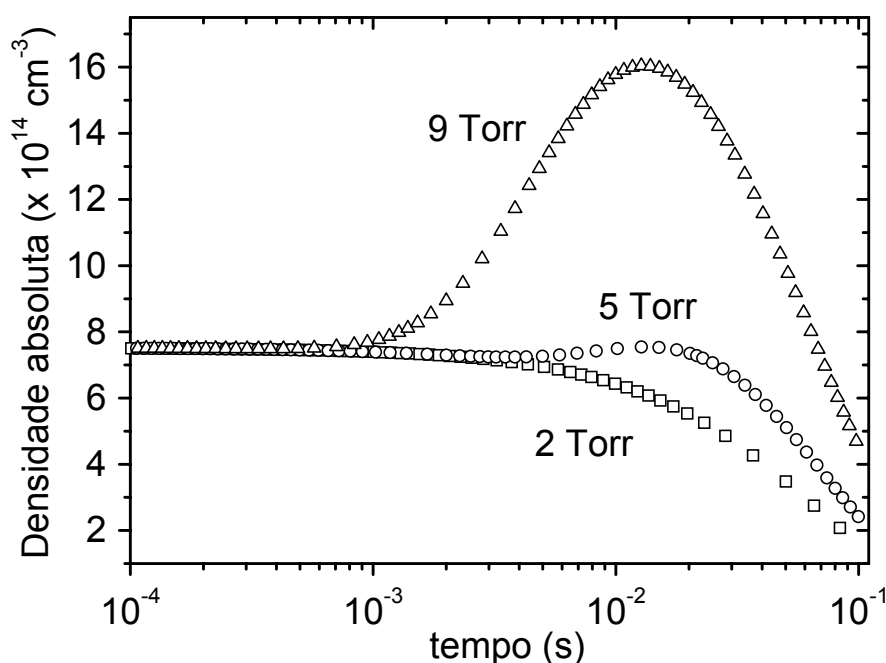


Figura 33 - Perfis temporais de densidade do estado  $N(4S)$  em função da pressão. As entradas do modelo são as mesmas utilizadas na figura 30 com exceção dos valores de pressão e temperatura vibracional.

O aumento da densidade atômica em função da elevação da pressão, no regime de 'pink afterglow', pode ser atribuído ao mecanismo R23. Moritts [23] realizou medidas de densidade atômica neste tipo de pós-descarga utilizando um espectrômetro de massa. Ele também mediu os perfis de emissão dos mesmos estados estudados por nós, aplicando a espectroscopia óptica de emissão. Verificou-se que o perfil temporal (espacial) da densidade atômica apresentava a mesma característica que os estados radiativos e que seu máximo aumentava em função do parâmetro pressão.

Apresentamos a seguir a comparação direta entre os resultados do modelo numérico e do experimento. Lembramos que a comparação é feita para os resultados obtidos no LABMAT. Na figura 34 apresentamos o perfil temporal da intensidade da banda 391.4 nm, transição originada a partir do estado  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , para pressão de 5 torr (ver figura 11) e o perfil de densidade calculado pelo modelo (ver figura 30). Ambos foram normalizados em relação a seus valores máximos.

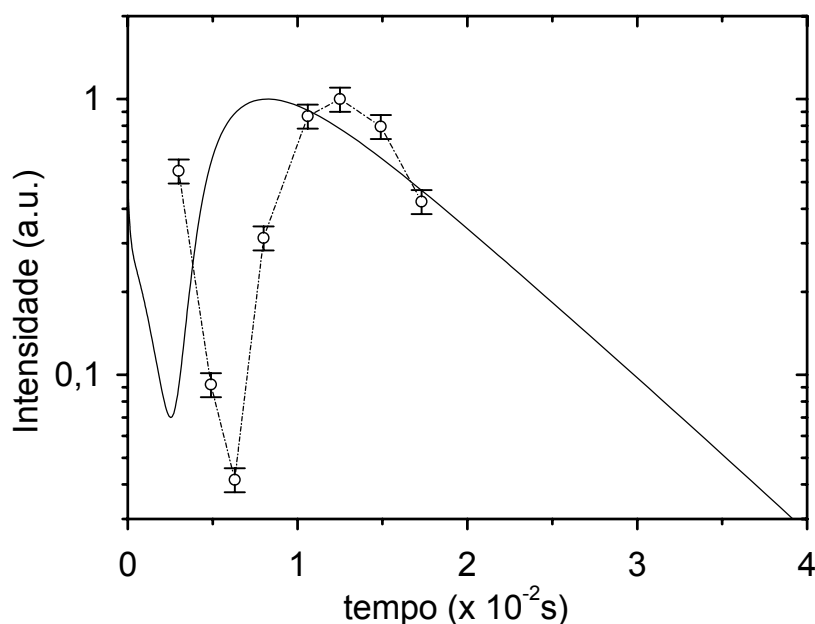


Figura 34 - Intensidade de emissão da banda 391.4 nm (o) e densidade calculada do estado  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  (linha sólida). Valores normalizados em relação aos máximos.

Comparando-se os resultados do modelo e experimento encontra-se que o perfil teórico está deslocado no sentido de tempos de residência menores. Veremos na próxima secção, para as medidas do ITA, mais precisas no que concerne a definição da interface descarga e pós-descarga, que tal deslocamento pode ser suavizado. Nota-se que mais pontos experimentais seriam desejáveis para o estudo. Este ponto também será tratado na próxima secção com os resultados da outra montagem experimental. Ainda, pode-se observar que o perfil experimental é mais estreito do que o teórico, isto com relação a distância entre mínimo e máximo do perfil. Na figura 35 apresentamos a comparação entre a intensidade de emissão da transição iônica, banda 391.4 nm, e o cálculo da densidade de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  em função da pressão. Os valores foram normalizados em relação a seus máximos. A condição experimental corresponde àquela apresentada na figura 13 para a taxa de fluxo de 400 sccm. Os valores de densidade calculados pelo modelo para o tempo de residência correspondente à posição  $Z_0$  são obtidos considerando-se a variação de pressão e temperatura vibracional como dados de entrada. Os dados restantes são mantidos constantes.

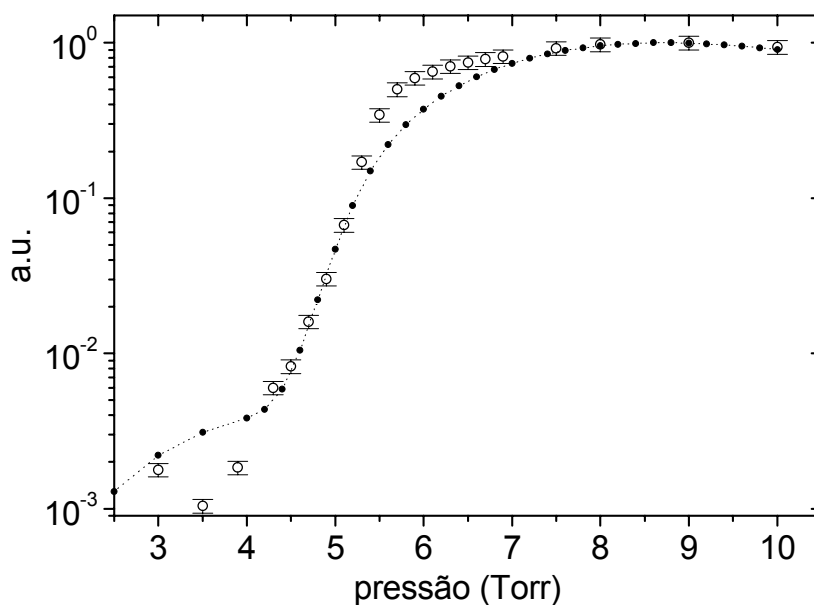
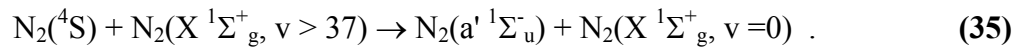
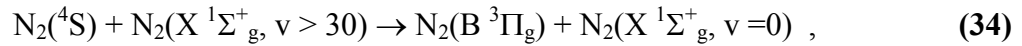
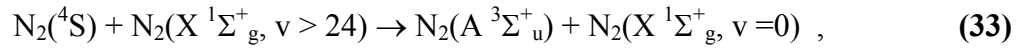


Figura 35 - Variação da intensidade da banda 391.4 nm (o) e densidade de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  calculada (curva pontilhada) em função da pressão.

Poderíamos enfatizar que neste estágio do trabalho o conjunto de reações proposto para os principais processos físico-químicos na pós-descarga descrevam qualitativamente bem os resultados experimentais apresentados neste trabalho e na literatura. Contudo, outros mecanismos devem ainda ser analisados em detalhes para uma melhor compreensão do fenômeno. Loureiro et al. [11], em uma das grandes realizações do Instituto Técnico Superior de Lisboa, apresentam uma discussão extensiva sobre possíveis mecanismos da pós-descarga em regime de "pink afterglow". Dentre estes, podemos considerar como potencialmente significativos, com relação às FDVs calculadas em nosso trabalho, os seguintes mecanismos:

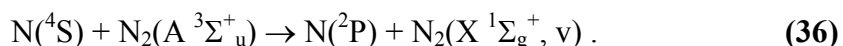


Um ponto importante é que, em seu trabalho, Loureiro [11] propõe faixas de valores para as constantes de taxa das reações acima consideravelmente grandes (até 4 ordens de grandeza). Em nosso conhecimento, e baseados no trabalho de Loureiro, nenhuma das constantes acima foi determinada experimentalmente ou teoricamente, com uma certa profundidade. Em nossa análise, somente a primeira das reações acima parece apresentar um papel importante nos processos aqui estudados. Chegamos a tal conclusão baseados nas populações vibracionais obtidas com o modelo numérico. As populações vibracionais dos estados  $v \geq 30$  são muito baixas para gerar densidades significativas dos estados  $\text{N}_2(\text{a } ^1\Sigma_u^-)$  e  $\text{N}_2(\text{B } ^3\Pi_g)$ , em relação aos outros mecanismos geradores. Isto ocorre mesmo considerando-se valores bastante elevados para suas constantes de reação [11]. Verificamos esta hipótese introduzindo tais reações no modelo. Discutiremos os efeitos da reação (33) em nossos resultados na próxima seção quando tratarmos dos estados atômicos metaestáveis.

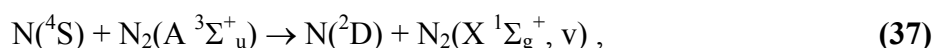
### 3.4 Estudo sobre os estados atômicos metaestáveis na pós-descarga em regime de "pink afterglow"

Somente muito recentemente a cinética dos estados atômicos excitados foi considerada como assunto relevante em relação ao fenômeno de "pink afterglow" [15-16,53]. Nesta secção estudaremos os possíveis processos físico-químicos relacionados à formação dos estados atômicos  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$ . Tais estados apresentam energias de 2.38 eV e 3.58 eV acima do estado eletrônico fundamental  $N(^4S)$ , respectivamente.

O fato responsável pelo despertar de interesse a respeito destes estados na pós-descarga em regime de "pink afterglow" é a presença de elevadas concentrações do estado molecular  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  e do estado atômico  $N(^4S)$ . Observamos com o código numérico, de acordo com medidas experimentais [53], a geração local destes estados. A cinética da descarga de nitrogênio apresenta como um de seus principais mecanismos a reação (R6), a saber:

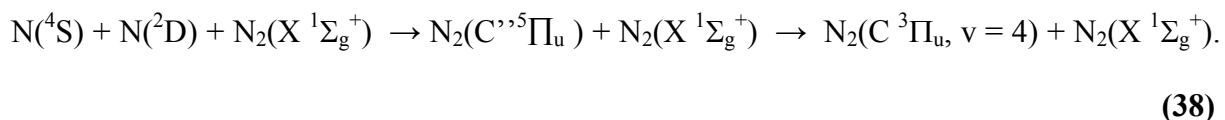


É importante notarmos que a constante de taxa para esta reação é bastante elevada. Além disto, observou-se experimentalmente na pós-descarga Ar- $N_2$  [81], que constitui um meio rico em estados  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  e  $N(^4S)$ , a presença dos estados atômicos  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$  em densidades consideráveis. Tendo-se em vista a reação acima, poderíamos supor a existência da reação:



já que as energias destes estados são muito próximas e ambos são estados dubletos. Medidas realizadas na montagem experimental do ITA indicam que muito provavelmente o estado metaestável  $N(^2D)$  seja gerado no regime de "pink afterglow" [53]. O estado é detectado indiretamente através do fenômeno de super-povoamento do estado  $N_2(C^3\Pi_u, v = 4)$  com

respeito aos outros níveis vibracionais. Realizamos tais medidas e constatamos este fenômeno. O resultado é apresentado na figura 23. O super-povoamento pode ser atribuído ao mecanismo de pré-dissociação inversa descrito a seguir:



Este mecanismo atuaria como fonte extra, exclusivamente para o nível  $v = 4$  do estado eletrônico  $C^3\Pi_u$ , o qual, segundo o modelo, é gerado pelo mecanismo R44 e, como veremos, pelo mecanismo 33 (ver na secção anterior, reações fora da tabela).

Concernindo a parte de modelização, introduzimos reações extras relevantes à geração dos estados atômicos excitados. Estas são listadas na tabela V e foram estudadas isoladamente de forma detalhada como veremos ao longo desta secção.

