

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO QUÍMICA

CONSTRUÇÃO DE UM MONOCROMADOR TIPO SEYA - NANIOKA:
APLICAÇÃO AO ESTUDO DO ESPECTRO ROTACIONAL DO ÍON
MOLECULAR DO NITROGÊNIO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DE GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

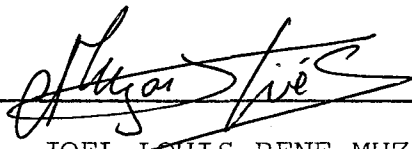
MAURO ROGÉRIO DA SILVA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
DEZEMBRO - 1988

CONSTRUÇÃO DE UM MONOCROMADOR TIPO SEYA - NAMIOKA:
APLICAÇÃO AO ESTUDO DO ESPECTRO ROTACIONAL DO ÍON
MOLECULAR DO NITROGÊNIO

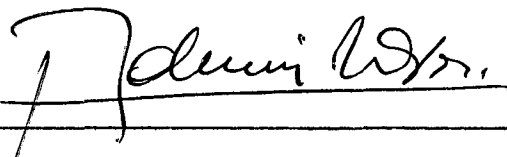
MAURO ROGÉRIO DA SILVA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. JOEL LOUIS RENE MUZART

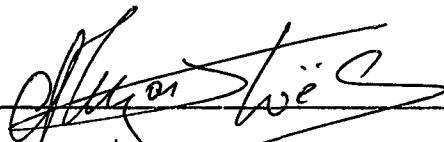
Orientador



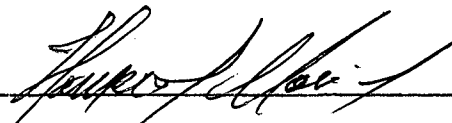
PROF. DR. ADEMIR NEVES

Coordenador

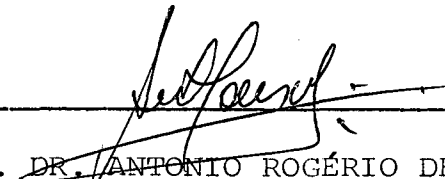
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. JOEL LOUIS RENE MUZART



PROF. DR. HOMERO SANTIAGO



PROF. DR. ANTONIO ROGÉRIO DE SOUZA

"A Méri, minha esposa
e
nosso filho Grégory,
com muito amor".

AGRADECIMENTOS

- Ao professor JOEL L. R. MUZART, Dr. por sua orientação, amizade, dedicação e incentivo durante todo o transcorrer do trabalho.
- Aos professores D. PAGNON e Dr. ANTONIO R. DE SOUZA por suas colaborações, junto ao trabalho experimental.
- A minha esposa que durante os anos de trabalho desenvolvido, não mediu esforços para me incentivar.
- Aos meus colegas de Pós-Graduação pelo excelente clima de amizade e cooperação no dia a dia dos trabalhos.
- A CAPES, CNPq e UFSC pelo auxílio financeiro prestado para a realização deste trabalho.
- Aos meus pais, pelo grande incentivo.

S U M Á R I O

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DA ESTRUTURA DAS MOLECULAS DIATÔMICAS	1
1.1 - Aspectos Fundamentais das Moléculas Diatômicas	1
1.1.1 - Rotor - rígido	1
1.1.2 - Rotor - não rígido	2
1.1.3 - Pião simétrico	4
1.1.4 - Estrutura rotacional de bandas eletrônicas ..	7
1.1.5 - Ramos de uma banda eletrônica	11
1.1.6 - Intensidade de raias rotacionais entre esta- dos eletrônicos	14
1.2 - Íon Molecular do Nitrogênio	15
1.2.1 - Estrutura fina das raias rotacionais do N_2^+ ($B^2 \Sigma_{\mu}^+$)	15
1.2.2 - Alternância das intensidades rotacionais (Spin molecular)	20
1.3 - Determinação da Temperatura Rotacional do $N_2^+(B^2 \Sigma_{\mu}^+)$.	22
1.4 - Conclusão	24

CAPÍTULO II

MONOCROMADOR	25
2.1 - Estrutura Ótica	25
2.1.1 - Teoria da rede de difração côncava	25
2.1.2 - Sistema ótico	29
2.1.2.1 - Fendas	29
2.1.2.2 - Rede de difração	32
2.1.2.3 - Alinhamento e focalização do siste- ma ótico	32
2.2 - Sistema de Varredura	34
2.2.1 - Alinhamento do sistema de varredura	39
2.3 - Características Ótica do Monocromador	39
2.3.1 - Linearidade e calibração	39
2.3.2 - Resolução do monocromador	40
2.3.2.1 - Rede de difração	40
2.3.2.2 - Função abertura de fenda	44
2.3.3 - Curva de resposta espectral	48

2.4 - Conclusão	52
CAPÍTULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	53
3.1 - Dispositivo Experimental	54
3.2 - Resultados Experimentais	57
3.3 - Determinação da Temperatura Rotacional do $N_2^+(B^2\Sigma_M^+)$	62
3.4 - Espectro Simulado	64
3.5 - Discussões	68
3.6 - Conclusão	71
APÊNDICE	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

RESUMO

A temperatura rotacional do íon molecular do nitrogênio $N_2^+(B^2\Sigma_\mu^+)$ é obtida por espectroscopia de emissão, medindo as intensidades relativas das linhas do primeiro sistema negativo $N_2^+(B^2\Sigma_\mu^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$.

Para se obter o espectro rotacional construímos um monocromador de varredura linear em comprimento de onda, usando uma rede cônica de difração (1200 linhas/mm), de resolução superior a 12000, suficiente para resolver o espectro rotacional do primeiro sistema negativo do íon molecular do nitrogênio. A descarga de nitretação de ferro, em regime anormal, é feita com nitrogênio puro, a pressão de 1 torr, tensão e corrente da ordem de 590 V e 4mA, e a amostra sendo o cátodo da descarga.

A temperatura obtida nestas condições é de 600 K.

É mostrado que a temperatura rotacional é igual a temperatura do gás e os resultados experimentais permitem afirmar que a temperatura rotacional é também igual a temperatura da amostra tendo-se assim um método de medida da temperatura da amostra, em uma descarga de nitretação de ferro, sem necessitar do uso do termopar.

ABSTRACT

The rotational temperature of the molecular nitrogen ion $N_2^+(B^2\Sigma_\mu^+)$ was obtained by emission spectroscopy by measurement of the relative intensities of the first negative system $N_2^+(B^2\Sigma_\mu^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. To obtain the rotational spectrum, we constructed a linear scanning monochromator using a concave diffraction grating (1200 lines/mm) with a resolving power better than 12000 which is sufficient to resolve the rotational spectrum of the first negative system of molecular nitrogen.

The iron nitriding discharge in the abnormal regime was done with pure nitrogen at a pressure of 1 torr, with a voltage and current of 590 volts and 4 mA and with the sample as cathode. With these conditions a temperature of 600 K is obtained.

We show that the rotational temperature is equal to the gas temperature and the experimental results allow us to show that the rotational temperature is also equal to the sample temperature. This gives a method of measuring the sample temperature in an iron nitriding discharge without the use of a thermocouple.

CAPÍTULO I

1. FUNDAMENTOS DA ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS DIATÔMICAS

A Utilização das intensidades das linhas rotacionais de banda eletrônica de moléculas diatômicas tem sido frequentemente usadas para a determinação da temperatura do plasma, como pode ser observado na literatura [1.....4]. Assim, neste capítulo, descrevemos a estrutura de uma molécula diatômica, em particular o íon molecular do nitrogênio e finalmente desenvolvemos um método de determinação da temperatura rotacional.

1.1. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DAS MOLÉCULAS DIATÔMICAS1.1.1. Rotor - Rígido

O modelo mais simples de uma molécula diatômica pode ser representado por um rotor - rígido, onde a partir da equação de Schrödinger [5], pode-se determinar os possíveis estados de energia de rotação. Estes estados podem ser expressos pela equação:

$$E (J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \quad (1)$$

Onde, J é o número quântico rotacional, h é a constante de Planck e I é o momento de inércia da molécula em relação ao centro de massa, expresso por:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 \quad (2)$$

Onde, m_1 e m_2 são massas dos átomos que constituem a molécula diatômica e r a distância internuclear.

Porém, uma molécula diatômica possui vários níveis de vibração, de modo que não podemos representá-la apenas como um rotor - rígido, já que a medida em que ela gira sofre também uma variação na distância internuclear. Portanto temos momentos de inércia diferentes, que implicam em alterações nos níveis de energia. Além disso as vibrações não podem ser tratadas como simples modelo de um oscilador harmônico [6]. Logo uma representação mais razoável para a molécula diatômica pode ser feita através de um rotor - não rígido onde as vibrações são tratadas como um oscilador anarmônico.

1.1.2 Rotor - Não Rígido

O aparecimento de uma força centrífuga leva a molécula a um aumento da distância internuclear durante a rotação. Conseqüentemente ocorre, como já mencionamos, também um aumento de inércia a medida em que cresce a energia de rotação da molécula.

Além disso a força centrífuga é balanceada por uma força de restauração do tipo:

$$F_R = K.(R_C - R_E) \quad (3)$$

Onde, R_E é a separação inicial dos núcleos, R_C a separação dos núcleos após o deslocamento e K a constante elástica da molécula expresso por:

$$K = 4.\pi^2.\omega^2.c.\mu^2 \quad (4)$$

Onde, ω é a frequência de vibração, μ a massa reduzida da molécula e c a velocidade da luz, [6].

Esta força de restauração leva a molécula a se comportar como um oscilador anarmônico, onde os termos de ordem superior da energia potencial não podem ser desprezados [6].

A energia, cinética e potencial, de rotação para o caso de um rotor - não rígido é deduzida de forma didática por G. Herzberg [6].

A energia total de rotação de uma molécula diatômica pode então ser expresso por:

$$E_R = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot R_E^2} \cdot J(J+1) - \frac{4}{\omega^2} \cdot \left[\frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot R_E^2} \right]^2 \cdot J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (5)$$

Onde o segundo termo representa a contribuição da influência da força centrífuga na energia total E_R . Os termos de ordem superiores podem ser desprezados para a maioria dos casos experimentais [6].

É comum em espectroscopia, expressar os termos de energia na forma de número de ondas. Deste modo:

$$\nu = \frac{E' - E''}{h \cdot c} \quad (6)$$

Onde, E' e E'' são energias rotacionais de dois níveis distintos, c é a velocidade da luz e ν o número de ondas.

Considerando as equações (5) e (6), Herzberg [6] mostra que:

$$\frac{E}{h \cdot c} = F(J) = B_e \cdot J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 + \dots \quad (7)$$

Onde, $F(J)$ é o termo, em número de ondas, referente a energia de um nível rotacional distinto (J), $B_e = h/(8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I)$ é a constante rotacional associada ao momento de inércia de rotação e $D_e = 4 \cdot B_e^2 / \omega^2$ é a constante devido a contribuição da distorção centrífuga. A contribuição da distorção centrífuga (D_e) depende

da frequência de vibração ω . Para frequências altas $D_e \ll B_e$ o segundo termo na equação (7) pode ser desprezado, restando apenas o termo para o rotor - rígido.

A título de exemplo, se adotarmos $J = 30$, no caso do íon molecular excitado do N_2 , teremos a contribuição do termo de distorção centrífuga da ordem de 1 cm^{-1} , frente a um valor para o termo geral $F(J)$ de 900 cm^{-1} .

1.1.3 Piã Simétrico

Até agora tratamos a molécula diatômica girando em um plano de modo que o momento angular rotacional é sempre perpendicular ao eixo internuclear. Na realidade os núcleos da molécula são rodeados por elétrons que produzem um momento angular resultante na direção deste eixo.

A soma do momento angular rotacional com o momento angular resultante dos elétrons sobre o eixo internuclear gera o aparecimento de um momento angular total, que é constante em módulo mais não em direção, (Fig. 1). Desta forma o modelo mais geral para representar a molécula diatômica é através de um piã simétrico, ou seja, os acoplamentos dos vários momentos angulares da molécula faz com que ela tenha uma simetria de piã.

A componente do momento angular total na direção do eixo internuclear é proveniente do movimento dos elétrons em torno dos núcleos, e se desprezarmos a contribuição do momento angular de spin dos elétrons, podemos representá-lo por $\vec{\Lambda}$. Esta componente pode somente assumir múltiplos inteiros de $h/2\pi$ ou seja; $|\vec{\Lambda}| = \Lambda \cdot h/2$ onde:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

O momento angular total é designado por (J) e também só pode as

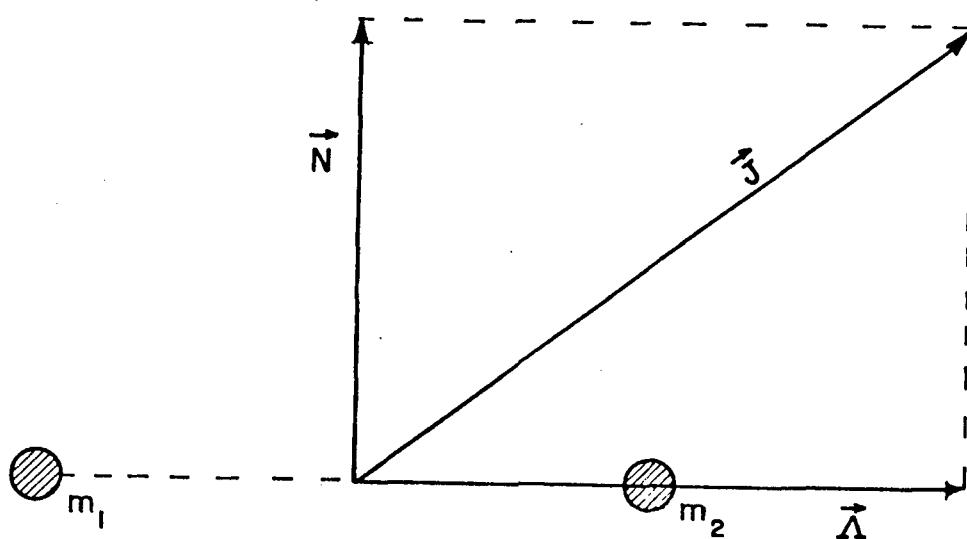


FIGURA 1: Acoplamento do momento angular de rotação da molécula (\vec{N}) com o momento angular eletrônico (\vec{A}), para formar o momento angular total (\vec{J}).

sumir valores que são múltiplos inteiros de $h/2\pi$ ou seja:

$$J = \sqrt{J(J+1)} \cdot h/2\pi$$

A Componente do momento angular total na direção normal ao eixo internuclear representa a rotação dos núcleos e é caracterizada por (\vec{N}) .

Os vários tipos de acoplamentos dos momentos angulares para formar o momento angular total (\vec{J}) são obtidos usando as regras de Hund (a, b, c), estudadas por vários autores [5, 6, 7] que mostram que os níveis de energia para o modelo de pião simétrico, expressos em cm^{-1} , são obtidos através da equação:

$$F(J) = B \cdot J(J+1) + (A - B) \cdot \Lambda^2 \quad (8)$$

Onde, B é a constante rotacional que depende do momento de inércia da molécula e A é a constante que depende do momento de inércia dos elétrons sobre o eixo internuclear.

Da equação (8) observamos que o termo rotacional depende dos valores de Λ . Para pequenos valores de Λ os níveis rotacionais do pião simétrico aproxima-se de um rotor - rígido, sendo que os valores de $(A - B) \cdot \Lambda^2$ são sempre constantes para um dado estado eletrônico.

No modelo mais geral para a molécula, onde temos um rotor não rígido com uma simetria de pião, a influência da força centrífuga leva ao aparecimento do termo $D \cdot J^2(J+1)^2$, sendo que a expressão (8) fica:

$$F(J) = B_v \cdot J(J+1) + (A - B) \cdot \Lambda^2 - D_v \cdot J^2(J+1)^2 + \dots \quad (9)$$

Sendo:

$$B_v = B_e - \alpha_e \cdot (v + 1/2) \quad \text{e} \quad D_v = D_e + \beta_e \cdot (v + 1/2)$$

Onde, B_v é a constante rotacional em um estado vibracional v , B_e

é a constante rotacional que corresponde a posição de equilíbrio, D_v representa a influência da força centrífuga para um dado estado vibracional v e D_e refere-se a influência da força centrífuga para a posição de equilíbrio.

1.1.4 Estrutura Rotacional de Bandas Eletrônicas

A diferença de energia entre os estados rotacionais de diferentes estados vibracionais, de um mesmo estado eletrônico é muito pequena sendo então a frequência da luz emitida na faixa do infravermelho longínquo.

Um procedimento mais simples, normalmente adotado para a medida de temperatura, é obter espectros de transições rotacionais de diferentes estados eletrônicos. Para tanto faremos uma breve descrição sobre a estrutura de bandas moleculares.

A energia dos níveis moleculares é dado pela soma das energias do nível eletrônico, vibracional e rotacional e pode ser expresso por:

$$E_R = E_e + E_v + E_J \quad (10)$$

A energia eletrônica E_e , é determinada pelos elétrons periféricos que constituem os átomos das moléculas, com o número quântico correspondente dado por $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$. A nomenclatura utilizada para caracterizar estes estados é mostrado na tabela (I).

A energia vibracional E_v , pode ser obtida aplicando um potencial anarmônico a equação de Schrodinger e segundo Herzberg [6] é dado por:

$$E_v = W_e \cdot (v + 1/2) - W_e X_e \cdot (v + 1/2)^2 + W_e Y_e \cdot (v + 1/2)^3 + \dots \quad (11)$$

Onde, W_e é a frequência fundamental de vibração, X_e e Y_e são fa

Λ	0	1	2	3	4
Estados eletrônicos	Σ	π	Δ	ϕ	Γ

TABELA I: - Número quântico eletrônico molecular

tores de anarmomicidade da curva de potencial. Isto pode ser observado na figura (2), onde mostramos uma curva de potencial da molécula de hidrogênio no estado fundamental, acompanhado de uma série de níveis vibracionais e rotacionais discretos.

A energia dos níveis rotacionais $E(J)$ é dado pela expressão (5),

$$E_R = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot R_e^2} \cdot J(J+1) - \frac{4}{\omega^2} \cdot \left[\frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot R_e^2} \right]^2 \cdot J^2 (J+1)^2 + \dots$$

Para cada estado o número de onda em cm^{-1} é dado por:

$$\nu = T_e + G + F_J \quad (12)$$

Neste caso o estado da molécula é caracterizado por uma série de níveis eletrônicos, cada um tendo uma série de níveis vibracionais e estes por sua vez vários níveis rotacionais (Fig. 2). As transições possíveis entre os vários estados são definidas pelas respectivas regras de seleção, que serão apresentadas mais adiante. As possíveis transições entre os vários níveis de energia em cm^{-1} são:

$$\nu = \nu' - \nu'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (13)$$

Quando a transição ocorre entre níveis eletrônicos distintos, com níveis vibracionais de mesmo número quântico, teremos uma transição pura. Assim: $(T_e' - T_e'') + (G' - G'') = \text{constante } (\nu_0)$.
 Desta forma a expressão do número de onda para transições rotacionais entre níveis eletrônicos é a soma desta constante mais a contribuição da energia rotacionais, ou seja:

$$\nu = \nu_0 + B' \cdot J'(J'+1) - D' \cdot J'^2 (J'+1)^2 - |B'' \cdot J''(J''+1) - D'' \cdot J''^2 (J''+1)^2| \quad (14)$$

Onde, (') corresponde ao nível superior e ('') ao inferior.

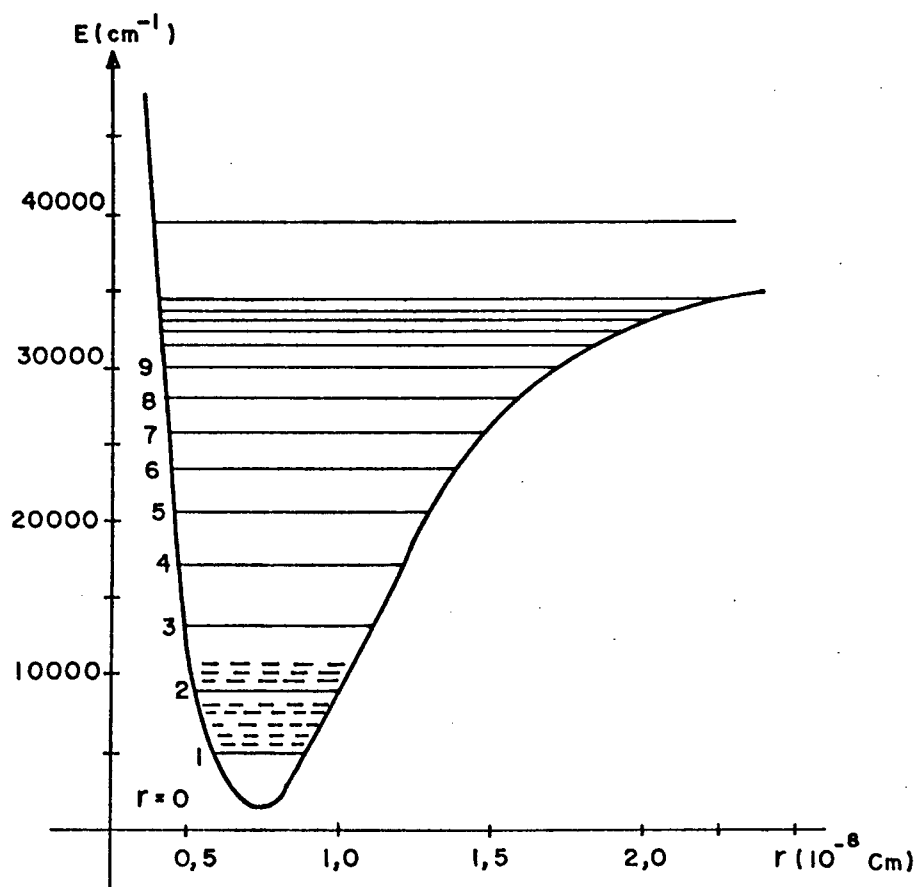


FIGURA 2: Curva de potencial do H_2 para o estado fundamental. No gráfico está representado os níveis vibracionais (—) e os níveis rotacionais (- - - -).

