

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós - Graduação em Físico - Química

Estudo da formação de estados excitados do nitrogênio por impacto de elétrons

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre em Ciências".

Marden Herbert Silva Souza

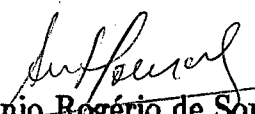
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

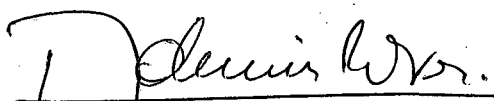
agosto - 1989

Estudo da formação de estados excitados do nitrogênio por impacto de elétrons

Marden Herbert Silva Souza

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de "Mestre em Ciências", especialidade Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

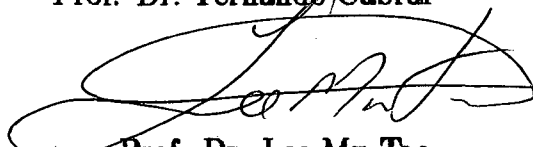

Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza
(orientador)


Prof. Dr. Ademir Neves
(coordenador)

Banca examinadora:


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza


Prof. Dr. Fernando Cabral


Prof. Dr. Lee Mu Tao

Para Stella e Guto.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza pela maneira com que orientou este trabalho, demonstrando constante empenho e estímulo.

Ao Dr. Jorge M. A. H. Loureiro da Universidade Técnica de Lisboa, pela gentileza em me fornecer o conjunto de secções eficazes utilizado em seu trabalho.

Ao pessoal de apoio técnico do grupo de Plasmas Reativos da UFSC.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Físico-Química da UFSC, pela amizade e encorajamento.

Aos agentes financiadores, CNPq e CAPES.

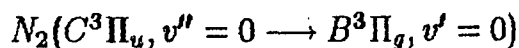
Resumo

A compreensão dos fenômenos associados às descargas elétricas em nitrogênio tem interesse crescente nos últimos anos, devido ao papel relevante desempenhado por este gás no tratamento de superfícies (por exemplo, nitretação do ferro), em lasers a gás (CO_2 e CO) e na físico-química da alta atmosfera.

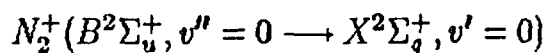
No entanto, os processos físico-químicos que ocorrem nestas descargas ainda estão longe de serem completamente conhecidos. Em particular, no que se refere às populações dos estados eletrônicos superiores do nitrogênio, apenas no caso dos estados tripletos $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ e $C^3\Pi_u$ se conhece razoavelmente a forma como estas dependem dos parâmetros da descarga. Igualmente, os mecanismos de ionização predominantes não são conhecidos.

Nesse sentido o nosso trabalho consiste no estudo de descargas luminescentes em nitrogênio puro, a corrente contínua, no intervalo de pressões de 0,1 a 2,0 torr e correntes máximas de 50 mA.

Obtemos o módulo do campo elétrico axial na coluna positiva, bem como a evolução da intensidade das bandas referentes às transições



e



com as diferentes condições de descarga. Determinamos também, a população relativa nos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$.

Realizamos então, o estudo cinético das espécies $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$,

considerando principalmente processos de formação por impacto de elétrons, cujos coeficientes são obtidos com base no trabalho de Loureiro (1987).

Mostramos que no caso do estado $N_2(C^3\Pi_u)$, o principal mecanismo de formação é o impacto de elétrons nas moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Quanto ao estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, a consideração de mecanismos puramente eletrônicos não conduz a resultados em acordo com os dados experimentais, sugerindo assim a necessidade da consideração, também, de mecanismos vibracionais.

Abstract

The intent in comprehension of phenomena associated with electrical discharges in nitrogen has increased in the last few years due to important role played by this gas on plasma processing devices (for example, iron nitriding), gas lasers (CO_2 and CO) and on the physical-chemical of the upper atmosphere.

However, the physical-chemical processes that occur in these discharges aren't still entirely understood. In the case of the population of the electronic states of nitrogen, only for the triplets states $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ and $C^3\Pi_u$ the dependence with discharges parameters are reasonably known, while the predominant ionization processes are unknown.

In this sense, our work consist on the study of glow discharges in pure nitrogen, at pressures in the range of 0.1 at 2.0 *torr* and maximum *dc* current of 50 *mA*.

We obtained the electric field at the positive column and the intensity evolution of bands concerning the transitions

$$N_2(C^3\Pi_u, v'' = 0 \longrightarrow B^3\Pi_g, v' = 0)$$

and

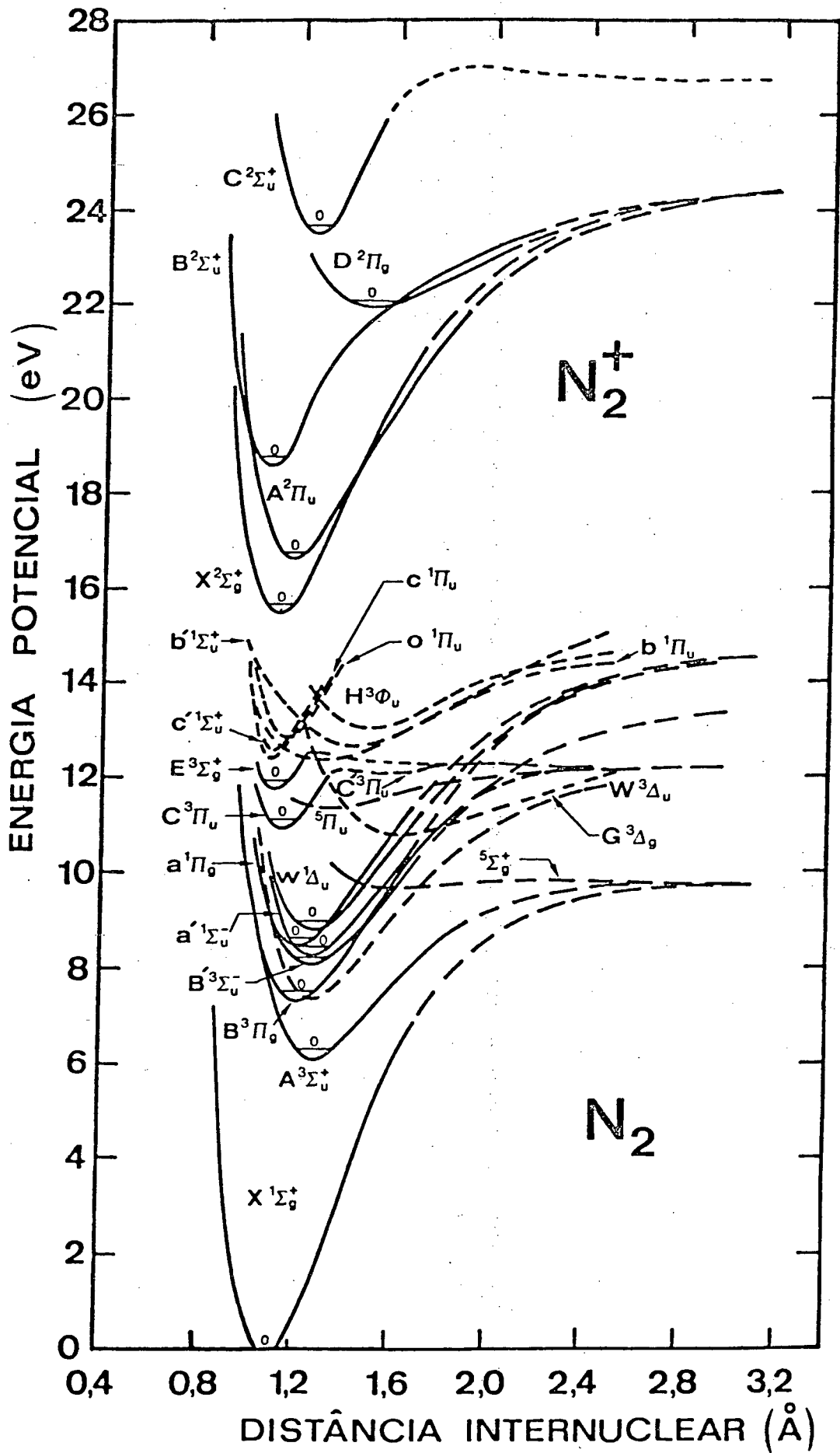
$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0 \longrightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0)$$

with the different experimental conditions. We calculated too, the relative vibrational distribution of the electronic state $N_2(C^3\Pi_u)$.

Taking into account mainly excitation and ionization processes by electron impact, we carried out a kinetic study of the species $N_2(C^3\Pi_u)$ and $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$.

The calculations of the coefficients were made based on Loureiro (1987).

We show that for the state $N_2(C^3\Pi_u)$, the main excitation mechanism is by electron impact with molecules $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. As for the state $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, the consideration of purely electronic mechanisms doesn't lead to agreement with experimental results, we point out the necessity of considering vibrational mechanisms.



Índice Geral

	página
Lista de símbolos	xii
Introdução	1
1 - Dispositivo experimental	4
1.1 - Montagem para a descarga	4
1.2 - Características do fluxo	6
1.3 - Medida do campo elétrico axial	8
1.4 - Medidas espectroscópicas	10
1.4.1 - Resposta espectral relativa	13
2 - Resultados experimentais	16
2.1 - Densidade eletrônica	17
2.2 - Parâmetro E/n_0	19
2.2.1 - Campo elétrico axial	19
2.2.2 - Temperatura do gás	19
2.3 - Distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado	
$N_2(C^3\Pi_u)$	25
2.4 - Estudo da intensidade de bandas	28
2.4.1 - Banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2	28
2.4.2 - Banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2	31
3 - Interpretação dos resultados	34
3.1 - Introdução	34
3.2 - Estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$	41
3.2.1 - Mecanismos de formação	41
3.2.2 - Mecanismos de destruição	44

	página
3.3 - Estado iônico excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	48
3.3.1 - Coeficiente $C_{X,0}^{B^+}$	56
3.3.2 - Coeficiente $C_{X,0}^{X^+}$	59
3.3.3 - Coeficiente $C_{X^+,0}^{B^+}$	62
Conclusão	69
Bibliografia	70

Lista de Símbolos

$A(\lambda)$ - Probabilidade de transição de Einstein

d, l - Distâncias

D - Coeficiente de difusão

D_a - Coeficiente de difusão ambipolar

D_e - Coeficiente de difusão eletrônica

D_{se} - Coeficiente de difusão efetiva dos elétrons

e - Carga do elétron

E - Módulo do campo elétrico axial

$f.d.e.$ - Função de distribuição da energia dos elétrons

f_ε - Valor da $f.d.e.$ no centro do intervalo ε de energia

$f(u)$ - Função de distribuição da energia dos elétrons, na energia u

$f.d.v.$ - Função de distribuição vibracional das moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

h - Constante de Planck

i - Corrente

I - Intensidade

K - Constante em relação ao comprimento de onda

k_b - Constante de Boltzmann

$k_{A,A}^C$ - Coeficiente de formação do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$ a partir do *pooling* entre moléculas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

$k_{C,X}$ - Coeficiente de *quenching* das moléculas no estado $N_2(C^3\Pi_u)$ pelas moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

$k_{B^+,X}$ - Coeficiente de *quenching* dos íons no estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ pelas moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

$k_{E,X}^C$ - Coeficiente de desativação colisional do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ por impacto com moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ levando à formação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$

m_e - Massa do elétron

M - Massa da molécula

m_i - Massa do íon

n_e - Densidade eletrônica

n_L - Número de Loschmidt

n_0 - Densidade de moléculas neutras

$n(v)$ - Densidade de moléculas no nível vibracional v

p - Pressão

R - Raio do tubo de descarga

$R(\lambda)$ - Resposta espectral do sistema óptico

$S(\lambda)$ - Área sob banda

T_e - Temperatura eletrônica

T_0 - Temperatura do gás

T_v - Temperatura vibracional

u - Energia

u_ε - Valor da energia no centro do intervalo ε

Δu - Largura do intervalo ε de energia

U_k - Energia característica

v - Nível vibracional

v_d - Velocidade de deriva

v_f - Velocidade "média" de fluxo

v_{th} - Velocidade térmica

V_f - Potencial flutuante

V_p - Potencial do plasma

ΔV - Diferença de potencial

$[N_2(Y)]$ - Concentração de moléculas de nitrogênio no estado eletrônico Y

α - Coeficiente de recombinação

δ_e - Grau de ionização ($\delta_e = n_e/n_0$)

ε - Intervalo genérico no eixo de energias

λ - Comprimento de onda

μ_e - Mobilidade dos elétrons

μ_{i0} - Mobilidade dos íons na CNTP

ν - Frequência de transição

ν_q - Frequência de perda por *quenching*

ν_d - Frequência de perda por difusão

Λ - Comprimento de difusão característico

τ_C - Tempo de vida do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$

τ_B^+ - Tempo de vida do estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

$C_{X,0}^Y$ - Coeficiente de formação do estado eletrônico Y , a partir do impacto de elétrons em moléculas no estado fundamental, no nível vibracional nulo

$\sigma_{X,0}^Y$ - Secção eficaz de excitação do estado eletrônico Y , a partir do impacto de elétrons em moléculas no estado fundamental, no nível vibracional nulo

Introdução

O nitrogênio participa, de forma influente, em inúmeros processos físico-químicos, tais como lasers a gás, tratamento de superfícies em reatores a plasma e fenômenos da alta atmosfera.

Em lasers de potência de gases moleculares (CO_2 e CO), o nitrogênio constitui-se em um importante aditivo. Ele possibilita, no caso do laser de CO_2 , um mecanismo muito eficaz de povoamento do estado superior de operação laser a partir da transferência de energia vibracional de moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$, em colisões quase ressonantes (Loureiro 1987).

No caso dos lasers de nitrogênio, o mais conhecido é aquele obtido a partir da transição do segundo sistema positivo $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ em uma descarga em regime pulsado. Outras experiências têm também sido realizadas em descargas em N_2 , utilizando-se as transições do primeiro sistema positivo $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ (Nelson et al. 1973) e em descargas N_2-He , com as transições do primeiro sistema negativo $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ (Collins e Cunningham 1975) e N_2-SF_6 , no segundo sistema positivo (Willett e Litynski 1975, Suchard et al. 1975).

Nos reatores a plasma, misturas de gases contendo nitrogênio são usadas no tratamento de superfícies, tais como a nitretação (misturas N_2-H_2) e a cobertura de superfícies metálicas (por exemplo, misturas $Ar-N_2-H_2$ para deposição de TiN em substratos de aço - Ricard 1985).

As moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ desempenham também, um importante papel na composição da região E da termosfera (≈ 100 Km), verificando-se (Fisher e Bauer 1972) que a principal reação de produção desta espécie excitada, nessa região, é por colisão entre átomos $N(^4S_0)$ e moléculas $NO(^3\Pi)$.