O primeiro ponto importante a ser discutido é o fenômeno de consumo extremamente forte dos estados  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  que pode ocorrer com a introdução das reações R46, R47, ou ambas. A introdução destes mecanismos no modelo, mesmo com a consideração de seus processos reversos R48 e R49, gera um consumo tão grande do estado molecular excitado  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  que a razão entre os perfis de densidade dos estados  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  e  $N_2(C^3\Pi_u)$  torna-se discrepante em relação a razão entre suas intensidades de emissão, as quais foram medidas (figuras 21, 11 e 12). Tal comportamento apontou a necessidade de um mecanismo extra de geração para o estado  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , fato que concorda com o estudo apresentado por Loureiro [11]. Deste modo, introduzimos a reação R45 ( ver tabela V ) e estimamos sua constante de reação de forma que pudessemos obter a concordância entre os perfis das densidades dos estados  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  e  $N_2(C^3\Pi_u)$  e os perfis de emissão. Realizamos simulações para duas montagens experimentais (ITA e LABMAT), respeitando as condições experimentais de cada experimento, isto é, utilizando-as como entrada para o modelo. Obtivemos então estimativas para a constante de taxa da reação R45 muito próximas para as



duas situações, cujo valor aproximado é de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . O resultado da introdução dos mecanismos extras no modelo é apresentado na figura 36, onde comparamos os perfis teóricos e experimentais das intensidades de emissão das bandas 391.4 nm e 380.4 nm, correspondendo às transições originadas pelos estados  $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$  e  $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u)$  (montagem do ITA).

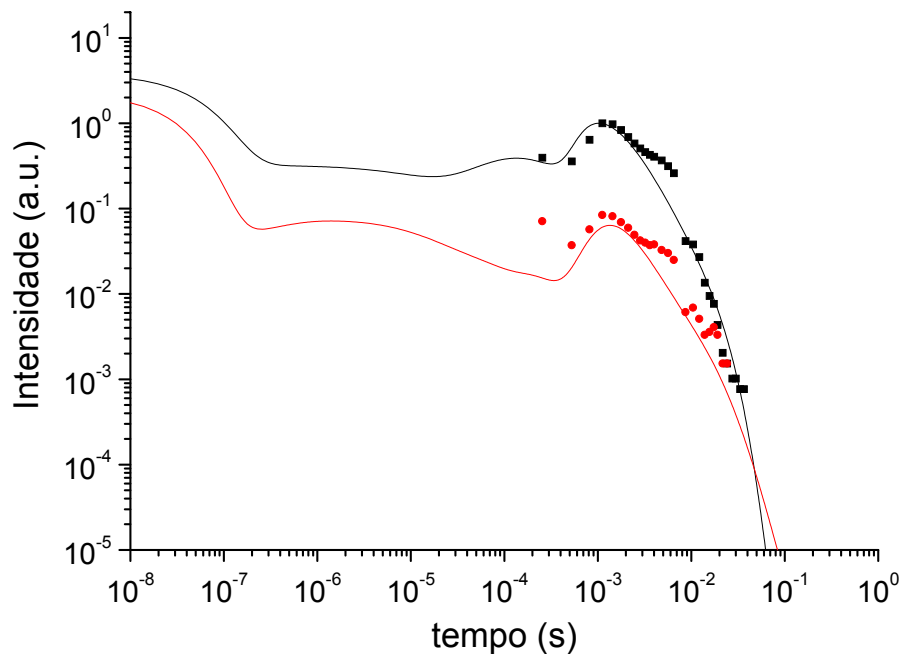


Figura 36 - Perfis de intensidade de emissão medidos no ITA (pontos) para as bandas 391.4 nm (preto) e 380.4 nm (vermelho) e densidades calculadas para os estados  $\text{N}_2^+(\text{B } ^2\Sigma_u^+)$  (curva preta) e  $\text{N}_2(\text{C } ^3\Pi_u)$  (curva vermelha). As condições experimentais são apresentadas na figura 21.

Vale salientar que utilizamos o perfil de temperatura do gás medido ao longo da pós-descarga para o cálculo dos perfis de densidade apresentados acima (similar aqueles apresentados na figura 22). A inclusão do perfil temporal (espacial) de temperatura no modelo, medido experimentalmente, modifica a largura do pico característico da "pink afterglow", isto é, diminui a distância entre máximo e mínimo do perfil temporal gerado pelo modelo para qualquer estado.

		$k$ ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ) $k$ ( $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ) $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	Ref.
<b>R45</b>	$\text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+, v > 24) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S})$	$5 \times 10^{-14}$	<b>p.w.</b>
<b>R46</b>	$\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+, v < 9) + \text{N}(^2\text{P})$	$4 \times 10^{-11}$	<b>[96]</b>
<b>R47</b>	$\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+, v < 14) + \text{N}(^2\text{D})$	$4 \times 10^{-11}$	<b>p.w.</b>
<b>R48</b>	$\text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+, v > 8) + \text{N}(^2\text{P}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S})$	$0.86 \times 10^{-10} \times (1 - e^{-2062/T}) / (1 - e^{-3353/T}) \times e^{-1398/T}$	<b>[95]</b>
<b>R49</b>	$\text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+, v > 13) + \text{N}(^2\text{D}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S})$	$0.86 \times 10^{-10} \times (1 - e^{-2062/T}) / (1 - e^{-3353/T}) \times e^{-1398/T}$	<b>p.w.</b>
<b>R50</b>	$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + e \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ $\rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$ $\rightarrow \text{N}(^2\text{P}) + \text{N}(^4\text{S})$	$1.62 \times 10^{-7} \times (300/\text{Te})^{0.39} \times 0.143$ $1.62 \times 10^{-7} \times (300/\text{Te})^{0.39} \times 0.771$ $1.62 \times 10^{-7} \times (300/\text{Te})^{0.39} \times 0.086$	<b>[77]</b>
<b>R51</b>	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+)$	$0.75 \times 8.3 \times 10^{-34} \exp(500/T)$	<b>[77]</b>
<b>R52</b>	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+)$	$0.25 \times 8.3 \times 10^{-34} \exp(500/T)$	<b>[77]</b>
<b>R53</b>	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) + \text{N}(^4\text{S})$	$0.75 \times 3.35 \times 10^{-31} / T^{0.5}$	<b>[77]</b>
<b>R54</b>	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{N}(^4\text{S})$	$0.25 \times 3.35 \times 10^{-31} / T^{0.5}$	<b>[77]</b>
<b>R55</b>	$\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+)$	$2 \times 10^{-14}$	<b>[77]</b>
<b>R56</b>	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}(^4\text{S}, ^2\text{D}) + \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma_g^+)$	$6 \times 10^{-14}$ <b>[79]</b> , $10^{-16}$ <b>[80]</b> , $2 \times 10^{-18}$ <b>[77]</b>	
<b>R57</b>	$\text{N}(^2\text{P}) + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{N}(^4\text{S})$	$1.8 \times 10^{-12}$	<b>[77]</b>
<b>R58</b>	$\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma_g^+) \text{ diffusion}$	$0.179 \times (760/p) \times (T/273)^{1.9}$	<b>[51]</b>

Tabela V - Mecanismos reacionais adicionais para a cinética dos estados atômicos excitados.

Lembramos que este foi um problema encontrado no ajuste apresentado na figura 34, quando a temperatura foi considerada constante ao longo da pós-descarga. Na figura 37 apresentamos o perfil de intensidade de emissão da banda 391.4 nm e os perfis de densidade do íon excitado  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  para o cálculo realizado com a temperatura da pós-descarga constante (400 K, linha sólida) e variável (perfil de T experimental, linha pontilhada). No caso de T constante, a distância entre o máximo e mínimo do perfil é de 1.45 ms. No caso de T variável, esta distância diminui para 0.7 ms. O perfil experimental da figura anterior apresenta uma distância de aproximadamente 0.6 ms entre o máximo e mínimo. Notemos que os tempos de máximo e mínimo da pós-descarga apresentam valores menores no caso da variação de temperatura na pós-descarga. Notemos ainda que os perfis experimentais apresentados na figura 36 sofreram uma correção em seu tempo inicial, ou, na posição inicial considerada para a pós-descarga. Determinamos a posição do final da descarga, ou início da pós-descarga, com um deslocamento de 1.5 cm. Assim, consideramos o final da descarga não no final do segundo eletrodo (no sentido do fluxo, ver figura 9), mas 1.5 cm para dentro da descarga, no sentido contrário ao fluxo. Tal consideração parece-nos aceitável, visto que a coluna positiva sofre uma distorção espacial considerável devido à localização do eletrodo, o qual é montado em anexo ao tubo principal de descarga. A posição inicial considerada no modelo, depois da correção, corresponde a uma posição na coluna positiva onde esta apresenta visualmente uniformidade em relação ao eixo axial do tubo de descarga.

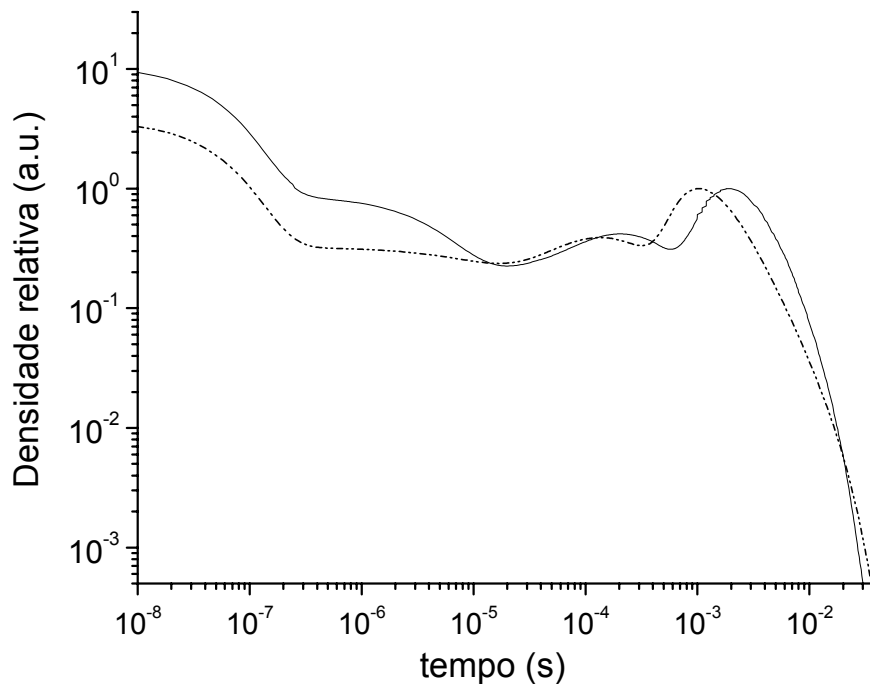


Figura 37 - Perfis temporais do estado  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  para o cálculo com a temperatura do gás constante na pós-descarga (linha sólida) e temperatura variável (linha tracejada); medida realizada na pós-descarga. O valor da temperatura vibracional é 6000 K.

Continuamos os estudos sobre os estados atômicos metaestáveis na "pink afterglow" abordando os efeitos das constantes para os mecanismos de "quenching" destes, os quais variam bastante [77,79-80]. As simulações foram realizadas para as mesmas entradas assumidas anteriormente (secção 3.3), implicando em densidades iniciais com valores de  $7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  e  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  para os estados  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$ , respectivamente. As reações R47 e R49 não foram introduzidas no modelo nesta etapa do estudo. Consideramos a razão  $N(^2D)/N(^4S) = 1\%$  na descarga e a razão  $N(^2D)/N(^2P) = 2.5$  (u.a.) seguindo os resultados apresentados por Piper no estudo da descarga Ar- $N_2$  [78] e os resultados de Fone et al. [81] na descarga  $N_2$  puro. Os perfis de densidade calculados pelo modelo são apresentados na figura 38. Observa-se que o perfil temporal para a densidade de  $N(^2P)$  segue o perfil de densidade do estado  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , apresentando o mesmo comportamento de todos os outros estados neste regime. A densidade do estado  $N(^2D)$  também apresenta um aumento na pós-descarga, o qual é causado pelo mecanismo

de "quenching" de  $N(^2P)$  (ver reação R57 na tabela V). Tais resultados foram obtidos em simulações onde o produto da reação R56 é o átomo em seu estado fundamental,  $N(^4S)$ , para qualquer um dos três valores de constante de taxa para esta reação (ver tabela V). Verificamos que a mudança do produto da reação para o estado  $N(^2D)$  não afeta a característica geral dos perfis observados, no caso da constante de taxa de R56 ser  $10^{-16} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  ou  $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ .

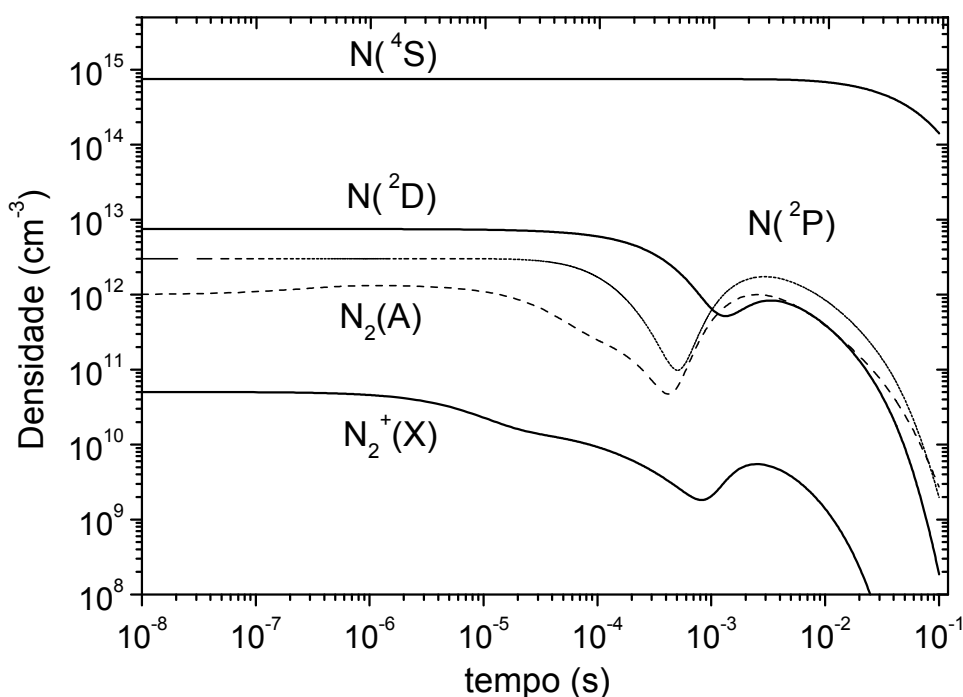


Figura 38 - Perfis temporais para as densidades dos estados  $N_2(A^3\Sigma_g^+)$ ,  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$  quando o produto de R56 é o estado  $N(^4S)$ .