1.1.5 Ramos de Uma Banda Eletrônica

Quando as transições rotacionais se processam entre níveis eletrônicos diferentes, Λ assume diferentes valores e seleciona as transições possíveis. Quando $\Lambda = 0$ temos $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ e no caso em que $\Lambda \neq 0$ as transições possíveis são dadas por $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$.

Resumindo na estrutura de bandas eletrônicas, três tipos de linhas espectrais (ramos) podem ser encontradas. Estes ramos, como mencionamos acima, são definidas pelas regras de seleção. Na tabela (2) apresentamos as definições dos diversos ramos.

Se considerarmos que na expressão (14), $D_v \ll B_v$ e utilizando as respectivas regras de seleção para as transições, podemos chegar as fórmulas que identificam os ramos de um espectro rotacional - vibracional. Assim sendo:

$$\text{Ramo R; } \quad \check{v} = \check{v}_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad (15-a)$$

$$\text{Ramo Q; } \quad \check{v} = \check{v}_0 + (B'_v - B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad (15-b)$$

$$\text{Ramo P; } \quad \check{v} = \check{v}_0 - (B'_v + B''_v) \cdot J + (B'_v - B''_v) \cdot J^2 \quad (15-c)$$

Onde, os ramos P e R podem ser resumidos de forma a ser expresso por:

$$\check{v} = \check{v}_0 + (B'_v + B''_v) \cdot m + (B'_v - B''_v) \cdot m^2 \quad (16)$$

Sendo, $m = -J$ para o ramo P e $m = J + 1$ para o ramo R.

Na figura (3), mostramos um diagrama de níveis de energia onde aparecem os três ramos P, Q, R. Nesta figura assumimos que:

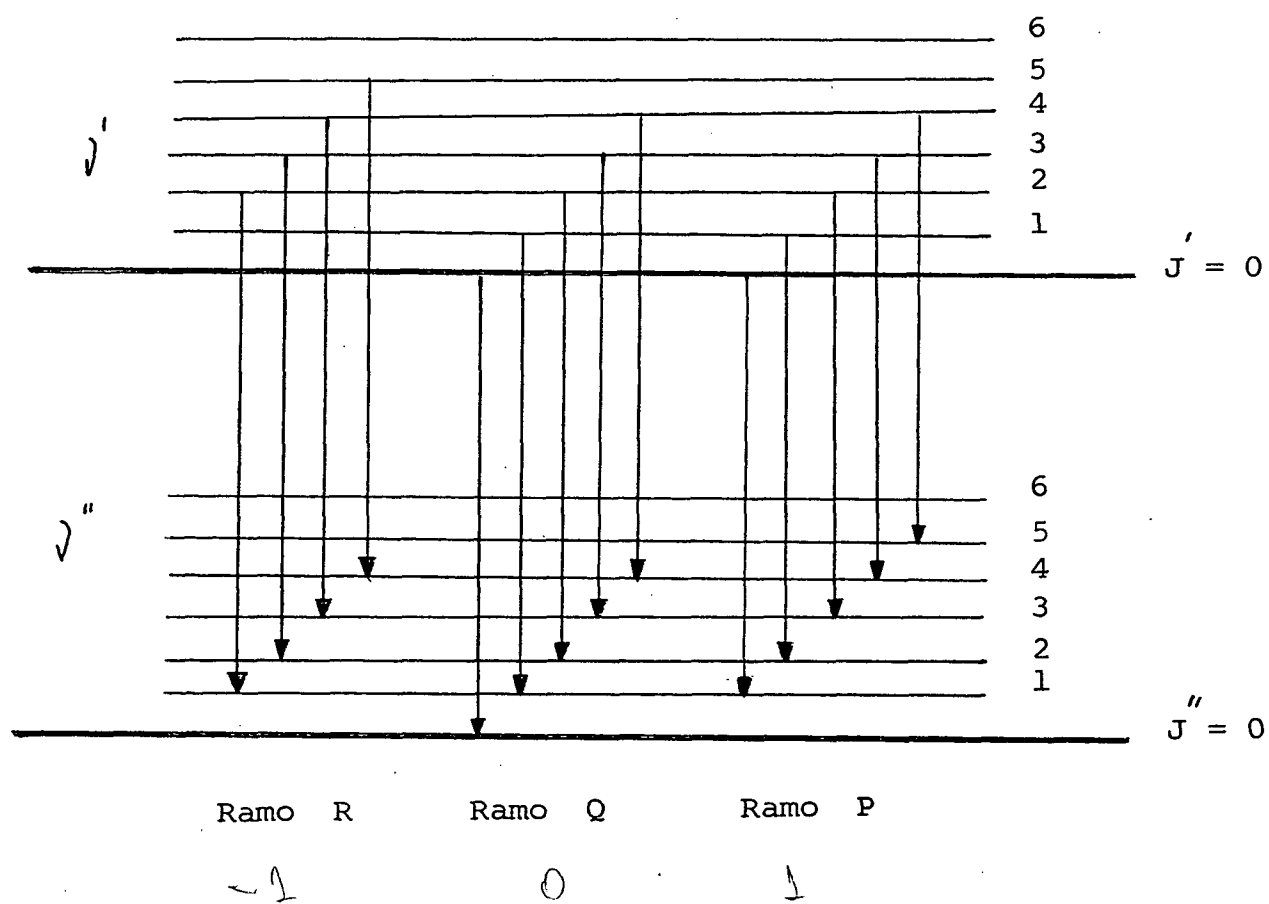
$$\Lambda \neq 0 \text{ e } J = 0, \pm 1.$$

Regra de Seleção	Transições	Ramos
$\Delta J = + 1$	$J' = J'' - 1$	Ramo P
$\Delta J = - 1$	$J' = J'' + 1$	Ramo R
$\Delta J = 0$	$J' = J''$	Ramo Q

TABELA II: - Regra de seleção para as possíveis transições entre níveis rotacionais.

$$J' = J'' - 1$$

$$J' = J'' + 1$$



FIGUA 3: Diagrama dos níveis de energia Rotacionais para dois níveis vibracionais distintos.

1.1.6 Intensidades das Raias Rotacionais Entre Estados Eletrônicos

A intensidade de uma linha espectral depende da probabilidade de transição, da frequência e do número total de moléculas que se encontram num determinado estado. Assim sendo conhecendo a probabilidade de transição de uma linha e sua frequência podemos medindo a sua intensidade, obter informações sobre o número de molécula no estado inicial.

Assumindo-se uma distribuição de Boltzmann para a população dos níveis rotacionais, podemos expressar:

$$n(J') = n(v') \cdot \frac{2(J'+1)}{Q(R)} \cdot e^{-BJ'(J'+1)hc/KT_R^2} \quad (17)$$

Onde, $n(J')$ é o número de moléculas excitada no nível rotacional J . $n(v')$ é a população total do estado vibracional considerado, $2(J+1)$ é o peso estatístico do nível e $Q(R)$ a função partição expressa por:

$$Q(R) = \int_0^{\infty} (2J+1) \cdot e^{-BJ(J+1)hc/KT_R} dj \quad (18)$$

Considerando que a intensidade das linhas espectrais é proporcional a população do nível superior, podemos escrever:

$$I(J', J'') = \frac{c \cdot \nu^4 (J' + J'' + 1)}{Q(R)} e^{-BJ(J+1)hc/KT_R} \quad (19)$$

Onde, $I(J', J'')$ é a intensidade das linhas espectrais da banda rotacional - vibracional para a emissão e C uma constante de proporcionalidade.

1.2 ÍON MOLECULAR DO NITROGÊNIO

Na figura (4) são representados os diversos estados da molécula do N_2 . Destes estados algumas transições são bastante intensas e fáceis de serem observadas, entre elas o 1º e 2º sistema positivo e o 1º sistema negativo. O 1º e 2º sistema positivo correspondem a transições entre os estados eletrônicos - vibracionais $C^3 \Pi_M^+ \rightarrow B^3 \Pi_g$ e $B^3 \Pi_g \rightarrow A^3 \Sigma_g^+$ e são observados pela emissão das moléculas neutras do nitrogênio. O 1º sistema negativo corresponde à transições entre os estados $B^2 \Sigma_M^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+$, sendo devido a emissão do íon molecular N_2^+ . Para o nosso caso escolhemos o 1º sistema negativo, onde as raias rotacionais são mais espaçadas e a estrutura de bandas mais fácil de serem interpretadas. Além disso acrescentamos o fato de que numa descarga de nitretação as linhas do 1º sistema negativo sendo mais intensas são mais fáceis de serem detectadas. Na tabela III mostramos os diversos comprimentos de ondas com as respectivas probabilidade de transição para este sistema. Como podemos notar a transição (0,0), $\lambda = 391,4$ nm apresenta a maior probabilidade de transição, logo a mais fácil de ser medida.

1.2.1 Estrutura Fina das Raias Rotacionais do $N_2^+(B^2 \Sigma_M^+)$

O estado $N_2^+(B^2 \Sigma_M^+)$ é um dubleto e é caracterizado pelo acoplamento tipo Hund, caso (b), como é demonstrado na referência [6].

Neste caso o spin eletrônico é fracamente acoplado ao eixo internuclear da molécula, tendo-se assim o aparecimento de um momento angular designado por \vec{K} que representa a soma do momento angular $\vec{\Lambda}$ e do momento angular rotacional \vec{N} ; ($\vec{K} = \vec{\Lambda} + \vec{N}$).

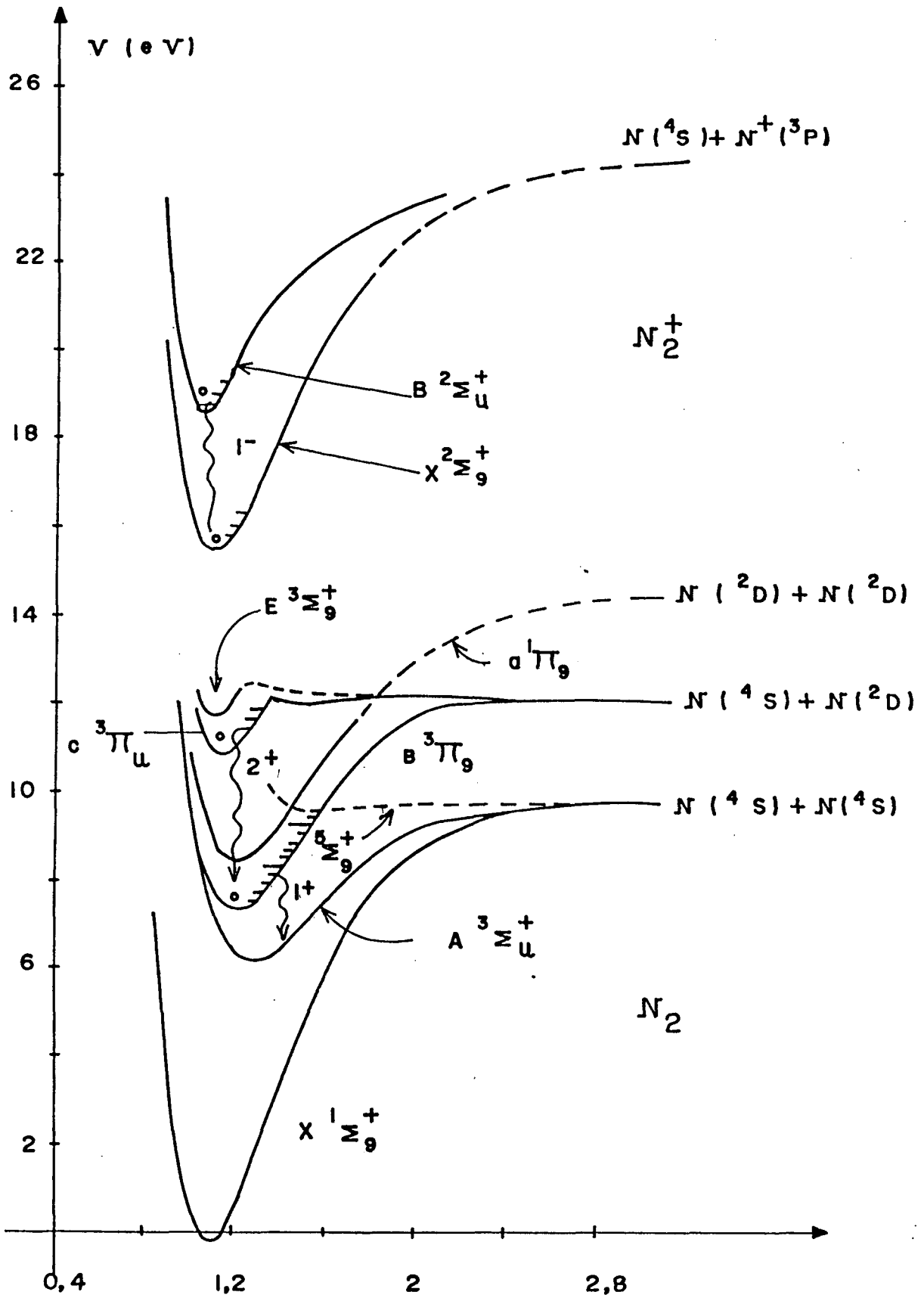


FIGURA 4: Curva de potencial do Nitrogênio (N_2)

$V'' \backslash V'$	0	1	2	3	4	5
0	9.64 3914.4	3.48 4278.	.775 4709.	.136 5228.	.206 5864.	.283
1	4.87 3582.	3.08 3884.3	3.87 4236.	1.53 4652.	.392 5149.	.078 5653.
2	.757 3308.	6.36 3564.	.574 3857.9	3.03 4199.	1.94 4560.	.68 5077.
3	.028 3078.	1.64 3299.	6.24 3549.	.003 3835.4	1.98 4167.	2.00 4554.
4		.062 3076.	2.35 3293.	5.55 3538.	.154 3818.1	1.14 4140.
5			.072	2.78 3291.	4.83 3532.	.431 3806.8

TABELA III: - Transições do primeiro sistema negativo, $(B^2 \sum_M^+ \rightarrow X^2 \sum_g^+)$, do N^2 .
Na parte superior são representados as probabilidades de transições e na inferior os respectivos comprimentos de onda.

Quando o número quântico $\Lambda = 0$, temos o estado Σ e o momento angular \vec{K} é o mesmo que o momento \vec{N} , caracterizando assim o movimento da molécula de nitrogênio como a de um rotor - rígido. O acoplamento do momento angular \vec{K} e do momento angular de spin, designado por \vec{S} , leva a formação do momento angular total \vec{J} , sendo que:

$$|\vec{J}| = |\vec{K}| + |\vec{S}|$$

Como: $\vec{K} = \vec{N}$, então:

$$|\vec{J}| = |\vec{N} + \vec{S}|$$

Desta forma observamos que a estrutura fina das raias rotacionais do íon molecular do nitrogênio é devido ao acoplamento do momento angular rotacional \vec{N} com o momento de spin \vec{S} . Para um dado valor de \vec{K} , \vec{S} assume valores $1/2$ ou $-1/2$.

Na figura (5) temos a estrutura fina do ramo R do 1º sistema negativo. A intensidade de uma linha $N' - N''$ será dada pela soma dos diferentes componentes de $J' - J''$, ou seja, o spin eletrônico $S = \pm 1/2$ decompõem os níveis rotacionais N' e N'' em outros níveis J' e J'' .

A aplicação da regra de seleção, $\Delta J = 0, \pm 1$, leva ao aparecimento de três componentes R_1, R_2, R_{Q21} , onde para R_1 e R_2 temos que $\Delta J = \pm 1$ e para R_{Q21} (raia satélite) temos $\Delta J = 0$. Os valores das componentes citadas são obtidas através dos termos de Holn London e podem ser encontrados na referência [8].

A separação em energia entre dois subníveis com $J = K + 1/2$ e $J = K - 1/2$ para um dado valor de K é em geral muito pequena comparando com a separação entre dois níveis rotacionais sucessivos. Portanto para equipamento de baixa resolução o efeito produzido pelo spin eletrônico não é observado, a linha é vista

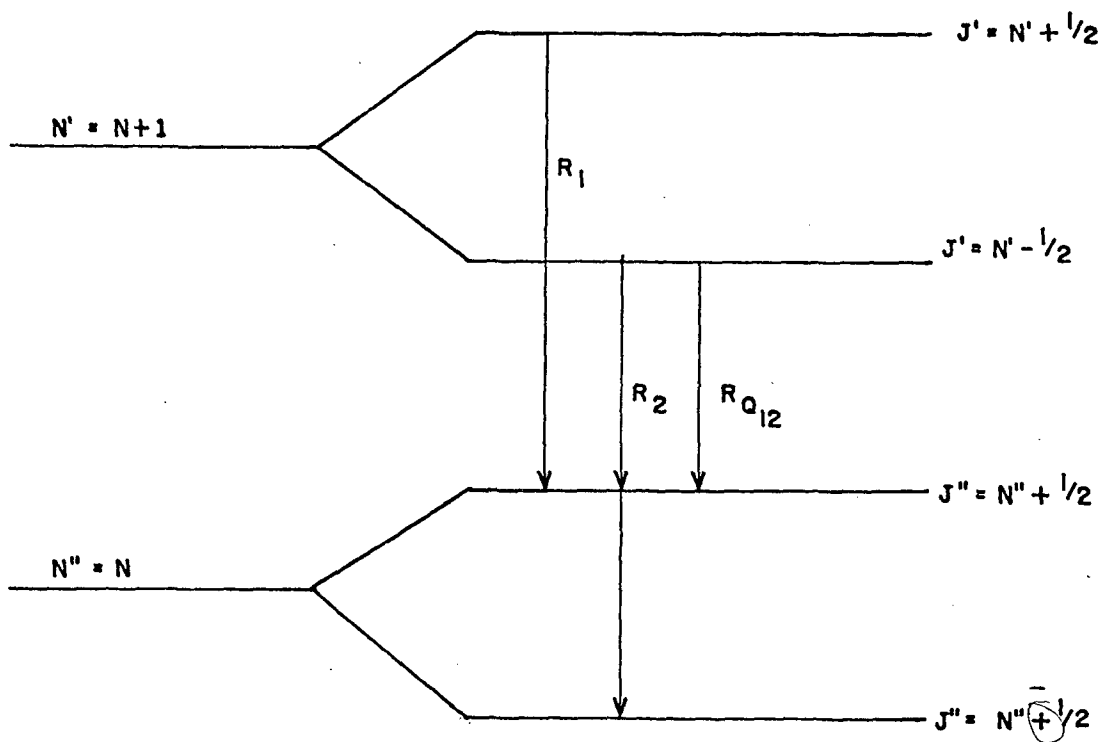


FIGURA 5: Estrutura fina para o ramo R do 1º sistema negativo do N_2^+ . O spin eletrônico $S = \pm 1/2$ decompõem os níveis rotacionais N' e N'' em J' e J'' .

como uma estrutura simples e em consequência o fator de Holn-London é a soma das componentes R_1, R_2, R_{Q21} . No caso do 1º sistema negativo como $\Lambda = 0$ temos somente $\Delta J = \pm 1$ e portanto:

$$S(N) = S(R_1) + S(R_2) = N' \quad (20)$$

1.2.2 Alternância das Intensidades Rotacionais (Spin Molecular)

A figura (6), mostra o espectro rotacional do 1º sistema negativo, $B^2 \sum_{\mu}^+ X^2 \sum_g^+$, ramos R do nitrogênio. Podemos ver uma alternância da intensidade das linhas rotacionais. Este efeito é devido ao spin nuclear, onde seu peso estatístico tem o efeito de dobrar a população dos níveis simétricos em relação aos níveis antisimétricos.

Para núcleos idênticos como no caso do N_2 , o número quântico do spin nuclear total é dado por:

$$T = 2.I, 2.I - 1, \dots, 0 \quad (21)$$

Tendo como peso estatístico $(2.T + 1)$.

Como no caso do nitrogênio, $I = 1$, pela equação (21) são possíveis três valores para o spin nuclear resultante, 2, 1, 0, de pesos estatísticos correspondentes a 5, 3, 1.

Os níveis rotacionais simétricos ocorrem para valores ^{2, 4, 6} de T e os antisimétricos ocorrem para ímpares de T. Assim o peso estatístico para os níveis simétricos é 6 e para os antisimétricos é 3. Os níveis simétricos tem os números quânticos rotacionais N ímpares e os antisimétricos pares. Desta forma no espectro rotacional do $N_2^+(B)$ a população dos níveis simétricos é exatamente o dobro dos níveis antisimétricos.