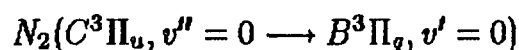
Dessa forma tem-se buscado extensivamente, nos últimos anos, compreender

a diversidade de fenômenos associados às descargas elétricas em nitrogênio, bem como os processos reacionais entre as diversas espécies excitadas de N_2 . No entanto, apesar do vasto estudo já realizado, existem ainda muitas questões a serem resolvidas. Por exemplo, a determinação da função de distribuição da energia dos elétrons (*f.d.e.*) em cada situação física concreta existente em uma descarga (normalmente caracterizada pelos parâmetros pressão e intensidade de corrente eletrônica) e o conhecimento das concentrações das espécies moleculares e atômicas presentes são importantes questões ainda não convenientemente solucionadas. Do mesmo modo, os mecanismos de ionização predominantes são objeto de sérias controvérsias (Polak et al. 1977, Brunet et al. 1983, Golubovskii e Telezhko 1984, Brunet e Serra 1985).

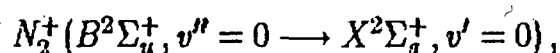
O nosso trabalho investiga a cinética dos estados $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, considerando principalmente mecanismos eletrônicos de excitação e ionização, em descargas luminescentes em nitrogênio, a corrente contínua, no intervalo de pressões de 0,1 a 2,0 torr e correntes máximas de 50 mA.

No capítulo 1 discutimos a montagem experimental utilizada.

O capítulo 2 contém os resultados experimentais obtidos para o módulo do campo elétrico axial, a distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ e a evolução da intensidade das bandas referentes às transições



e



bem como os parâmetros densidade eletrônica e temperatura do gás, obtidos da literatura para as nossas condições experimentais.

No capítulo 3 discutimos a cinética dos estados $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$.

É apresentado inicialmente, um breve relato da teoria de modelação de descargas luminescentes em nitrogênio desenvolvida por Loureiro (1987), a qual possibilita-nos calcular coeficientes de taxa eletrônicos. A seguir construímos os modelos cinéticos referentes a cada estado e obtemos a evolução das respectivas concentrações com parâmetros da descarga. Os resultados teóricos são então, comparados com os dados experimentais.

Capítulo 1

Dispositivo Experimental

Neste capítulo apresentamos inicialmente, uma descrição detalhada da montagem experimental utilizada para medidas do campo elétrico axial e espectroscopia de emissão .

1.1 Montagem para a descarga

Na figura 1.1 apresentamos o dispositivo experimental utilizado.

A descarga é produzida em um tubo em pyrex de 2 *cm* de diâmetro interno e 38 *cm* de comprimento, com eletrodos cilíndricos em forma de catodo ôco, dispostos lateralmente ao tubo, distanciados de 18 *cm*. Estes são construídos em níquel-cromo e suportam correntes de até 100 *mA*.

A alta tensão contínua é fornecida por uma fonte construída no laboratório (4 *kV* tensão máxima, 50 *mA* corrente máxima).

A pressão do gás no tubo de descarga é medida com um aparelho a capacitância (*MKS Baratron 220 CA*), com faixa de operação de 10^{-3} a 10 *torr*.

O nitrogênio utilizado é do tipo ultra-puro (99,999%), fornecido pela *White-Martins*. As principais impurezas são , segundo o fornecedor, umidade (< 3 *p.p.m.*) e oxigênio (< 1 *p.p.m.*).

Trabalhamos com uma pressão residual da ordem de 6×10^{-6} *torr*, obtida por meio de uma bomba de difusão a óleo.

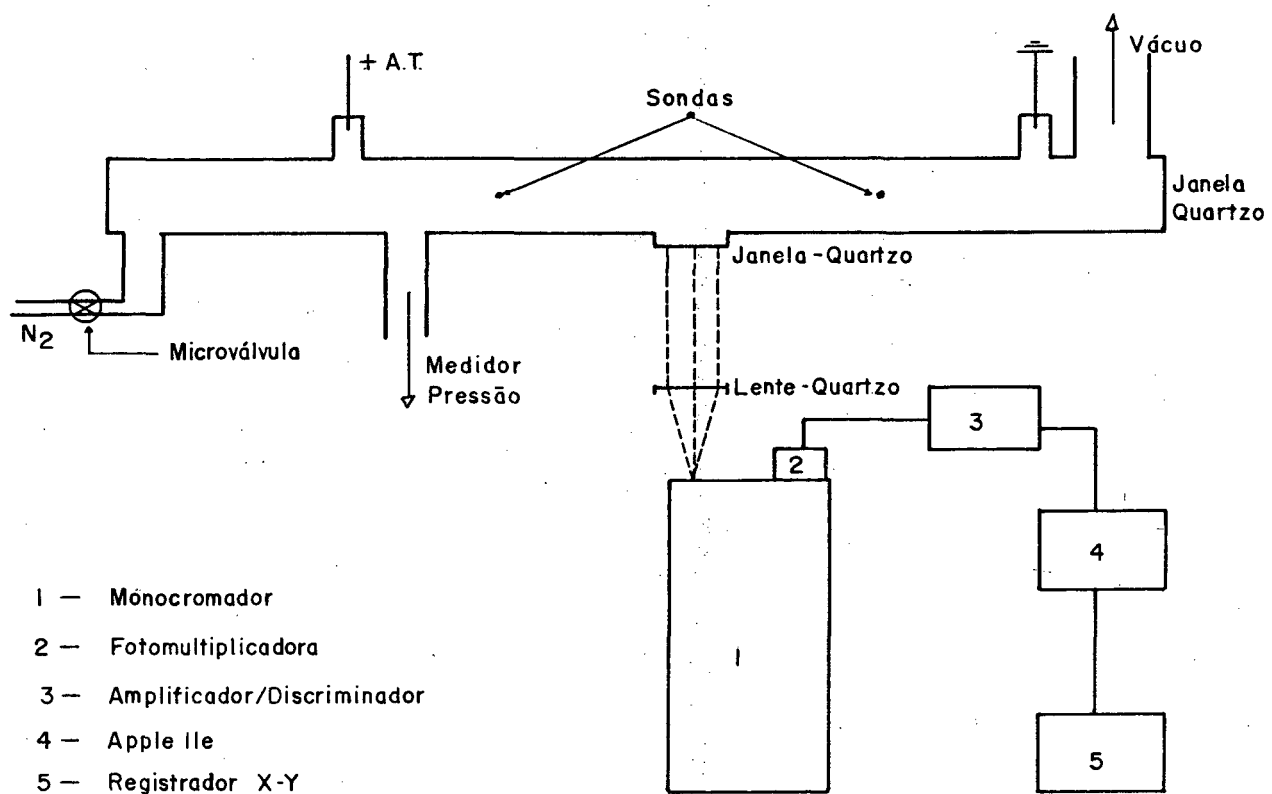


Figura 1.1 Montagem Experimental

A descarga é estabelecida em regime de fluxo permanente, mantido por uma bomba primária *Leybold-Heraeus* (velocidade de bombeamento máxima da ordem de $7,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), de forma que impurezas desorvidas das paredes do tubo não se constituam em uma poluição significativa. Com a ordem de pressão residual conseguida, a relação entre moléculas de nitrogênio e impurezas é dada pelas impurezas contidas no gás.

1.2 Características do fluxo

O fato de trabalharmos em regime de fluxo pode introduzir dificuldades na análise cinética das espécies presentes na descarga. Em particular, deve-se neste caso considerar a evolução temporal da concentração destas espécies (Capitelli et al. 1981, Cacciatore et al. 1982a, Massabieaux 1982).

No sentido de evitar tais dificuldades, devemos garantir que o fluxo seja suficientemente baixo de forma que o tempo de residência das espécies na descarga permita que suas concentrações atinjam regime de saturação .

Podemos estimar uma velocidade “média” de fluxo, isto é, sem considerar qualquer perfil ou distribuição de velocidades, a partir da velocidade de bombeamento, utilizando a expressão (De Souza 1985)

$$v_f (\text{cms}^{-1}) = \frac{v_{\text{bombeamento}}}{\pi R^2} \quad (1.1)$$

onde “ πR^2 ” é a secção reta do canal pelo qual flui o gás.

Sendo o máximo valor da velocidade de bombeamento da ordem de $7,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, constante para pressões superiores a $0,75 \text{ torr}$ (dados do fabricante), temos o máximo valor da velocidade “média” do fluxo inferior a $6 \times 10^2 \text{ cms}^{-1}$, no intervalo de pressões em que trabalhamos.

A velocidade térmica das moléculas, expressa por (Dushman e Lafferty 1962)

$$v_{th} = \left(\frac{8k_b T_0}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

onde " k_b " é a constante de Boltzmann, " M " a massa da molécula, " T_0 " a temperatura do gás, tem, em nossas condições de trabalho, o seu mínimo valor quando $T_0 = 350 K$, ou seja, da ordem de $5 \times 10^4 \text{ cms}^{-1}$.

Uma comparação direta mostra que o máximo valor da velocidade "média" do fluxo é da ordem de 1,2 % do mínimo valor da velocidade térmica, garantindo assim, que o fluxo não altera significativamente o movimento randômico das moléculas nas nossas condições de trabalho.

O tempo de residência das moléculas na descarga também pode ser estimado. Desde que conhecemos o máximo valor da velocidade "média" do fluxo, obtemos o mínimo valor do tempo de residência em cada posição da descarga, correspondente a uma determinada distância " l " do início da mesma, no anodo (onde $l = 0$). Assim, os tempos de residência mínimos na posição da sonda S_1 ($l = 5 \text{ cm}$), da janela em quartzo ($l = 9 \text{ cm}$) e da sonda S_2 ($l = 15 \text{ cm}$) são, respectivamente, da ordem de $8,5 \times 10^{-3} \text{ s}$, $1,5 \times 10^{-2} \text{ s}$ e $2,5 \times 10^{-2} \text{ s}$.

Resultados experimentais apresentados em Massabieaux (1982) para descargas em fluxo de nitrogênio, em um tubo de mesmo diâmetro que o nosso, mostram que as populações dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados $N_2(C^3\Pi_u, v'')$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'')$ alcançam regime de saturação para tempos de residência da ordem de 10^{-2} s . Portanto, como em nossas condições de trabalho o tempo de residência é superior a 10^{-2} s , o regime de saturação destas espécies é certamente alcançado.

1.3 Medida do campo elétrico axial

O módulo do campo elétrico axial na coluna positiva é determinado utilizando-se duas sondas cilíndricas, construídas de filamentos de tungstênio com $0,1 \text{ mm}$ de diâmetro e $4,5 \text{ mm}$ de comprimento, orientadas na direção radial do tubo e distanciadas de 10 cm . Medimos a diferença dos potenciais flutuantes entre elas por meio de uma sonda de alta resistência interna (*Fluke 80K - 6HV*), com $75 \text{ M}\Omega$ de impedância e razão de atenuação 1000:1, ligada a um voltímetro digital (*ECB MD-450*) com $1000 \text{ M}\Omega$ de impedância.

Em um plasma, uma sonda eletrostática isolada de qualquer circuito externo se polariza ao potencial flutuante, inferior ao potencial do plasma. De fato, sendo o plasma eletricamente neutro, as densidades eletrônica e iônica são iguais. Como a mobilidade dos elétrons é superior a mobilidade dos íons, a corrente eletrônica é mais elevada que a corrente iônica. A sonda eletrostática, isolada de qualquer circuito externo, coleta uma corrente total nula. Ela portanto se polariza negativamente em relação ao plasma, de forma a acelerar os íons e a retardar os elétrons.

Considerando a função de distribuição da energia dos elétrons (*f.d.e.*) maxwelliana e para o caso de uma sonda plana, a diferença entre os potenciais flutuante (V_f) e do plasma (V_p) é dada por (Pointu 1974)

$$V_f - V_p = -\frac{k_b T_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2,25m_e}\right) \quad (1.3)$$

onde " m_i " e " m_e " são, respectivamente, as massas iônica e eletrônica, " k_b " a constante de Boltzmann, " e " a carga do elétron e " T_e " a temperatura eletrônica.

Para $T_e \approx 20000 \text{ K}$, obtemos uma diferença $V_f - V_p \approx -8 \text{ V}$. No entanto, a *f.d.e.* não é mais maxwelliana para pressões superiores a $0,1 \text{ torr}$ em uma descarga

em nitrogênio (Nighan 1970, Newman e De Temple 1976, Gorse et al. 1980). Desta forma, segundo Massabieaux (1982), a variação de $V_f - V_p$ entre duas sondas distanciadas de 10 cm não deve ultrapassar 1 V.

No nosso trabalho, medimos diferenças de potencial no mínimo da ordem de 50 V. Dentro da incerteza das medidas, ($\approx 2\%$) podemos então concluir que a diferença de potencial flutuante, medida com aparelhos de grande resistência interna, é igual a diferença de potencial do plasma.

Como a coluna positiva é homogênea longitudinalmente, o campo elétrico é constante nesta direção e não depende do comprimento da coluna (Cernogora 1980, Massabieaux 1982). Logo, a partir das medidas de diferença de potencial (ΔV) entre as sondas obtemos o módulo do campo elétrico axial por meio da relação

$$|\vec{E}_{axial}| = \frac{\Delta V}{d} \quad (1.4)$$

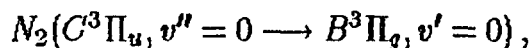
onde "d" é a distância entre as sondas.

1.4 Medidas espectroscópicas

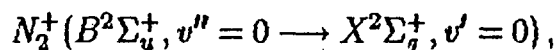
As medidas espectroscópicas são realizadas utilizando-se um monocromador construído no laboratório (Muzart 1980), com rede plana de 590 linhas/mm e focal de 100 cm. A resolução máxima é da ordem de 0,1 nm, suficiente para separar as diferentes bandas vibracionais usadas em nosso estudo.

O sinal a saída da fotomultiplicadora *Hamamatsu R928* (resposta na faixa de 185–930 nm) é enviado a um amplificador-discriminador (*Pacific-Instruments AD6*) equipado com uma interface de contagem de pulsos (construída no L.P.G.P., Orsay, por D.Pagnon), acoplado a um microcomputador *Apple IIe*. Os espectros são registrados usando-se um conversor digital-analógico e um registrador X-Y (7044 A - X-Y recorder, *Hewlett-Packard*).

Na figura 1.2 apresentamos espectro obtido transversalmente ao tubo de descargas, no intervalo de comprimento de onda de 330 a 400 nm. Observamos que a banda mais intensa está situada a 337 nm, comprimento de onda associado à transição entre os estados excitados



pertencente ao segundo sistema positivo do N_2 . Observamos também a presença, embora fraca, da banda referente à transição



situada a 391 nm, pertencente ao primeiro sistema negativo do N_2 .