Em nosso conhecimento não existem informações que levem a considerarmos algum caso específico para o produto ou constantes de taxa de R56. Notemos que os valores apresentados na literatura variam por até quatro ordens de grandeza. Tal fato justifica nosso estudo a respeito das possibilidades para a formação dos estados atômicos metaestáveis como função da reação R56. Na figura 39, apresentamos os mesmos perfis

para a situação onde o produto da reação R56 é o estado  $N(^2D)$  e sua constante de taxa apresenta o valor de  $6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

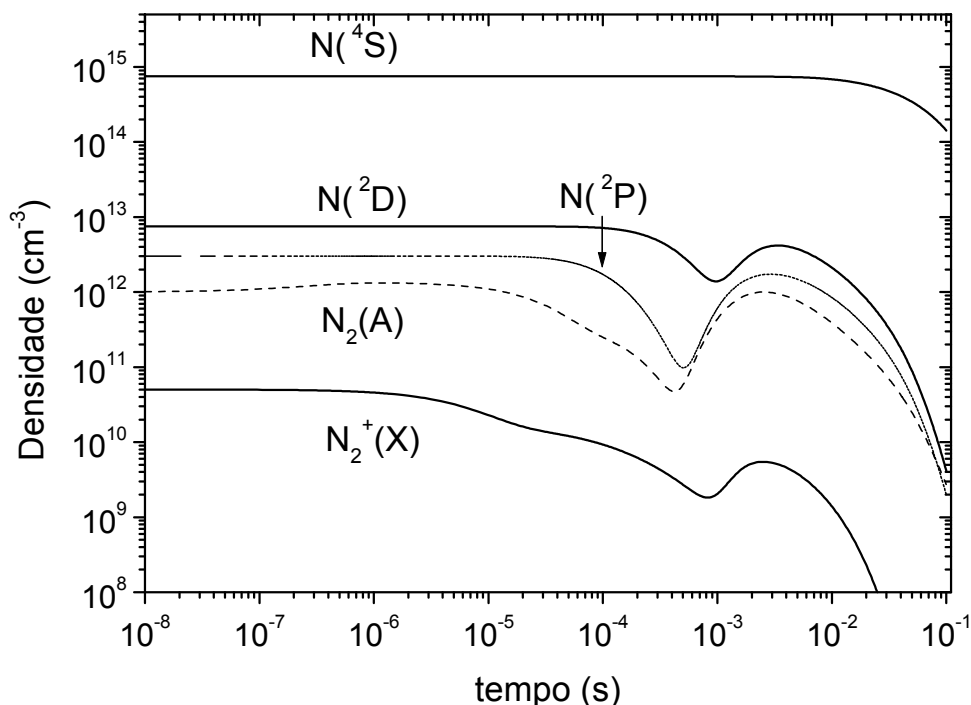


Figura 39 - Perfis temporais para as densidades dos estados  $N_2(A \ ^3\Sigma_g^-)$ ,  $N_2^+(X \ ^2\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$  quando o produto de R56 é o estado  $N(^2D)$  e a constante de taxa de reação é  $6 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Observa-se então que os perfis de densidade dos átomos excitados podem alterar-se segundo a constante de reação da reação R56 e seu produto. Observamos que para a situação descrita acima a densidade do estado  $N(^2D)$  é superior aquela do estado  $N(^2P)$  na pós-descarga. Tal resultado está de acordo com as observações de Piper [78] que encontrou na pós-descarga da descarga Ar- $N_2$  uma densidade 2.5 vezes superior para o estado  $^2D$  em relação ao estado  $^2P$ . Tal resultado também concorda com a reatividade dos estados (energia) e seu tempo de vida [9]. Resultados semelhantes foram obtidos por Fone e Hudson [81] que estudaram a pós-descarga da descarga  $N_2$ . Eles mediram por absorção óptica a razão  $N(^2D)/N(^4S) = 7 \times 10^{-3}$  e  $N(^2P)/N(^4S) = 2.5 \times 10^{-3}$  na pós-

descarga. Ressaltemos que eles não trabalharam em regime de "pink afterglow" e que desconhecemos trabalhos de tal tipo. Observamos em nossos resultados teóricos (figura 40), para tempos de residência de 10 a 50 ms, a variação do valor da razão  $N(^2D)/N(^4S)$  na faixa de  $3 \times 10^{-3}$  a  $3 \times 10^{-4}$ .

Considerando-se agora a proximidade entre os estados atômicos metaestáveis, estudamos os efeitos da introdução das reações R47 e R49. Apresentamos na figura 40 os perfis de densidade calculados com os valores de entrada assumidos anteriormente. A inclusão das reações R47 e R49 gera perfis temporais de densidade onde a densidade do estado  $^2D$  é superior àquela do estado  $^2P$ , para tempos de residência superiores a 1 ms ("pink afterglow"). Neste caso, o produto final da reação R56, independentemente de sua constante de taxa, não afeta os perfis temporais dos estados atômicos metaestáveis.

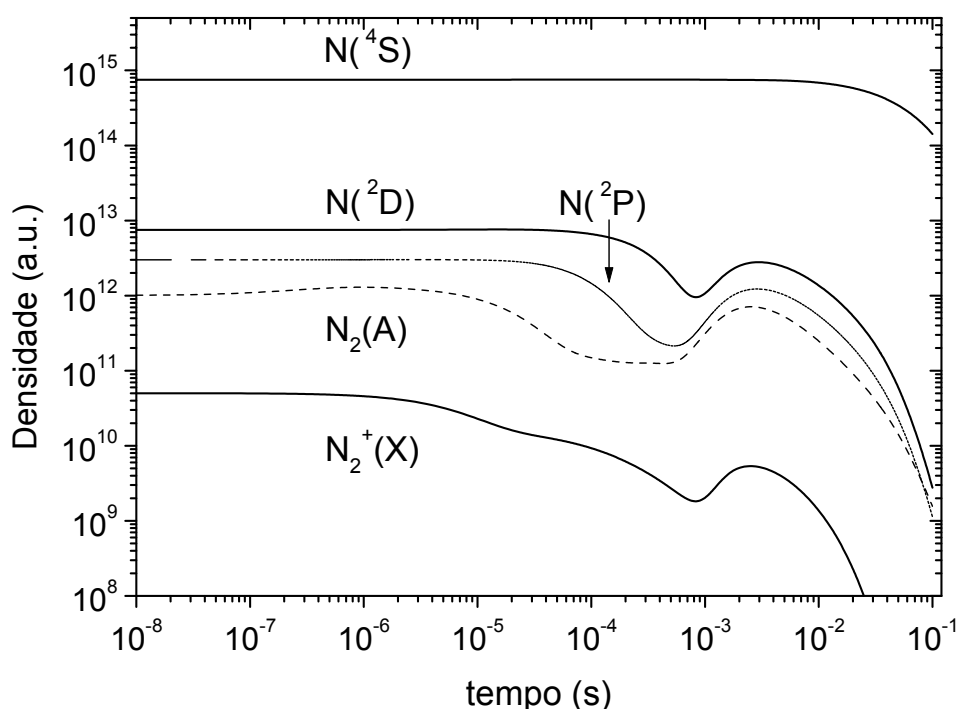


Figura 40 - Perfis temporais para as densidades dos estados  $N_2(A \ ^3\Sigma_g^+)$ ,  $N_2^+(X \ ^2\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  e  $N(^2P)$  com a inclusão dos mecanismos R47 e R49 no modelo cinético.

A inclusão dos mecanismos R47 e R49 produz perfis de densidade dos estados metaestáveis que estão de acordo com os resultados apresentados na literatura. A evolução deste estudo dependeria de medidas de absorção óptica especificamente na pós-descarga em regime de "pink afterglow". No entanto, resultados preliminares concernindo um método de medida indireto [53] indicam a presença de estados  $N(^2D)$  na pós-descarga em regime de "pink afterglow". Estes refletem-se na inversão da distribuição vibracional do estado eletrônico  $N_2(C^3\Pi_u)$  medida na pós-descarga (ver figura 23).



## 4. Estudo da dissociação na descarga e pós-descarga N<sub>2</sub> em fluxo geradas por fonte microondas

Produzimos uma descarga de N<sub>2</sub> em fluxo, gerada por ondas de superfície, utilizando uma fonte de alta frequência de 2.45 GHz. Estudamos a dissociação do N<sub>2</sub> nas regiões de descarga e pós-descarga por espectroscopia óptica de emissão variando a potência da descarga e pressão absoluta do sistema. Na região de descarga, empregamos o método de actinometria, que nos permite obter as densidades relativas de N(<sup>4</sup>S), utilizando as raias 811.5 nm do Ar, referente à transição 2p<sub>9</sub> → 1p<sub>0</sub>, e 821.6 nm do N, referente à transição 3p<sup>4</sup>P<sup>0</sup> → 3s <sup>4</sup>P. Na região de pós-descarga, utilizamos as emissões do primeiro sistema positivo do N<sub>2</sub>, banda 580.4 nm, e a titulação química, que nos forneceram as concentrações absolutas de N(<sup>4</sup>S). Visto que este é o primeiro estudo empregando as referidas raias atômicas em actinometria, o método teve que ser validado. As raias normalmente empregadas para o estudo da descarga N<sub>2</sub> de corrente contínua encontravam-se embutidas no espectro do primeiro sistema positivo do N<sub>2</sub>. Inicialmente verificamos que os requisitos básicos da actinometria são satisfeitos por este par de raias. Introduzimos então as densidades relativas de N(<sup>4</sup>S), obtidas na descarga, em um modelo cinético analítico bastante simples, o qual descreve o consumo dos átomos de nitrogênio ao longo do fluxo. Como resultado obtivemos as densidades relativas de N(<sup>4</sup>S) na pós-descarga. Estas se ajustaram bastante bem aos valores absolutos medidos por titulação. Desta forma validamos de uma só vez o método de actinometria e o modelo cinético. Utilizamos os valores absolutos de N(<sup>4</sup>S) obtidos experimentalmente, na pós-descarga, para convertermos as densidades relativas obtidas pela aplicação do modelo para valores absolutos. Percorrendo o caminho inverso, encontramos as densidades absolutas na descarga e

conseqüentemente o grau de dissociação em função da pressão. Seus valores variam entre  $4.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (1.9 %) e  $3.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (1.5 %) quando a pressão varia de 2 a 20 torr.

#### 4.1 Resultados experimentais

Detectamos as linhas de emissão das transições atômicas  $\text{N}(3p^4P^0 \rightarrow 3s^4P)$  e  $\text{Ar}(2p_9 \rightarrow 1p_0)$  utilizadas como entradas para o sinal de actinometria (ver equação na próxima secção). Na figura 41, apresentamos um espectro típico de suas emissões.

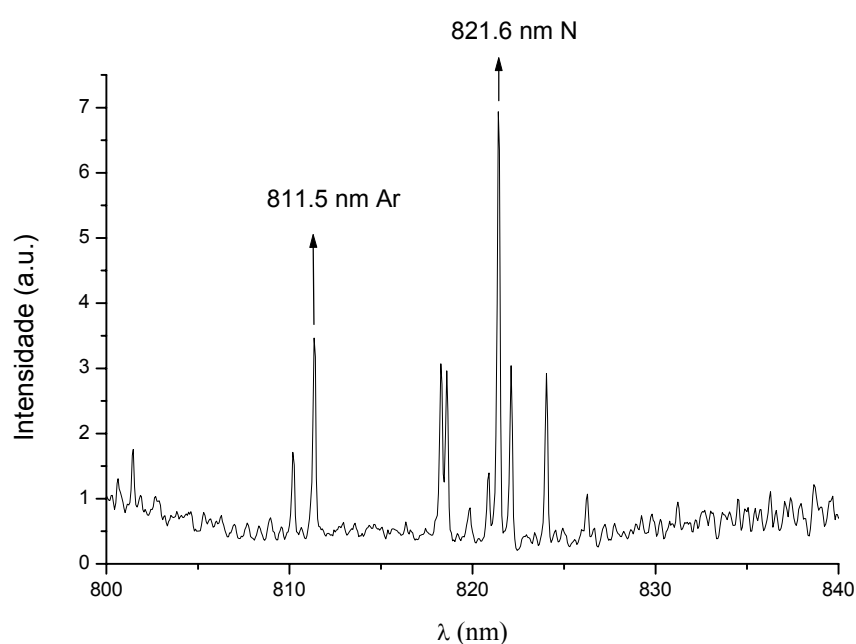


Figura 41 – Espectro de emissão registrado entre 800 e 840 nm para a mistura  $\text{N}_2$  - 3% Ar e condições experimentais: 160 W, 5 torr e 500 sccm.

A densidade atômica relativa pôde ser determinada na pós-descarga à partir das emissões da transição  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_{g,v=11}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_{u,v=7})$ , banda 580.4 nm. Na figura 42, apresentamos um espectro típico do 1º sistema positivo do  $\text{N}_2$  na pós-descarga de Lewis-Rayleigh.