Podemos observar também na figura (6) que a separação entre duas linhas consecutivas, por exemplo, as de número quântico 5 e 6 é de 0,8 Å. Isto define que o poder de resolução do monocromá

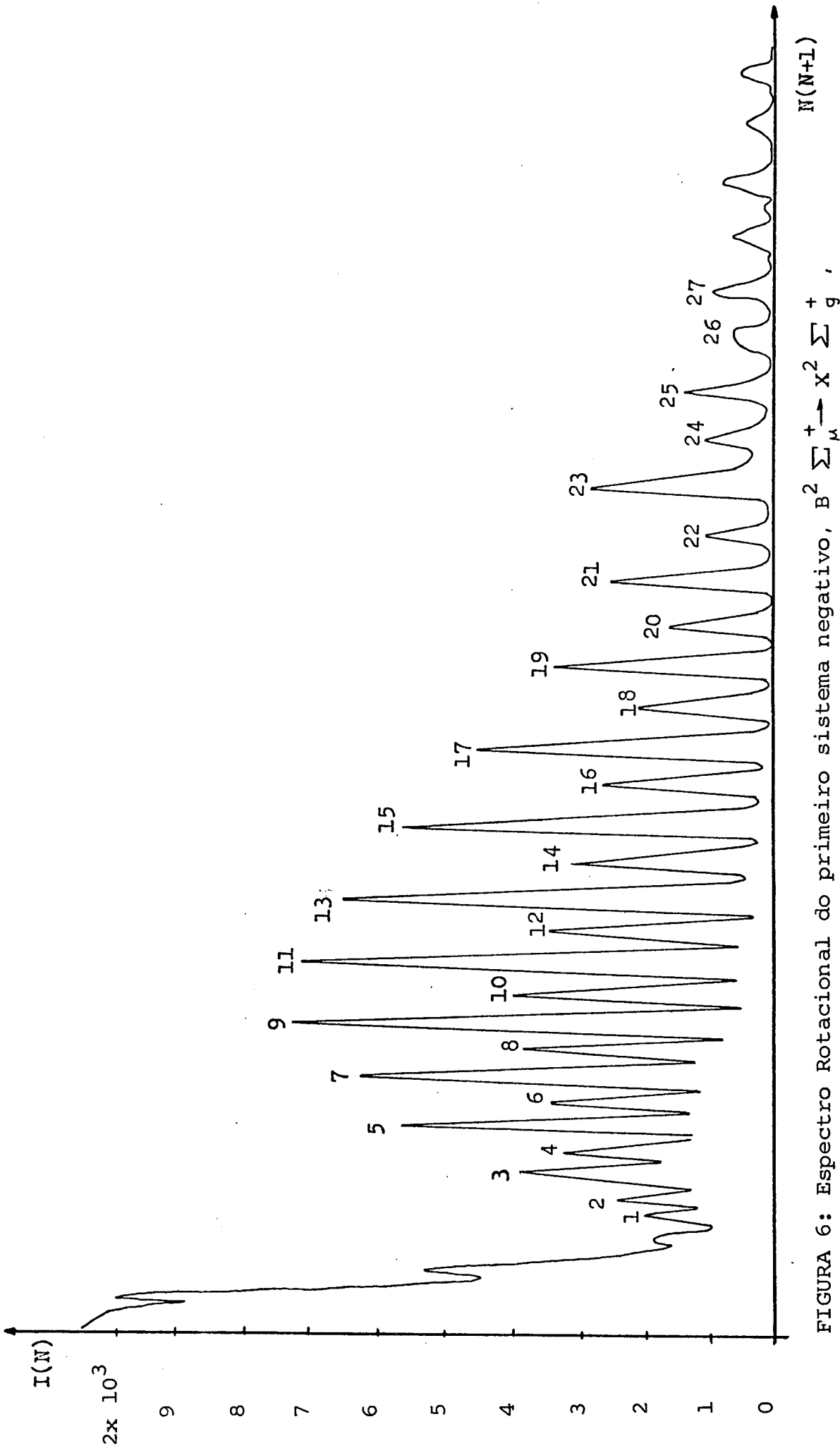


FIGURA 6: Espectro Rotacional do primeiro sistema negativo, $B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+$,
ramo R do nitrogênio.

dor deve ser no mínimo de 5000.

1.3 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL DO $N_2^+(B^2 \Sigma_M^+)$

Utilizando a expressão (19) podemos facilmente demonstrar que as intensidades relativas das linhas rotacionais para o ramo R da banda eletrônica - vibracional do íon molecular do nitrogênio é dado para as linhas pares e ímpares por:

$$I(N') = C \cdot S(N') \cdot \exp(-B \cdot N'(N' + 1) \cdot h \cdot c / K T_R) \quad (22)$$

Onde, N' é o número quântico rotacional do nível eletrônico superior $N_2^+(B^2 \Sigma_M^+)$, $S(N')$ é o fator de Holn-London, $B \cdot h \cdot c / K \cdot T_R = 3$ [6] é a constante rotacional para o estado superior e C é uma constante de proporcionalidade. O fator de Holn-London representa a soma das componentes da estrutura fina do ramo R e no caso em que $\Delta \lambda \geq 0,5 \text{ \AA}$, devemos considerar a soma dos fatores, ou seja:

$$S(N') = N'$$

A temperatura rotacional T_R é obtida a partir do gráfico de $\ln(I(N')/N')$ em função de $N'(N' + 1)$.

Da equação (22) temos:

$$\ln \frac{I(N)}{N} = \ln C + \frac{3}{T_R} \quad \text{ou seja: } T_R = 3/\alpha \quad (23)$$

Onde, α representa a inclinação da reta do gráfico.

Na realidade os gráficos são construídos a partir de valores obtidos experimentalmente das intensidades relativas das linhas rotacionais em função de seu número quântico. Determinando-se a

inclinação da reta obtida neste gráfico, caracterizada na expressão (23) por α , obtemos a temperatura rotacional para o estado $N_2^+(B^2 \Sigma_\mu^+)$.

1.4 CONCLUSÃO

Mostramos neste capítulo a partir do estudo dos níveis de energia da molécula diatômica e em particular a estrutura rotacional do íon molecular do nitrogênio como determinar a temperatura rotacional. No entanto para medir T_R é necessário obter o espectro do 1º sistema negativo com resolução suficiente para separar duas linhas com $\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$. No próximo capítulo vamos descrever a construção de um monocromador com resolução suficiente para alcançar o nosso propósito.

CAPÍTULO II

2. MONOCROMADOR

No capítulo II vamos descrever a montagem ótica do monocromador, o sistema de varredura e por último as características do aparelho.

2.1 ESTRUTURA DO MONOCROMADOR

Um monocromador é um aparelho que permite transformar luz policromática em vários feixes de luz monocromática. Desta forma é possível obter espectros de uma fonte luminosa, e por isto é também chamado de espectrometro ótico. Um feixe de luz monocromático é obtido utilizando-se no equipamento ótico um prisma ou uma rede de difração [9]. Dois tipos de rede de difração podem ser usadas. Com uma rede plana e dois espelhos côncavos a montagem Czerny Turner [10] é a mais usada, enquanto que com uma rede côncava obtemos montagens do tipo: Seya - Namioca, Johson - Onaka, Eagle ... [9]. Dispondo de uma rede côncava para construir um monocromador de varredura linear em comprimento de onda, a montagem de Seya - Namioca é a mais indicada.

2.1.1 Teoria da Rede de Difração Côncava

Uma rede de difração côncava consiste de uma série de linhas paralelas feitas em uma superfície espelhada côncava, esférica.

Se considerarmos um plano perpendicular a rede, a equação da su

perfície da rede é dada por:

$$X^2 - 2.R.X + Y^2 = 0 \quad (24)$$

Sendo R o raio de curvatura da superfície.

Isto leva, após algumas transformações algébricas, a equação do Eikonal, que caracteriza a trajetória de um raio luminoso sobre a rede [9].

Assim:

$$E = \rho + \rho' - w(\text{sen } i + \text{sen } r) + \frac{m.w.\lambda}{a} + \frac{w^2}{2} \sum_{n=0}^{\infty} w^n \left[\left(\frac{\text{sen } i}{\rho} \right)^n \cdot \left(\frac{\cos^2 i}{\rho} - \frac{\cos i}{R} \right) + \left(\frac{\text{sen } r}{\rho'} \right)^n \cdot \left(\frac{\cos^2 r}{\rho'} - \frac{\cos r}{R} \right) \right] \quad (25)$$

Onde, w é a largura da imagem formada, para uma faixa de comprimento de onda $\Delta\lambda$, e pode ser expresso por:

$$w = f. \frac{m}{a} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\cos i} \quad (26)$$

Sendo, f a distância focal da rede, m a ordem de difração, a a distância entre duas linhas consecutivas da rede e i o ângulo de incidência com a normal da rede.

A título de exemplo se considerarmos $f = 75$ cm, na primeira ordem com uma rede de 1200 linhas/mm e uma faixa de comprimento de onda $\Delta\lambda = 30$ Å, que é a faixa do espectro rotacional do 1º sistema negativo do nitrogênio, obtemos:

$$w = 5 \text{ mm}$$

Como consideramos $f = 75$ cm temos ρ e ρ' da mesma ordem de grandeza temos:

$$w \ll \rho + \rho'$$

Nestas condições admitimos que a focalização é obtida quando os

coeficientes de w e w^2 são nulos, desprezados as potências superiores, ou seja:

1 - Se o coeficiente de w é nulo:

$$\operatorname{sen} i - \operatorname{sen} r = \frac{m \cdot \lambda}{a} \quad (27)$$

que constitui-se na equação da rede.

2 - Se o coeficiente de w^2 se anula temos:

$$\frac{\cos^2 i}{\rho} - \frac{\cos i}{R} + \frac{\cos^2 r}{\rho'} - \frac{\cos r}{R} = 0$$

Ou seja:

$$\rho = R \cdot \cos i \quad \text{e} \quad \rho' = R \cdot \cos r \quad (28)$$

Neste caso, o objeto e imagem se encontram no círculo de Rowland, figura (7).

Isto significa que se uma fonte de luz puntual emitir de um ponto A do círculo de Rowland, depois de difratada ela será focalizada em outro ponto B do círculo.

Assim temos a condição de Rowland como condição de focalização. Porém, se quisermos fazer um monocromador de varredura, devemos girar a rede em torno de um eixo fixo que é a solução mais prática do ponto de vista da construção mecânica. Neste caso, podemos ver a partir da figura (7) que com as fendas fixas a focalização não ficará no círculo de Rowland, e os coeficientes w^2 deixam de ser nulos.

No entanto a referência [9] mostra que resolvendo-se a equação do Eikonal de modo que:

$$\begin{aligned} i_0 &= r_0 = 35 \text{ } 15 \\ \rho &= \rho' = 0,8156 \cdot R \end{aligned} \quad (29)$$

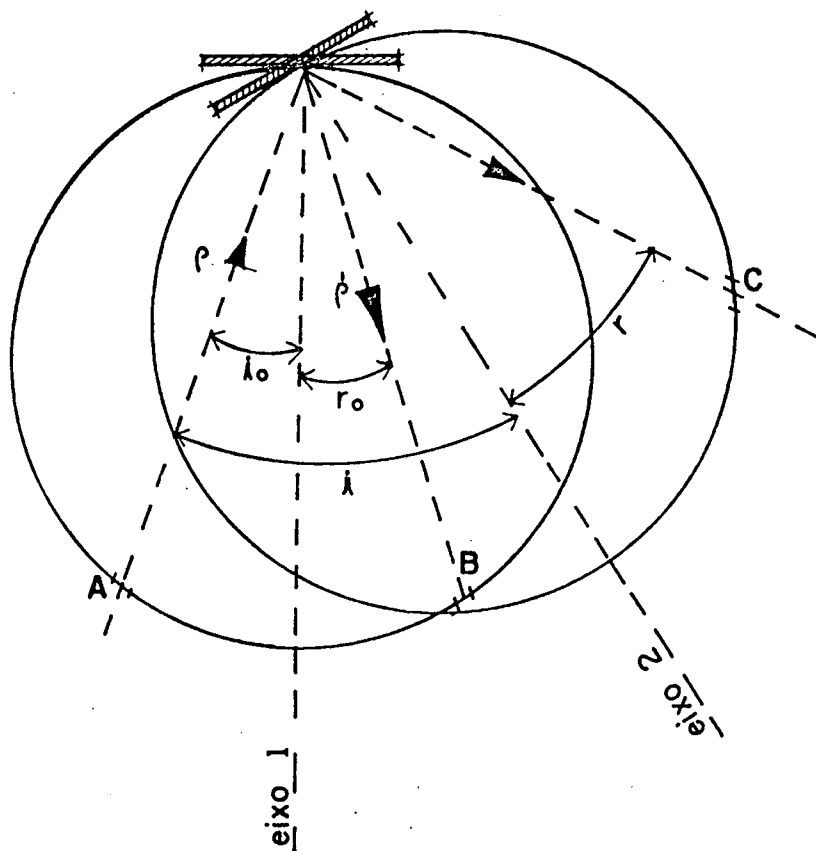


FIGURA 7: Rotação da rede sobre o próprio eixo. O ponto A e B são as condições inciciais de Seya, e o ponto C é a desfocalização devido a rotação da rede.

Obtemos uma boa focalização mesmo que não estejamos no círculo de Rowland.

2.1.2 Sistema Ótico

O sistema ótico está esquematizado na figura (8). Considerando que o raio de curvatura da rede é $R = 1500$ mm junto com as condições de Seya-Namioka, equação (29), temos que:

$$i_o = r_o = 30^\circ 15'$$

$$\rho = \rho' = 1223,4 \text{ mm}$$

As fendas e a rede devem ser colocadas paralelas e a mesma altura, permitindo uma boa focalização e alinhamento do sistema ótico. Para isto o aparelho é construído usando uma fresa, buscando-se alcançar a máxima precisão.

O banco ótico é coberto por uma fina chapa de metal, permitindo uma perfeita vedação a luz externa.

2.1.2.1 Fendas

Para fazer os ajustes necessários posteriormente ao equipamento, o suporte das fendas são elaboradas de forma a permitir três tipos de movimentos, (figura (9)).

O deslocamento longitudinal das fendas permite um ajuste fino da focalização do sistema ótico. Através de um movimento angular, mantemos as fendas sempre paralelas entre elas e as linhas da rede. E com um deslocamento lateral é feito o ajuste fino da abertura angular dos feixes de luz incidente e refratadas.

Um parafuso micrométrico localizado na parte superior de cada fenda permite uma abertura variável de $240 \mu\text{m}$ por volta, com valores de $30 \mu\text{m}$ em $30 \mu\text{m}$. A calibração das fendas foi feita

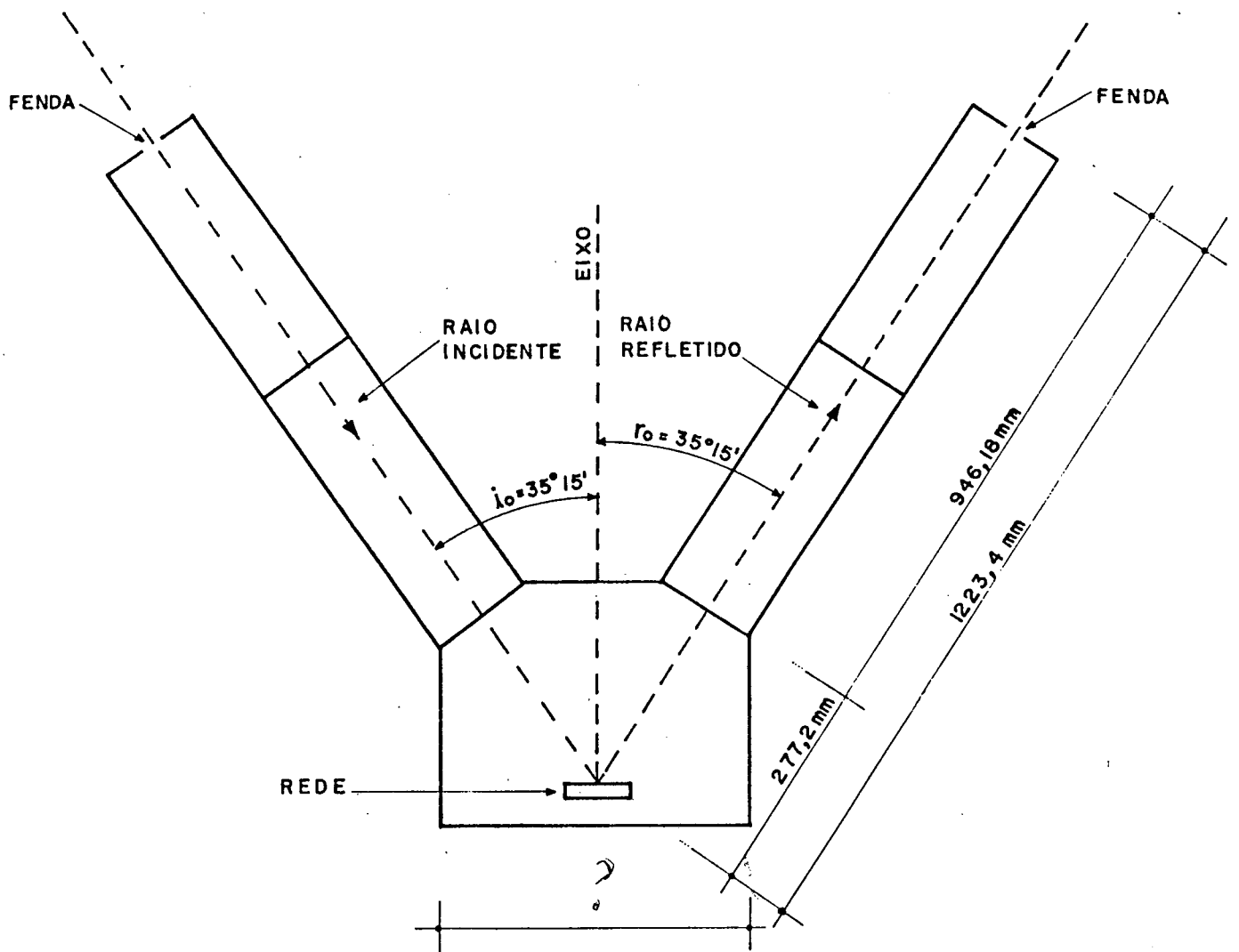


FIGURA 8: Monocromador

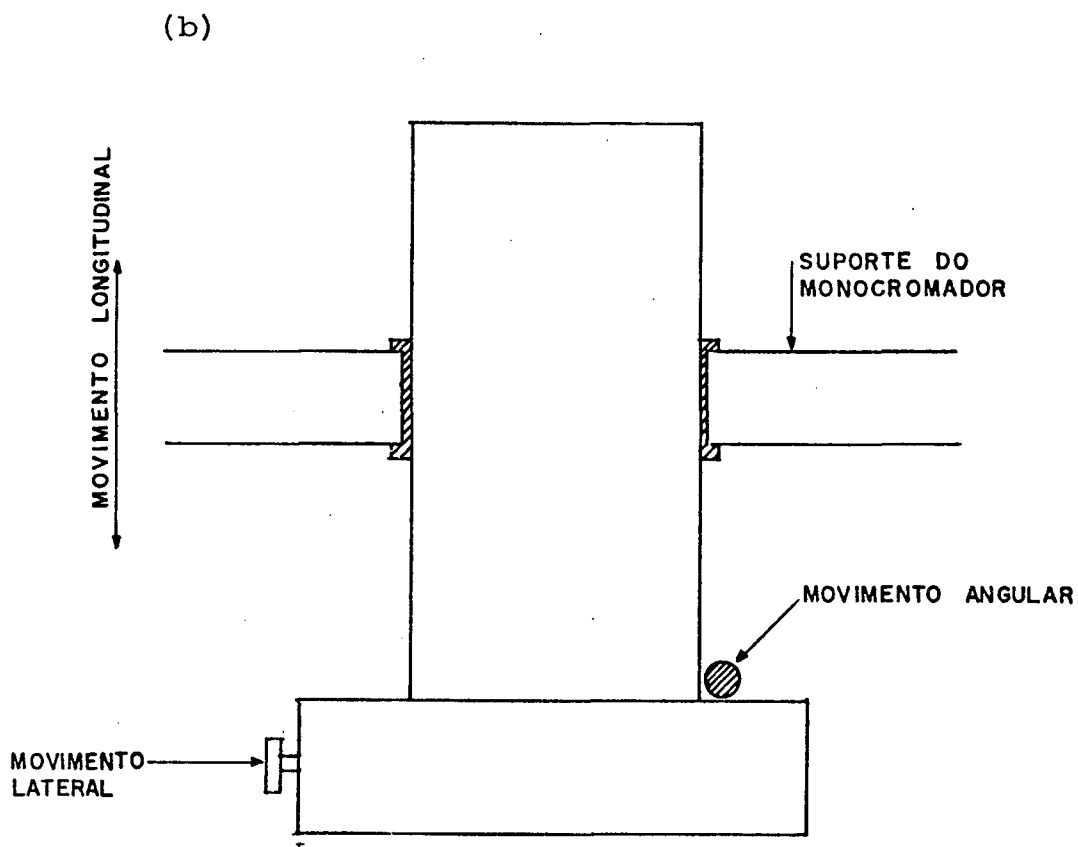
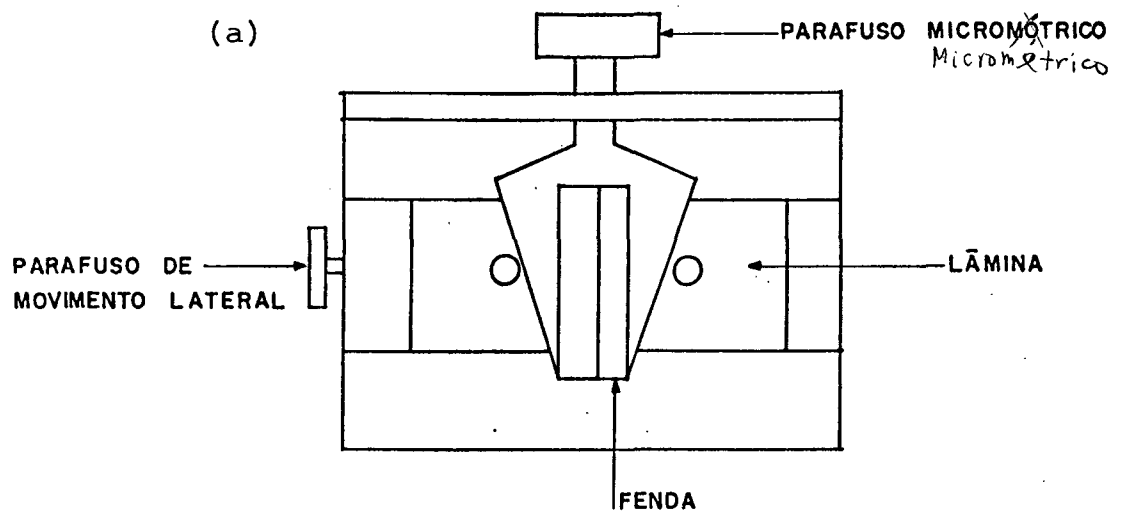


FIGURA 9: Detalhes das fendas.