Na tabela 1.1 relacionamos as principais bandas vibracionais identificadas no espectro, com os respectivos comprimentos de onda e probabilidades de transição.

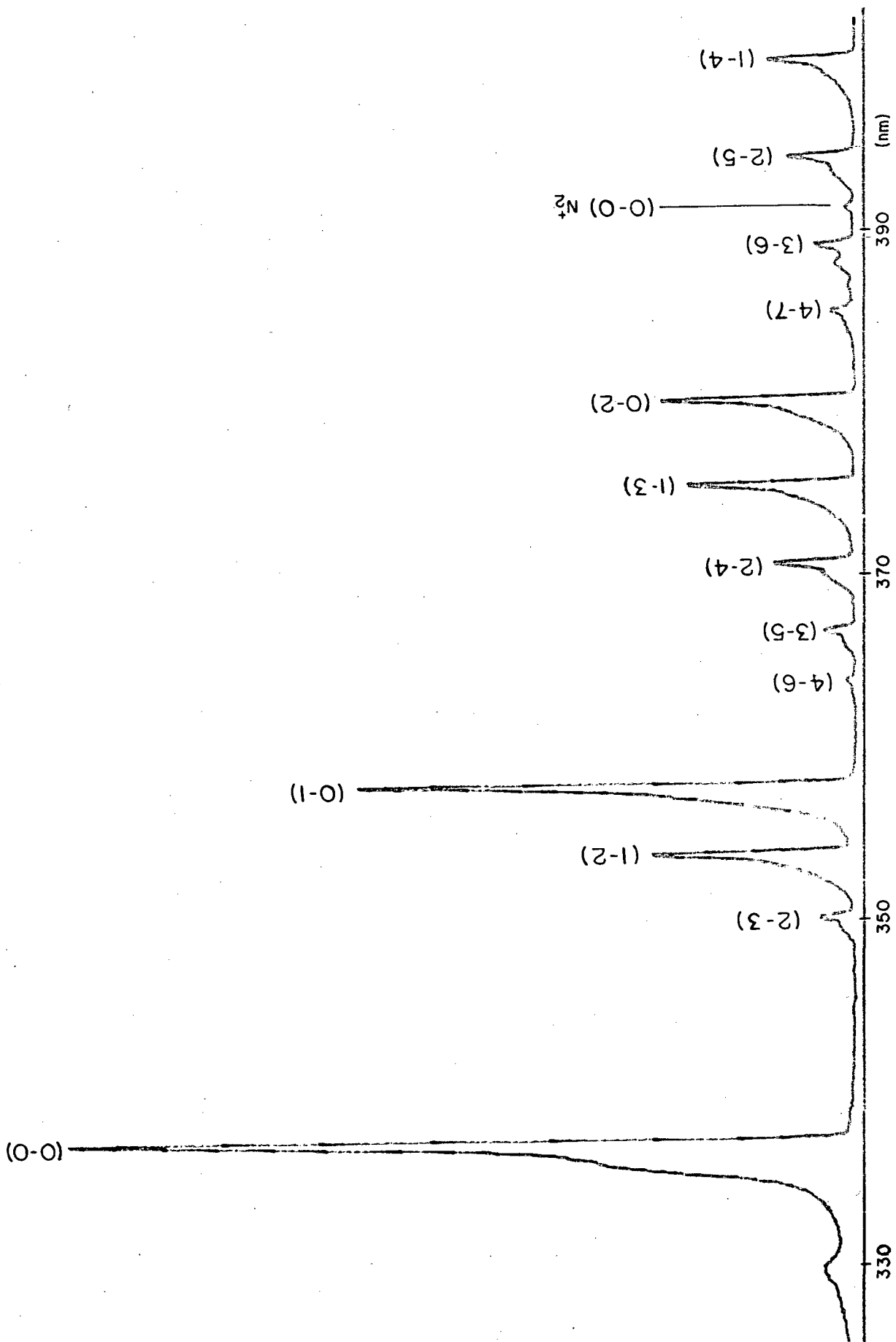


Figura 1.2 Espectro de descarga em N₂ (p=0,55 torr; i=50 mA).

Banda	C. onda (nm)	P. trans. (10^6 s^{-1})
0 - 0	3 3 7,1	1 3, 9 0
2 - 3	3 5 0,0	1, 6 5
1 - 2	3 5 3,7	5, 4 9
0 - 1	3 5 7,7	8, 8 8
4 - 6	3 6 4,2	0, 9 0
3 - 5	3 6 7,2	2, 1 9
2 - 4	3 7 1,0	3, 8 0
1 - 3	3 7 5,5	4, 6 2
0 - 2	3 8 0,5	3, 3 4
4 - 7	3 8 5,8	2, 0 6
3 - 6	3 8 9,5	2, 6 6
2 - 5	3 9 4,3	2, 7 7
1 - 4	3 9 9,8	2, 1 2

Tabela 1.1 Bandas do segundo sistema positivo do N_2 , com respectivos comprimentos de onda e probabilidades de transição (Lofthus e Krupenie 1977).

Podemos também, realizar medidas espectroscópicas axialmente ao tubo de descarga, utilizando o mesmo dispositivo experimental. A única modificação necessária em relação a montagem anterior é o posicionamento do tubo longitudinalmente ao monocromador.

1.4.1 Resposta espectral relativa

Para o estudo dos diversos espectros obtidos é necessário conhecer a resposta espectral do sistema óptico, composto pela janela em quartzo, lente de colimação e todo o sistema de detecção utilizado. Para tal, servimo-nos das bandas do segundo sistema positivo do N_2 , conforme descrevemos abaixo.

A intensidade luminosa emitida quando de uma transição entre dois estados eletrônicos é dada por (Herzberg 1950)

$$I(v'', v') = hn(v'')A(v'', v')\nu(v'', v') \quad (1.5)$$

onde " v'' " é o nível vibracional do estado eletrônico superior, " v' " o nível vibracional do estado eletrônico inferior, " $n(v'')$ " a densidade de população no nível vibracional superior, " $A(v'', v')$ " a probabilidade de transição de Einstein, " $\nu(v'', v')$ " a frequência da radiação emitida e " h " a constante de Planck.

A área sob uma banda no comprimento de onda λ , medida em número de fótons registrados, pode ser escrita como (De Souza 1985):

$$S(\lambda) \propto R(\lambda)I(\lambda)\lambda \quad (1.6)$$

onde " $R(\lambda)$ " é a resposta espectral do sistema óptico.

Usando (1.5), obtemos

$$S(\lambda) = Kn(v'')A(\lambda)R(\lambda), \quad (1.7)$$

onde a constante "K" independe do comprimento de onda.

Para transições em λ e λ_0 , oriundas do mesmo nível vibracional, temos que

$$R(\lambda) = \frac{S(\lambda) A(\lambda_0)}{S(\lambda_0) A(\lambda)} \quad (1.8)$$

onde $R(\lambda)$ é normalizada no comprimento de onda escolhido λ_0 ($R(\lambda_0) = 1$).

Na figura 1.3 apresentamos as curvas de resposta espectral relativa referentes às duas montagens, calculadas por meio da relação (1.8) usando-se as probabilidades de transição tabeladas em Lofthus e Krupenie (1977). Para tal, escolhemos $\lambda_0 = 357,7$ nm, que corresponde a transição (0-1), conforme tabela 1.1, como comprimento de onda de referência para a normalização.

A diferença observada entre as duas curvas, na região de comprimentos de onda abaixo de 350 nm, se deve provavelmente à qualidade industrial do quartzo de cada janela.

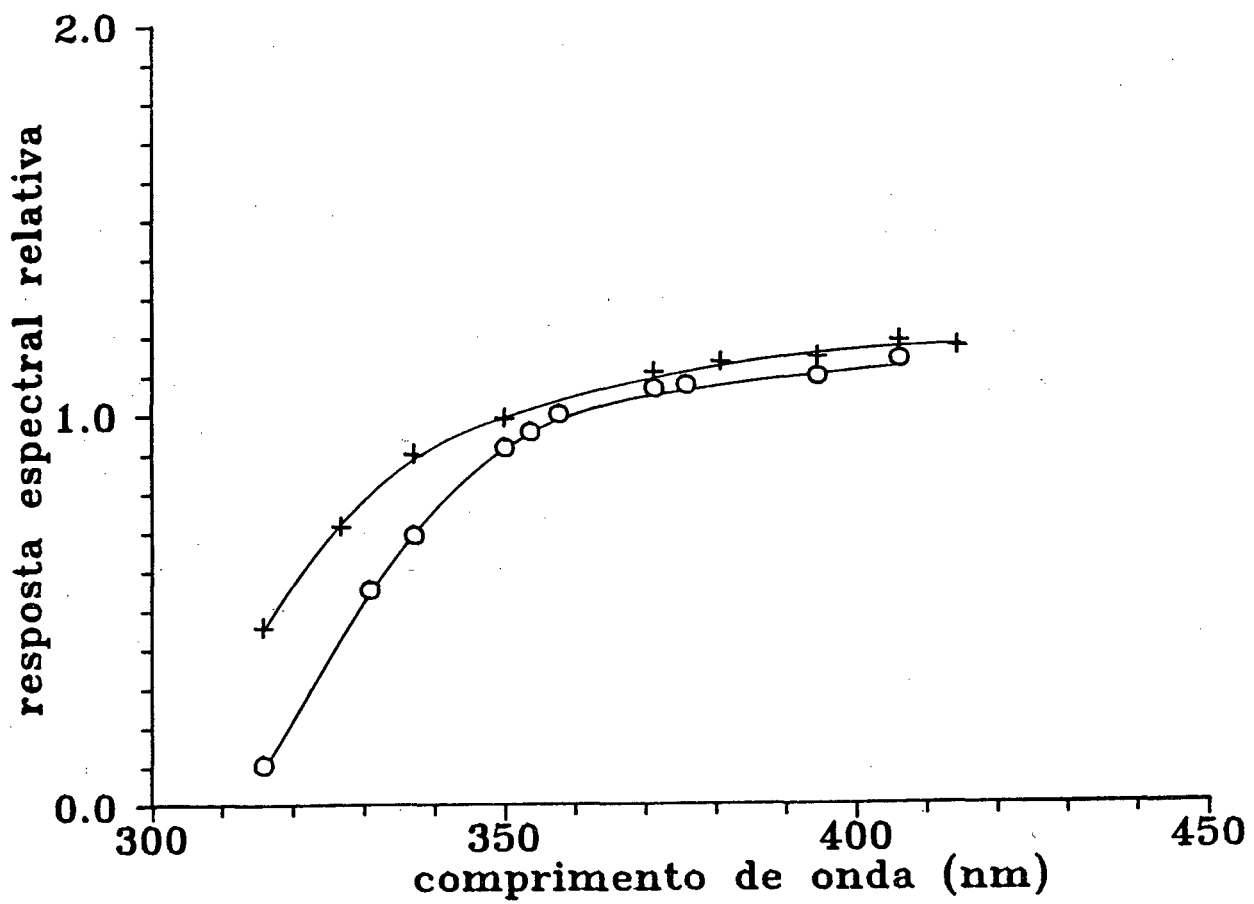
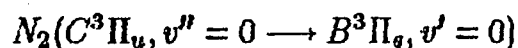


Figura 1.3 Resposta espectral relativa do sistema óptico : (o) transversal ;
 (+) axial.

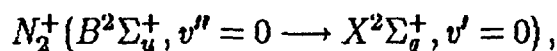
Capítulo 2

Resultados experimentais

Este capítulo contém os resultados experimentais por nós obtidos para o módulo do campo elétrico axial, distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ e evolução da intensidade das transições



e



nas diferentes condições de descarga.

As medidas são realizadas na coluna positiva de descargas em nitrogênio, a corrente contínua, em regime de fluxo permanente, no intervalo de pressões de 0,1 a 2,0 torr e correntes máximas de 50 mA.

Outros parâmetros de interesse para a modelação de descargas, tais como densidade eletrônica e temperatura do gás, obtidos da literatura para as nossas condições de descarga (Cernogora 1980, Massabieaux et al. 1983) são também apresentados.

2.1 Densidade eletrônica

O conhecimento da densidade eletrônica é fundamental para a modelação de descargas elétricas. Em nosso trabalho utilizamos os valores obtidos por Massabieux et al. (1983). Estes autores determinaram a densidade eletrônica média na secção reta do tubo de descarga, medindo o deslocamento da frequência de ressonância de uma cavidade de hiperfrequência colocada em volta do tubo. O princípio desta medida baseia-se no fato de que a introdução de um plasma em uma cavidade equivale a uma variação da condutividade no interior da mesma. O campo elétrico da onda H.F. é perturbado, modificando assim, o fator de qualidade da cavidade e a frequência do modo escolhido (Ovsyannicov 1971). A resolução das equações do campo eletromagnético no interior da cavidade permite relacionar o deslocamento da frequência de ressonância com a densidade eletrônica (n_e) do plasma.

Na figura 2.1 apresentamos a evolução da densidade eletrônica com a corrente da descarga, em diferentes pressões .