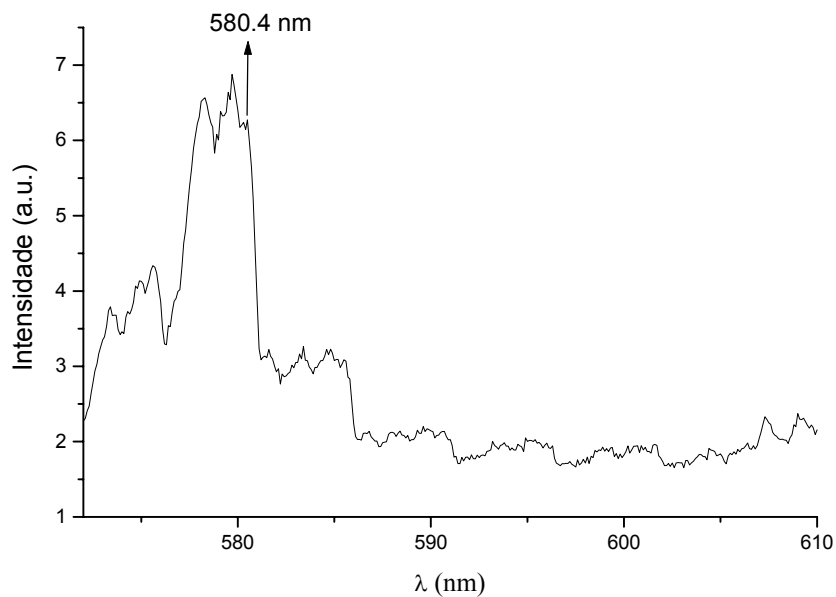


Figura 42 - Espectro registrado na pós-descarga de L-R entre os comprimentos de onda de 571 e 610 nm.

A temperatura do gás foi determinada, na saída do surfatron, em função da potência (P) da descarga, pressão e taxa de fluxo. Estes resultados estão apresentados nas figuras 43a - 43c.

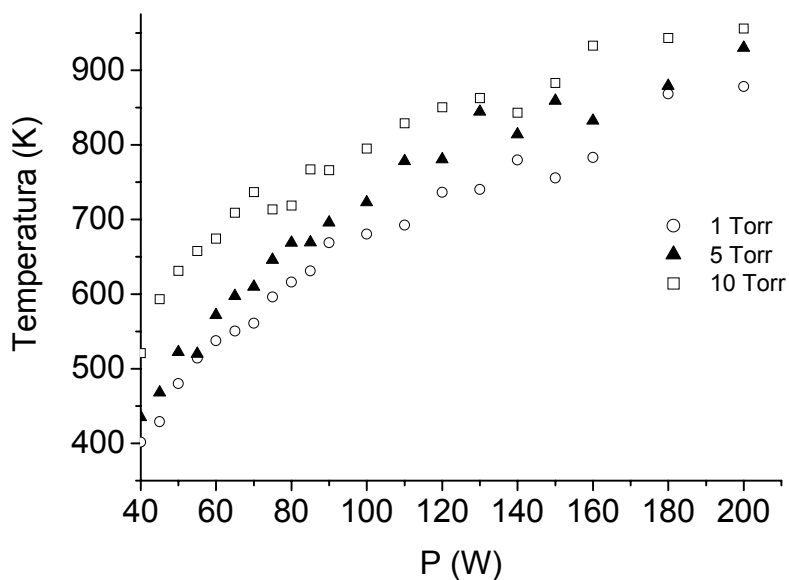


Figura 43a – Temperatura do gás em função da potência da descarga. Mistura N<sub>2</sub> – 3% Ar, 500 sccm.

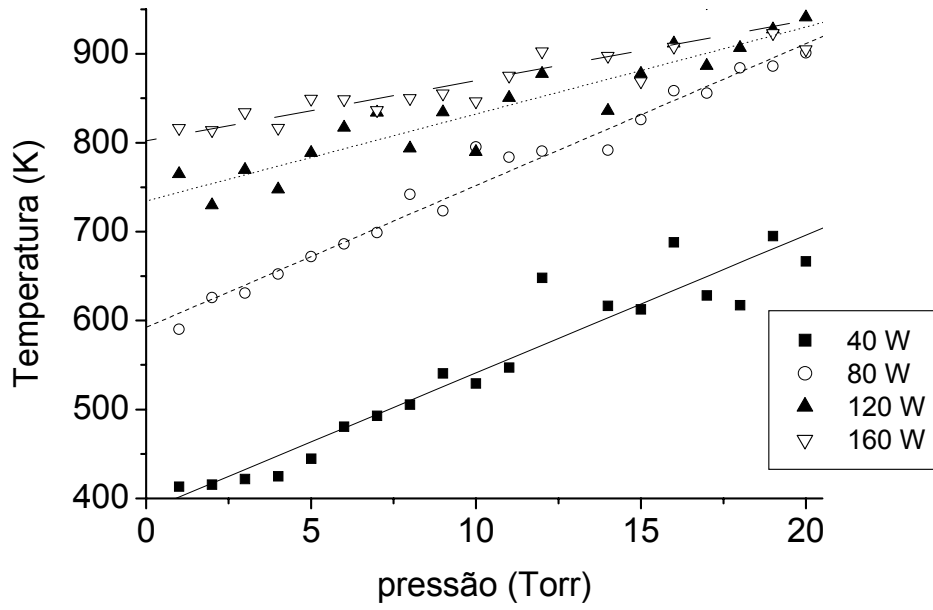


Figura 43b – Temperatura do gás em função da pressão absoluta do sistema. Mistura  $N_2 - 3\% Ar$ , 500 sccm.

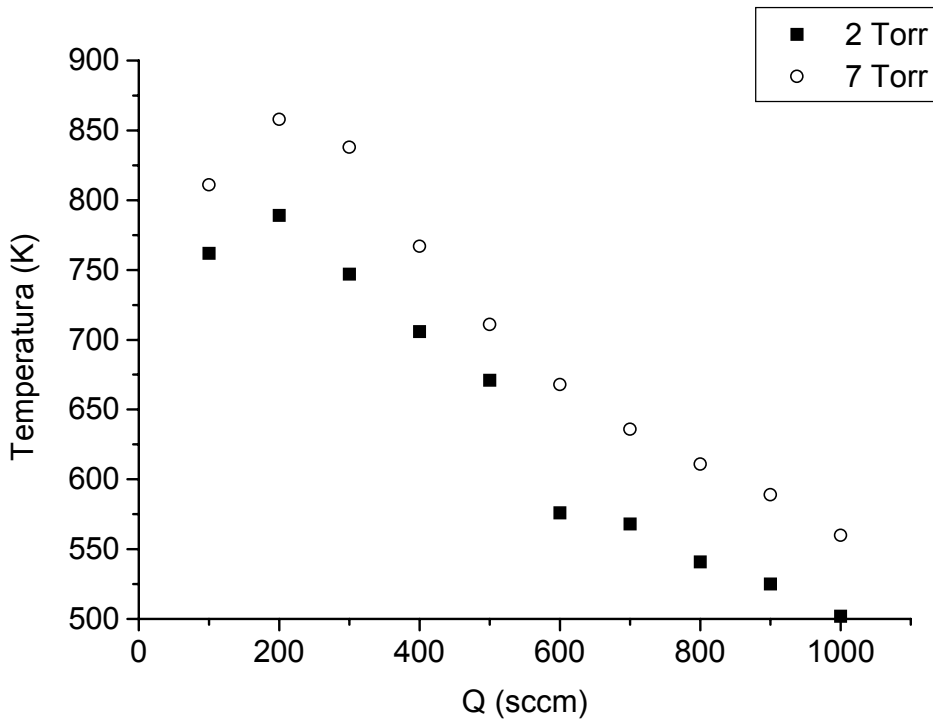


Figura 43c – Temperatura do gás em função da taxa de fluxo. Mistura  $N_2 - 3\% Ar$ , 100 W.

A temperatura vibracional de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  foi obtida pelo método descrito na secção de introdução teórica em função dos mesmos parâmetros experimentais. As figuras 44a e 44b apresentam a variação de  $T_v$  em função da potência da descarga e da pressão.

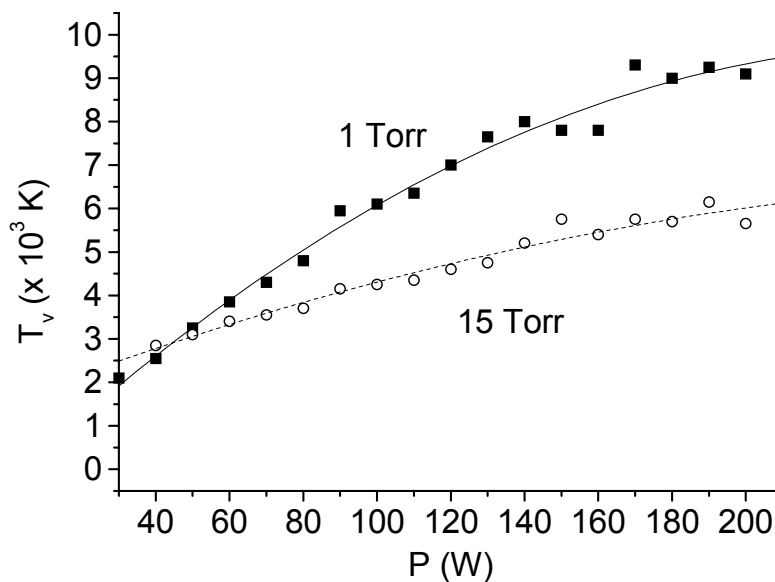


Figura 44a – Temperatura vibracional de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  em função da potência da descarga, 500 sccm.

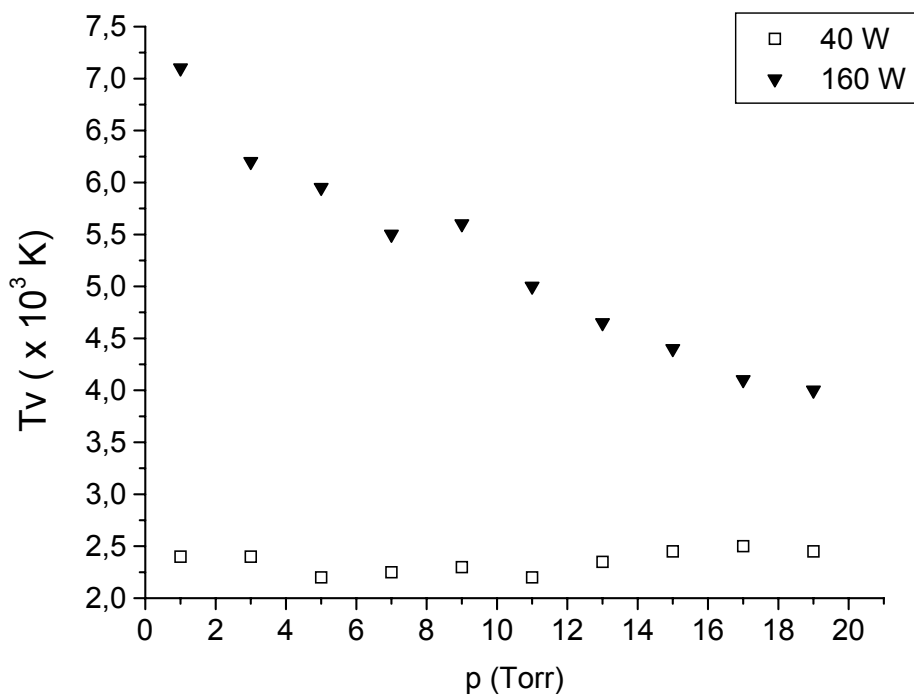


Figura 44b – Temperatura vibracional de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  em função da pressão absoluta, 500 sccm.

A figura abaixo está relacionada com a validação do método de actinometria. Nela, apresentamos a variação das intensidades das linhas atômicas do nitrogênio e argônio em função da concentração de argônio.

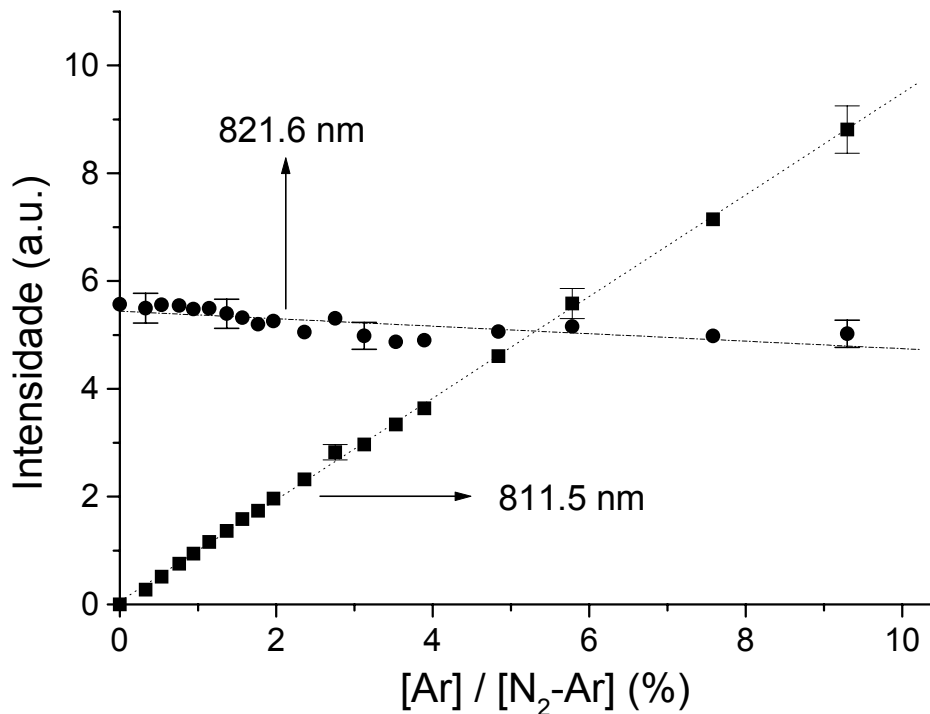


Figura 45 – Intensidade de emissão das linhas 821.6 nm e 811.5 nm em função da concentração de Ar na descarga.

As condições experimentais são: P = 160 W, Q = 500 sccm e p = 1.5 torr.

A figura 45 apresenta o sinal de actinometria em função da pressão. A partir dos sinais de actinometria e dos demais dados experimentais (temperaturas, dimensões espaciais do experimento, tempos característicos, etc...), utilizando nosso modelo cinético, calculamos as densidades relativas na pós-descarga em função da pressão. Um destes parâmetros experimentais é o comprimento da coluna de plasma (ver figura 47). Na figura 48, apresentamos a densidade relativa calculada a partir do sinal de actinometria de N(<sup>4</sup>S) (figura 46), em função da pressão, na pós-descarga.