(a) Vista frontal

(b) Vista superior

observando-se as imagens de difração. Obtidas com o auxílio de um laser de He - Ne.

2.1.2.2 Rede de Difração

A rede de difração côncava holográfica, Jobin Yvon, tem um diâmetro de 100 mm, um raio de curvatura de 1500 mm e 1200 linhas por milímetro.

O suporte da rede está esquematizado na figura (10). Através de cinco parafusos são feitos os ajustes finos para a rede. Os parafusos 1, 2, 3 permitem um ajuste lateral e vertical, de tal maneira que um feixe de luz proveniente da fenda de entrada incidindo sobre a rede de difração seja refletida no centro da fenda de saída.

No centro o parafuso 4 permite um deslocamento longitudinal da rede de difração dando também condições de um ajuste da focalização. O 5º parafuso localiza-se na parte inferior do suporte e permite um ajuste do paralelismo da linha da rede e das fendas. A rede é ligada ao sistema de varredura por um eixo vertical.

2.1.2.3 Alinhamento e Focalização do Sistema Ótico

Um laser He - Ne é usado para alinhamento ótico. Na ordem zero ou seja, a rede sendo usada como espelho, os parafusos 1, 2, 3 da figura (10), permite fazer um ajuste lateral e vertical do feixe ótico. O ajuste será alcançado quando o feixe de luz que parte do centro da fenda de entrada passar pelo centro da rede e atingir o centro da fenda de saída.

Com o parafuso (5) o alinhamento das linhas da rede de difração com as fendas é obtido quando o feixe de luz difratado nas ordens ± 1 passar pelo centro da fenda de saída.

A focalização foi feita usando o método detalhado por Joel L. Muzart [10], usando uma lâmpada de Hg para conseguir a focaliza

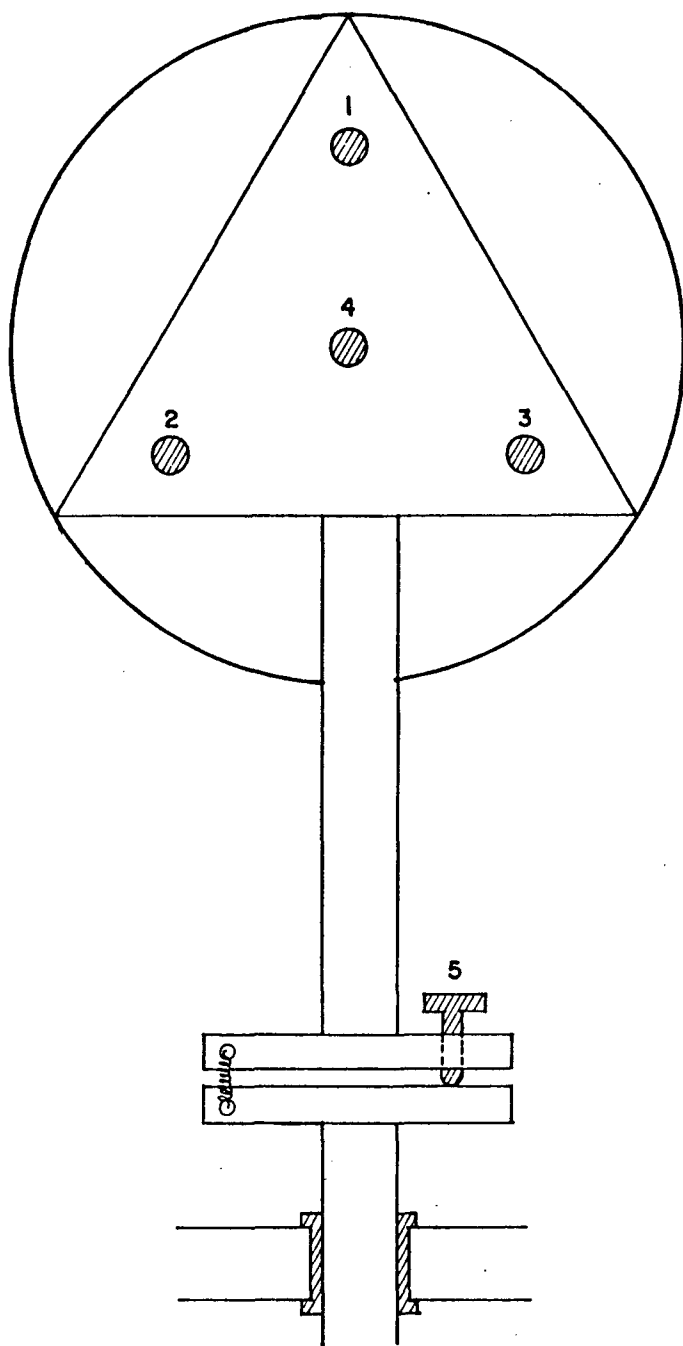


FIGURA 10: Detalhe do suporte da rede.

ção na faixa do violeta - ultra-violeta, região onde vamos trabalhar.

2.2 SISTEMA DE VARREDURA

Nos aparelhos comerciais podemos encontrar dois tipos de sistemas de varreduras: um linear com o tempo em cm^{-1} usualmente aplicado para espectroscopia Raman e outro em comprimento de onda de uso mais geral. Por esta razão optamos por um sistema de varredura linear em comprimento de ondas.

Pela montagem escolhida a rede de difração e as fendas são colocadas em pontos fixos e o único movimento permitido é a rotação da rede em torno de um eixo fixo. Girando-se a rede mudamos o ângulo i e r já que $i + r = 70^\circ 30'$.

Observando a equação (27) podemos ver que a função que relaciona os ângulos i e r com o comprimento de onda é a função dos se nos. Para conseguir uma varredura linear em λ será necessário então que a variação dos ângulos i e r em função do tempo seja uma função senoidal. Isto pode ser obtido com o esquema proposto nas figuras (11) e (12).

O sistema é constituído por dois braços móveis AB e BC. O ponto C está fixo ao eixo da rede, e o ponto B é preso ao braço AB por um pino que permite o movimento de rotação.

Os braços tem o mesmo comprimento e o ponto A se desloca segundo o eixo AC.

A extremidade A é ligada a um bloco de Nylon, tendo o braço AB um movimento de rotação livre.

O bloco se desloca sobre duas barras metálicas onde o atrito é minimizado. No meio temos um eixo rosqueado que gira com uma ve locidade constante, permitindo que o bloco tenha um movimento retilíneo uniforme. Assim, ver figura (12):

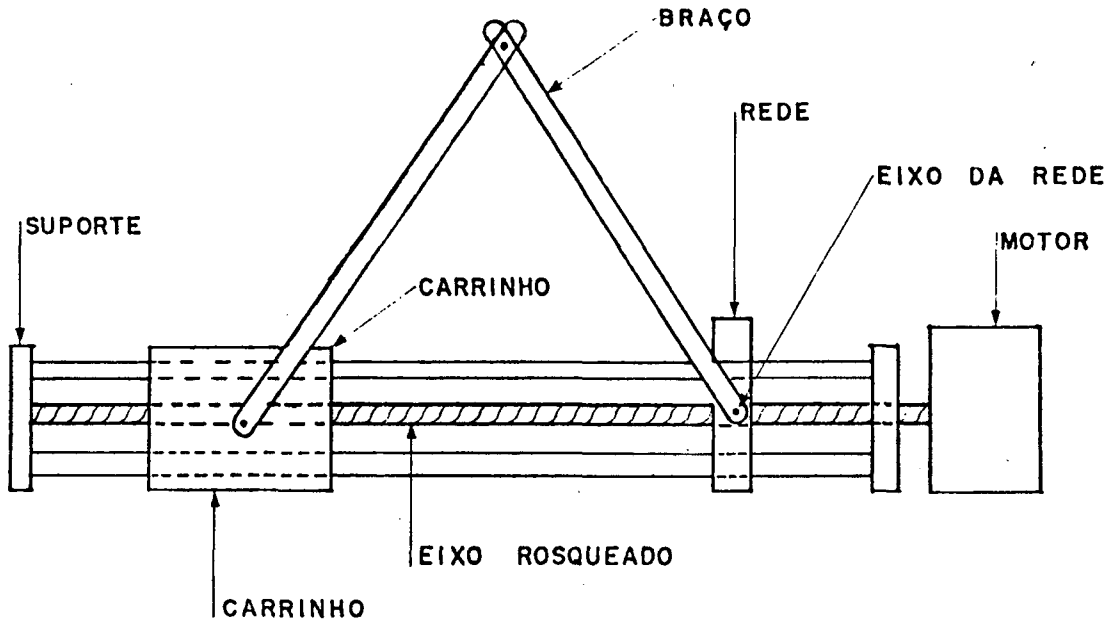


FIGURA 11: Detalhe do sistema de varredura.

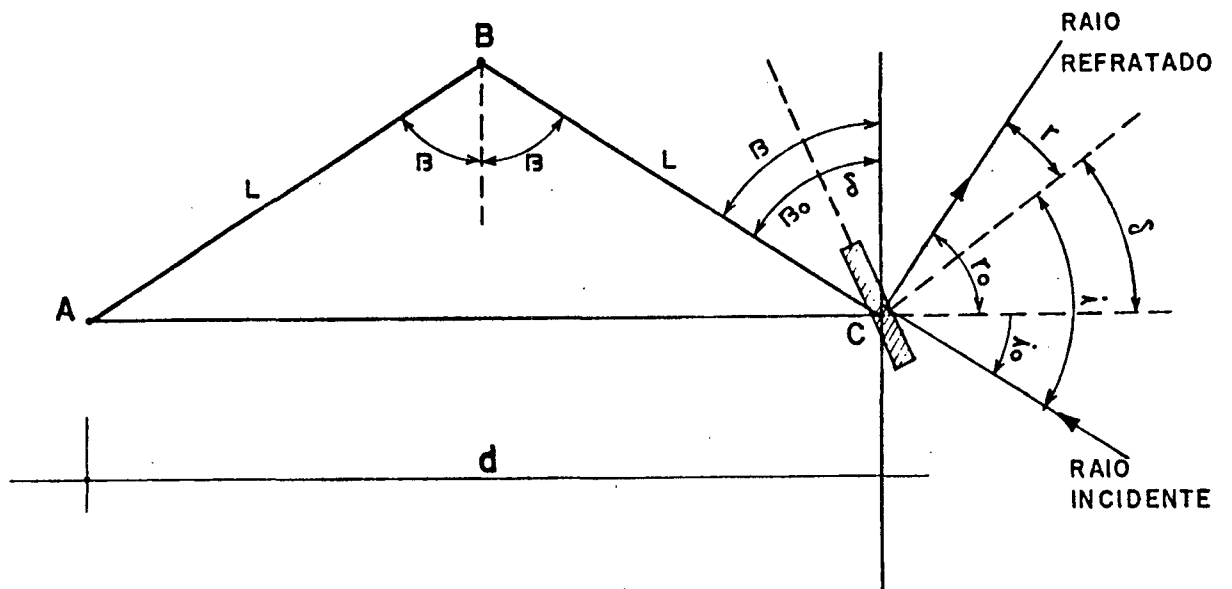


FIGURA 12: Esquema do sistema de varredura (caso geral).

$$d = d_0 + \alpha \cdot t \quad (30)$$

Onde, α é a velocidade constante do bloco de nylon.

Pela geometria do sistema, para um tempo t qualquer temos:

$$\frac{d}{2} = L \cdot \text{sen} \beta \quad \text{ou} \quad \text{sen} \beta = \frac{d}{2 \cdot L} \quad (31)$$

Onde, L é o comprimento do braço AB e BC.

Se a rede sofre uma variação δ , então:

$$\begin{aligned} i &= i_0 + \delta \\ r &= r_0 - \delta \end{aligned} \quad (32)$$

Aplicando na equação da rede, ordem $m = -1$, as condições anteriores (32) concluimos que:

$$\lambda = 2 \cdot a \cos i_0 \cdot \text{sen} \delta \quad (33)$$

Como: $\beta = \beta_0 + \delta$ (figura 12), temos:

$$\text{Sen} \beta = \text{sen} \beta_0 \cdot \cos \delta + \text{sen} \delta \cdot \cos \beta_0 = \frac{d_0}{2 \cdot L} + \frac{\alpha \cdot t}{2 \cdot L} \quad (34)$$

Observando as equações (33) e (34) se escolhermos para o caso

$\lambda = 0$ ou seja $i_0 = r_0$:

$$d_0 = 0 \quad \text{e} \quad \beta_0 = 0$$

A expressão (34) fica:

$$\text{Sen} \delta = \frac{\alpha \cdot t}{2 \cdot L} \quad (35)$$

Substituindo a equação (35) na expressão (33), obtemos que:

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot \cos i_0}{L} \cdot t \quad (36)$$

Ou seja, se escolhermos para $\lambda = 0$, $d = 0$ e $\beta_0 = 0$, temos uma variação do comprimento de onda linear com o tempo.

O sistema de varredura é dimensionado de tal maneira que considerando a velocidade do motor e o passo do eixo rosqueado, obtemos uma faixa de comprimento de onda compatível com a faixa de luz desejada (0 Å a 10000 Å), e velocidades que podemos variar de acordo com as necessidades das medidas.

Depois de vários cálculos feitos considerando também as dimensões do aparelho, escolhemos o comprimento do braço:

$$L = 10,21 \text{ cm}$$

Na tabela IV, temos representado para diferentes valores de d , os comprimentos de onda correspondentes. Observa-se que para um deslocamento linear do carrinho de 15 cm, tem-se uma variação de comprimento de onda de 10000 Å, compatível com a faixa desejada.

COMENTÁRIOS:

- 1 - O eixo rosqueado que garante um movimento uniforme para o carrinho tem um passo de 1,5 mm/volta.
- 2 - A velocidade do motor de alimentação é de 45 voltas/min., para uma tensão de 5 V.
- 3 - Utilizando uma caixa redutora com duas mudanças de marcha, foi possível obter velocidades de varreduras de 1 Å/min. até 60 Å/min., a uma tensão de 5 V, sendo permitido outras ve-

$d(\text{cm})$	$\theta (^\circ)$	i_o	r_o	$\lambda (\text{\AA})$
0	0	35,15	35,15	0
1.5	4,25	39,50	31,0	1000,07
3.0	8,45	43,70	26,8	2000,14
4.5	12,73	48,0	22,5	3000,22
6.0	17,1	52,30	18,2	4000,28
7.5	21,55	56,80	13,7	5000,56
9.0	26,16	61,41	9,1	6000,43
10.5	30,95	66,21	4,3	7000,51
12.0	36,0	71,25	-0,75	8000,58
13.5	41,40	76,6	-6,15	9000,66
15.0	47,29	82,54	-12,04	10000,72

TABELA IV: - Relação entre o movimento linear do carrinho e o comprimento de onda da rede.

locidades, quando aplicado outras tensões ao motor.

4 - Para cada $1,5 \times 10^{-2}$ mm que o carrinho percorre isto corresponde na rede a um deslocamento de 1 \AA .

2.2.1 Alinhamento do Sistema de Varredura

As condições escolhidas para obter a equação (36), ou seja, $\lambda = 0$, $d_0 = 0$ e $\beta_0 = 0$, definem as condições de calibração do sistema de varredura.

Os braços são ajustados perpendicularmente ao eixo rosqueado e sobrepostos tal que $d_0 = 0$. Incidindo com um laser no centro da fenda de entrada ajusta-se a rede na ordem zero (espelho) de forma a projetar o feixe refletido sobre o centro da fenda de saída, tendo assim $i = r$ e $\lambda = 0$. Neste momento o contador acoplado ao sistema é ajustado para zero e o sistema de varredura está alinhado.

2.3 CARACTERÍSTICAS ÓTICAS DO MONOCROMADOR

Nesta terceira parte são estudado a calibração a resolução e a curva de resposta espectral do monocromador.

2.3.1 Linearidade e Calibração

Na figura (13), apresentamos um espectro de uma lâmpada de mercúrio a baixa pressão. Para cada 200 \AA percorrido pelo contador anotamos um traço no espectro, com o seu correspondente comprimento de onda. Como o registrador possui uma velocidade constante, isto corresponde a um deslocamento constante. Desta forma identificamos que para cada 200 \AA percorrido pelo contador isto corresponde a um deslocamento de $2,9 \text{ cm}$ no registrador. Isto significa que o aparelho tem uma varredura li

near do comprimento de onda com o tempo.

Analisando ainda o espectro da figura (13) podemos calcular os comprimentos de ondas emitidos pela lâmpada de mercúrio. Na figura (14), mostramos o desvio entre o comprimento de onda medido e o tabelado. Observamos que o desvio máximo medido não ultrapassa 0,16% do valor tabelado. O desvio é provavelmente devido ao fato do eixo da rede não ser perfeitamente perpendicular ao sistema de varredura. Este tipo de defeito não acarreta maiores problemas, desde que seja feita as devidas correções nas medidas.

2.3.2 Resolução do Monocromador

2.3.2.1 Rede de Difração

A resolução teórica de uma rede de difração é dada por:

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = m.N \quad (37)$$

Sendo m a ordem de difração e N o número de linhas da rede.

A resolução prática além de depender da resolução teórica, é função da abertura de fenda.

No caso, as fendas construídas na oficina do departamento não tem a mesma perfeição das encontradas nos equipamentos comerciais. Há defeitos no polimento das lâminas que compoem as fendas limitando a abertura das mesmas. Além disto a montagem geométrica escolhida é conveniente para a construção de um monocromador de varredura linear em λ , mas a abertura de 70° dos braços faz com que o objeto (fenda de entrada) e imagem (fenda de saída) estejam longe do eixo da rede. Por isto ocorrem aberrações [9], fazendo com que as linhas não sejam simétricas. Na figura (15) mostramos um exemplo de uma linha, com a rede total

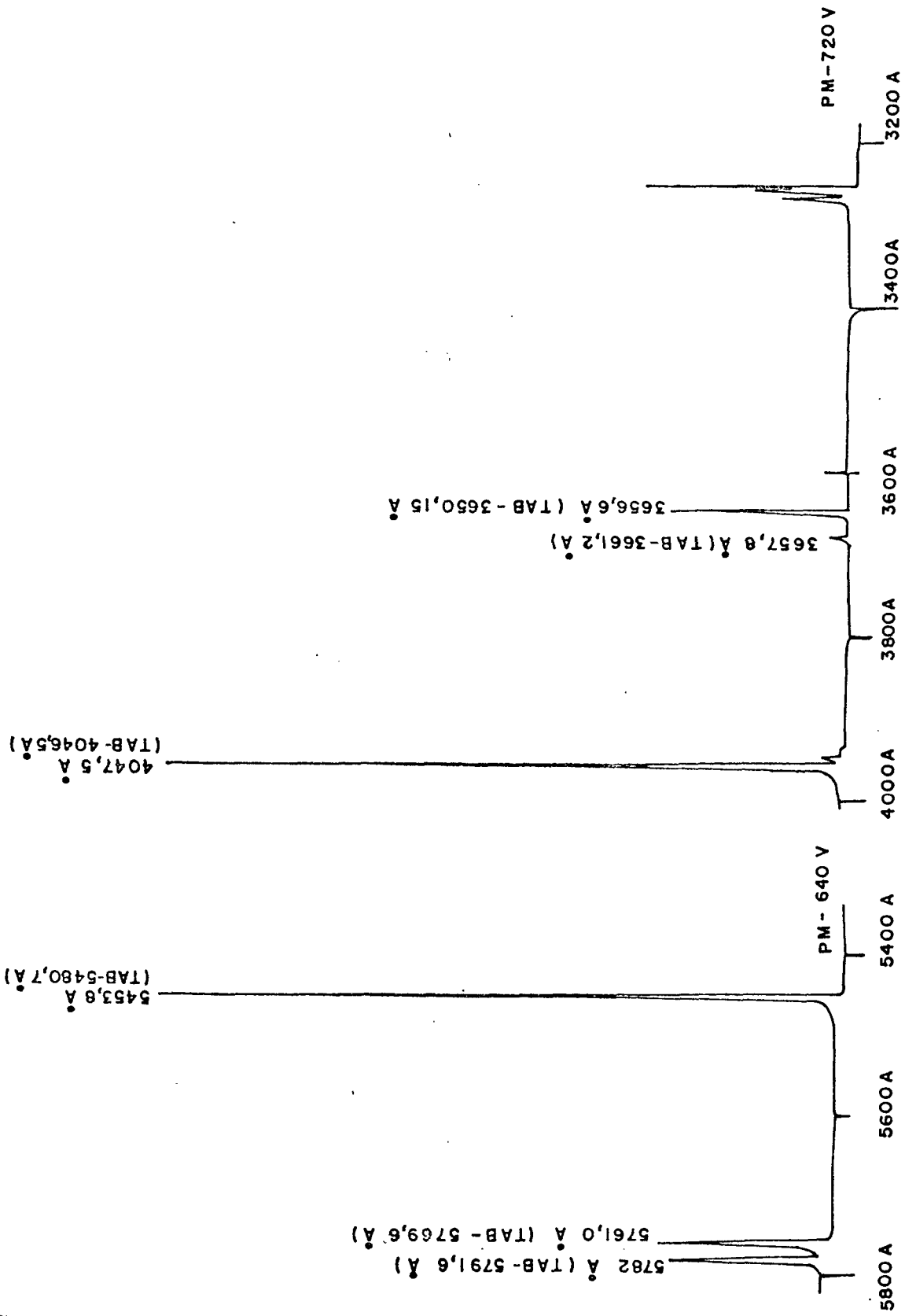


FIGURA 13: Espectro de mercúrio. Vel. do motor = 68 Å/min.; PM- 640 V - 720 V;

Abertura de fenda, 200 μ m; Registrador, 1 cm/min. - 100 mV.