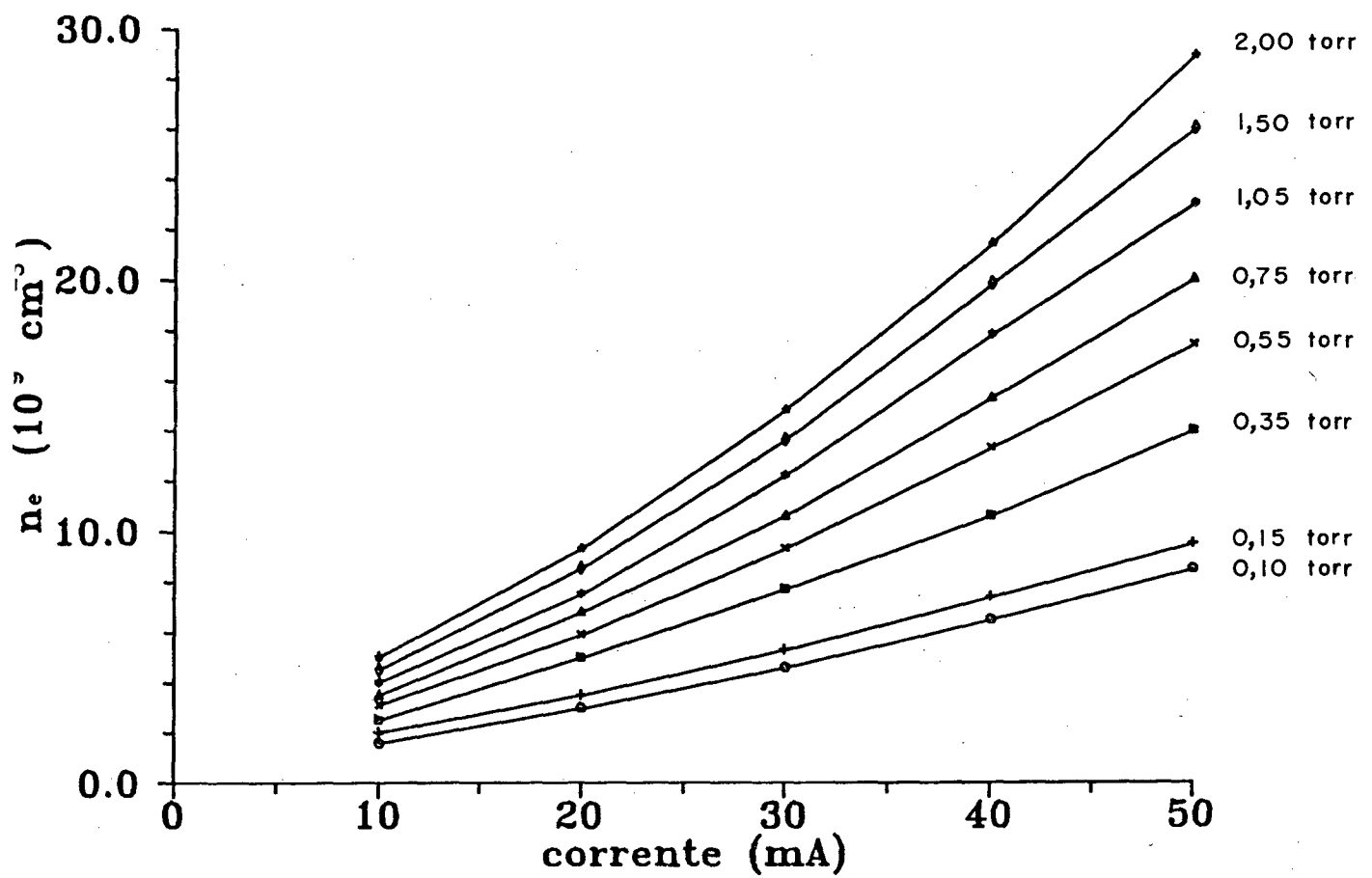


Figura 2.1 Evolução da densidade eletrônica com a corrente da descarga, em diferentes pressões (extraído de Massabieaux et al. 1983).

2.2 Parâmetro E/n_0

A razão entre o módulo do campo elétrico axial e a densidade de moléculas neutras (E/n_0) é outro parâmetro importante para a modelação de descargas: a função de distribuição da energia dos elétrons (*f.d.e.*) e os coeficientes de taxa eletrônicos são funções de E/n_0 .

2.2.1 Campo elétrico axial

Apresentamos na figura 2.2 os resultados obtidos para a evolução do módulo do campo elétrico axial com a corrente da descarga, em diferentes pressões .

Observamos que o campo elétrico diminui com o aumento da corrente, de forma tão mais acentuada quanto maior a pressão .

Nossos resultados estão em acordo com a literatura (Cernogora 1980, Cernogora et al. 1981).

2.2.2. Temperatura do gás

Conhecendo-se a temperatura do gás (T_0), e desde que trabalhamos a baixas pressões , podemos calcular a densidade de moléculas neutras (n_0) em cada condição de descarga a partir da lei dos gases perfeitos

$$n_0 = n_L \frac{p}{T_0} \frac{273,16}{760} \quad (2.1)$$

onde $n_L = 2,687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ é o número de Loschmidt.

Um dos métodos usualmente empregados para a obtenção da temperatura do gás - temperatura cinética das moléculas neutras - consiste em admitir sua equivalência com a temperatura rotacional. Esta última é deduzida da estrutura

rotacional de bandas vibracionais, considerando-se que a população dos níveis emissores obedecem a uma distribuição de Boltzmann (Plain e Ricard 1983, De Souza et al. 1988).

A resolução do monocromador, necessária para a realização desta medida, é da ordem de $5 \times 10^{-3} \text{ nm}$; superior portanto, à resolução do monocromador por nós utilizado ($\Delta\lambda \approx 0,1 \text{ nm}$). Sendo assim, recorreremos a valores de temperatura do gás dados na literatura (Cernogora 1980), obtidos em condições experimentais semelhantes às nossas.

Na figura 2.3 apresentamos a evolução da temperatura do gás com a corrente da descarga, em diferentes pressões .

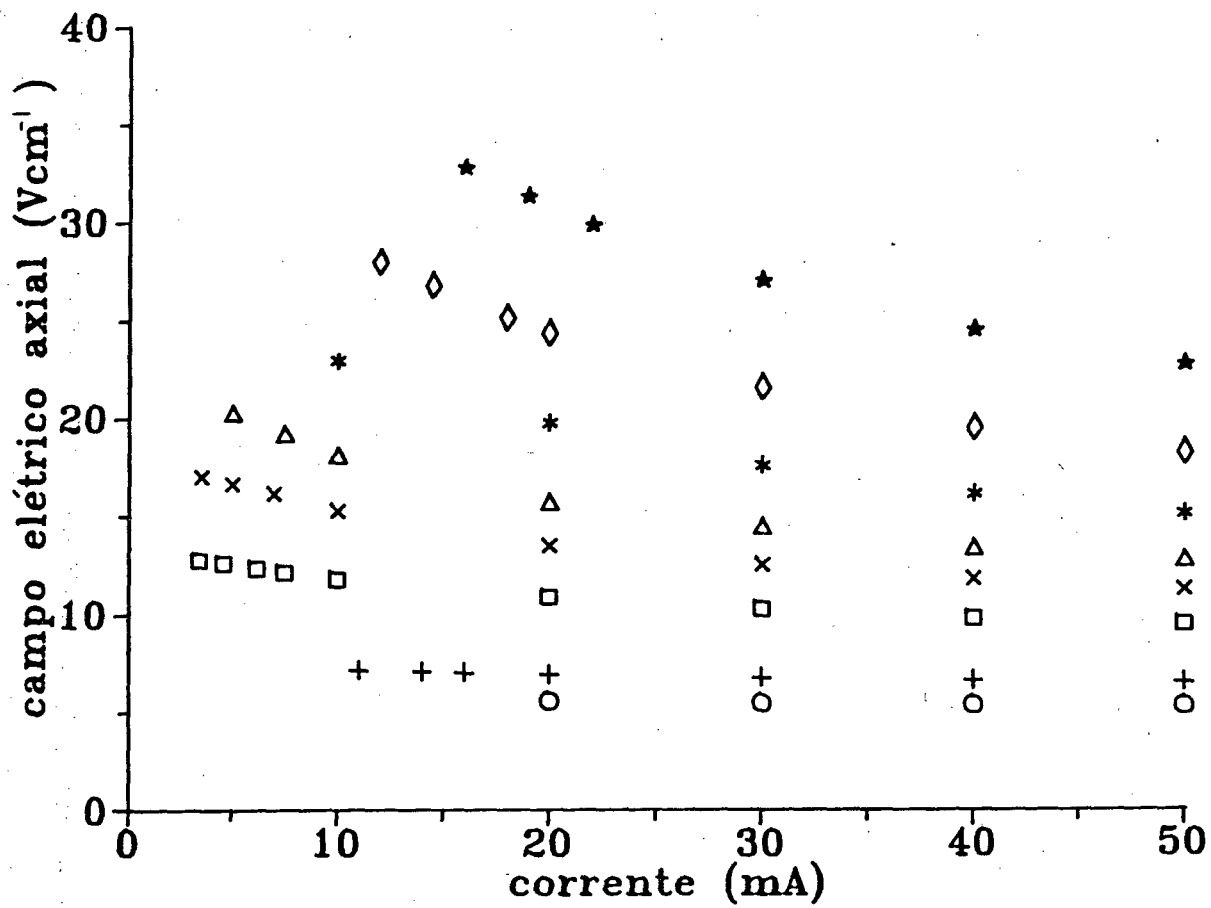


Figura 2.2 Evolução do módulo do campo elétrico axial com a corrente da descarga, nas pressões de: (○) 0,10 torr, (+) 0,15 torr, (□) 0,35 torr, (×) 0,55 torr, (△) 0,75 torr, (*) 1,05 torr, (◇) 1,50 torr e (☆) 2,00 torr.

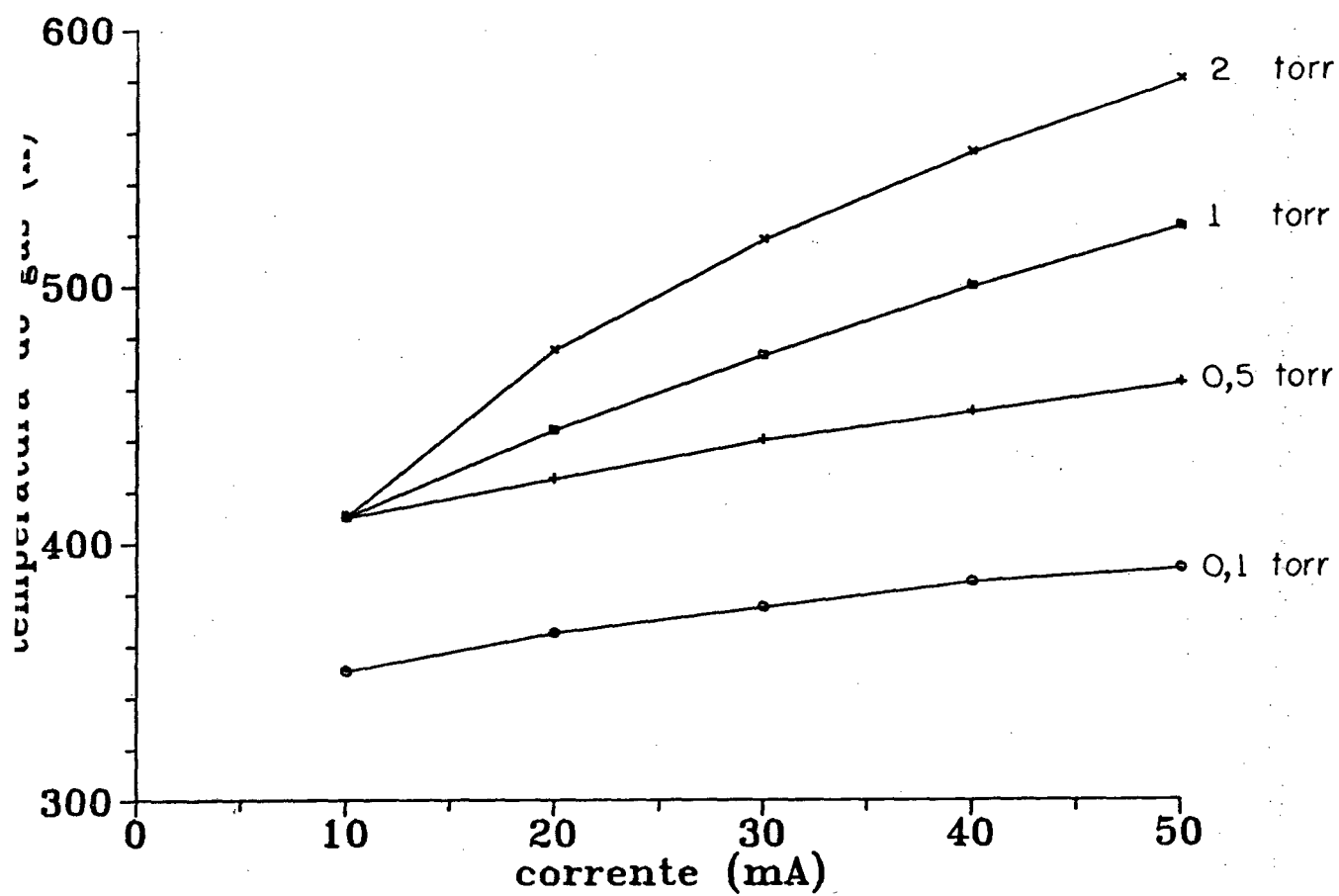


Figura 2.3 Evolução da temperatura do gás com a corrente da descarga, em diferentes pressões (extraído de Cernogora 1980).

Com os valores medidos para o campo elétrico axial e as densidades calculadas por meio da relação (2.1), podemos então obter o parâmetro E/n_0 , o qual é apresentado, em função da corrente da descarga, na figura 2.4.

Observamos que, a baixa pressão, esse parâmetro é aproximadamente constante e que acima de 0,35 *torr* ele diminui ligeiramente com o aumento da corrente. Nossos resultados estão em acordo com os encontrados por Cernogora (1980).

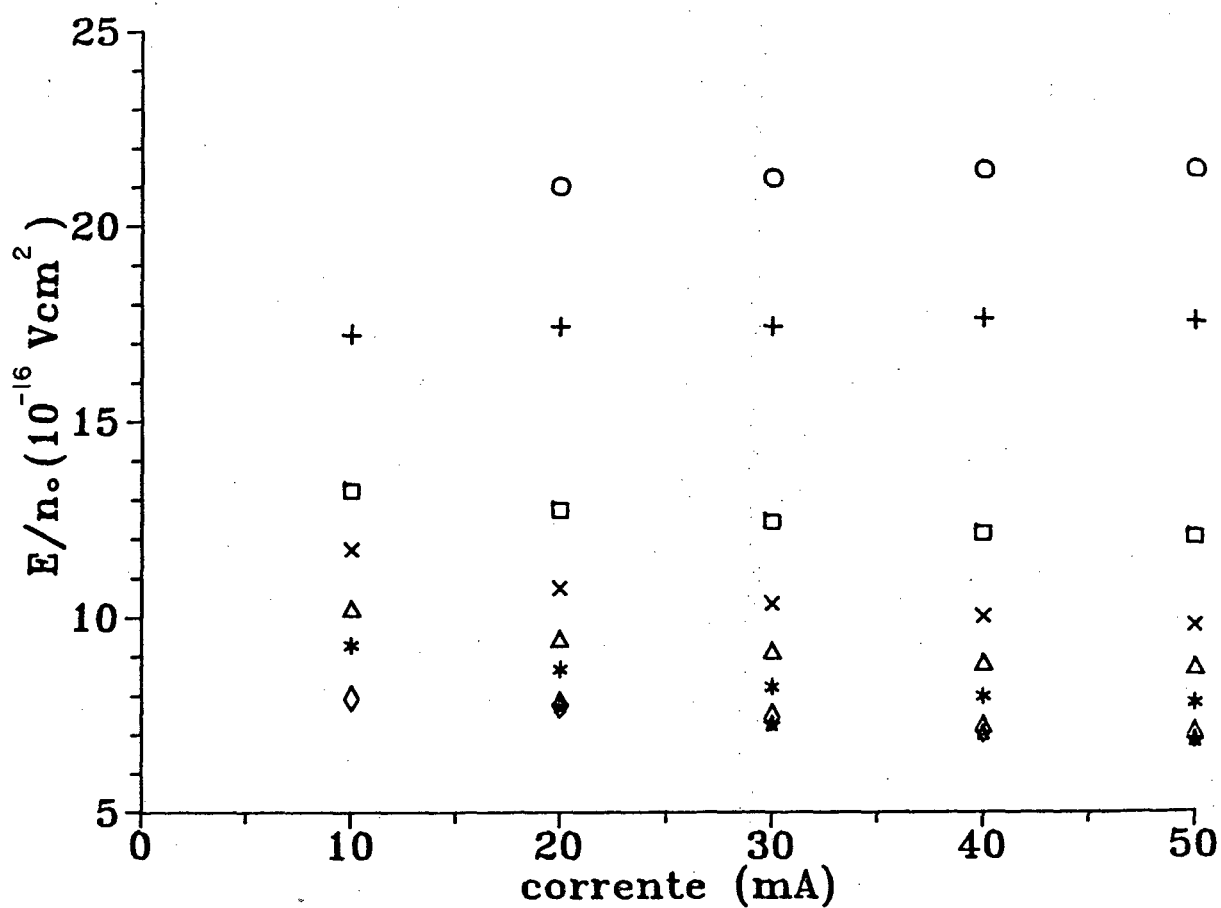


Figura 2.4 Evolução do parâmetro E/n_0 com a corrente da descarga, nas pressões de: (o) 0,10 torr, (+) 0,15 torr, (□) 0,35 torr, (x) 0,55 torr, (Δ) 0,75 torr, (*) 1,05 torr, (◇) 1,50 torr e (⊠) 2,00 torr.