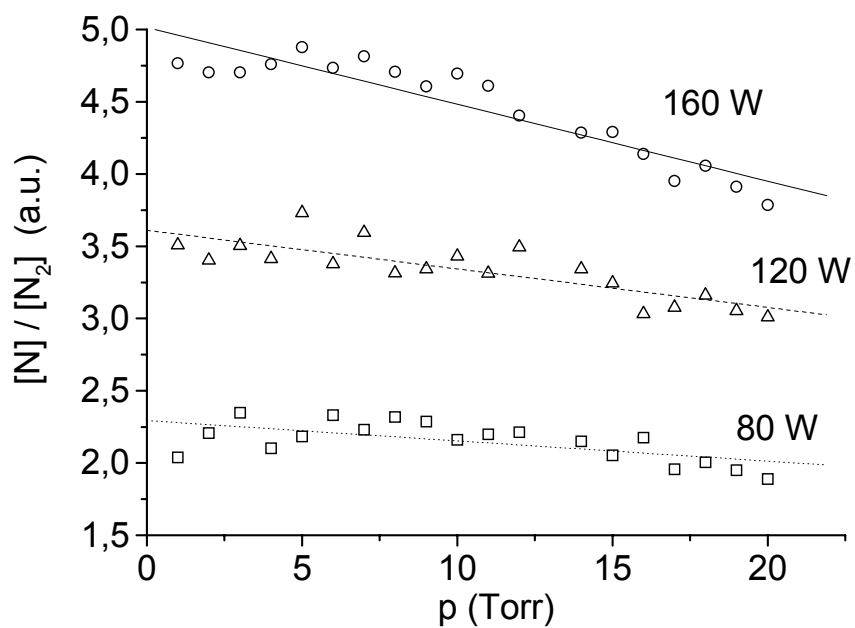


Figura 46 – Sinal de actinometria em função da pressão para taxa de fluxo  $Q = 500$  sccm.

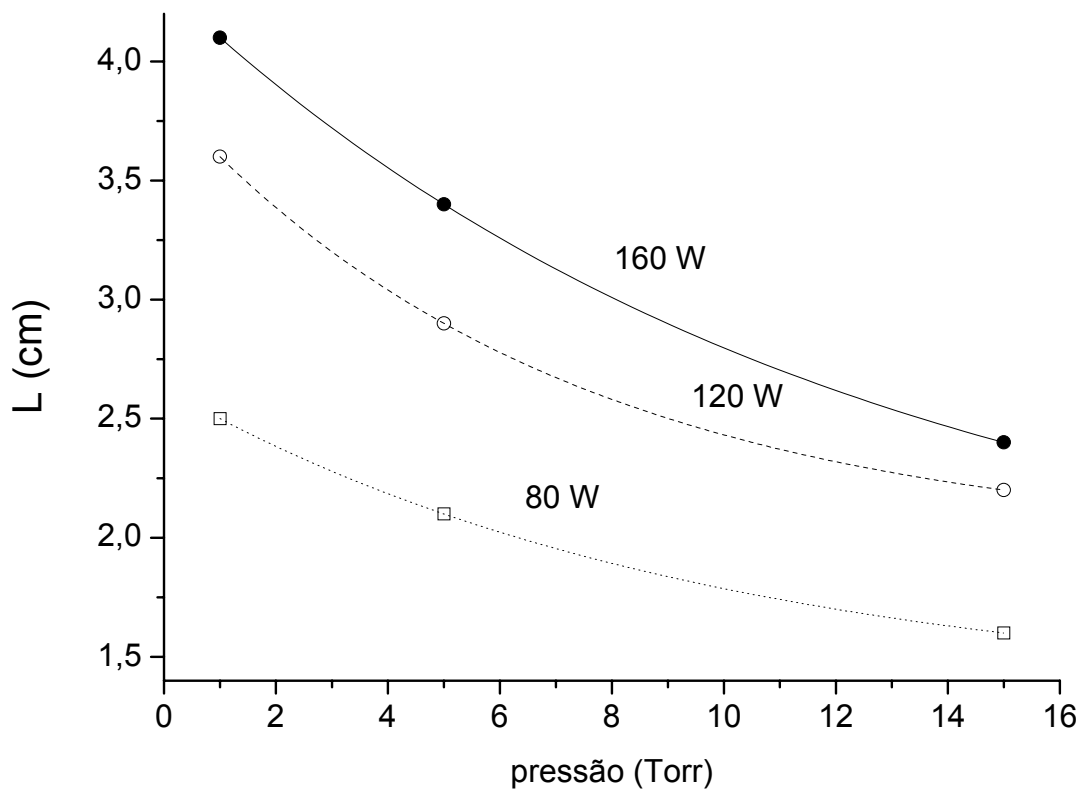


Figura 47 – Comprimento da coluna de plasma em função da pressão e potência da descarga para  $Q = 500$  sccm. Os valores de potência são: 80 W ( $\square$ ), 120 W ( $\circ$ ) e 160 W ( $\bullet$ ).

No intuito de validarmos os resultados obtidos a partir da actinometria, medimos a densidade absoluta de  $N(^4S)$  na pós-descarga, por espectroscopia óptica e titulação química. As densidades absolutas são encontradas a partir do ponto de extinção da banda 580.4 nm (ver introdução teórica, figura 9). Os resultados da titulação são apresentados na figura 49, em função da pressão, com a descarga operando a 160 W. A comparação entre os resultados obtidos por titulação e actinometria será apresentada na próxima secção.

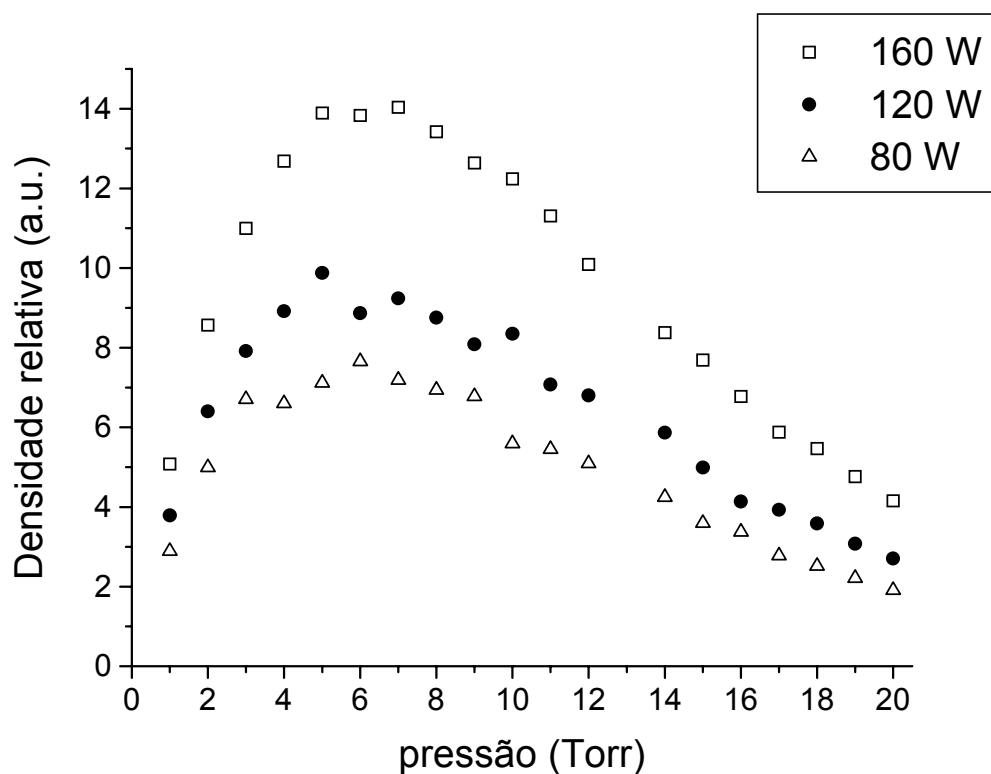


Figura 48 – Densidade relativa de  $N(^4S)$ , calculada para o regime de pós-descarga, em função da pressão, para a taxa de fluxo de 500 sccm.



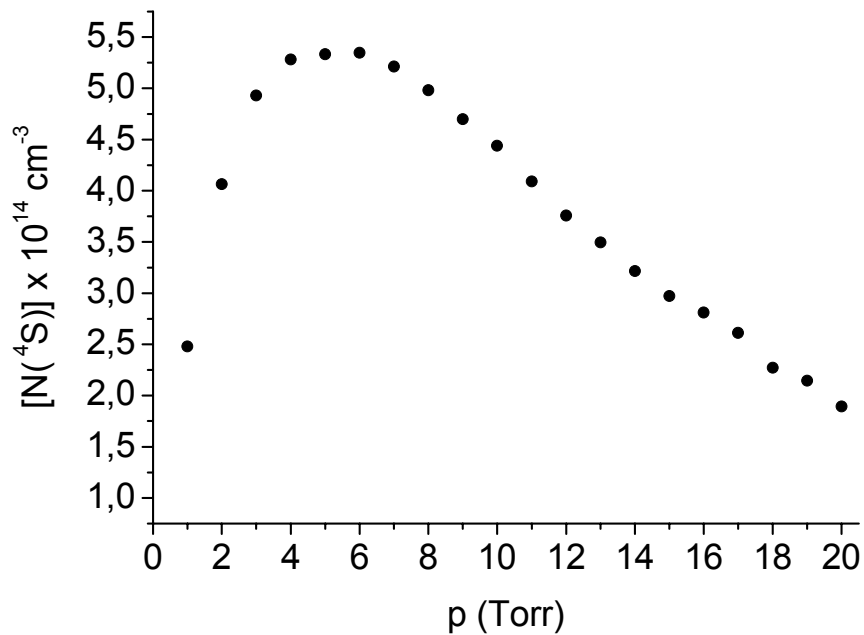


Figura 49 – Densidades absolutas de  $N(^4S)$  em função da pressão, na pós-descarga distante, para  $P = 160$  W e  $Q = 500$  sccm.

## 4.2 Análise dos resultados sobre as medidas de densidade atômica

Iniciamos o estudo com uma descarga  $N_2 - 5\% \text{ Ar}$  a 100 W. O objetivo era a atribuição do espectro obtido entre 550 e 950 nm. Procurávamos encontrar pares de linhas de emissão oriundas dos átomos excitados  $Ar^*$  e  $N^*$  para a aplicação do método de actinometria. O par de raias 744.2 e 750.4 nm, utilizado na descarga DC [28], encontrava-se embutido no espectro do primeiro sistema positivo das moléculas  $N_2$  (ver figura 3). A linha 750.4 nm do Ar podia ser observada somente em situações experimentais de elevadas potências da descarga e elevadas concentrações de Ar. Detectamos um par de raias que não sofria perturbações do espectro molecular. As raias 821.6 nm e 811.5 nm do N e Ar, respectivamente. A figura 41 apresenta o espectro contendo este par de raias. As intensidades de emissão são suficientemente elevadas

para que as raias sejam observadas com bastante clareza (o ruído corresponde a aproximadamente 5% do sinal da linha 821.6 nm).

Uma vez determinado o par de raias para o estudo, fez-se necessária a verificação deste, em relação aos requisitos do método de actinometria. Um fator importante, o qual torna o método válido na determinação das densidades relativas, é que a introdução do actinômetro, no caso o Ar, não perturbe a descarga de forma que a taxa relativa de dissociação corresponda àquela da descarga com a mistura original. Uma maneira de se verificar se isto ocorre é medirmos a variação do campo elétrico reduzido em função da concentração de Ar. Em nossa montagem experimental, não dispúnhamos de um método de medição de E/N (campo elétrico reduzido). Acompanhamos então a própria taxa de emissão de  $N^*$  em função da concentração de Ar. Verificou-se que esta variava pouco com a introdução de 3% de Ar na descarga a 160 W (ver figura 45). Como discutido na secção de introdução teórica, os estados excitados responsáveis pelas emissões devem ser necessariamente produzidos pelo mecanismo de excitação direta por impacto eletrônico. Na figura 45, observamos que a intensidade de emissão do  $Ar^*$  varia linearmente com a concentração de Ar. Este é um indício de que o  $Ar^*$  seja produzido por impacto eletrônico direto a partir de seu estado fundamental. Veremos adiante que muito provavelmente tal requisito seja satisfeito tanto para o nitrogênio como para o argônio, tendo-se em vista a concordância entre os resultados obtidos pelas medidas de densidade na pós-descarga e aqueles obtidos a partir do modelo cinético e medidas na região de descarga.

Como visto na introdução teórica, o segundo requisito para a aplicação da actinometria é que as secções de choque dos estados excitados apresentem um limiar de excitação próximo e uma forma similar. Isto garante que as constantes de excitação eletrônica do actinômetro e do átomo estudado variem de forma similar em função dos parâmetros da descarga. O auto-estado  $N(3p^4P^0)$  encontra-se a 11.84 eV [82] e o  $Ar(2p_9)$  a 13.05 eV [29]. Podemos esperar então que sejam elétrons pertencentes a faixas de energia bastante próximas na FDEE os responsáveis pela

excitação de ambos os estados. Encontramos na literatura as secções de choque de excitação do nível eletrônico 3p do nitrogênio (teórica) e 2p<sub>9</sub> do Ar [83,84]. Visto que não conhecemos os valores de campo elétrico reduzido em nossa descarga, calculamos as constantes de excitação eletrônica de ambos os estados em função de uma considerável faixa de valores de E/N. Podemos ter uma idéia a respeito da possibilidade de descartarmos as constantes de excitação eletrônica em nosso estudo. Utilizamos, como na ref.[28], funções de distribuição de energia dos elétrons obtidas pelo software BOLSIG [85]. Na figura 50 apresentamos as constantes de excitação por impacto eletrônico direto para o Ar e N em função do campo elétrico reduzido (1 Td = 10<sup>-17</sup> V cm<sup>2</sup>). À primeira vista, parece-nos que as constantes de excitação por impacto eletrônico do argônio e nitrogênio atômico variam de forma similar em função do campo elétrico reduzido. Este resultado será utilizado adiante como argumentação para que possamos utilizar uma forma matemática para o sinal de actinometria onde a razão entre os termos de excitação por impacto eletrônico é cancelada. Tal razão foi calculada em função de E/N. Os valores desta, normalizados em relação ao valor de referência de 100 Td, estão apresentados na figura 51.