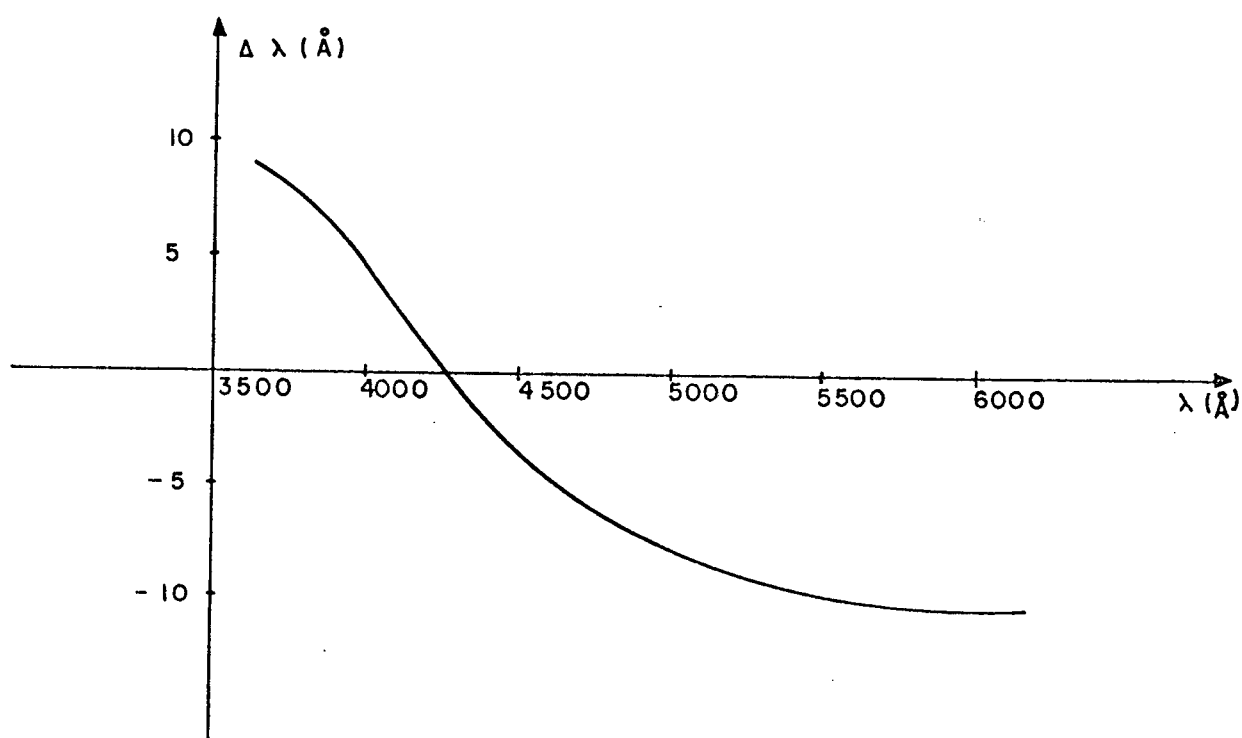


FIGURA 14: Desvio do $\lambda_{\text{med.}}$ x $\lambda_{\text{teo.}}$

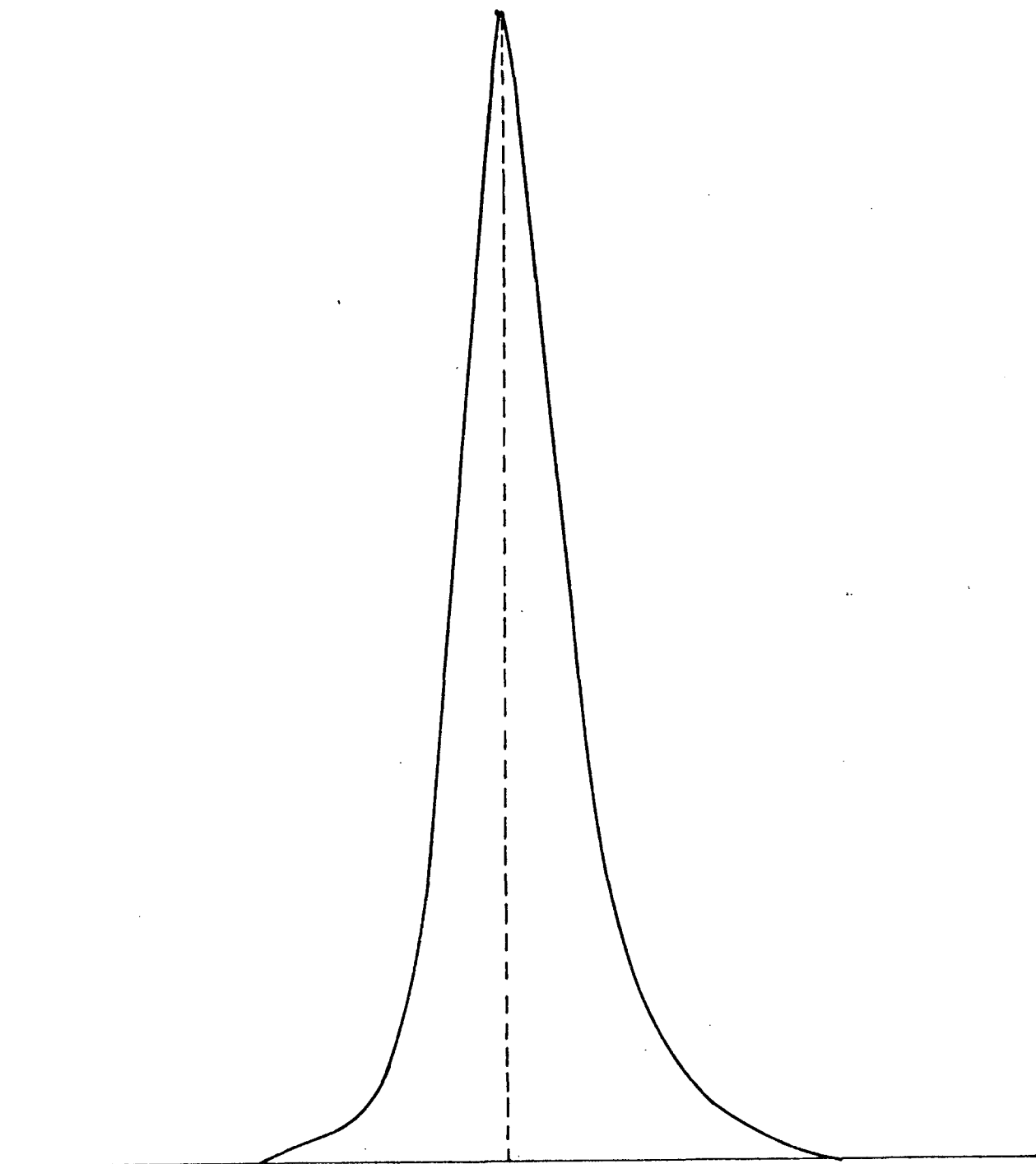


FIGURA 15: Linha sem simetria

mente iluminada e com abertura de fenda de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Observa-se que a linha não possui simetria. Para solucionar este problema colocamos frente a rede um diafragma de abertura variável. Este anteparo permite variar o diâmetro de iluminação da rede de um centímetro até a iluminação total da mesma.

Na figura (16), apresentamos o gráfico das simetrias das linhas em função do diâmetro de iluminação da rede. Nesta figura observa-se que para um diâmetro de 2 cm as linhas alcançam a simetria desejada (figura 17). A desvantagem de se usar um diafragma para eliminar partes das aberrações é que diminui grande parte a iluminação e conseqüentemente a sensibilidade do sistema. Por outro lado, a resolução teórica (e prática) diminuem devido a diminuição do número de linhas que serão utilizadas. Por exemplo, para um diâmetro de iluminação da rede de 2 cm temos uma resolução teórica de:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda}{N} = \frac{4000}{24000} = 0,16 \text{ \AA}$$

Onde, $N = 1200 \times 20 \text{ mm} = 24000$ linhas.

Enquanto a largura de linha prática obtida para esta abertura de diafragma é da ordem de $\Delta \lambda = 0,3 \text{ \AA}$.

2.3.2.2 Função Abertura de Fendas

Pode-se notar que a resolução experimental com um $\Delta \lambda = 0,3 \text{ \AA}$ é diferente da resolução teórica. Deste modo faz-se necessário uma análise da resolução em função das aberturas de fendas. A linha usada foi a 4047 \AA da lâmpada de mercúrio. A figura (18) representa o gráfico da resolução em função das aberturas de fendas. Para aberturas abaixo de $30 \mu\text{m}$ a resolução não melhora, enquanto que em equipamentos comerciais o limite de resolução é obtido para aberturas de fendas

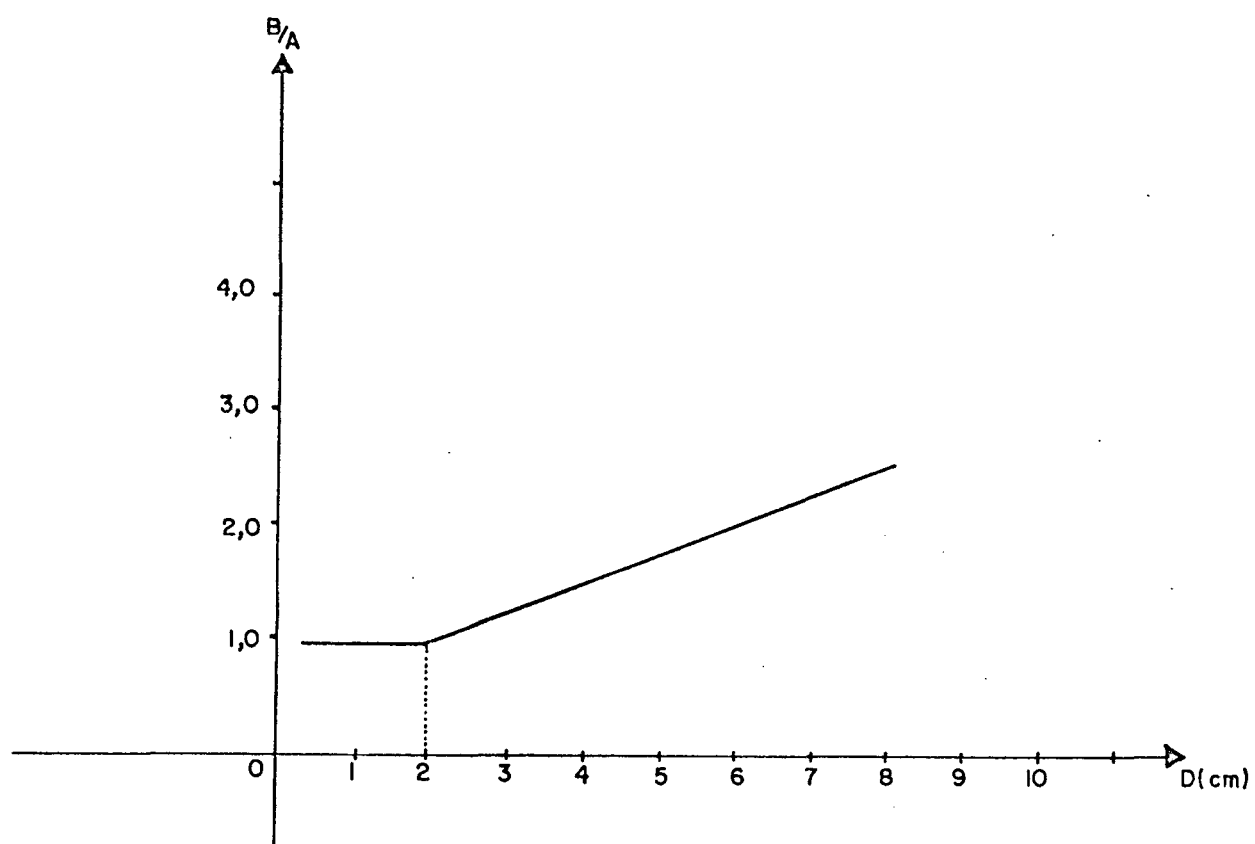


FIGURA 16: Simetria das linhas em função do diâmetro de iluminação da rede.

A é a área da esquerda e

B é a área da direita.

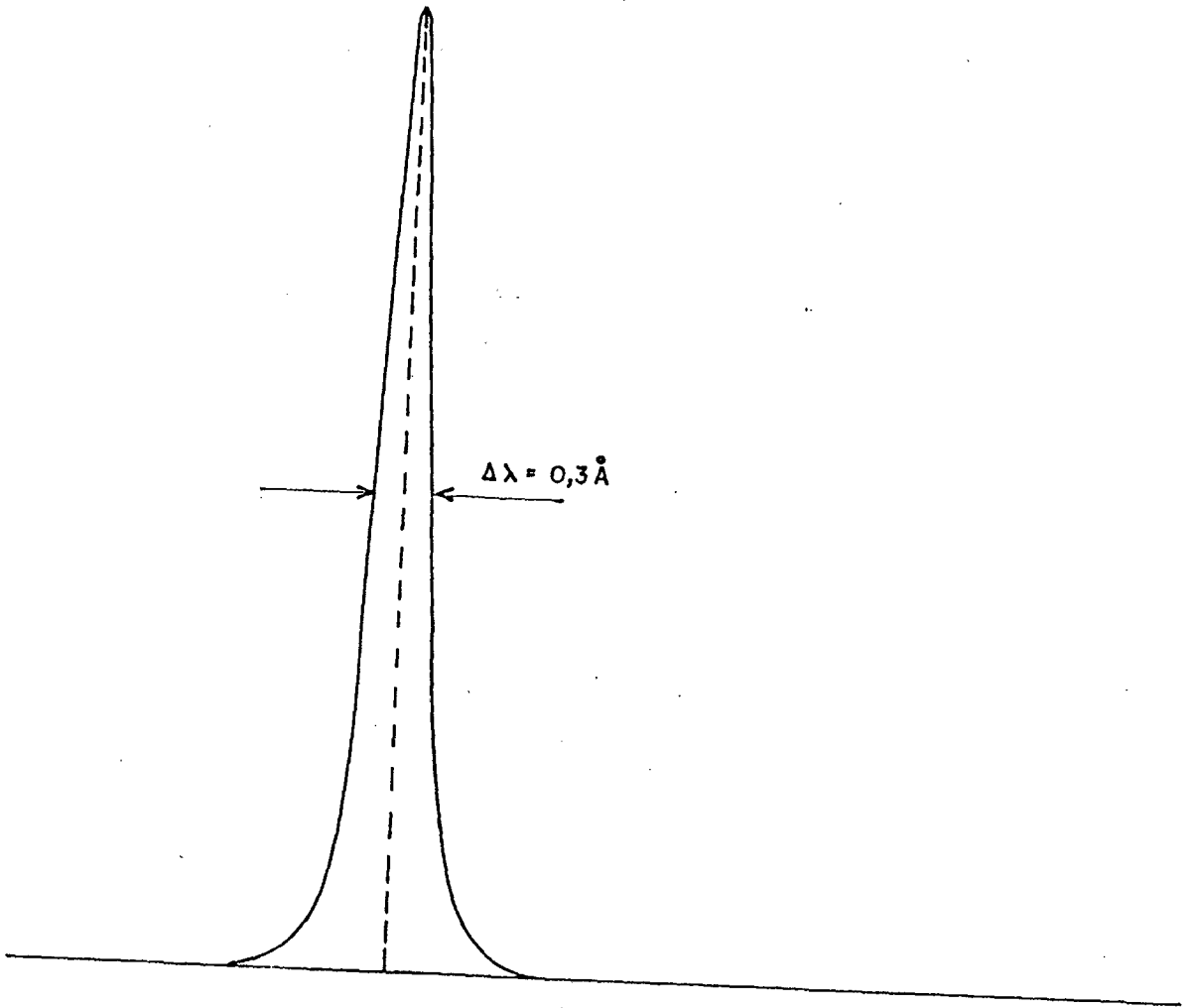


FIGURA 17: Função de aparelho, à $\varnothing = 2 \text{ cm}$.

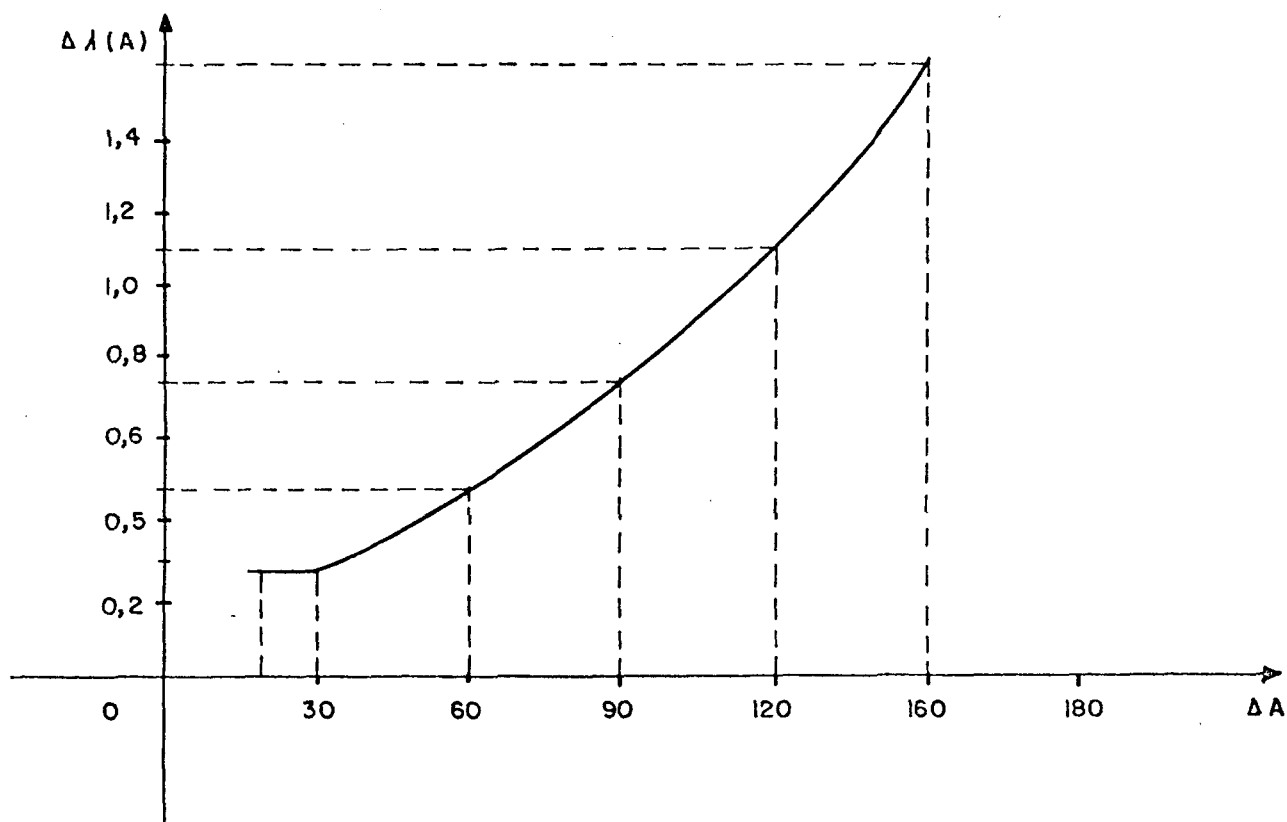


FIGURA 18: Resolução x Abertura de fenda.

de $10 \mu\text{m}$. Isto mostra que o limite de resolução se deve mais a qualidade das fendas.

Acima de $90 \mu\text{m}$ começa haver uma saturação das linhas, afastando-se da forma triangular desejada.

Como resultado final observa-se que para uma abertura de fenda de $30 \mu\text{m}$, obtem-se a melhor resolução do equipamento, $\Delta \lambda = 0,3 \text{ \AA}$.

2.3.3 Curva de Resposta Espectral

A resposta espectral normalmente é obtida usando-se lâmpadas de emissão contínua e intensidades em função dos comprimentos de ondas conhecidos como, xenônio, deutério e tungstênio.

Uma solução alternativa quando não se dispõem de lâmpadas de calibração é usar uma descarga de nitrogênio. Porém neste tipo de descarga não temos uma emissão contínua, mas uma emissão de bandas, de modo que se houver anomalias da resposta entre estas bandas, não podemos detectá-las. A intensidade de uma banda expresso em número de fótons/s pode ser escrito como:

$$\frac{I_{\lambda}}{R_{\lambda}} = C. [N^*]. A_{\lambda}^* \quad (38)$$

Onde, $[N^*]$ é o número de espécie excitadas no nível quântico superior, A^* é a probabilidade de transição, C é um fator de geometria e R a resposta espectral do sistema.