2.3 Distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$

A determinação da distribuição vibracional de estados eletrônicos excitados do nitrogênio é de grande importância. Por exemplo, ela desempenha papel fundamental na determinação experimental de coeficientes de excitação. Entretanto, na maioria dos casos estas distribuições não são conhecidas. Apenas no caso dos estados tripletos $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ e $C^3\Pi_u$ se conhece razoavelmente a forma como as populações nos diversos níveis vibracionais dependem dos parâmetros da descarga (Behnke et al. 1978, Massabieaux et al. 1983 e Plain et al. 1985).

As frações de população nos níveis vibracionais (v'') do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ relativas à população no nível vibracional fundamental ($v'' = 0$), podem ser determinadas a partir dos espectros obtidos transversalmente ao tubo de descarga.

Considerando a relação (1.7), temos

$$n(v'') = K' \frac{S(v'', v')}{A(v'', v')R(v'', v')}, \quad (2.2)$$

onde $K' = K^{-1}$.

Para uma transição oriunda do nível vibracional fundamental de um estado eletrônico excitado, podemos escrever

$$n(0) = K' \frac{S(0, v)}{A(0, v)R(0, v)}. \quad (2.3)$$

Desta forma, a população em um nível vibracional excitado, relativa à população no nível vibracional fundamental, pode ser expressa por

$$n(v'') = n(0) \frac{S(v'', v')}{S(0, v)} \frac{A(0, v)}{A(v'', v')} \frac{R(0, v)}{R(v'', v')} \quad (2.4)$$

Utilizamos a sequência $\Delta v = v'' - v' = -2$, onde a intensidade das bandas correspondentes as transições (0-2), (1-3), (2-4), (3-5) nos possibilitam calcular as populações relativas $n(0)$, $n(1)$, $n(2)$, $n(3)$.

Na figura 2.5 apresentamos algumas das distribuições vibracionais assim obtidas, em diversas condições de descarga.

Como podemos observar, as distribuições são não Boltzmann; em particular, o nível vibracional $v'' = 1$ é superpovoado. Estes resultados estão em acordo com a literatura (Massabieaux 1982). Observamos também que a população relativa nos níveis excitados aumenta com a pressão e a corrente.

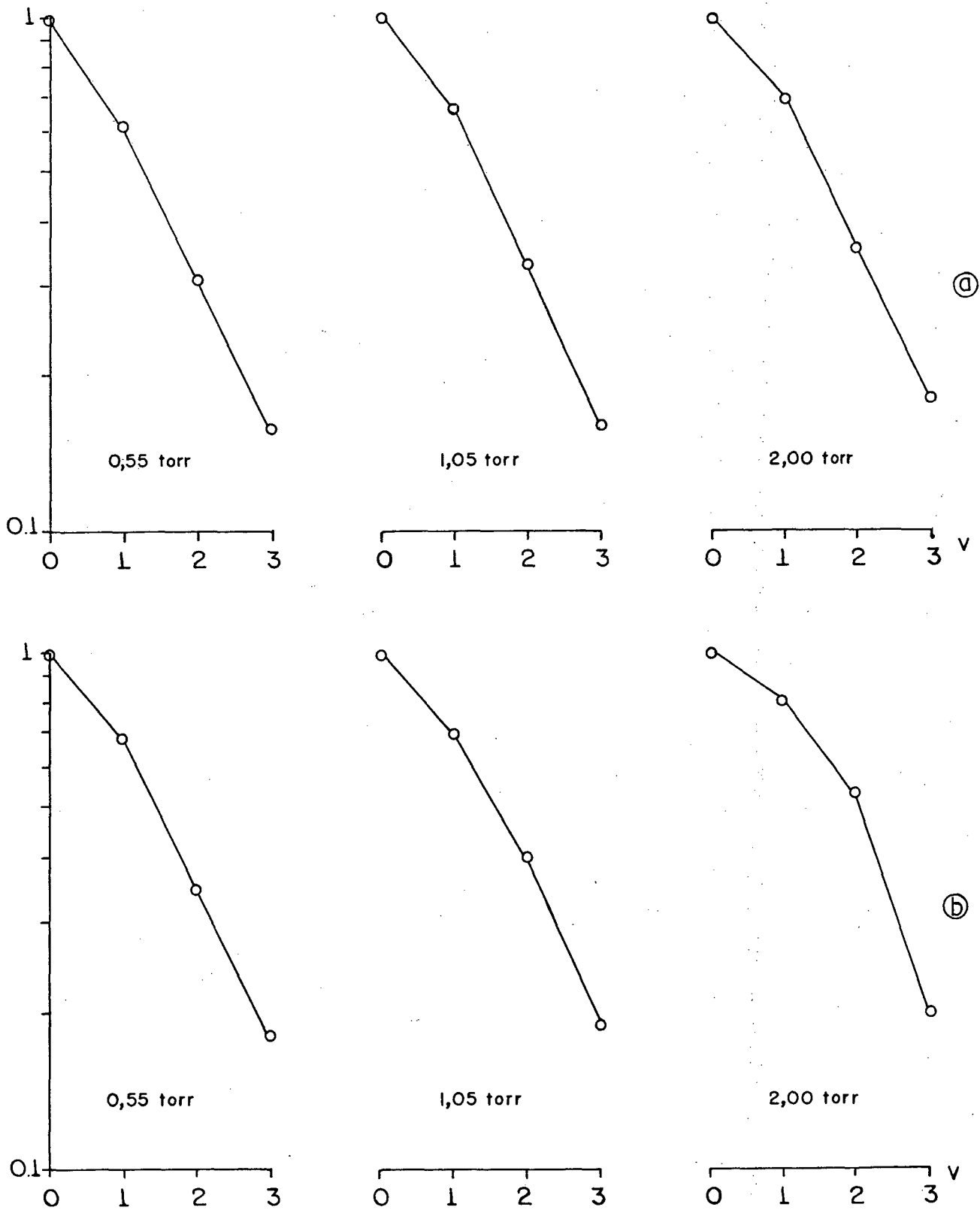


Figura 2.5 Distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ nas pressões de 0,55 torr, 1,05 torr, 2,00 torr e correntes de: (a) 20 mA; (b) 50 mA.

2.4 Estudo da intensidade de bandas

Os espectros obtidos transversalmente ao tubo de descargas mostraram-se inadequados ao estudo da transição entre os estados iônicos N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+, v'' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0$), pois em várias condições de descarga a fraca intensidade da banda correspondente a esta transição não permite uma precisão adequada na medida da área por ela compreendida. Mesmo uma medida da altura da banda torna-se difícil, devido a imprecisão na definição do "ruído de fundo" do sistema de detecção, como pode ser visto, por exemplo, no espectro apresentado no Capítulo 1, figura 1.2.

Desta forma, optamos por realizar as medidas espectroscópicas axialmente ao tubo de descargas, integrando as emissões de toda a coluna positiva.

A intensidade de cada transição é então obtida posicionando-se o monocromador na cabeça da banda referente a dada transição e registrando-se a evolução do número de fótons por segundo, com as diferentes condições de descarga.

2.4.1 Banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2

Nas figuras 2.6 e 2.7 apresentamos a evolução da intensidade da transição $N_2(C^3\Pi_u, v'' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0)$ com os parâmetros pressão e E/n_0 , respectivamente.

Observamos, na figura 2.6, que a intensidade diminui com o aumento da pressão, em todas as correntes. Este decréscimo torna-se mais suave para pressões superiores a 1,0 torr, região onde observamos também, que a intensidade independe da corrente da descarga.

Na figura 2.7 observamos que a intensidade cresce com o aumento de E/n_0 , em todas as correntes. Este crescimento torna-se mais suave para os valores mais altos de E/n_0 , tendendo a uma saturação.

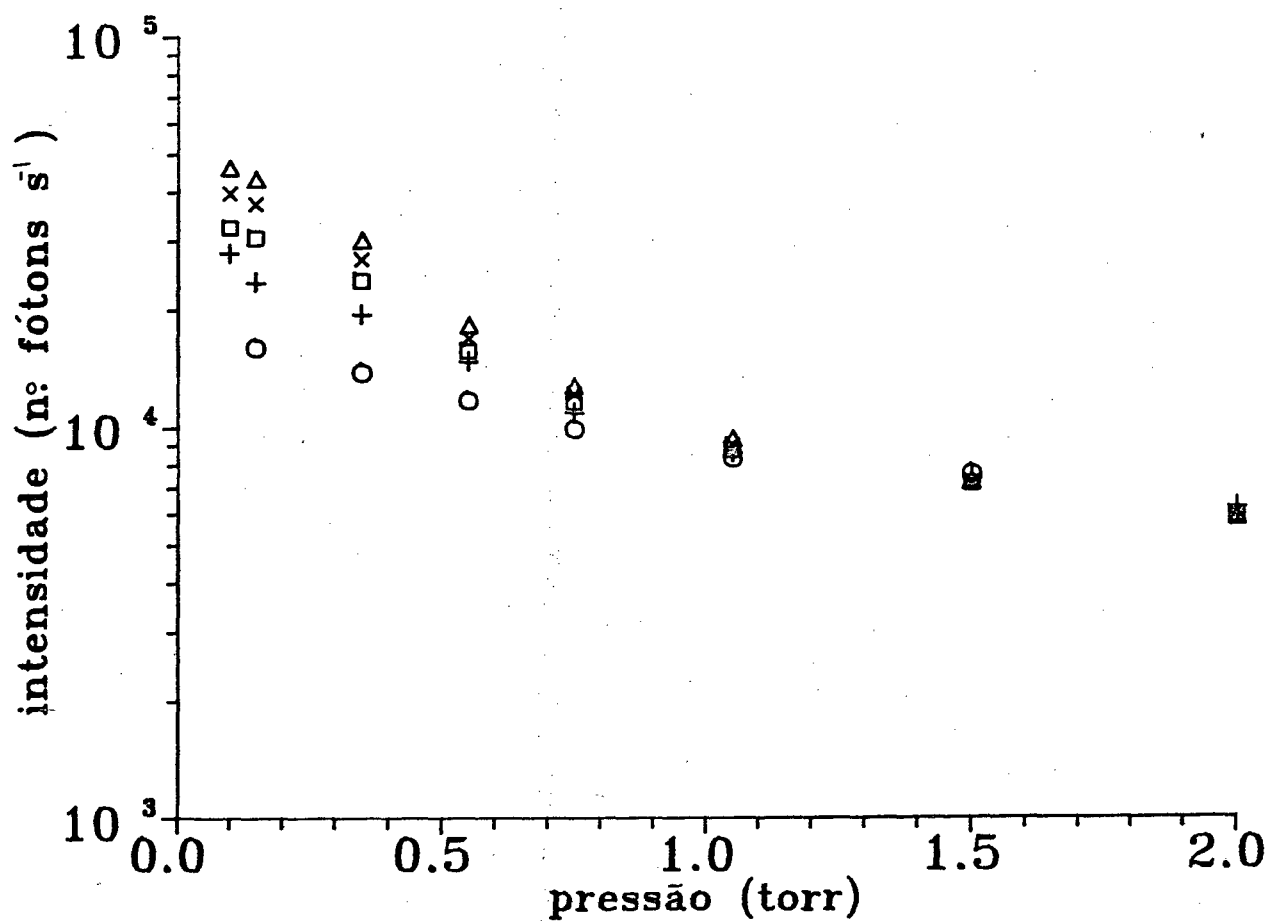


Figura 2.6 Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2 com a pressão, nas correntes de: (o) 10 mA, (+) 20 mA, (□) 30 mA, (x) 40 mA e (Δ) 50 mA.