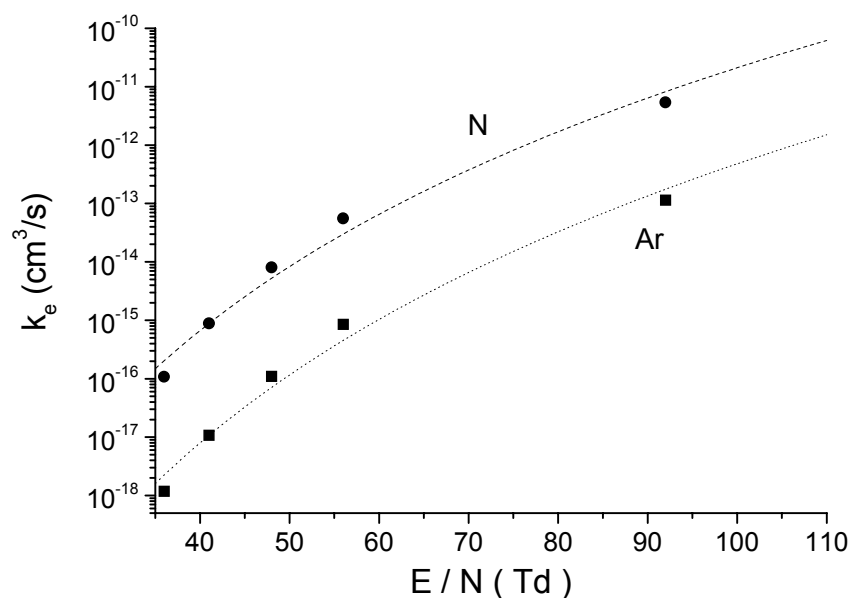


Figura 50 – Constantes de reação de excitação por impacto eletrônico direto dos níveis eletrônicos 3p e 2p<sub>9</sub> do N e Ar.

O terceiro requisito da actinometria, referente aos processos de desexcitação dos estados excitados envolvidos, é finalmente tratado quando consideramos a cinética completa do problema. Iniciemos nossa análise pela cinética do Ar. Os mecanismos gerais relevantes ao problema estão listados na tabela VI. Estes são, de cima para baixo: excitação do nível radiativo por impacto eletrônico, excitação do nível radiativo a partir de estados metaestáveis de menor energia (“step excitation”), excitação de estados metaestáveis com energia inferior àquela do estado radiativo estudado, desexcitação do estado radiativo por emissão de fótons, desexcitação do estado radiativo por "quenching", desexcitação dos estados metaestáveis por quenching, desexcitação do estado radiativo por impacto eletrônico e desexcitação dos estados metaestáveis nas superfícies, graças ao mecanismo de difusão. Dos mecanismos descritos para o estado estacionário da descarga, sem levarmos em conta a cinética de geração do metaestável, obtemos a seguinte relação:

$$[\text{Ar}^*] = \frac{n_e ([\text{Ar}]k_1 + [\text{Ar}^M]k_2)}{k_4 + k_5[\text{M}] + k_7n_e} \quad (39)$$

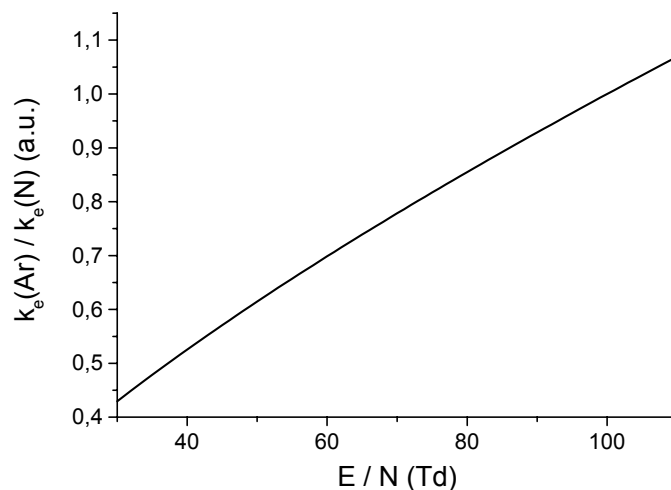


Figura 51 – Razão entre os valores das constantes de excitação por impacto eletrônico do N e Ar em função do campo elétrico reduzido.

Reações relevantes à cinética do Ar <sup>*</sup>	Constante de reação (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$	<b>k<sub>1</sub></b>
$\text{Ar}^M + e \rightarrow \text{Ar}^* + e$	<b>k<sub>2</sub></b>
$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}^M + e$	<b>k<sub>3</sub></b>
$\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu$	<b>k<sub>4</sub></b>
$\text{Ar}^* + M \rightarrow \text{Ar} + M$	<b>k<sub>5</sub></b>
$\text{Ar}^M + M \rightarrow \text{Ar} + M$	<b>k<sub>6</sub></b>
$\text{Ar}^* + e \rightarrow \text{Ar}^{**} + e$	<b>k<sub>7</sub></b>
$\text{Ar}^M + \text{wall} \rightarrow \text{Ar}$	<b>k<sub>8</sub></b>

Tabela VI – Mecanismos relevantes para a cinética envolvida na actinometria.

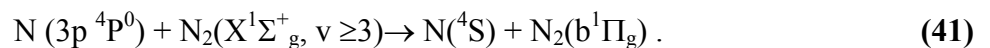
A análise das constantes de reação para a equação (39) nos fornecerão informações sobre os processos dominantes na cinética do Ar(2p<sub>9</sub>). O valor da frequência de perda radiativa k<sub>4</sub> é 3.66 x 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> [87]. Motivo pelo qual não incluímos o processo de perda por difusão e desativação nas superfícies do estado radiativo. O Ar<sup>\*</sup> é desexcitado via quenching pelos estados N(<sup>4</sup>S), N<sub>2</sub> e o Ar. Por ora, estamos considerando somente N<sub>2</sub> e Ar, visto que a densidade de N(<sup>4</sup>S) na descarga é desconhecida. De qualquer forma, o quenching ocorre preponderantemente devido às moléculas N<sub>2</sub>. Considerando para o cálculo as densidades à pressão de 5 torr, onde T = 832 K (ver fig.44b), k<sub>5N<sub>2</sub></sub> = 3.2 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> [28] e k<sub>5Ar</sub> = 2.4 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> [87], obtemos uma frequência de desexcitação por quenching com valor aproximado de 1.9 x 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>. Vamos supor que a densidade eletrônica da descarga seja da ordem de 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup>, consideravelmente maior do que a densidade crítica de nosso plasma (ver introdução teórica), e a constante k<sub>7</sub> seja da ordem de 10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Para se ter uma idéia de como estamos supondo um valor consideravelmente elevado para k<sub>7</sub>, basta compará-lo ao valor da constante de excitação do estado Ar(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) por impacto eletrônico, para E/N = 100 Td, que é da ordem de 8 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> (valor experimental) [46]. Obtemos então uma frequência da ordem de 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup> para a desexcitação do Ar<sup>\*</sup> por impacto

eletrônico. Desta análise concluímos que a desexcitação do Ar(2p<sub>9</sub>) ocorre preponderantemente por emissão radiativa. Contudo, como trabalhamos com pressões relativamente elevadas neste estudo (até 20 torr), incluiremos em nossos cálculos as correções do efeito de quenching, ainda que incompletas, as quais representam, à 20 torr, valores da ordem de 18 % do efeito de desexcitação por emissão radiativa do estado Ar(2p<sub>9</sub>). Finalmente, estamos considerando que a excitação a partir dos metaestáveis seja negligenciável para as condições experimentais em que trabalhamos [46].

A cinética relativa ao estado N(3p<sup>4</sup>P<sup>0</sup>) em sua formulação geral é idêntica àquela descrita para o Ar, de forma que a tabela VI será utilizada também para o nitrogênio. O processo de excitação dissociativa por impacto eletrônico, discutido detalhadamente no caso do oxigênio [25-26], pode ser, a priori, descartado para o nitrogênio. A energia mínima necessária para que tal processo seja ativado é de 21.6 eV (9.76 eV para a dissociação e 11.84 eV para a excitação). Dos processos listados na tabela VI, equivalentes para o nitrogênio, obtemos:

$$[N^*] = \frac{n_e ([N]k_1 + [N^M]k_2)}{k_4 + k_5[M] + k_7n_e} \quad (40)$$

O valor da frequência de perda radiativa de N(3p<sup>4</sup>P<sup>0</sup>) é de 2.23 x 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>. Consideramos como constantes de quenching para N\*, no caso de colisões com Ar e N<sub>2</sub>, valores medidos para o estado N(3p<sup>4</sup>D) (11.74 eV) [82]. Seus valores são k<sub>5Ar</sub> = 7.7 x 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> e k<sub>5N2</sub> = 4.6 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Seguindo os resultados apresentados por *Catherinot et al.* [89] para o estado N(3p<sup>4</sup>S<sup>0</sup>) (12.00 eV), consideramos que o quenching de N(3p<sup>4</sup>P<sup>0</sup>) (11.84 eV) ocorre via o seguinte mecanismo:



Este mecanismo faz com que o sinal de actinometria dependa diretamente da temperatura vibracional de N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). Segundo os mecanismos de quenching aqui considerados, obtemos uma frequência de perda por quenching com valor de  $\nu < 9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  para  $p \leq 20 \text{ torr}$ . Note que o

quenching chega a representar 40 % da perda por emissão radiativa. Assim como para o Ar, o termo de perda de  $N^*$  por impacto eletrônico pode ser negligenciado. O termo de geração de  $N^*$  por impacto eletrônico a partir dos estados metaestáveis também pode ser descartado se imaginarmos que suas densidades sejam da ordem de 0.1 - 1% [90] da densidade de  $N(^4S)$  na descarga e, que a constante de excitação de  $N(3p^4P^0)$  a partir do metaestável mais energético  $N(^2P)$  (3.58 eV) não seja muito maior do que aquela referente à excitação a partir do fundamental  $N(^4S)$ .

Verificamos que os requisitos necessários à actinometria parecem ser satisfeitos pelo par de linhas atômicas escolhidas neste estudo. A forma final para as densidades relativas estimadas pelo método é:

$$\frac{[N(^4S)]}{[N_2]} = \frac{k_{eAr}}{k_{eN}} \kappa \frac{k_{4N} + [N_2(X, v \geq 3)]k_{5N2} + [Ar]k_{5Ar}}{k_{4Ar} + [N_2]k_{5N2} + [Ar]k_{5Ar}} \zeta \frac{I_{N^*}}{I_{Ar^*}}, \quad (41)$$

onde

$$\kappa = \frac{C(\lambda = 811.5 \text{ nm})}{C(\lambda = 821.6 \text{ nm})} \frac{821.6}{811.5} \frac{k_{4N}}{k_{4Ar}} = 0.56, \quad (42)$$

$\zeta$  é a densidade relativa de Ar na mistura, 0.03 neste estudo, e  $I_{N^*}$  e  $I_{Ar^*}$  são respectivamente as intensidades de emissão das linhas 821.6 nm e 811.5 nm. Os valores das constantes de reação e frequência de emissão comparecendo no segundo numerador em (41) referem-se à cinética do nitrogênio. As constantes do segundo denominador referem-se à cinética do argônio. A constante  $\kappa$  origina-se da relação entre intensidade de emissão e concentração (ver int. teórica). A razão entre as constantes de excitação  $k_{eAr}$  e  $k_{eN}$  (processo 1, tabela VI) será considerada uma constante visto que, não medimos a variação de campo reduzido nesta descarga. Notemos que a razão entre as constantes de excitação eletrônica varia consideravelmente em função do parâmetro campo elétrico reduzido (figura 51).

Utilizamos os dados experimentais apresentados na secção anterior: temperatura do gás (fig. 44b) e temperatura vibracional (fig. 45b) para obtermos o sinal de actinometria, ou a densidade relativa de  $N(^4S)$ , em função da pressão. As densidades das espécies, na relação (41), são calculadas segundo a lei dos gases perfeitos em função de  $T_{\text{gas}}$ . As populações vibracionais são calculadas a partir da temperatura vibracional pela suposição de uma FDV de Boltzmann [39,40] para descrever os estados vibracionais na descarga. As densidades relativas de  $N(^4S)$ , ou o grau de dissociação relativo local da descarga (saída do surfatron), são apresentados na figura 46. Este aumenta com a potência da descarga e diminui com a pressão. O comportamento é coerente com a variação de campo elétrico reduzido local da descarga que tende a aumentar com a potência e diminuir com a pressão. Visto que o grau de dissociação segue qualitativamente o comportamento de  $E/N$  e que a FDV não pode desenvolver um patamar considerável (tempos de residência muito baixos,  $6 \times 10^{-4}$  s), podemos afirmar que o processo de dissociação predominante neste tipo de descarga é a colisão entre as moléculas de  $N_2$  e os elétrons, ao menos na faixa de condições experimentais estudada. Lembramos que na coluna positiva da descarga de corrente contínua  $N_2$ , a dissociação pode ocorrer preponderantemente por trocas V-V [91]. Nas mesmas condições experimentais em que estimamos as densidades relativas na descarga, medimos as densidades absolutas de  $N(^4S)$  na pós-descarga distante. Utilizamos as emissões do primeiro sistema positivo do  $N_2$ , no caso a banda 580.4 nm referente à transição  $N_2(B^3\Pi_g, v = 11) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_g^+, v = 7)$ , cujo espectro típico, na pós-descarga distante, é apresentado na figura 42. A subsequente titulação química com monóxido de nitrogênio (NO) fornece-nos o fator de calibração para as intensidades serem convertidas em densidades absolutas. Como descrito na introdução teórica, o fator de calibração é encontrado no ponto de extinção da intensidade da banda 580.4 nm. A variação da intensidade da banda 580.4 nm em função da concentração de



NO e o ponto de extinção são apresentados na figura 8. As densidades absolutas em função da pressão são apresentadas na figura 49.