A resposta espectral pode ser obtida se tivermos um número suficientemente grande de emissões que saiam do mesmo nível. Assim para duas emissões de um mesmo nível podemos escrever:

$$\frac{I_{\lambda_1}}{R_{\lambda_1}} = C. [N^*] A_{\lambda_1} \quad ; \quad \frac{I_{\lambda_2}}{R_{\lambda_2}} = C. [N^*] A_{\lambda_2}$$

Considerando que nestas emissões, A' é a probabilidade de transição $|N^*|$ são constantes, podemos expressar a resposta espectral como:

$$R = \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} \cdot \frac{A_{\lambda_2}}{A_{\lambda_1}} \quad (39)$$

Onde I_{λ_1} é a intensidade da banda usada como referência e $A_{\lambda_1}^*$ sua probabilidade de transição.

No nosso caso, $\lambda_1 = 337,1$ nm é a banda de referência.

Na tabela V mostramos os respectivos valores de intensidade e comprimento de onda, utilizado para a resposta espectral, para transições que saem do nível $v = 0$. Da mesma forma pode ser feito para as transições que saem dos níveis $v = 1$ e 2 .

Na figura (19) mostramos os resultados obtidos. Vale salientar que a determinação da resposta espectral desta forma supõem que não existem anomalias na resposta da rede, pois no intervalo entre os dois comprimentos de ondas considerados pode haver picos de variação de intensidade [14], que só pode ser identificado a partir do uso de lâmpadas de emissão contínua.

Se analisarmos o gráfico entre os comprimentos de ondas correspondentes ao espectro rotacional do primeiro sistema negativo, mais precisamente entre os comprimentos de ondas 390,5 nm e 388,0 nm, calculamos que o fator de correção espectral é da ordem de 1,01, o que não vai alterar significativamente nossos resultados pois as alterações produzidas nas intensidades relativas das linhas consequentemente na própria temperatura rotacional é da ordem de 2%, valor este que fica abaixo até mesmo do erro experimental.

Transição	λ (Å)	I	R
0 - 0	3371	229999.	1.0
0 - 1	3577	198485.	1.34
0 - 2	3804	76523.	1.38
0 - 3	4059	19520.	1.22

TABELA V: - Resposta Espectral para transições que saem do nível $v = 0$

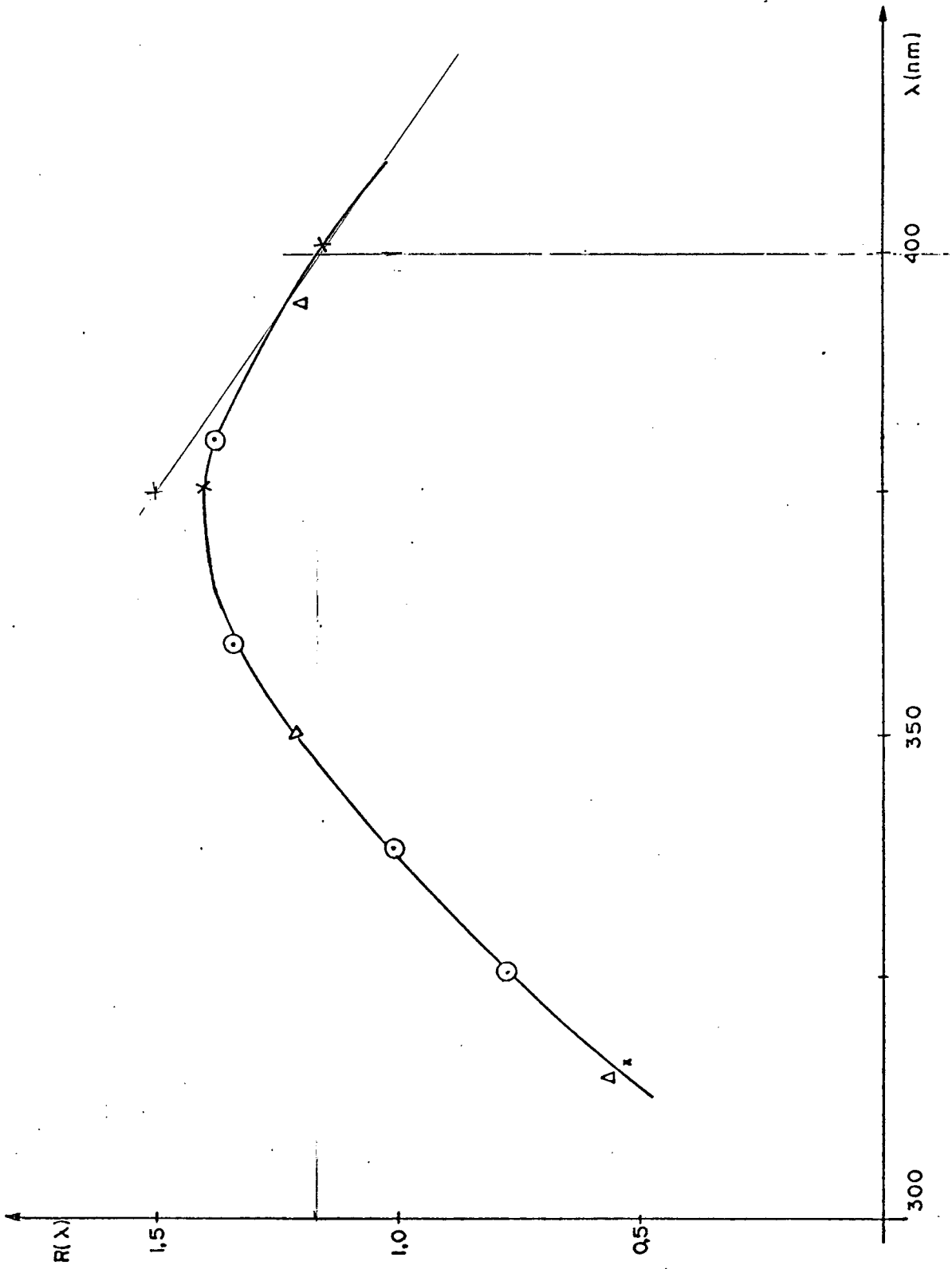


FIGURA 19: Curva de Resposta Espectral.

2.4 CONCLUSÃO

A resolução do monocromador depende principalmente dos seus componentes mecânicos. No nosso caso a falta de precisão por parte dos equipamentos utilizados não permitiu construir fendas de boa qualidade. Da mesma forma o reduzido diâmetro de iluminação da rede impede de alcançar uma melhor resolução. Porém considerando que para resolver o espectro N_2^+ (B^2) precisamos de $\Delta\lambda = 0,5 \text{ \AA}$, o monocromador apresenta resolução suficiente para alcançar o nosso objetivo.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

O método de medida de temperatura de um gás por espectroscopia de emissão é conhecido e, em particular em descarga de nitrogênio, tem sido amplamente utilizado por vários autores na análise do plasma reativo para tratamento de superfície ou mesmo em sistema laser.

- A. R. Souza, et al [3] utilizam a estrutura rotacional de bandas eletrônico-vibracional $N_2^+(B \rightarrow X)$ e $N_2(C \rightarrow B)$ para obter a temperatura de um gás neutro em uma descarga de nitrogênio puro [3].

- Ochin e Savinov, usam os níveis rotacionais dos radicais moleculares CN, CO, N_2 para a determinação da temperatura em sistema laser [11]. *LASER*

- A. Plain e A. Ricard, determinam a temperatura rotacional do segundo sistema positivo $N_2(C^3 \rightarrow B^3)$ por análise da estrutura rotacional destas transições. Por fim, comparam os resultados com aqueles obtidos através de um termopar acoplado ao sistema [2].

- A. Czernichewski, utiliza um espectro sintético para simular a temperatura rotacional da banda de emissão $N_2^+(B \rightarrow X)$, $\lambda = 3914 \text{ \AA}$ da molécula de nitrogênio [4] e ressalta sua importância em aplicações industriais.

Neste capítulo vamos apresentar e discutir o método e os resultados da determinação da temperatura do gás em uma descarga de nitretação de ferro. Para isto utilizamos a transição do primeiro sistema negativo $N_2^+(B \rightarrow X)$, por ser mais intensa e necessitar de uma resolução compatível com o monocromador construí-

do, enquanto que usando o 2º sistema positivo teríamos que ter uma resolução de 0,05 Å. Por fim será apresentado um método de determinação da temperatura rotacional, através de um espectro simulado por computador, considerando a função do aparelho do monocromador.

3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Na figura (20), mostramos o esquema do dispositivo experimental. A descarga elétrica é realizada num tubo de pirex de 4 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento. O substrato de ferro de 2,6 cm de diâmetro, é conectado ao negativo de alta tensão constituindo-se no cátodo de descarga luminescente que funciona em regime anormal. Uma descarga em regime anormal é conveniente porque ele envolve uniformemente o cátodo (peça a ser nitretada). Por outro lado a passagem para o arco é muito rápida, (figura 21), e deve ser evitada já que o arco danifica o substrato. Em função disto a fonte de alimentação é constituída de um retificador de onda completa (800V - 200 mA) e, a tensão oscilante, faz com que a descarga se interrompa a cada meio ciclo por alguns mili-segundos evitando assim a formação do arco [12].

Nas condições normais de funcionamento, o fluxo de nitrogênio ultra-puro é de 0,5 litros/minutos a uma pressão no tubo de descarga de "1 torr", e uma densidade de corrente de $0,6 \text{ mA/cm}^2$.

O fluxo de nitrogênio é necessário em razão das impurezas que se desprendem das peças e também do tubo de descarga. Com a renovação de gás as impurezas são retiradas da descarga tendo-se assim uma atmosfera limpa.

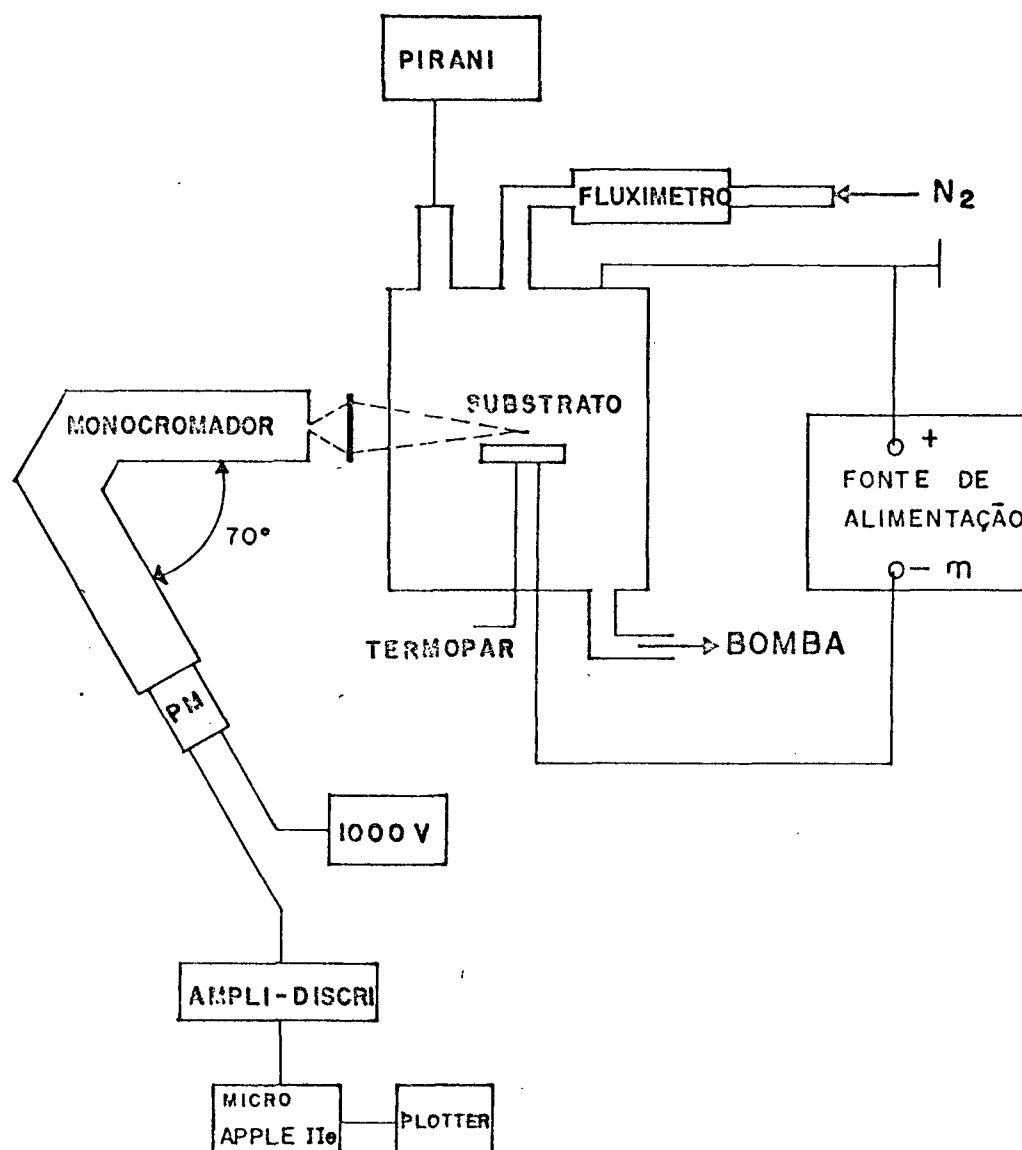


FIGURA 20: Esquema experimental

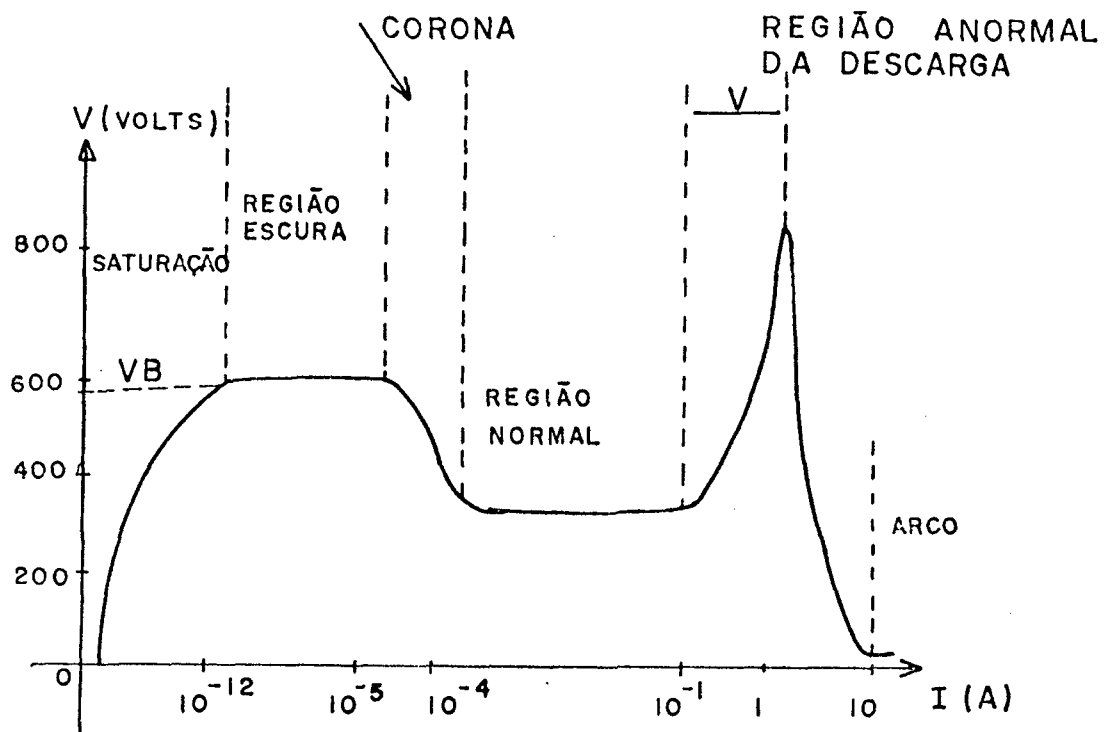


FIGURA 21: Curva caracterizada de uma descarga

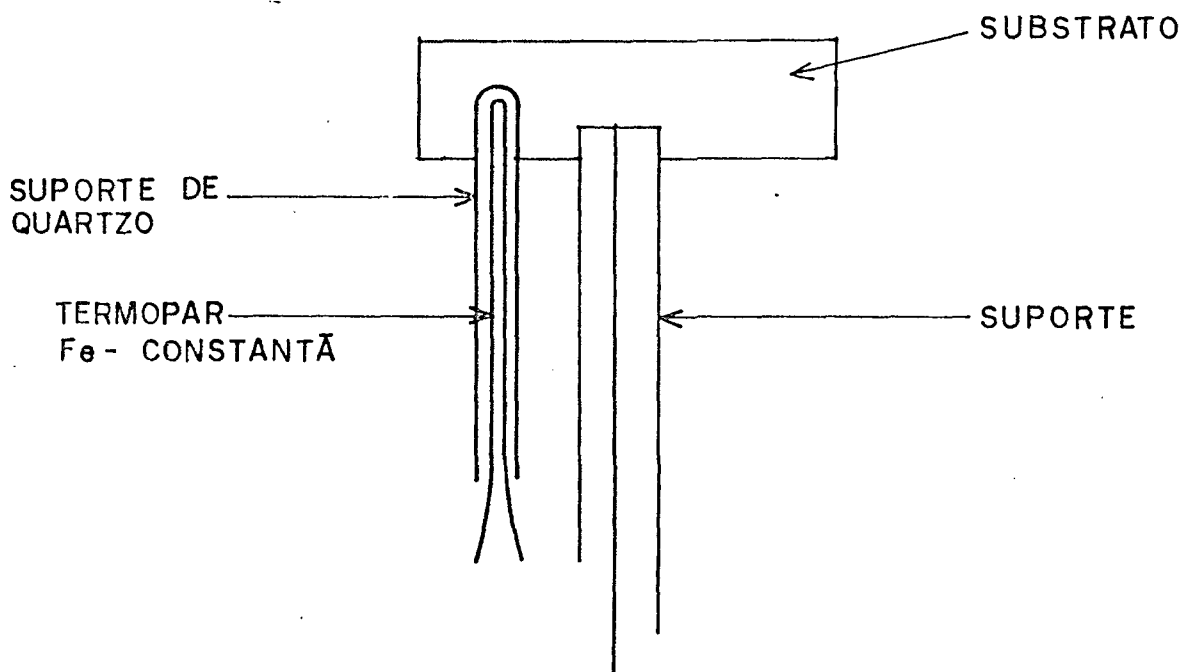


FIGURA 22: Detalhe do termopar

A temperatura é medida diretamente por um termopar de ferro-constantã, conectado no interior do substrato (figura 22). O termopar é isolado com quartzo já que o substrato é conectado no negativo da fonte. Como a temperatura rotacional é medida próximo a superfície, quando o gás entra em equilíbrio térmico com o substrato é de se esperar que a temperatura medida no termopar seja igual a temperatura do gás.

O espectro do $N_2^+(B \rightarrow X)$ é obtido com a ajuda do monocromador descrito no capítulo II. A detecção de sinal é feita por uma fotomultiplicadora Hamamatzu R-585, acoplada a um sistema de contagem de fótons, idealizado e montado em nosso laboratório por D. Pagnon [1], usando um microcomputador apple IIe e uma interface de aquisição de dados.

3.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras (23...26) mostramos os espectros rotacionais do ramo R do primeiro sistema negativo do íon molecular do nitrogênio, para quatro condições experimentais diferentes. Para as aberturas de fendas de $30 \mu m \times 30 \mu m$ e $120 \mu m \times 120 \mu m$ a pressão do gás é de 1 torr, a corrente de 3 mA e a tensão de 560 V e para as aberturas de fendas de $60 \mu m \times 60 \mu m$ e $90 \mu m \times 90 \mu m$, a pressão do gás é de 1 torr, corrente é de 4 mA e a tensão de 590 V. Fazendo a comparação entre os espectros, observamos que a medida em que as aberturas de fenda aumentaram, tendo uma diminuição na resolução do equipamento, as linhas começam a se sobreporem não havendo condições de identificar as linhas rotacionais quando a abertura de fenda é igual ou superior a $120 \mu m$, (figura 26).