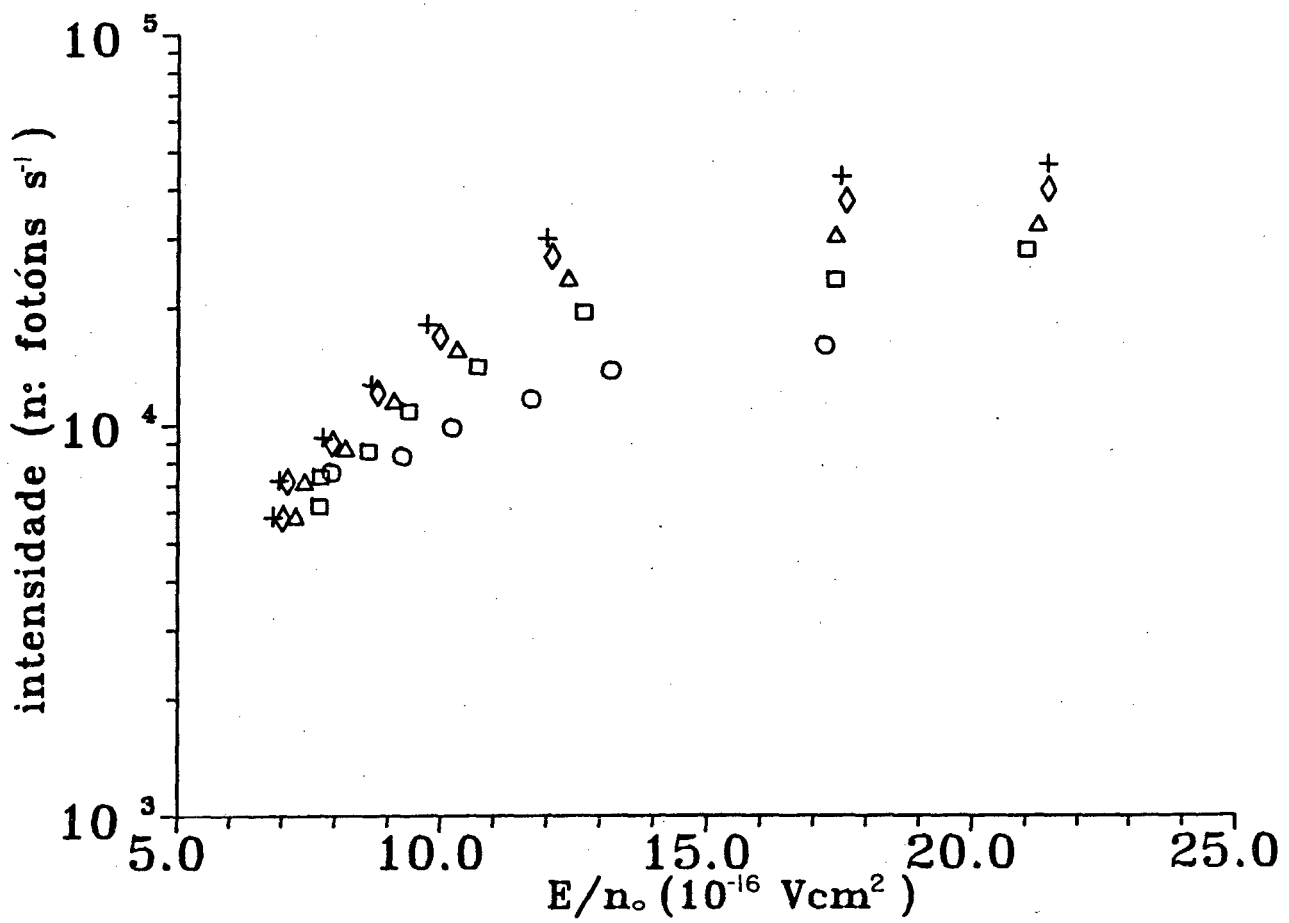


Figura 2.7 Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2 com o parâmetro E/n_0 , nas correntes de: (o) 10 mA, (□) 20 mA, (Δ) 30 mA, (◇) 40 mA e (+) 50 mA.

2.4.2 Banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2

Nas figuras 2.8 e 2.9 apresentamos a evolução da intensidade da transição $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0)$ com os parâmetros pressão e E/n_0 , respectivamente.

Observamos, na figura 2.8, que a intensidade decresce com o aumento da pressão até um ponto de mínimo, principalmente a correntes baixas. A partir deste ponto a intensidade cresce novamente, atingindo um patamar de saturação na pressão de, aproximadamente, 1,0 torr. Este patamar estabelece-se a valores cada vez mais elevados de intensidade em relação ao ponto inicial (ponto de pressão mais baixa), a medida em que a corrente aumenta.

Na figura 2.9 observamos que a intensidade decresce com o aumento de E/n_0 até um ponto de mínimo, em todas as correntes. Este decréscimo é mais significativo a altas correntes, tornando-se menos pronunciado a correntes baixas. A partir do ponto de mínimo a intensidade novamente cresce, porém de forma cada vez menos significativa a medida em que a corrente aumenta.

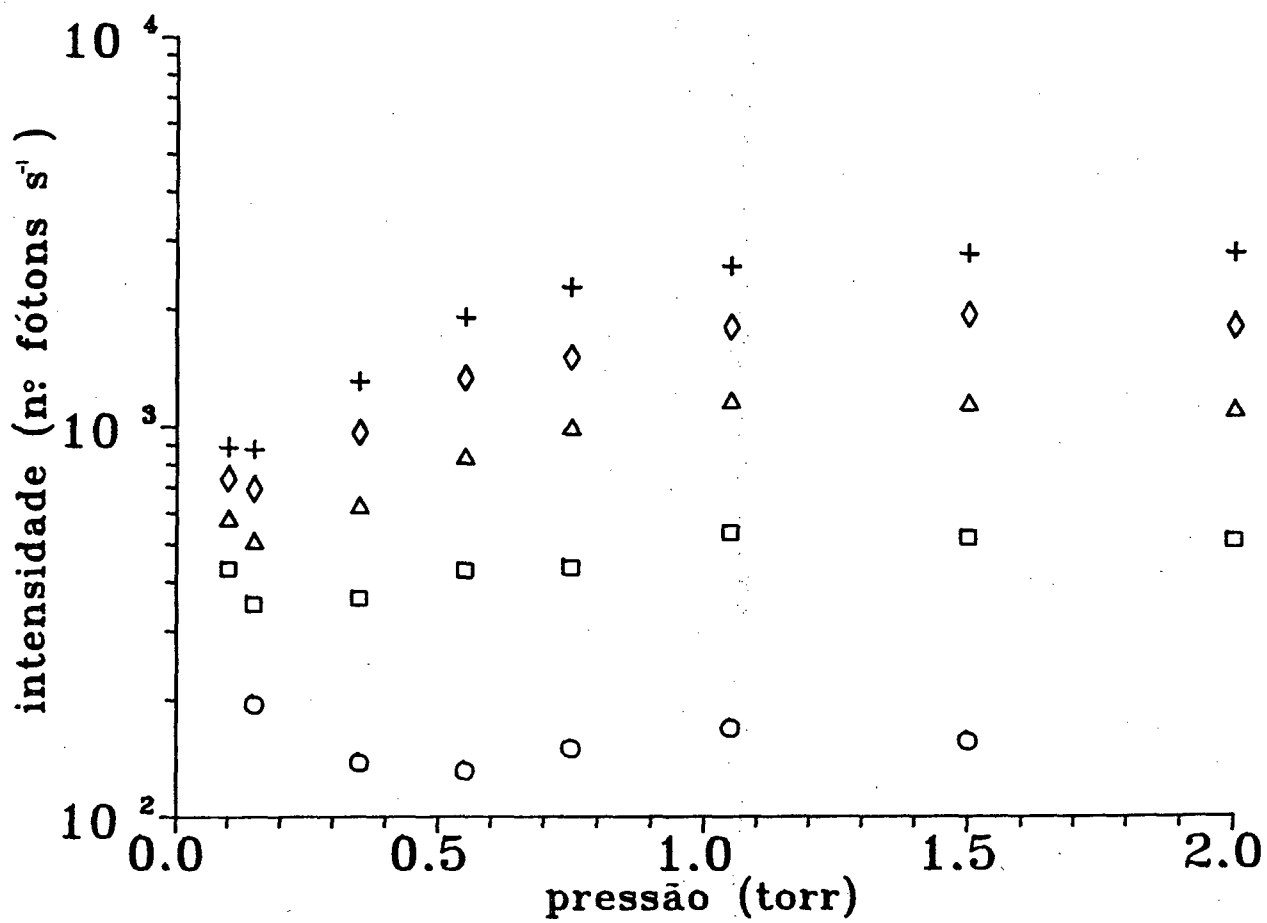


Figura 2.8 Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2 com a pressão, nas correntes de: (o) 10 mA, (□) 20 mA, (Δ) 30 mA, (◇) 40 mA e (+) 50 mA.

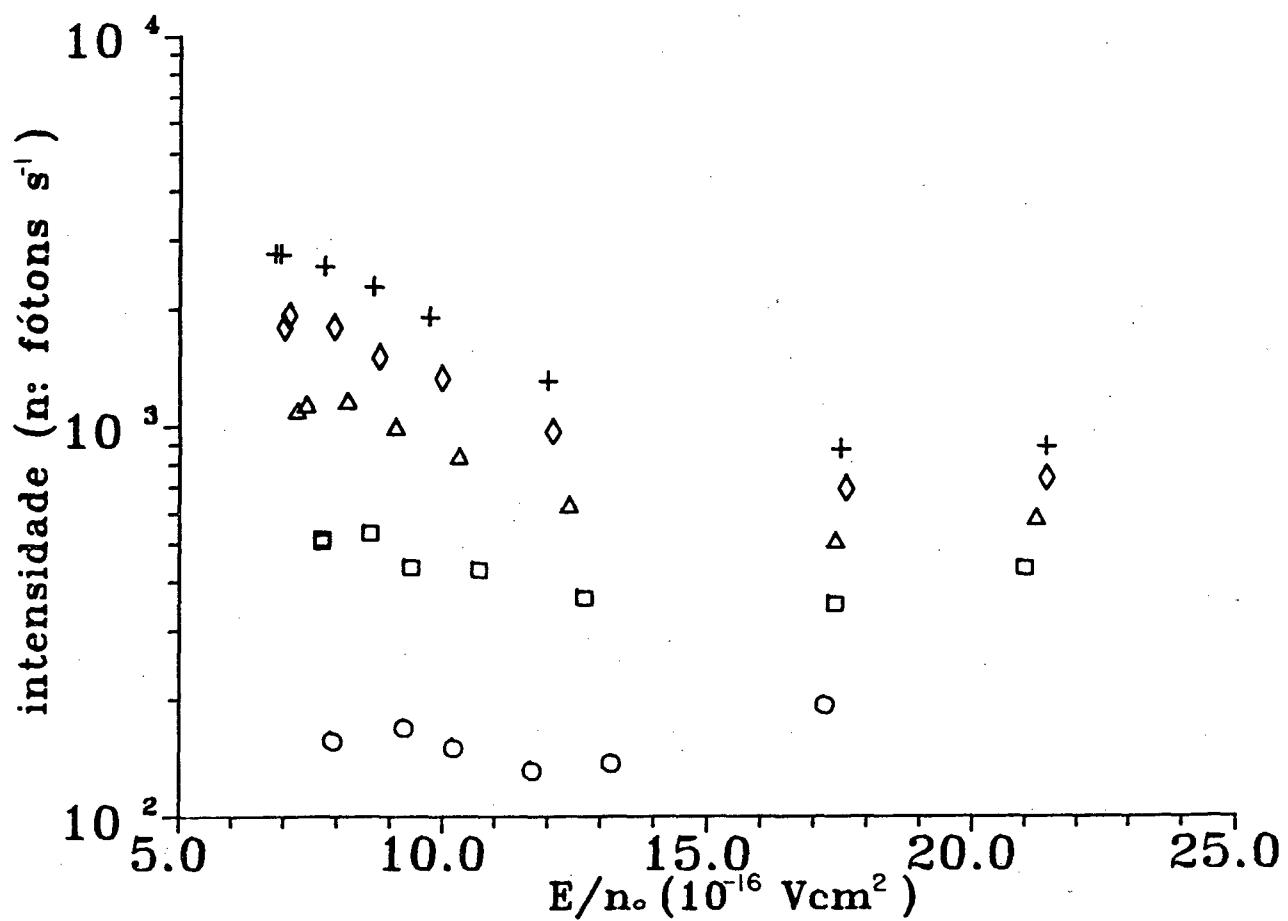


Figura 2.9 Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2 com o parâmetro E/n_0 , nas correntes de: (○) 10 mA, (◻) 20 mA, (△) 30 mA, (◇) 40 mA e (+) 50 mA.

Capítulo 3

Interpretação dos resultados

Neste capítulo discutimos a cinética das espécies $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, baseada em mecanismos eletrônicos de excitação e ionização.

Inicialmente, apresentamos um breve relato do trabalho de modelação de descargas luminescentes em nitrogênio desenvolvido por Loureiro (1987), o qual possibilita-nos o cálculo de coeficientes de taxa eletrônicos envolvidos nessa cinética.

A seguir, com a construção do modelo cinético para cada estado, calculamos a evolução das respectivas concentrações com parâmetros da descarga.

Os resultados teóricos assim obtidos são então, comparados com os dados experimentais.

3.1 Introdução

Em Loureiro (1987), a função de distribuição da energia dos elétrons (*f.d.e.*) e a função de distribuição vibracional (*f.d.v.*) das moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ são calculadas de uma forma autoconsistente, devido a interdependência existente entre estas causada pelas colisões elétron-molécula. No que se refere a *f.d.e.*, o condicionamento imposto pela distribuição vibracional é atribuído às colisões eletrônicas inelásticas com as moléculas do gás, que levam a um povoamento não desprezível dos níveis vibracionais $v > 0$ das moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, bem como às colisões eletrônicas superelásticas de desexcitação vibracional destes níveis $v > 0$.

Na resolução autoconsistente da equação cinética de Boltzmann para os elétrons e do sistema de equações de balanço para as populações nos níveis vibracionais do estado $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, conducentes às funções *f.d.e.* e *f.d.v.*, é usado um con-

junto de dados para as secções eficazes eletrônicas e para os coeficientes dos processos de colisão entre moléculas (processos onde ocorrem transferências de energia das vibrações para as translações e/ou trocas mútuas de quanta vibracionais entre duas moléculas) que é, com poucas alterações, o apresentado em Pitchford e Phelps (1982b).

O intervalo escolhido para a variação dos parâmetros E/n_0 e δ_e (grau de ionização : razão entre a densidade eletrônica e a densidade de moléculas neutras), no cálculo da *f.d.e.* e *f.d.v.*, corresponde às condições típicas de operação de uma descarga luminescente em nitrogênio a baixas pressões, tais como as descritas em Cernogora et al. (1981; 1984) e Ferreira et al. (1984), isto é, $0,1 \leq p \leq 2,0$ torr e $i \leq 50$ mA. Todos os cálculos são realizados para uma temperatura do gás $T_0 = 400$ K, tomada como um valor médio típico para as condições experimentais referidas.

As funções obtidas passam a constituir assim, funções geradoras que permitem o cálculo de várias grandezas físicas, características das diferentes situações consideradas, com interesse para a modelação de descargas.

Na figura 3.1 estão representadas as *f.d.e.* calculadas para $E/n_0 = 10^{-15}$ V cm² e diversos valores da temperatura vibracional (característica de um dado grau de excitação vibracional), compreendidos entre $T_v = 2000$ K e $T_v = 6000$ K. Na figura 3.2 estão representadas as *f.d.e.* calculadas para $T_v = 4000$ K e diferentes valores de E/n_0 , compreendidos entre 10^{-17} e $2,11 \times 10^{-15}$ V cm².