Desenvolvemos um modelo cinético analítico bastante simples para podermos associar diretamente a variação da densidade relativa de  $N(^4S)$  na descarga com aquela na pós-descarga. Este leva em conta o consumo dos átomos de nitrogênio ao longo da região de descarga e pós-descarga em função do tempo de residência do gás. Analisamos a cinética envolvida no problema e concluímos que a difusão e recombinação nas superfícies (vidro) dominam os mecanismos de perda dos átomos  $N(^4S)$ . Consideramos que os átomos gerados na descarga (saída do surfatron), cuja densidade local é  $N_0$ , serão consumidos ao longo de seu percurso até que estes atinjam a segunda posição de medição, na pós-descarga, onde sua densidade  $N_{pd}$  foi estimada por titulação. Três diferentes regiões foram consideradas neste modelo devido às diferenças de temperatura e geometria de cada região (ver fig.10). A primeira, é a coluna de plasma, cujo comprimento foi estimado (fig.48) e varia de 4.3 a 2.15 cm para pressão variando de 1 a 20 torr, quando a potência aplicada é de 160 W. O tubo de descarga nesta região tem um raio de 0.25 cm e é feito de Quartzo. Estamos considerando a temperatura da coluna de plasma constante e igual àquela medida na saída do surfatron. Esta hipótese leva-nos a encontrar uma frequência de consumo de  $N(^4S)$  maior do que a esperada dentro da região de plasma [34]. No entanto, visto que o tempo de residência dentro desta região é muito menor do que aquele na região de pós-descarga, seu consumo não apresenta um papel crucial no consumo total considerado ao longo do fluxo. As outras duas regiões, já na pós-descarga, diferenciam-se por sua geometria. Em uma, o tubo tem como raio 0.25 cm e seu comprimento é de  $(25 - z_{plasma})$  cm. Em outra, o tubo tem como raio 0.9 cm e seu comprimento é de 42 cm. Não levamos em conta a mudança do tipo de vidro, Quartzo para Pyrex, visto que as constantes de probabilidade de recombinação em ambos são muito próximas [92-93]. A temperatura do gás foi medida ao longo da pós-descarga e estimada em

320 K  $\pm$  50 K. De acordo com o modelo, a densidade de N(<sup>4</sup>S) na descarga relaciona-se com aquela na pós-descarga por:

$$N_{pd} = N_0 e^{-(\tau_1 v_1 + \tau_2 v_2 + \tau_3 v_3)}, \quad (43)$$

onde  $\tau_i$  e  $v_i$  representam o tempo de residência e a frequência de consumo de N(<sup>4</sup>S) em cada região. Em nosso caso, visto que conhecemos somente as densidades relativas de N(<sup>4</sup>S) na descarga, aplicaremos a relação (43) para obtermos as densidades relativas de N(<sup>4</sup>S) na pós-descarga. A densidade relativa de N(<sup>4</sup>S) na pós-descarga, obtida pelo uso da actinometria e modelo, é apresentada na figura 48 para três valores de potência da descarga. Observa-se que os resultados estão em bom acordo com aqueles obtidos pela titulação (figura 49). Na figura 52, apresentamos uma comparação direta das densidades de N(<sup>4</sup>S), na pós-descarga, obtidas por actinometria e titulação.

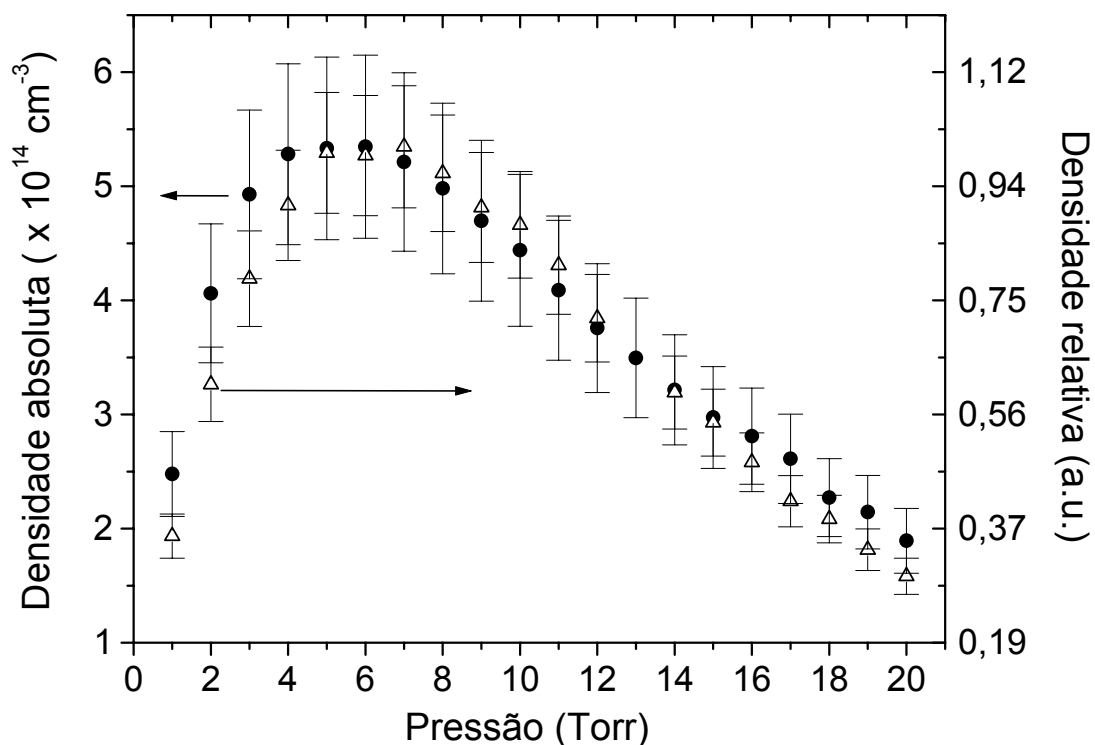


Figura 52 – Densidades relativa e absoluta de N(<sup>4</sup>S) na pós-descarga distante, Q = 500 sccm e P = 160 W.

Os círculos representam as densidades absolutas medidas na pós-descarga, por titulação, e os triângulos representam as densidades calculadas a partir do modelo para as medidas de actinometria. Os erros foram estimados em 15% para a titulação e 10% para a actinometria. O bom acordo entre os resultados possibilita que convertamos os valores relativos obtidos por actinometria em valores absolutos de forma que, substituindo-os na relação (43) e invertendo-a, possamos calcular as densidades absolutas na descarga. Os resultados são apresentados na figura 53 que inclui também o grau de dissociação local.

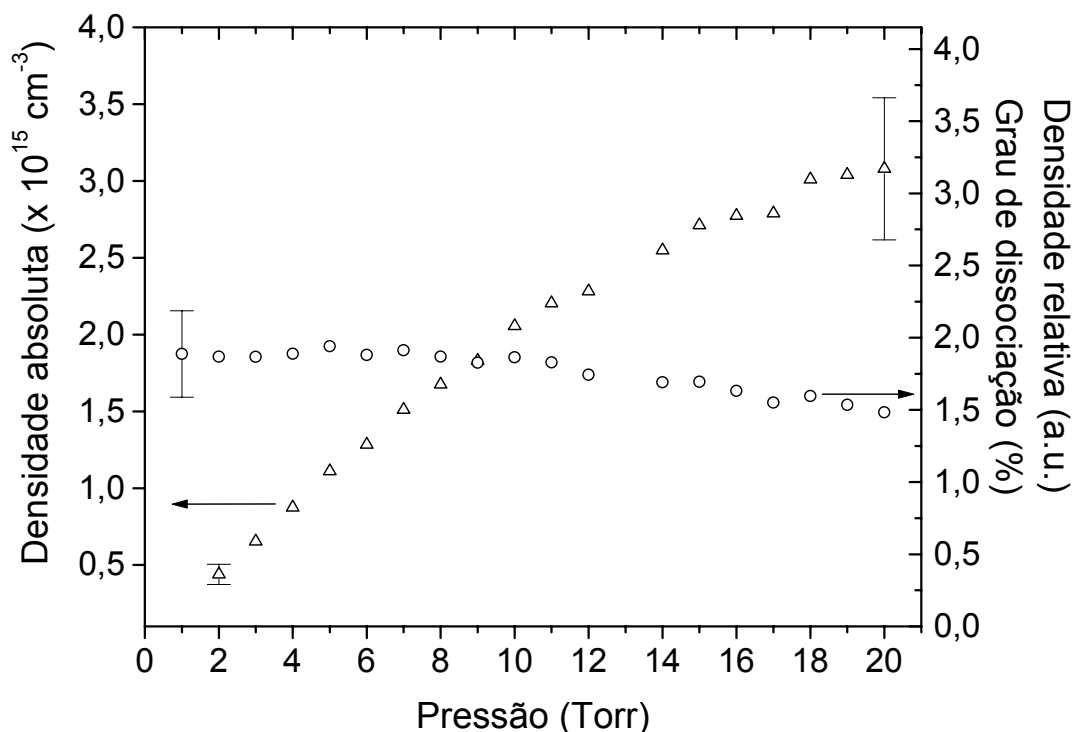


Figura 53 – Densidades absolutas e grau de dissociação na descarga em função da pressão, P = 160 W.

Observamos que mesmo com o grau de dissociação local diminuindo, a densidade absoluta dos átomos aumenta em função da pressão. Os valores de grau de dissociação encontrados são coerentes com aquele que pode ser inferido a partir do trabalho de *Mazzoufre et al.* [35], cujas medidas de densidade atômica foram obtidas por TALIF. Em suas medidas, eles estimaram a densidade de átomos de  $\text{N}(^4\text{S})$ , na posição de 4 cm do tubo de pós-descarga, definida como

final da região de descarga. Suas condições experimentais eram:  $p = 3.3$  torr, 300 W, 1500 sccm e  $R = 1.9$  cm. O valor estimado da densidade foi de  $6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , que corrigido para valores de grau de dissociação, considerando-se a temperatura do gás na descarga, aproximadamente 900 K (ver referência), equivale a 1.83 %. Estes valores são inferiores aqueles encontrados por Henriques et al. [36-37], que são da ordem de 1 a 10%. Podemos inferir destes que o grau de dissociação seja maior devido aos elevados valores de potência e baixos valores de taxa de fluxo.

## 5. Conclusões

Descargas de corrente contínua foram geradas em fluxo de gás  $N_2$  em três diferentes montagens experimentais LABMAT (Florianópolis), CPAT (Toulouse) e ITA (São José dos Campos). Estudamos por espectrometria óptica de emissão as regiões de descarga e pós-descarga nestas montagens. As emissões foram estudadas em função da taxa de fluxo do gás, corrente da descarga e pressão absoluta do gás. O fenômeno de pós-descarga do gás  $N_2$ , denominado de "pink afterglow", foi interpretado do ponto de vista de sua cinética com o auxílio de um código numérico descrevendo-a. Os resultados teóricos foram comparados com os resultados experimentais e encontramos bom acordo entre ambos. Desta forma, pudemos apontar as mais prováveis cadeias reacionais responsáveis por este fenômeno de pós-luminescência. Verificamos que este ocorre, muito provavelmente, devido à relaxação da função distribuição de energia vibracional do estado eletrônico fundamental da molécula de nitrogênio. A descrição do fenômeno foi feita de forma detalhada e leva em conta o comportamento dos seguintes estados excitados das moléculas e átomos de nitrogênio:  $N_2(X^1\Sigma_g^+, 0 \leq v \leq 45)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(a''\Sigma_g^+)$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ ,  $N^+$ ,  $N_3^+$  e  $N_4^+$ , além da densidade eletrônica. O fenômeno foi descrito como um plasma fora de equilíbrio, por definição, uma descarga apresentando neutralidade de cargas elétricas, cujo processo principal de perda é a difusão ambipolar.

Aplicamos a técnica de espectroscopia óptica de emissão no estudo de uma descarga  $N_2$  gerada por ondas de superfície a fim de determinarmos a concentração absoluta de  $N(^4S)$  neste tipo de descarga. Esta foi estudada em função dos parâmetros experimentais potência da descarga e pressão. Empregamos o método de actinometria, na descarga, e titulação química com NO, na pós-descarga. Utilizamos uma raia atômica do nitrogênio pouco explorada para o sinal de actinometria (821.6 nm). Com esta, determinamos as densidades relativas de  $N(^4S)$ .

Mostramos que as raias escolhidas satisfazem os requisitos da actinometria e validamos o método comparando densidades relativas de  $N(^4S)$  na pós-descarga, obtidas pelo emprego da actinometria e de um modelo cinético, com as densidades absolutas medidas por titulação. Obtivemos medidas de grau de dissociação na descarga que estão em bom acordo com resultados apresentados na literatura, os quais foram obtidos pela técnica de fluorescência laser (TALIF).

## 6. Propostas para trabalhos futuros

Um trabalho que seria a extensão direta deste é a determinação experimental do campo elétrico reduzido na descarga microondas. As medidas poderiam ser refeitas e as concentrações absolutas determinadas com o auxílio do parâmetro E/N. A determinação das concentrações absolutas na descarga DC parece ser um trabalho importante a ser realizado. Um trabalho interessante, mais simples do que este, seria a determinação de concentrações absolutas de O numa descarga O<sub>2</sub>. A determinação de concentrações absolutas de N e O, numa descarga N<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>, seria a nosso ver, um passo bastante importante. O emprego de técnicas de espectroscopia mais sofisticadas, como a absorção VUV ou o TALIF, para comparação direta das concentrações absolutas seria muito desejável.

Quanto à "pink afterglow", poderíamos evoluir a análise dos processos cinéticos via aprimoração do modelo cinético. Poderíamos considerar outros estados e mesmo os estados vibracionais dos estados eletronicamente excitados.