Para uma abertura de fenda de $30 \mu m \times 30 \mu m$ a resolução é de

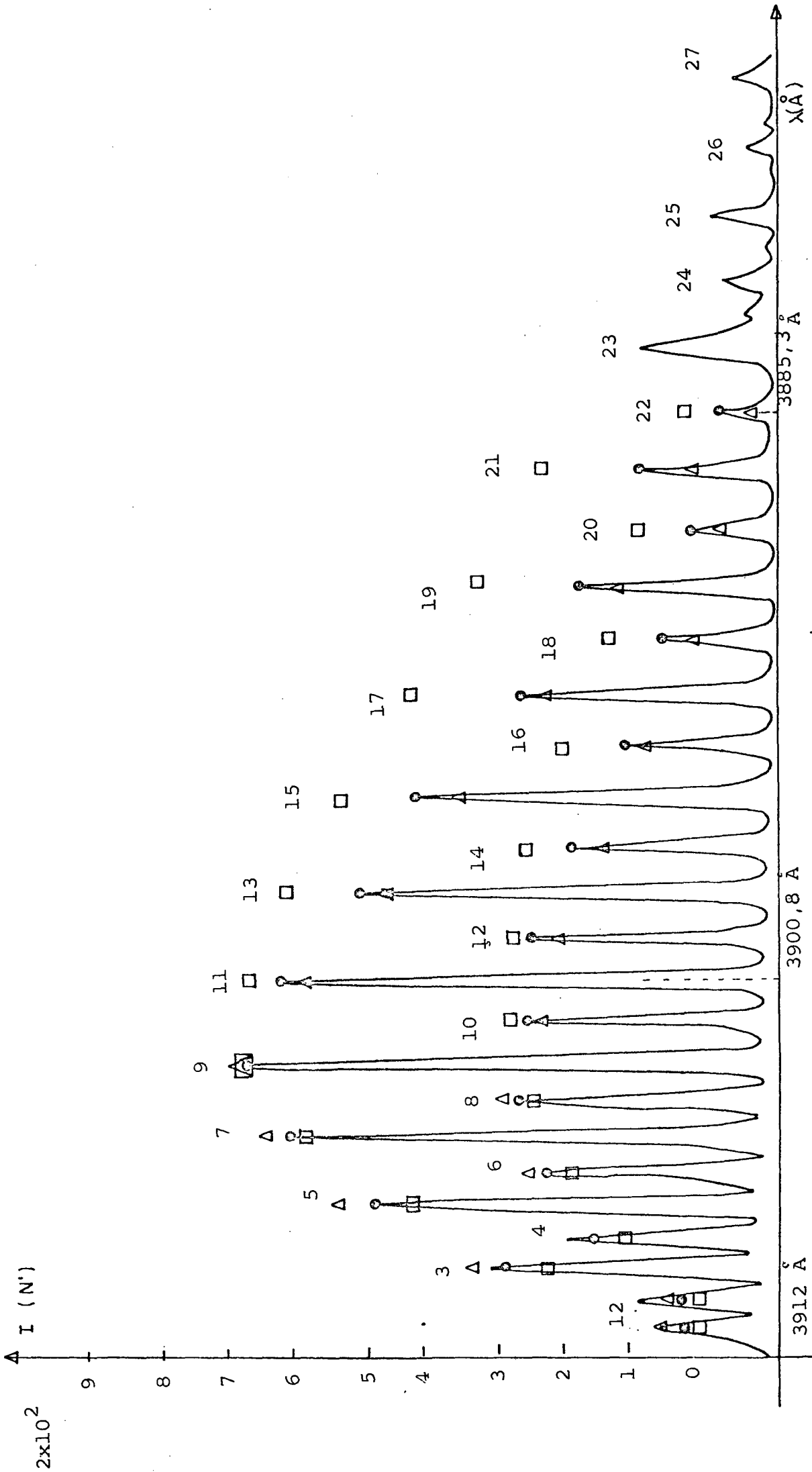


FIGURA 23: Espectro do primeiro sistema negativo do N_2^+ . Abertura de fendas 30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Δ - 437 K, \circ - 525 K, \square - 637 K, representam pontos do espectro simulado para várias temperaturas.

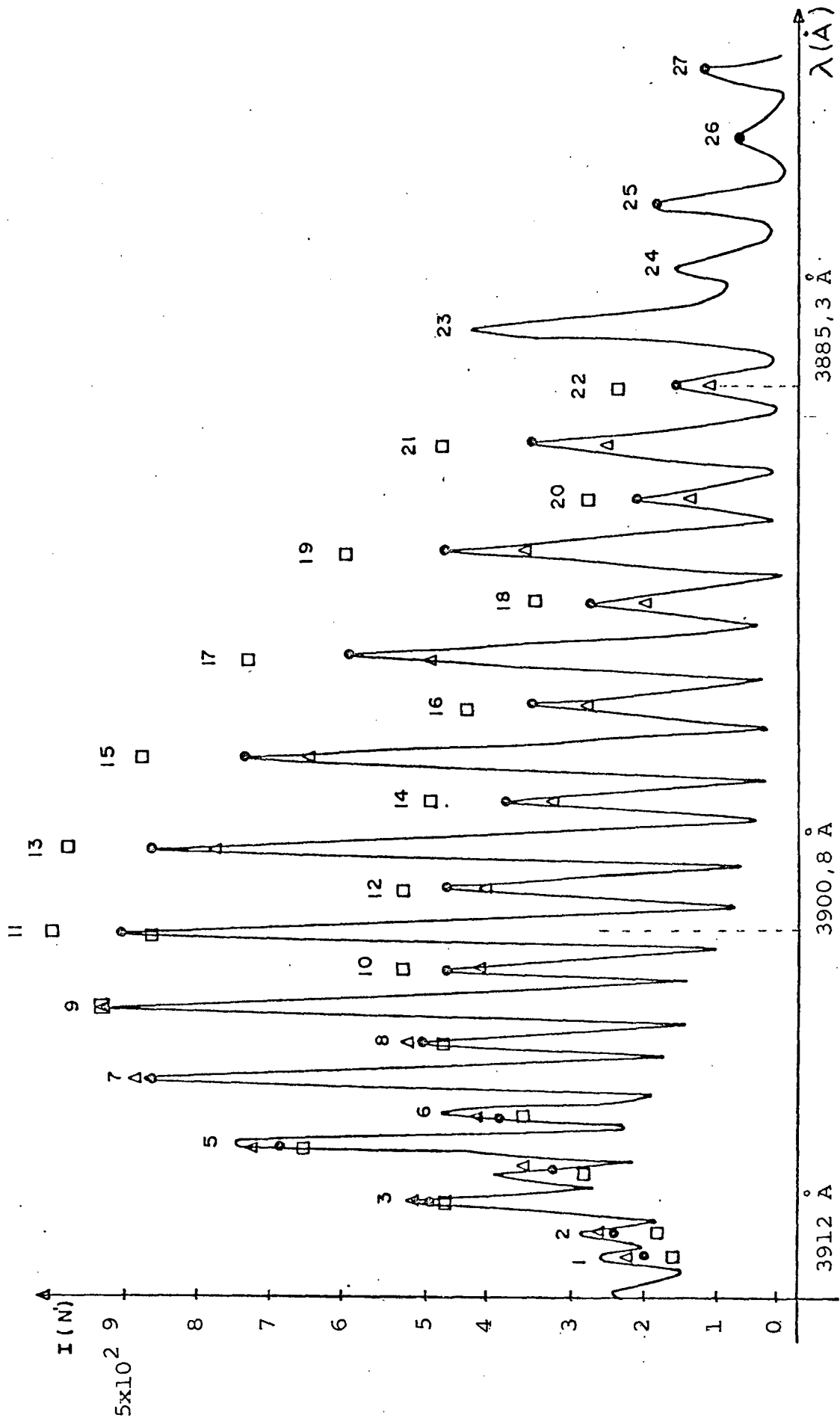


FIGURA 24: Espectro do primeiro sistema negativo do N_2^+ . Abertura de fendas $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$. \triangle - 500 K, \square - 600 K, \bullet - 700 K representam pontos do espectro simulado para várias temperaturas.

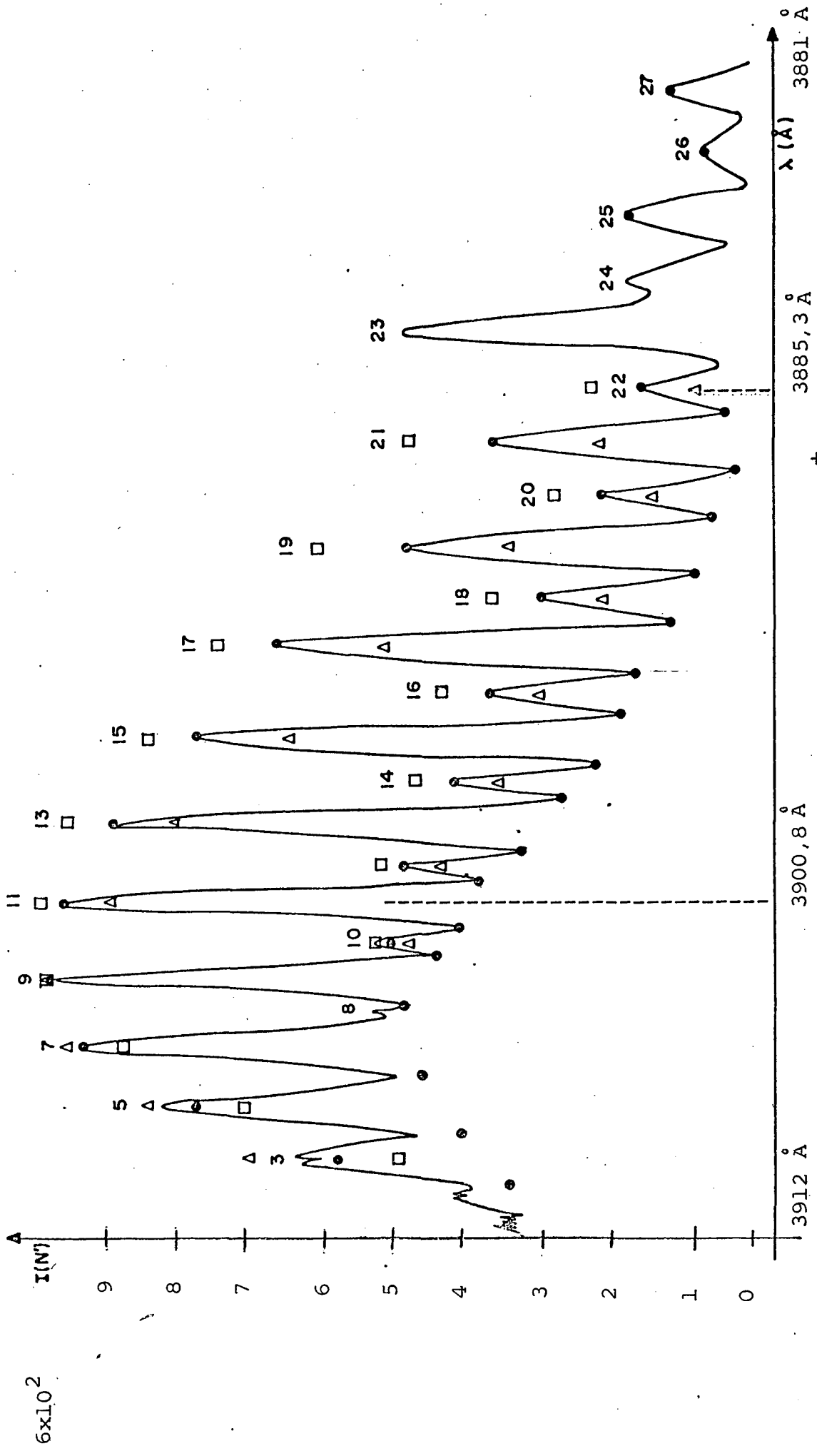


FIGURA 25: Espectro do primeiro sistema negativo do N_2^+ . Abertura de fendas 90 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$. Δ - 500 K, \bullet - 600 K, \square - 700 K representam os pontos do espectro simulado para várias temperaturas.

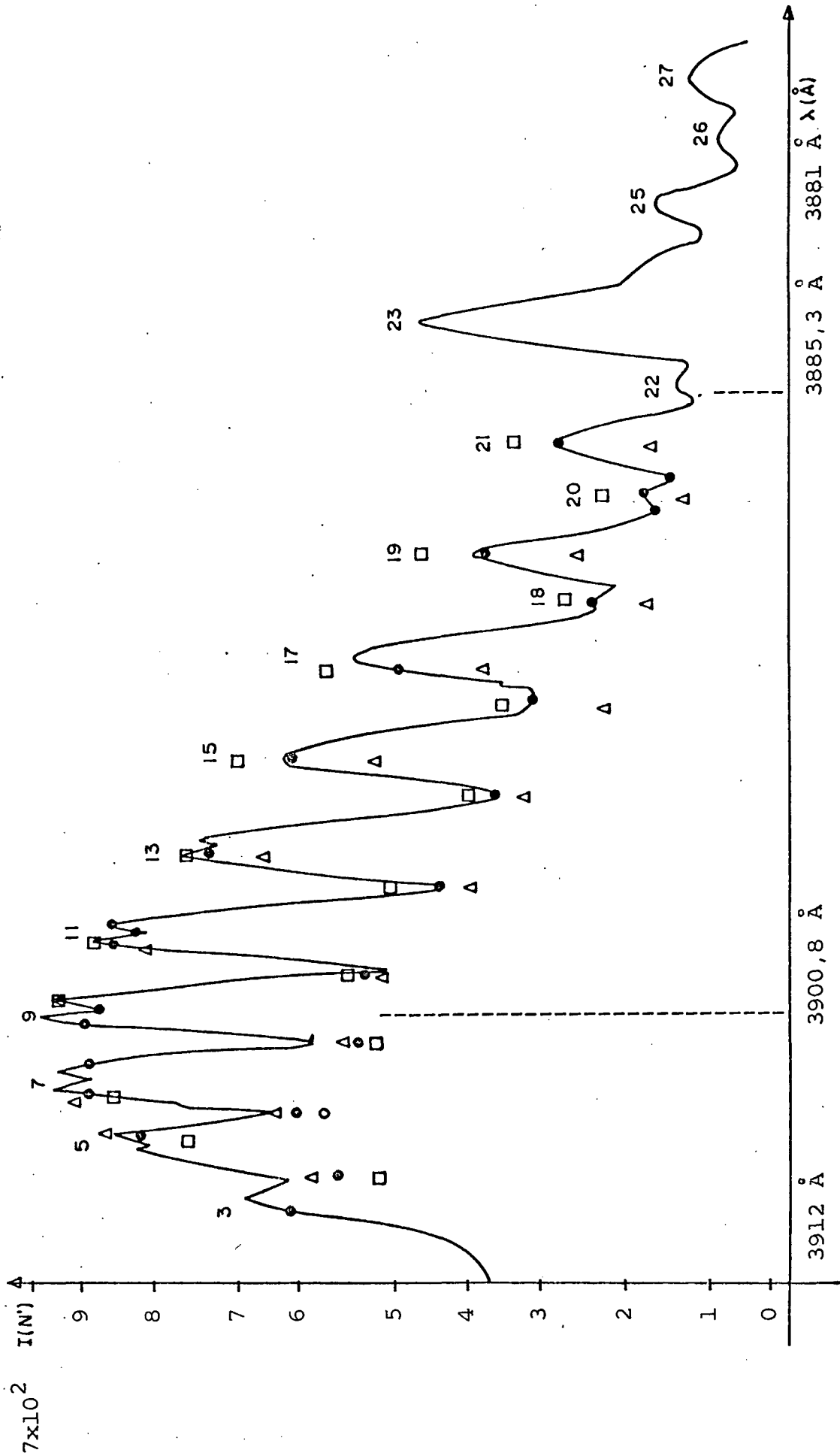


FIGURA 26: Espectro do primeiro sistema negativo do N_2^+ . Abertura de fendas $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$. Δ - 420 K, \bullet - 520 K, \square - 620 K representam os pontos do espectro simulado para várias temperaturas.

$\Delta \lambda = 0,3 \text{ \AA}$ e com $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ temos uma resolução de $\Delta \lambda = 1.1 \text{ \AA}$ tornando-se impraticável a determinação da temperatura rotacional pelo método das intensidades relativas das linhas rotacionais. Somado a isto, observamos que, a intensidade do ramo P é muito grande e interfere nas linhas iniciais do ramo R.

3.3 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL DO $N_2^+(B^2 \Sigma^+)$

A figura (23) é um exemplo de um espectro obtido com resolução de $0,3 \text{ \AA}$ para o ramo da transição $0,0, \lambda = 3914 \text{ \AA}$ do N_2^+ . Podemos observar que a linha 23 é maior do que o normal, o que provavelmente se deve a emissão de outra linha de mesmo comprimento de onda. Como vimos no capítulo I, através das equações (22) e (23) obtemos a temperatura rotacional do N_2^+ , traçando-se um gráfico de $\ln(I(N)/N)$ em função de $N(N+1)$. O coeficiente angular α é relacionado com a temperatura rotacional por:

$$\alpha \cong 3/T_R; \text{ com } T_R \text{ em graus Kelvin.}$$

Para os casos experimentais com abertura de fenda de $30 \mu\text{m}$, $I = 3,5 \text{ mA}$, $V = 560 \text{ V}$, mostrado na figura (23) e aberturas de fendas de $60 \mu\text{m}$, com $I = 4 \text{ mA}$, $V = 580 \text{ V}$, figura (24), estão representadas na figura (27). Neste caso, temos uma reta bem definida, pois para aberturas de fendas de $30 \mu\text{m}$ e $60 \mu\text{m}$ as intensidades relativas das linhas são bem separadas e a parte inicial do ramo R não sofre alteração muito grande pela presença do ramo P.

Ao contrário, para aberturas de fendas acima de $90 \mu\text{m}$, porém nas mesmas condições da abertura de fenda de $60 \mu\text{m}$, a contribuição do ramo P sobre o ramo R aumenta consideravelmente. Soma-

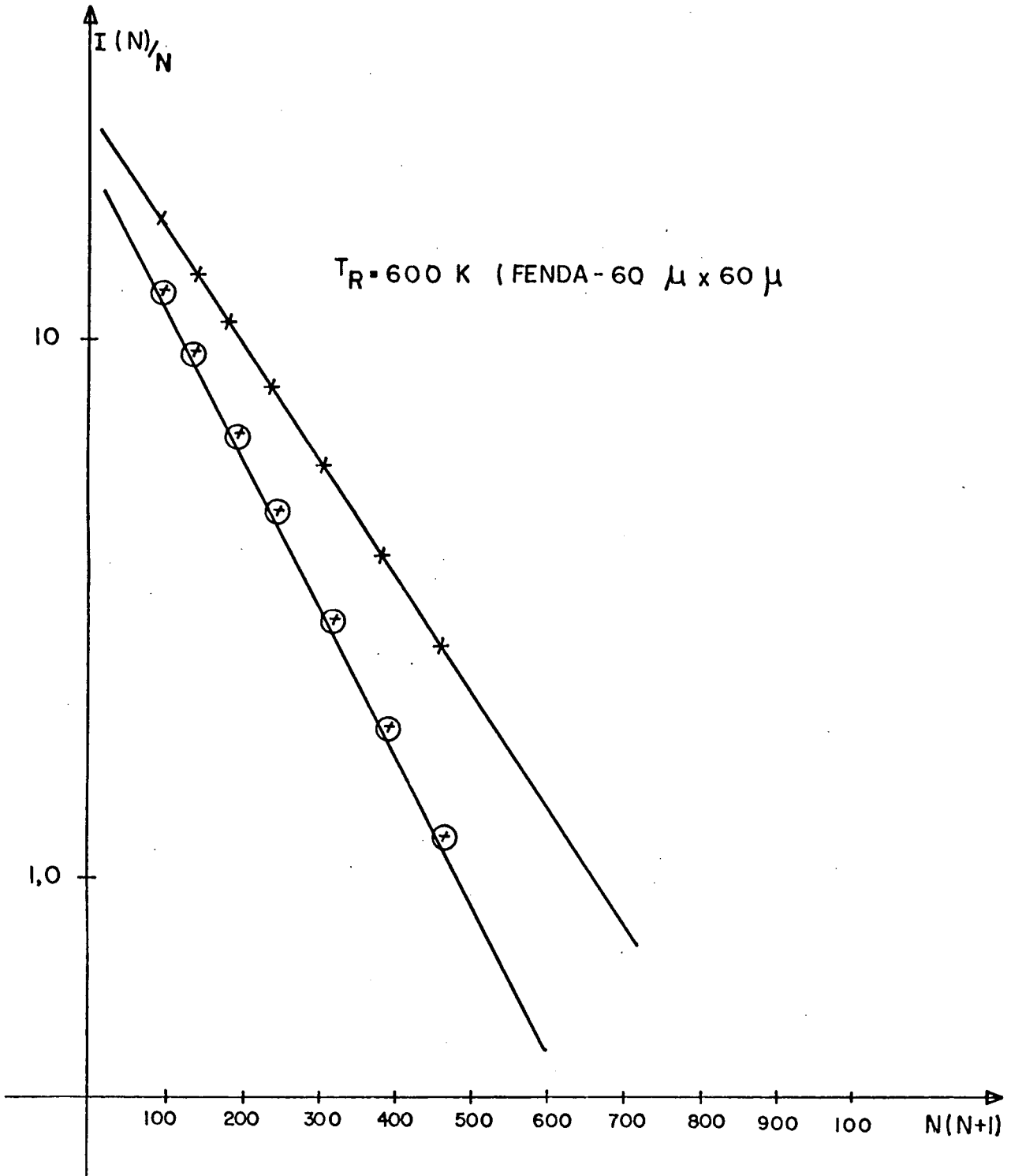


FIGURA 27: Gráfico de $\ln(I(N)/N)$ em função de $N(N+1)$, para aberturas de fendas de $30 \mu\text{m}$ e $60 \mu\text{m}$.

do a isto, para resolução acima de $0,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$, as linhas rotacionais começam a se sobreporem não tendo mais intensidade bem definidas para as linhas iniciais do espectro. Como consequência a temperatura obtida através do gráfico de $\ln [I(N)/N]$ em função de $N(N + 1)$ para estas aberturas de fendas tornam-se imprecisas pois com o aumento das intensidades das linhas ocorre uma variação na temperatura medida. Na figura (28) podemos observar que o gráfico de $\ln [I(N)/N]$ em função de $N(N + 1)$ não é uma reta sobretudo considerando as primeiras linhas.

Também analisando a figura (25) podemos observar que somente as linhas de número $N > 17$ temos certeza de não haver superposição, fazendo com que se possa determinar a temperatura rotacional somente com três pontos ($N = 17, 19, 21$) já que as intensidades das linhas 25 e 27 são pequenas e portanto as medidas se tornam muito imprecisas. Este fato é ainda mais acentuado para espectros de aberturas de fendas $120 \text{ } \mu\text{m} \times 120 \text{ } \mu\text{m}$ (figura 26, traçado pontilhado).