As *f.d.e.* calculadas são visivelmente não maxwellianas e da análise de suas formas podem-se evidenciar os seguintes aspectos:

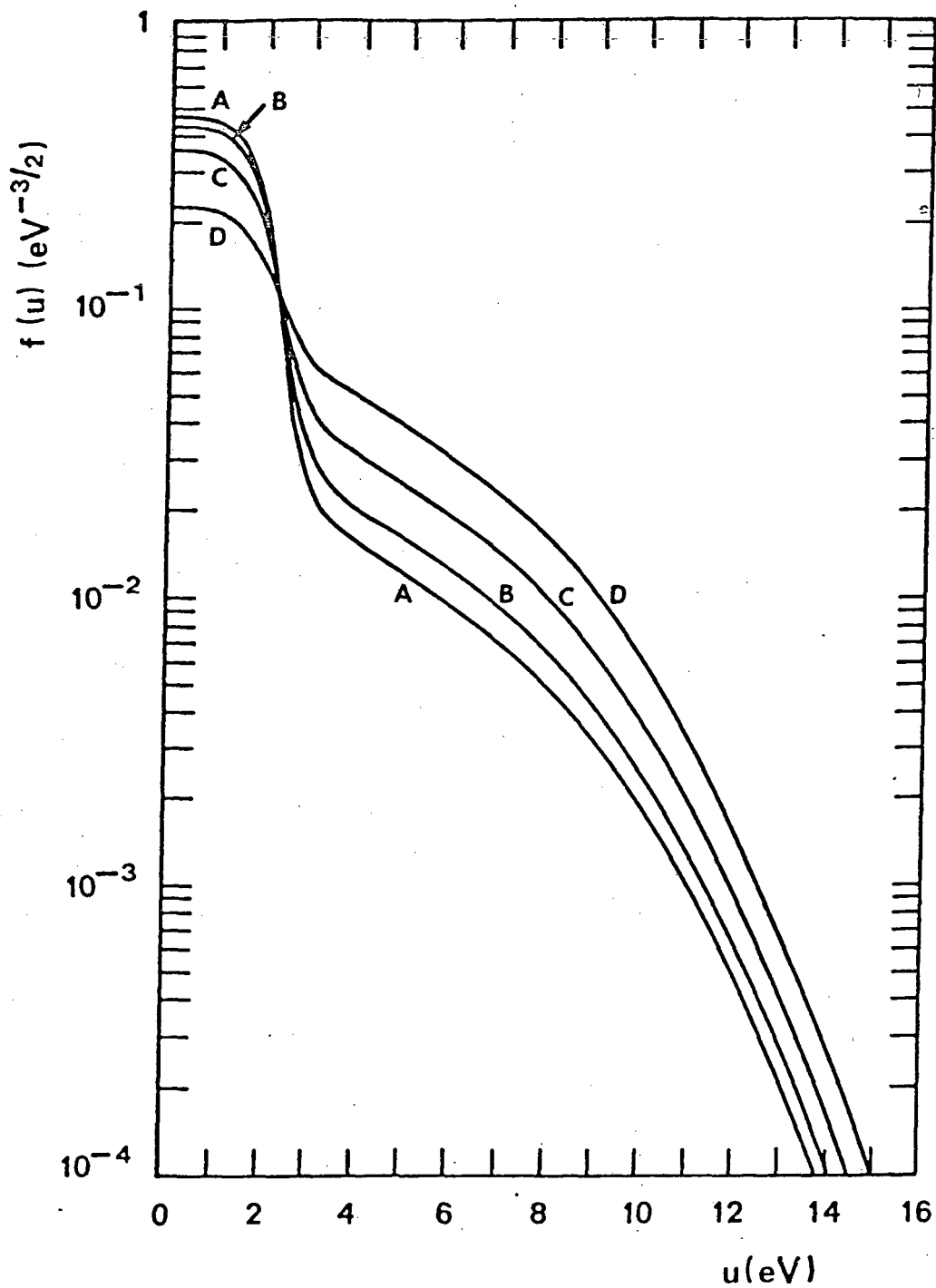


Figura 3.1 Funções de distribuição da energia dos elétrons calculadas para $E/n_0 = 10^{-15} \text{ Vcm}^2$ e os seguintes valores de T_e : (A) 2000 K; (B) 3000 K; (C) 4000 K; (D) 6000 K (extraído de Loureiro 1987).

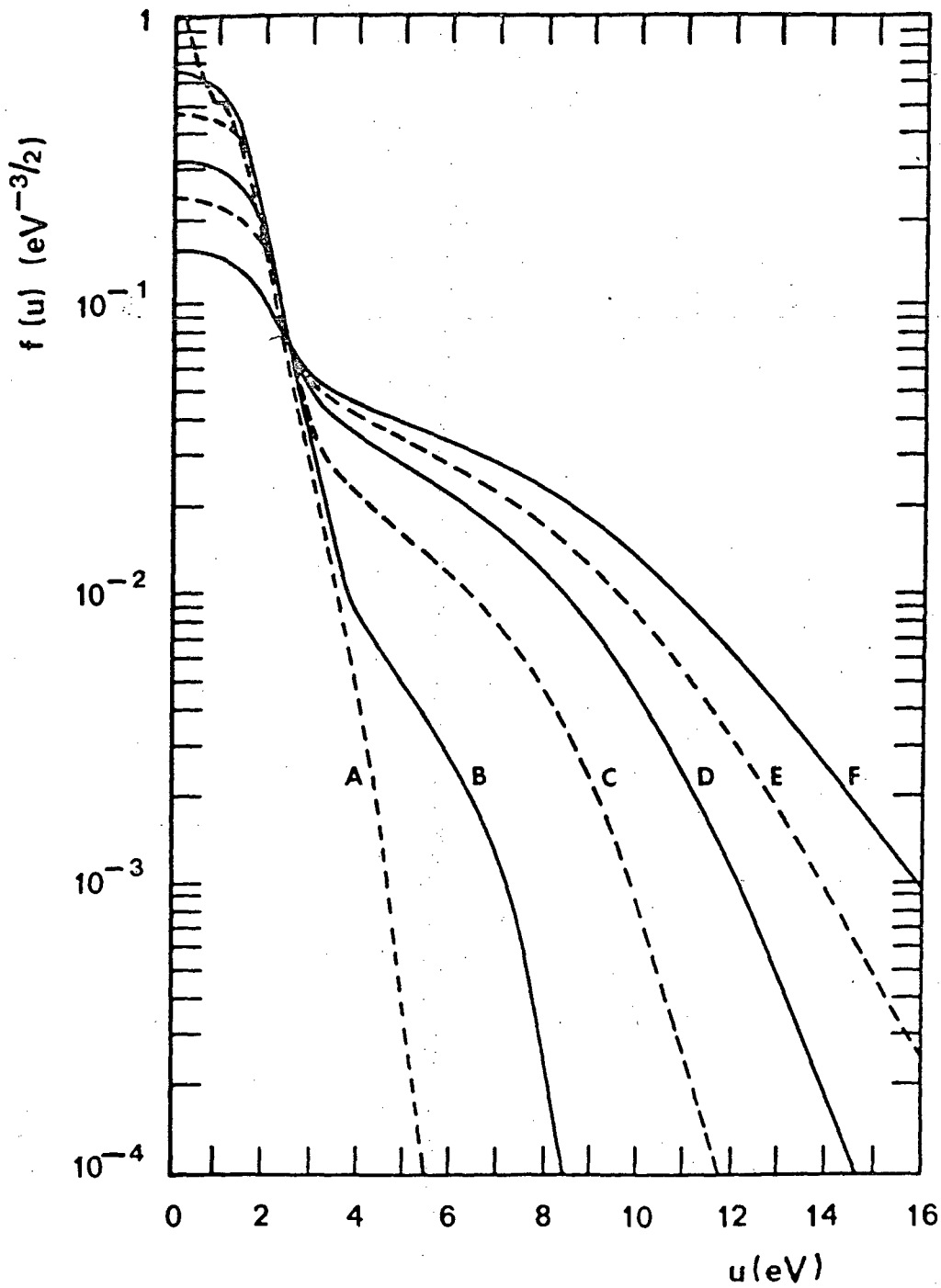


Figura 3.2 Funções de distribuição da energia dos elétrons calculadas para $T_e = 4000 K$ e os seguintes valores de E/n_0 : (A) $10^{-17} V cm^2$; (B) $10^{-16} V cm^2$; (C) $5 \times 10^{-16} V cm^2$; (D) $10^{-15} V cm^2$; (E) $1,5 \times 10^{-15} V cm^2$; (F) $2,11 \times 10^{-15} V cm^2$ (extraído de Loureiro 1987).

- Todas as *f.d.e.* têm duas regiões distintas, apresentando entre elas uma descida abrupta para as energias dos elétrons próximas de 2 eV. Esta forma característica é devida, conforme Loureiro (1987), a excitação dos diversos níveis vibracionais, pois estes, em consequência da elevada ordem de grandeza das suas secções eficazes, constituem uma barreira dificultando o acesso dos elétrons a energias mais elevadas. Embora a secção eficaz de excitação do conjunto de todos os níveis vibracionais apresente um limiar de energia de excitação próximo de 0,3 eV, a sua amplitude é muito baixa nessa região, apresentando, contudo, um forte máximo de ressonância para energias da ordem de 2 eV.

- A fração de elétrons com energias mais elevadas aumenta, para o mesmo valor de E/n_0 , com a temperatura vibracional (figura 3.2). Segundo Loureiro (1987), este efeito é, tal como referido pela primeira vez por Nighan (1970), devido as colisões superelásticas de desexcitação vibracional, as quais transferem para os elétrons, por colisão, quantidades de energia da ordem de 0,3 a 3 eV (note que Loureiro considera apenas os dez primeiros níveis vibracionais na resolução da equação de Boltzmann) e podem constituir, para os valores mais baixos de E/n_0 , praticamente a única forma de povoamento da região de energias mais elevadas.

- Para o mesmo valor da temperatura vibracional, a fração de elétrons com energias mais elevadas aumenta com E/n_0 . Este resultado é geral para qualquer gás, devido a um aumento na energia que os elétrons recebem do campo elétrico aplicado (Loureiro 1987).

Os processos inelásticos de excitação dos vários estados eletrônicos superiores e de ionização são tratados em Loureiro (1987) como processos de perda de energia única, ou seja, é considerado que todo o gás se encontra no nível vibracional fundamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ e que as transições para excitação e ionização são

do tipo $X, v = 0 \rightarrow Y$. Tal procedimento constitui-se, em seu trabalho, em uma aproximação pois, como já referido, as frações de população existentes nos níveis vibracionais excitados $N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 0)$ não podem ser consideradas desprezíveis.

No entanto, essa aproximação é escolhida com base no conjunto de secções eficazes disponíveis, as quais correspondem a condições experimentais de excitação vibracional nula (condições onde se pode considerar, de fato, que todo o gás se encontra no nível vibracional fundamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$), pelo que as secções eficazes experimentais assim obtidas dizem respeito apenas aos processos $X, v = 0 \rightarrow Y$.

Os coeficientes de excitação e os coeficientes de ionização eletrônicos podem então, ser calculados a partir da expressão

$$C_{X,0}^Y = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^{+\infty} \sigma_{X,0}^Y(u) f(u) u du \quad (3.1)$$

onde " $\sigma_{X,0}^Y(u)$ " representa a secção eficaz eletrônica, " $f(u)$ " a *f.d.e.*, em $eV^{-3/2}$, e " m_e " a massa do elétron.

Os cálculos realizados por Loureiro (1987) reproduzem os valores encontrados por Pitchford e Phelps (1982a), Yoshida et al. (1983) e Phelps e Pitchford (1985) para os parâmetros de transporte – coeficiente de difusão (D_e), mobilidade (μ_e), energia característica (U_k), velocidade de deriva axial (v_d) – e para os coeficientes de excitação eletrônicos, em situações onde existem condições de excitação vibracional nula. Isto garante que seus resultados estão em acordo com experimentos em tubos de deriva.

Esta concordância entre dados experimentais e seus resultados teóricos, na situação limite de excitação vibracional nula ($T_v \rightarrow T_0$), é, segundo Loureiro,

um bom argumento para a credibilidade das soluções encontradas para condições de excitação vibracional não desprezível ($T_v > T_0$), onde não existem resultados experimentais.

Desta forma, os resultados apresentados por Loureiro (1987) para condições $T_v > T_0$ constituem uma informação original e da maior importância para a modelação de descargas luminescentes em nitrogênio.

Com o objetivo de analisar a extensão dos erros cometidos com a consideração de processos do tipo $X, v = 0 \rightarrow Y$ na *f.d.e.* e, conseqüentemente, nos coeficientes de excitação e ionização eletrônicos, Loureiro (1987) constrói um conjunto de secções eficazes $X, v \rightarrow Y, v'$ a partir das secções eficazes experimentais $X, 0 \rightarrow Y$, usando um modelo de desconvolução sugerido por argumentos teóricos.

Os resultados obtidos com este novo conjunto de secções eficazes discriminadas permite afirmar que o procedimento utilizado inicialmente não originou erros apreciáveis na determinação das *f.d.e.*, e que as grandezas calculadas (parâmetros de transporte e coeficientes de excitação e ionização eletrônicos $C_{X,0}^Y$) podem ser considerados não afetados pelo modelo $X, v = 0 \rightarrow Y$ utilizado na resolução da equação de Boltzmann.

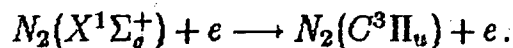
3.2 Estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$

Para o estudo da evolução da concentração de moléculas no estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ com os parâmetros da descarga, é necessário a formulação de um modelo cinético.

Os principais mecanismos envolvidos na formação e destruição deste estado são discutidos a seguir.

3.2.1 Mecanismos de formação

- Impacto de elétrons em moléculas no estado eletrônico fundamental

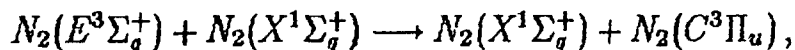


Em nossas condições de trabalho, considerando o coeficiente calculado por Loureiro (1987) - figura 3.3, em $T_v = 4000 K$, a taxa de formação através deste processo é da ordem de $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- Povoamento a partir do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$.

O estado metaestável $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ está situado a $0,8 \text{ eV}$ acima do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ e pode povoá-lo de duas maneiras:

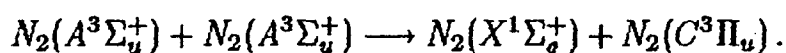
- por cascata radiativa, onde a probabilidade de emissão é de 1840 s^{-1} com incerteza de um fator 3 (Lofthus e Krupenie 1977).
- por desativação colisional, segundo a reação



cujos coeficientes são $k_{E,X}^C = 1,9 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \text{ mtorr}^{-1}$ (Burns et al. 1976). No entanto, o coeficiente de excitação do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ por impacto de elétrons nas

moléculas no estado eletrônico fundamental, calculado por Loureiro (1987), é aproximadamente uma ordem de grandeza inferior ao coeficiente de excitação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$, como pode ser visto na figura 3.3. Desta forma, mesmo se toda a população do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ fosse utilizada para formar o estado $N_2(C^3\Pi_u)$, sua contribuição não seria superior a 10 %. Tal estimativa está em acordo com Tachibana e Phelps (1979).

- *Pooling* das moléculas no estado eletrônico excitado $N_2(A^3\Sigma_u^+)$



Segundo Piper (1988), este processo ocorre preferencialmente entre moléculas nos níveis vibracionais $v = 0$ e $v = 1$, com coeficiente $k_{A,A}^C = (1,53 \pm 0,38) \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. Cernogora (1980) apresenta um valor máximo para a população do estado $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ da ordem de 10^{12} cm^{-3} , nas nossas condições de trabalho. Assim, a contribuição máxima deste processo para a formação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ é da ordem de $10^{14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Em conclusão, podemos considerar unicamente o mecanismo de formação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ por impacto de elétrons nas moléculas no estado eletrônico fundamental.