## Bibliografia

- [1] Ricard A. , Oseguera-Pena J. E., Falk L., Michel H. e Gantois M. (1990) IEEE Transactions on Plasma Science, **18** (6) 87
- [2] Ricard A. , Hubert J. e Michel H. , *Plasma Technology*, Ed. Capitelli M. & Gorse C., Plenum Press, N.Y. (1992)
- [3] Malvos H. , Michel H. e Ricard A. (1994) J.Phys.D: Appl. Phys. **27** 1328
- [4] Pasquiers S. (2003) 14<sup>th</sup> Internat. Colloquium on PLASMAS PROCESSES, 147
- [5] Petrovich Raizer Y. , *Gas Discharge Physics*, Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1991)
- [6] Kurzweg U. H. e Broida H. P. (1959) *J. Mol. Spectry.* (**3**) 388
- [7] Bandale G. E. e Broida H.P. (1959) *J. Chem. Phys.* (**31**) 1030
- [8] Loureiro J., Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico-Universidade de Lisboa (1986)
- [9] Lofthus A., Krupenie P. H. I., *The Spectrum of Molecular Nitrogen*, J. Phys. Chem., Ref.Data, **6** (1977)
- [10] Levaton J. , Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (2000)
- [11] Loureiro J., Sa P. A. e Guerra V. 2001 J. Phys. D: Appl. Phys. **34** 1769
- [12] Levaton J., Amorim J., Souza A. R. e Ricard A. 2001 Proceedings of the 15<sup>th</sup> ISPC **6** 2143
- [13] Levaton J., Amorim J., Souza A. R. e Ricard A. 2001 Proceedings of the 13<sup>th</sup> CIP **1** 218
- [14] Levaton J., Kiohara V. e Amorim J., 2003 Proceedings of the 16<sup>th</sup> ISPC, contribution n° 271
- [15] Levaton J., Kiohara V., Ricard A. e Amorim J. 2003 Proceedings of the 14<sup>th</sup> CIP 98
- [16] Levaton J., Monna V., Amorim J. e Ricard A. 2003 Proceedings of the 14<sup>th</sup> CIP 180
- [17] Levaton J., Amorim J., Souza A. R., Franco D. e Ricard A. 2002 J.Phys.D: Applied Physics **35** 689
- [18] Callister W. D., *Materials Science e Engineering: An Introduction*, Ed. John Willey & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, Weinheim (1997)
- [19] Oumghar A., Legre J.C., Diamy, A.M., Turillon N. Ben-Aim, R.I., Plasma Chemistry e Plasma Processing, **14**, 3 (1994) 229-49
- [20] Legre J.C., Diamy A.M., Hrach R., Hrachová V., Contrib.Plasma Phys. **37**, 6 (1997) 521-37



- [21] Pintassilgo C.D., Loureiro J., Cernogora G., Touzeau M., *Plasmas Sources Sci. Technol.* **8** (1999) 463-78
- [22] Wright A. N. e Winkler C. A., *Active Nitrogen*, Ed. Academic Press Inc., London (1968)
- [23] Moritts A., Tese de Doutorado, Université de Paris-Sud, Orsay (1997)
- [24] Granier A., Chéreau D., Henda K., Safari R. e Leprince P. (1994) *J. Appl. Phys.* **75** (1) 104
- [25] Pagnon D., Amorim J., Nahorny J., Touzeau M. e Vialle M. (1995) *J. Phys. D : Appl. Phys.* **28** 1856
- [26] Giquel A., Chenevier M., Hassouni Kh., Tserepi A. e Dubus M. (1998) *J. Appl. Phys.* **83** (12) 7504
- [27] Amorim J. , Bavarian G. e Jolly J. (2000) *J. Phys.D: Appl. Phys.* **33** R51
- [28] Thomaz J. C., Amorim J. e Souza C. F. (1999) *J. Phys. D.* **32** 3208
- [29] Monna V., Tese de Doutorado, Universidade Paul Sabatier, Toulouse, França (2002)
- [30] Gaillard M., Tese de Doutorado, Universidade Paul Sabatier, Toulouse, França (2001)
- [31] Tabbal M., Kazopoulo M. Christidis T. e Isber S. 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** (15) 2131.
- [32] Boisse-Laporte C., Chave-Norme C. e Marec J. 1997 *Plasmas Sources Sci. Technol.* **6** 70
- [33] Tatarova E., Dias F. M., Ferreira C. M., Guerra V., Loureiro J., Stoykova E., Ghanashev I. e Zhelyazkov I. 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 2663
- [34] Tatarova E., Dias F. M. , Ferreira C. M. e Ricard A. 1999 *J. Appl. Phys.* **85** (1) 49
- [35] Mazouffre S., Foissac C., Supiot P., Vankan P., Engeln R., Schram D. C. e Sadeghi N. 2001 *Plasmas Sources Sci. Technol.* **10** 168
- [36] Henriques J., Tatarova E., Dias F. M. e Loureiro J. 2002 *J. Appl. Phys.* **91**(9) 2648
- [37] Henriques J., Tatarova E., Dias F. M. e Loureiro J. 2002 *J. Appl. Phys.* **91**(9) 5632
- [38] Dunford, H. B., *Elements of Diatomic Molecular Spectra*, Ed. Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts, California, London, Ontario (1968)
- [39] Popa S. D. 1996 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 411
- [40] Capitelli M., *Topics in Current Physics: Nonequilibrium Vibrational Kinetics*, Springer-Verlag, Berlin (1986)
- [41] Hochard L., Magne L., Cernogora G. e Peeters J. 1994 12th ESCAMPIG **18E**, part.B 336
- [42] Blois D., Supiot P., Barj M., Chapput A., Foissac C., Dessaux O. e Goudme P. 1998 *J.Phys.D: Applied Physics* **31** 2521

- [43] Lieberman M. A. e Lichtenberg A. J., *Principles of Plasma Discharges e Materials Processing*, Ed. John Wiley & Sons INC, N.Y. (1994)
- [44] Moisan M. e Zakrzewski Z. *Radiative Processes in Discharge Plasmas*, Ed. Proud J. M. e Luessen L. H., Plenum Publishing Corporation (1986)
- [45] Massabieux B. Tese de Doutorado, Universidade de Paris-Sud, Centro de Orsay, França (1982)
- [46] Ricard A. *Reactive Plasmas*, Ed. Société Française du Vide, Paris, França (1999)
- [47] Herzberg G., *Molecular Spectra e Molecular Structure, Vol.1 Diatomic Molecules*, Princeton: Van Nostre (1950)
- [48] Sadeghi N., Foissac C. e Supiot P. 2001 J. Phys. D: Appl. Phys. **34** 1779
- [49] Bromer H. H. e Hesse J. 1969 Z. Physik **219** 269
- [50] Gordiets B., Ferreira C. M., Pinheiro M. J. e Ricard A. 1998 Plasmas Sources Sci. Technol. **7** (3) 363
- [51] Capitelli M., Ferreira C. M., Gordiets B. F. e Osipov A. I., *Plasmas Kinetics in Atmospheric Gases*, Springer-Verlag, 1<sup>st</sup> ed., Berlin Heidelberg (2000)
- [52] Tanaka Y., Leblanc F. e Ursa A. 1959 J. Chem. Phys. **30** 1624
- [53] Kiohara V., Levaton J. e Amorim J., 2003 Proceedings of the 16<sup>th</sup> ISPC, contribution n° 269
- [54] Gorbunov N. A., Kolokolov N. B. e Kudryavtsev A. A. 1988 Sov. Phys. Tech. Phys. **33** (9)
- [55] Gorbunov N. A., Kolokolov N. B. e Kudryavtsev A. A. 1991 Sov. Phys. Tech. Phys. **36** (6)
- [56] Armenise I., Capitelli M., Garcia E., Gorse C., Lagana A. e Longo S. 1992 Chem. Phys. Letters **200** (6) 597
- [57] Press W. H., Flannery B. P. e Vetterling W. T. *Numerical Recipes in Pascal: The Art of Scientific Computing*, Ed. Verlag (1989)
- [58] Shampine L. F. e Reichelt M. R. 1997 SIAM Journal of Scientific Computing **18-1** 121
- [59] Cacciatore M., Capitelli M. e Gorse C. 1982 Chem. Phys. **66** 141
- [60] Loureiro J. e Ferreira C. M. 1986 J. Phys. D: Appl. Phys. **19** 17
- [61] Guerra V. e Loureiro J. 1997 Plasmas Sources Sci. Technol. **6** 361
- [62] Schwartz R. N., Slawsky Z. I. e Herzfeld K. F. 1952 J. Chem. Phys. **20** 1591
- [63] Schwartz R. N. e Herzfeld K. F. 1954 J. Chem. Phys. **22** 767
- [64] Nikitin E. E., Osipov A. I. e Umansky C. Y., *Reviews of Plasma Chemistry*, ed B. M. Smirnov, Consultants Bureau, New York London (1994)

- [65] Keck J. e Carrier G. 1965 J. Chem. Phys. **43** 2284
- [66] Billing G. D. e Fish E. R. 1979 Chem. Phys. **43** 395
- [67] Guerra V. A., Tese do Instituto Superior Técnico, Lisboa (1994)
- [68] Lagana A., Garcia E. e Cicarelli L. 1987 J. Phys. Chem. **91** 312
- [69] Lagana A. e Garcia E. 1994 J. Phys. Chem. **98** 502
- [70] Guerra V. e Loureiro J. 1995 J. Phys. D: Appl. Phys. **28** 1903
- [71] Black G., Wise H., Schechter S. e Sharpness R. L. 1974 J. Chem. Phys. **60** 3526
- [72] Morse P. M. 1929 Physical Review **34** 57
- [73] Santosh K. e Ghosh P. K. 1993 J. Phys. D: Appl. Phys. **26** 1419
- [74] Rajesh N. e Ghosh P. K. 1990 J. Phys. D: Appl. Phys. **23** 1663
- [75] Slovetsky D. I., *Mechanisms of Chemical Reactions in Non-Equilibrium Plasmas*, Nauka, Moscow (1980)
- [76] Simek M., Babicky V., Clupek M., DeBenedictis S., Dilecce G. e Sunka P. 1998 J. Phys. D: Appl. Phys. **31** 2591
- [77] Matveyev A. A. e Silakov V. P. 1999 Plasmas Sources Sci. Technol. **8** 162
- [78] Piper, L. G. 1987 J. Phys. Chem. **91** 3883
- [79] Lin C. L. e Kaufman F. 1971 J. Chem. Phys. **55** 3760
- [80] Lee J. H., Michael J. V., Payne W. A. e Stief L. J. 1978 J. Chem. Phys. **69** 3069
- [81] Fone S. N. e Hudson R. L. 1962 J. Chem. Phys. **37** 1662
- [82] Wiese W. L., Fuhr J. R. e Deters T. M. - *Atomic Transition Probabilities of Carbon, Nitrogen e Oxygen*, Journal of Physical e Chemical Reference Data n.7 (1996)
- [83] Ganas P. S. 1973 J. Chem. Phys. **59** (10) 5411
- [84] Puech V. e Torchin L. 1986 J. Phys. D: Appl. Phys. **19** 2309
- [85] Pitchford L. C., Boeuf J. P. e Morgan W. L., BOLSIG (Shareware), Kinema Software (www.cpat.ups-tlse.fr)
- [86] Nahorny J. PhD., Thèse Université de Paris-Sud, Orsay (1994)
- [87] Francis A., Czarnetzki U., Dobele U.H. F. e Sadeghi N. 1999 XXIV ICPIG 43
- [88] Copele R. A., Jeffries J. B., Hickman A. P. e Crosley D. R. 1987 J. Chem. Phys. **86** (9) 4876
- [89] Catherinot A. e Sy A. 1979 Phys. Rev. A (**20**) 4 1511
- [90] Cernogora G. 1981 Tese de Doutorado, Universidade de Paris-Sud, Centro de Orsay, França
- [91] Loureiro J. 1991 Chem. Phys. **157** 157
- [92] Lefèvre L., Belmonte T. e Michel H. 2000 J. Appl. Phys. **83** (10) 7497

- [93] Kim Y. C. e Boudart M. 1991 Langmuir **7** 2999
- [94] Piper L. G. 1988 J. Chem. Phys. **88** 6911
- [95] Piper L. G. 1988 J. Chem. Phys. **88** 231
- [96] Piper L. G. 1989 J. Chem. Phys. **90** 7087
- [97] Kossyi I. A., Kostinsky A. Y., Matveyev A. A. e Silakov V. P. 1992 Plasmas Sources Sci. Technol. **1** 207
- [98] Magne L., Cenorgora G. e Veis P. 1992 J. Phys. D: Appl. Phys. **25**
- [99] Marinelli W. J., Kessler W. J., Granden B. D. e Blumberg W. A. M. 1989 J. Chem. Phys. **90** 2167
- [100] Freund R. S. 1972 J. Chem. Phys. **56** 4344
- [101] Piper L. G. 1987 J. Chem. Phys. **87** 1625
- [102] Wedding A. B., Borysow J. e Phelps A. V. 1993 J. Chem. Phys. **98** 6227
- [103] Gordiets B. F., Ferreira C. M., Guerra V. L., Loureiro J., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M. e Vialle M. 1995 IEEE Trans. on Plasma Sci. **23** (4) 750
- [104] Polak L. S., Sergeev P. A. e Slovetskii D. I. 1977 High Temp. **15** 13
- [105] Guthrie J. A., Chaney R. C. e Cunningham A. J. 1991 J. Chem. Phys. **95** 930
- [106] Kaufman F. 1969 Adv. Chem. Ser. **80** 29
- [107] Wei T. C., Collins L. R. e Phillips J. 1995 J. Phys. D: Appl. Phys. **28** 295
- [108] Mehr F. J. e Biondi M. A. 1969 Phys. Rev. **181** 264
- [109] Fitaire M., Pointu A. M. e Stathopoulos D. 1984 J. Chem. Phys. **81** 1753