Desta forma o método da determinação da temperatura através das intensidades relativas das linhas rotacionais deixa de ser válido quando $\Delta \lambda > 0,6 \text{ Å}$. Sendo que no próximo item apresentamos um método para determinação destas temperaturas quando o espectro não é resolvido.

3.4 ESPECTRO SIMULADO

Quando a resolução não é suficiente para a determinação da temperatura, caso da figura (26), outro método se faz necessário. Um ajuste de espectro não resolvido é feito utilizando-se um espectro calculado numericamente. Podemos expressar a intensidade das linhas de emissão do espectro usando

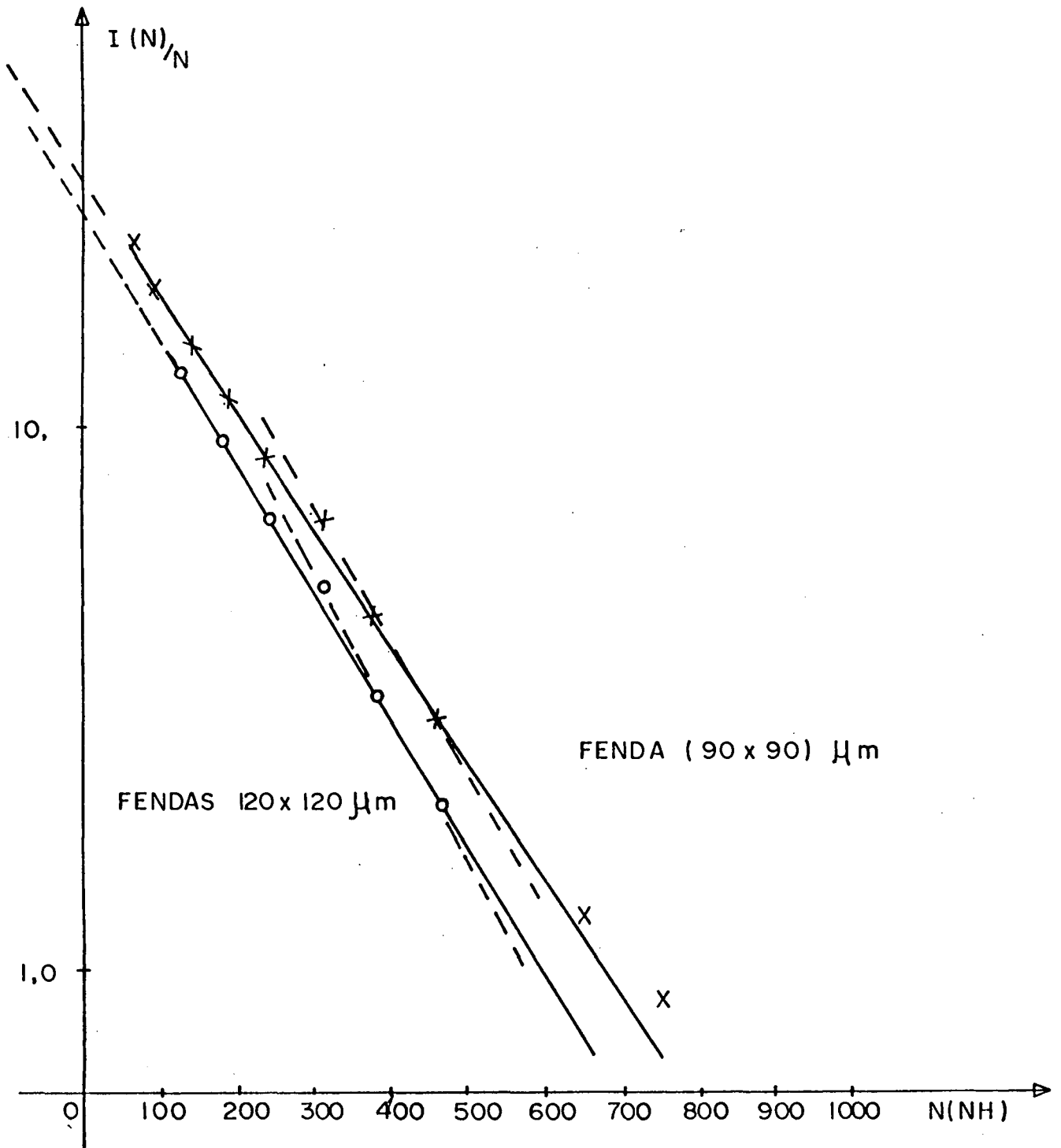


FIGURA 28: Gráfico de $\ln(I(N)/N)$ em função de $N(N + 1)$, para aberturas de fendas de $90 \mu\text{m}$ e $120 \mu\text{m}$.

a equação (22) e considerando a função de aparelho $F(\nu)$ por:

$$I(N) = C \cdot \nu^4 \cdot S(N) \cdot F(\nu) \cdot \exp\left(\frac{-Bhc}{KT_R}\right) \cdot N(N+1) \quad (40)$$

Onde as frequências são dadas por:

$$\nu = \nu_{00} + (B' + B'') \cdot m + (B' + B'') \cdot m^2 \quad (41)$$

Com: $\nu_{00} = 25566 \text{ cm}^{-1}$, $m = -N$ para o ramo R, $B' = 2,09 \text{ cm}^{-1}$, $B'' = 1,93 \text{ cm}^{-1}$ são constantes rotacionais para os estados $N_2^+(B^2 \Sigma_{\mu}^+)$ e $N_2^+(X^2 \Sigma_g^+)$, conforme tabelado em Herzberg [6].

A função $F(\nu)$ é a função de aparelho do monocromador e é obtida experimentalmente. No caso de uma abertura de fenda de até $60 \mu\text{m}$, a forma de linha é triangular simétrica. Em baixa resolução as linhas obtidas experimentalmente não assumem mais uma forma triangular sendo que a função de aparelho é introduzida no programa ponto a ponto.

Na figura (29), está representada a função de aparelho para o caso de uma abertura de fenda de $120 \mu\text{m}$. O valor da temperatura é obtido atribuindo-se valores a T_R até que os valores obtidos pelo espectro sintético seja idênticos aos valores experimentais (ver programa apêndice A), obtendo-se assim a temperatura rotacional. Nos espectros das figuras (23...26) estão representados os pontos, obtidos pelo espectro simulado, para várias temperaturas.

Para os casos com aberturas de fendas de $30 \mu\text{m}$ e $60 \mu\text{m}$ os espectros simulados sobrepoem aqueles experimentalmente para temperaturas de $T_R = 530 \text{ K}$ e $T_R = 600 \text{ K}$ respectivamente. Podemos observar, que para estas aberturas de fendas não há necessidade de se determinar a temperatura rotacional por este método já que a resolução é boa e o método das intensidades relativas das linhas rotacionais pode ser usado. Porém permite demonstrar, com parando as duas temperaturas, a validade deste método para ob-

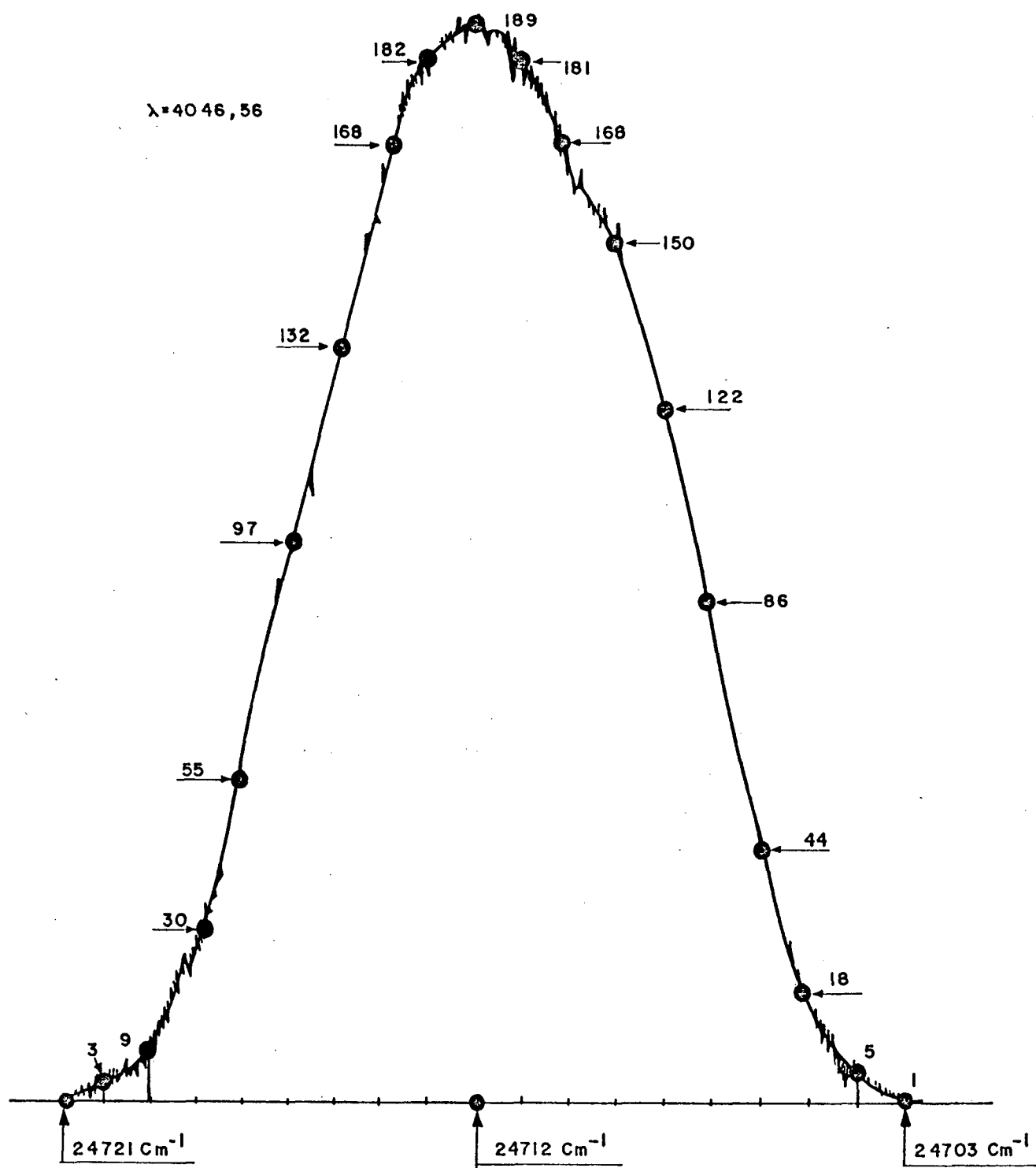


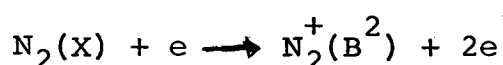
FIGURA 29: Função de aparelho para uma abertura de fenda de $120 \mu\text{m}$.

ter temperaturas rotacionais em sistemas com pouca resolução, como por exemplo, nos casos com aberturas de fendas de $90 \mu\text{m}$ e $120 \mu\text{m}$. Neste caso, há necessidade de variar a temperatura rotacional do espectro simulado até que o mesmo adquira a forma do espectro experimental. Isto ocorre quando as temperaturas são respectivamente $T_R = 600 \text{ K}$ e $T_R = 520 \text{ K}$.

Para solucionar o problema da proximidade do ramo P, junto ao espectro simulado do ramo R, introduzido a contribuição das linhas do ramo P. Porém observou-se que o cálculo não basta, porque a intensidade do ramo P é muito grande e mesmo incluindo ele no cálculo, se existir luz espalhada esta vai aparecer, produzindo uma diferença que não pode ser corrigida no espectro simulado.

3.5 DISCUSSÕES

Partindo da hipótese que a formação do estado $N_2^+(B^2 \Sigma_{\mu}^+)$ é devido a colisões, por impacto direto, de elétron com moléculas no estado fundamental $N_2(X)$, ou seja:



A distribuição de população, do tipo Boltzmann, do nível $N_2^+(B^2 \Sigma_{\mu}^+)$ é uma reprodução do estado fundamental, caracterizando assim a mesma temperatura rotacional. A. R. de Souza et al [3] mostram que para temperaturas do gás superiores a 300 K esta hipótese é correta.

Por outro lado a diferença de energia devido a transição entre dois níveis rotacionais é pequena, aproximadamente 16 K para os níveis de número quântico (21) e (22) sendo ainda menor para níveis mais baixos. Este valor pequeno comparado com a temperatura do gás que é da ordem de 600 K, faz com que haja equilíbrio

entre o movimento térmico (translação) das moléculas e a distribuição rotacional do estado $N_2(X)$. Portanto a temperatura rotacional do estado $N_2^+(B^2)$ é igual a temperatura do gás.

Na tabela VI apresentamos as temperaturas para quatro condições experimentais. São comparados os valores da temperatura rotacional medida (1ª coluna), calculada através do espectro simulado (2ª coluna), e medindo com o termopar. (3ª coluna).

Se compararmos os valores obtidos experimentalmente para o estado $N_2^+(B^2)$ com os valores do termopar, que mede a temperatura da amostra que admitimos em equilíbrio com a temperatura do gás, observamos que a temperatura rotacional do estado $N_2^+(B^2)$ está em excelente acordo com a temperatura do gás.

Parâmetros Experimentais	T_R (Experimental)	T_R (Simulado)	T (Termopar)
Fenda = 30 μm $\Delta\lambda = 0,3 \text{ \AA}$ I = 3 mA V = 560 V	530 K	530 K	525 K
Fenda = 60 μm $\Delta\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ I = 4 mA V = 590 V	600 K	600 K	620 K
Fenda = 90 μm $\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$ I = 4 mA V = 590 V	*	600 K	603 K
Fenda = 120 μm $\Delta\lambda = 1,1 \text{ \AA}$ I = 3 mA V = 560 V	*	520 K	521 K

TABELA VI: - Comparação da temperatura rotacional com o valor obtido pelo espectro simulado e pelo termopar.

3.6 CONCLUSÃO

Mostramos que o número de medida da temperatura rotacional do primeiro sistema negativo do íon molecular do nitrogênio pode ser obtido diretamente, usando o método das intensidades relativas quando o monocromador tem resolução suficiente para separar duas linhas de $\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$. Quando é menor mostramos que ainda é possível obter a temperatura rotacional usando o método do espectro simulado. Mostramos assim que a temperatura rotacional é igual a temperatura do gás e que está em equilíbrio com a amostra.

APÊNDICE A

```
50 REM PROGRAMA DE CALCULO ESPECTRO SINTETICO DO 1º SISTEMA
    NEGATIVO - BANDA 0,0
60 REM V(I,L) FREQUENCIAS
70 REM M(I,L) INTENSIDADES
80 REM F(N) INTENSIDADES COMPARADAS EM FUNÇÃO DE P(N)
90 REM P(N) FREQUENCIAS COMPARADAS
95 REM S(K) INTENSIDADES SOMADAS QUANDO AS FREQUENCIAS SAO
    IGUAIS
100 DIM V2(30),A(51),P(1001),S(1001),IQ(1001),F(13)
102 FOR K = L TO 1001
104 IQ(K) = 0
106 NEXT K
110 C = 3 * 1E-8
120 T = 600
130 K = 1.38 * 1E-23
140 H = 6.62 * 1E - 34
150 Vo = 25566
160 B1 = 2.083
170 B2 = 1.932
171 REM FUNCAO DE APARELHO PARA UMA ABERTURA DE FENDA DE 120
172 DATA 0,15,45,92,136,164,170,155,112,70,31,6,0
173 FOR I = 1 TO 13
175 READ F (I)
177 NEXT I
180 IR = 13
185 FOR L = 1 TO 30
190 V2(L) = VO + ( B1 + B2 ) * (L+1) + (B1 - B2)*(L+1)**2
200 A(L) = V2(L) - 6.0
210 FOR I = 1 TO 13
```



```
215 N = (L+1) *13 + I
240 MI = 2*(V0**(-4)*A(L)**4)*(((-1)**(L+1) + 3)*(F(I))*(L)
      *EXP(-B1*(I*(L+1))*H*C*100/(K*T))
250 A(L) = A(L) + 1
310 S(N) = INT(MI/1000)
312 A(L) = INT(A(L)*10)/10)* VI
320 NEXT I
360 NEXT L
490 NK = IR * 30
500 FOR K = 1 TO NK
505 IF IQ(K) = 1 THEN 700
550 KL = K + 1
605 IF KL 1000 THEN 750
620 FOR J = KL TO NK
650 IF ABS (P(K) - P(J)) 1 THEN 670
660 GOTO 695
670 S(K) = S(K) + S(J)
680 IQ(J) = 1
685 PRINT S(K)
695 NEXT J
700 NEXT K
750 KK = K + 1
760 MAX = 0: K1 = 1
800 FOR K = 1 TO NK
805 IF IQ(K) = 1 GOTO 820
810 S(K1) = S(K):P(K1) = P(K)
815 IF S(K1) MAX THEN MAX = S(K1)
816 K1 = K1 + 1
817 PRINT P(K);S(K)
820 NEXT K
840 FOR I1 = 1 TO K1
```

```
850 S (I1) = S(I1) * 65535/MAX
860 S1 = INT (S(I1)/256)
870 S2 = INT (S(I1) - S1*256)
880 POKE ( 24573 +3 * I1),0
890 POKE ( 24574 + 3 * I1),S1
900 POKE ( 24575 + 3 * I1),S2
910 NEXT I1.

1000 PRINT"K1=";K1
1020 INPUT"K1=";K1
1030 HGR2 : HCOLOR= 3
1035 HPLOT 0, 190
1040 FOR K = 1 TO K1
1050 Y1 = PEEK (24574 + 3*K)
1060 Y2 = PEEK (24575 + 3*K)
1070 Y = Y1 * 256 + Y2
1080 Y = 190 - Y * 190 / 65535
1100 HPLOT TO X,Y
1110 NEXT K
1115 GOTO 10000

1200 POKE 891,7: POKE 892,4: REM " NORMALIZACAO A 65535"
1210 POKE 33951,0: REM " SEN LAMBRA CRESCENTE "
1220 L1 = 3914 * 25566 /25564
1230 LF = 3914 * 25566 /(25564 + K1)
1240 POKE 214,K1: REM " N DE PONTOS "
1300 W0 = INT(L1 * 100/65536)
1310 W1 = INT((L1* 100 - W0 * 65536) / 256)
1320 W2 = INT((L1 * 100 - W0 * 65536 - W1 * 256))
1400 POKE 883,W0: POKE 882,W1: POKE 885,W2
1410 W0 = INT (LF * 100 / 65536)
1420 W1 = INT ((LF * 100 - W) * 65536) / 256)
1430 W2 = INT ((LF * 100 - W0 * 65536 - W1 * 256))
```

```
1500 POKE 887, WO: POKE 888,W1: POKE 889,W2
1510 D$ = "": PRINT D$;"RUN TABLE BASIC"
1900 END
```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SOUZA, A. R. These de doctorat d État. Orsay, 1985.
- 2 - PLAIN, A. and RICARD, A. "Temperature Measurement of N_2 Glow DISCHARGE by Emission Spectroscopy". Phys. Lett. 95-A, 1983.
- 3 - SOUZA A. R. TOUZEAU, M. and MUZART, L. R. "Temperature Measurements in a Glow Discharge from the Rotacional Spectra on Excited N_2 molecules". Rev. Fis. Apl. e just. 3 (1988) 53.
- 4 - CZERNICHOWSKI, A J. "Temperature Evaluation from the Partially Resolved 391 nm N_2^+ Band". Phys. Appl. 20, 1987.
- 5 - COHEN - TANNOUDJI, CLAUDE. DIU, BERNARD and LALOE, FRANCK. "Mecânica Quântica". Vol. I, Paris, 1973.
- 6 - HERZBERG, GERHARD. "Atomic Spectra an atomic Struture". 2nd edition (1950), Von Nostrand Reinold Co, New York.
- 7 - EISEBERG GERHARD and RESNICK, R. "Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nucleis and Particles". New York, 1974.
- 8 - RICARD, A. "Spectroscopie dos Plasmas Moleculares et Cinetiques de Estats Excitats". Rapport L. P., 187 Orsay, 1981.
- 9 - JAMES, J. F. and STENEBERG, R. S. "The Desigs of Otical Spectrometers". New Fetter Lane, London EC4, 1969.
- 10 - MUZART, L. R. "Espectrômetro Ótico". Relatório interno. Universidade F. de Santa Catarina, 1981.
- 11 - OCHKIN, V. N. and SAVINOV, S. Y. Zhurnal Priklandnei Spektroskopis 28(1978), V-28, Nº 3, pg. 408.
- 12 - FRANCIS, GORDON. "The Glow Discharge at Low Pressure". Handbuch Der Physik; Herausgegeben Von S. Flugge; Band XXII, Ca-senthadunger II, Springer Verlag, Berlin.
- 13 - PAGNON, D. "Relatório interno". UFSC - 1986.
- 14 - PETIT, ROGER. "Eletromagnetic Theory of Gratings". Springer Verlag, Berlin. Heidelberg, New York - 1980.

- 15 - SILVA, R. S. da; MUZART, L. R. e SOUZA, A. R. "Estudo do espectro Rotacional do Íon Molecular do Nitrogênio numa Descarga de Nitretação de Ferro". Revista Brasileira de Aplicação no Vácuo. Vol. - 7, Nº 1 e 2, 1987.
- 16 - MUNTZ, E. P. "Statistic Temperature Measuments in a Flowing Gas". Phys. Fluids -4,(1962), Vol. 5, Nº 1, January 1962.
- 17 - LOFTHUS, A. and KRUPENIE, P. H. "The Spectrum of Molecular Nitrogen". J. Phys. Ref. Data, Vol. 6, Nº 1, 1977.