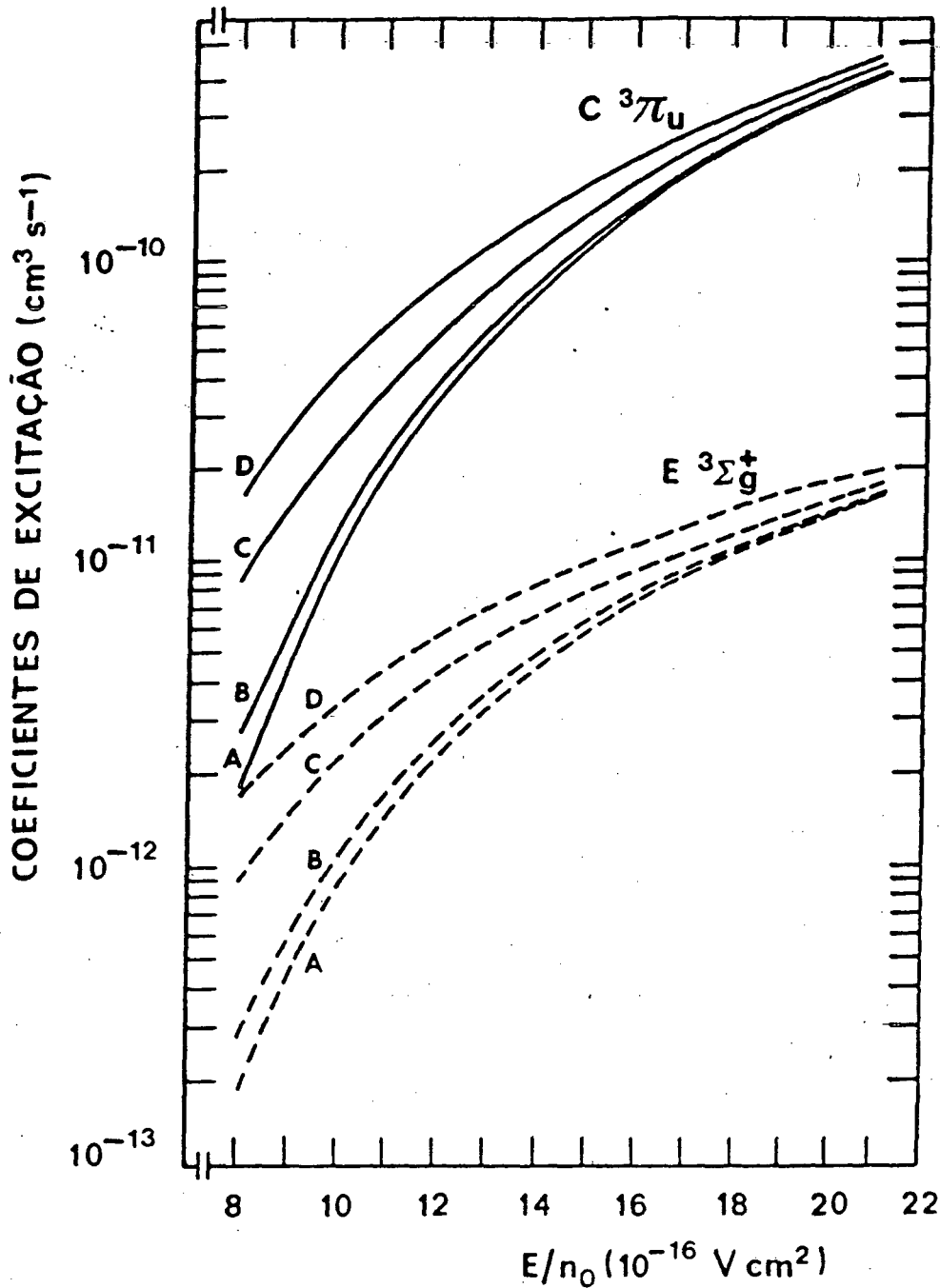
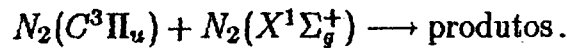


Figura 3.3 Coeficientes de excitação eletrônica dos estados $N_2(C^3\Pi_u)$ (curvas a cheio) e $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ (curvas a tracejado), em função de E/n_0 e para os seguintes valores de T_e : (A) 400 K; (B) 2000 K; (C) 4000 K; (D) 6000 K (extraído de Loureiro 1987).

3.2.2 Mecanismos de destruição

- Transição radiativa para o estado eletrônico $N_2(B^3\Pi_g)$. O tempo de vida do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ é, segundo Lofthus e Krupenie (1977), $\tau_C = 3,66 \times 10^{-8} s$. A frequência de perda radiativa é portanto, da ordem de $2,7 \times 10^7 s^{-1}$.

- *Quenching* com moléculas no estado eletrônico fundamental

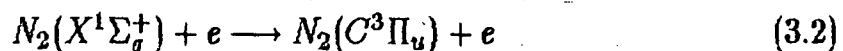


Chen et al. (1976) apresentam um coeficiente de *quenching* $k_{C,X} = 1,09 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$. Nas nossas condições de trabalho, o máximo valor da densidade de moléculas neutras (n_0) é de $4,7 \times 10^{16} cm^{-3}$. A frequência de perda por *quenching* ($\nu_q = k_{C,X}n_0$) é portanto, no máximo de $5,13 \times 10^5 s^{-1}$, ou seja, inferior a frequência de perda radiativa. Este mecanismo pode então, ser desprezado.

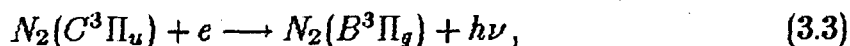
- Difusão. Supondo, como em Massabieaux (1982), um coeficiente de difusão para o estado $N_2(C^3\Pi_u)$ de mesmo valor que para os estados $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ e $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, ou seja, $D \approx 150 cm^2 s^{-1}$, obtemos uma frequência de perda por difusão ($\nu_d = D/\Lambda^2$, onde $\Lambda = R/2,405$ é o comprimento de difusão característico no caso de uma coluna de geometria cilíndrica de raio R) da ordem de $868 s^{-1}$. Consequentemente, este mecanismo pode ser também desprezado.

Dessa forma, podemos considerar unicamente o mecanismo de destruição do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ por transição radiativa.

O modelo cinético para o estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ é então composto pelas reações



e



o que permite escrever a equação de balanço cinético

$$\frac{d[N_2(C)]}{dt} = n_e n_0 C_{X,0}^C - \frac{[N_2(C)]}{\tau_C} \quad (3.4)$$

onde “ n_e ” representa a densidade eletrônica, “ n_0 ” a densidade de moléculas neutras, “[$N_2(C)$]” a concentração de moléculas no estado $N_2(C^3\Pi_u)$, “ $C_{X,0}^C$ ” o coeficiente de formação deste estado por impacto de elétrons e “ τ_C ” o seu tempo de vida.

Em condições estacionárias temos que

$$[N_2(C)] = \tau_C n_e n_0 C_{X,0}^C. \quad (3.5)$$

A partir desta expressão podemos calcular a evolução da concentração de moléculas no estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ com as diferentes condições de descarga, desde que conheçamos o valor do coeficiente $C_{X,0}^C$ em cada uma dessas condições.

Loureiro (1987) apresenta valores para este coeficiente calculados em condições de $T_0 = 400 K$ e $T_v = 400, 2000, 4000$ e $6000 K$ (figura 3.3). Utilizando a relação de semelhança $T_v(E/n_0, \delta_e)$, também apresentada em Loureiro (1987), obtemos para as nossas condições experimentais, o intervalo de temperatura vibracional de 3000 a 4300 K.

Sendo assim, os nossos cálculos limitam-se a condições de $T_0 = 400 K$ e $T_v = 4000 K$, ou seja, descargas estabelecidas em: $p = 0,10 \text{ torr}$, $i = 30, 40$ e 50 mA ;

$p = 0,15 \text{ torr}$, $i = 30, 40 \text{ e } 50 \text{ mA}$; $p = 0,35 \text{ torr}$, $i = 30, 40 \text{ e } 50 \text{ mA}$;
 $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 30 \text{ e } 40 \text{ mA}$.

Na figura 3.4 apresentamos os resultados teóricos obtidos para a evolução da concentração de moléculas no estado $N_2(C^3\Pi_u)$ em função do parâmetro E/n_0 . Utilizamos os coeficientes $C_{X,0}^C$ calculados por Loureiro (1987) em condições de $T_0 = 400 \text{ K}$ e $T_v = 4000 \text{ K}$ (figura 3.3). Os pontos representam nossos resultados experimentais para a intensidade (a menos de constantes) da transição $N_2(C^3\Pi_u, v'' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0)$, normalizados nas curvas teóricas em $E/n_0 \approx 17,4 \times 10^{-15} \text{ V cm}^2$. Este valor de E/n_0 corresponde a condições de descarga onde verifica-se a maior proximidade de $T_0 = 400 \text{ K}$ e $T_v = 4000 \text{ K}$.

Observamos que nas condições experimentais mais próximas de $T_0 = 400 \text{ K}$ e $T_v = 4000 \text{ K}$ (altos E/n_0), existe um bom acordo entre a evolução da concentração $[N_2(C)]$ calculada e os dados obtidos experimentalmente. A medida em que as condições experimentais distanciam-se destes valores de T_0 e T_v (baixos E/n_0), este acordo não mais é obtido. Tal fato pode, no entanto, ser devido a dependência existente entre os coeficientes $C_{X,0}^C$ e os valores de temperatura do gás e temperatura vibracional que se utilize para seu cálculo (Loureiro 1987).

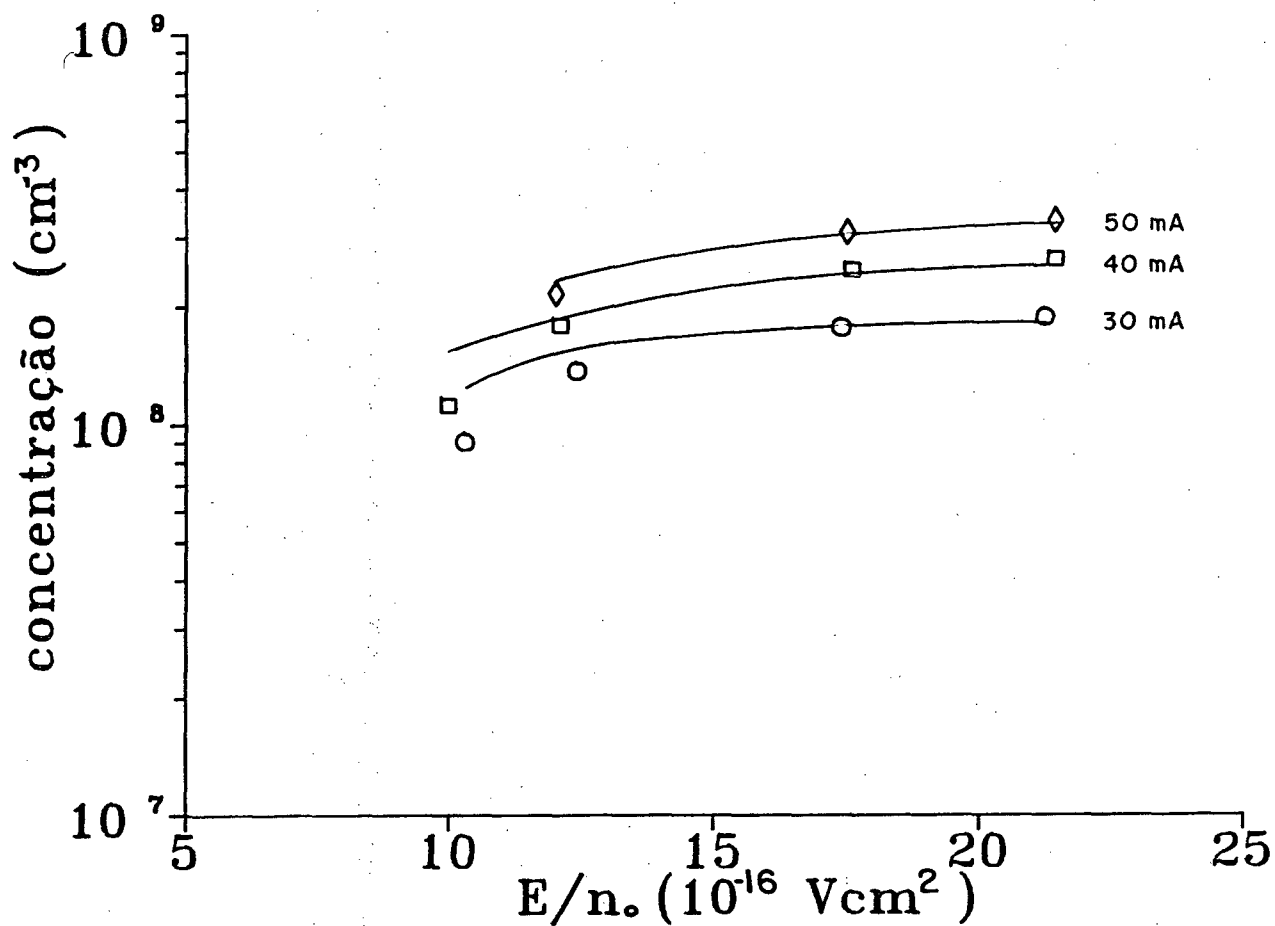
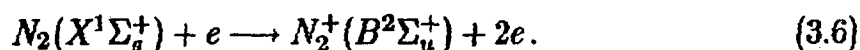


Figura 3.4 Evolução da concentração de moléculas no estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ em função de E/n_0 , calculadas em condições de $T_0 = 400 \text{ K}$ e $T_v = 4000 \text{ K}$. Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados nas curvas teóricas.

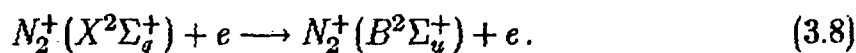
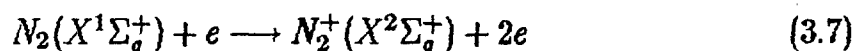
3.3 Estado iônico excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

No estudo da cinética da espécie iônica excitada $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ consideramos, a princípio, mecanismos de formação envolvendo unicamente impacto de elétrons, da seguinte forma:

- Ionização em uma etapa. O íon no estado excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ é formado por impacto de elétrons em moléculas no estado eletrônico fundamental



- Ionização em duas etapas. O íon no estado fundamental $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ é formado por impacto de elétrons em moléculas no estado eletrônico fundamental; os íons no estado $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ são excitados por impacto de elétrons, resultando o estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$



Quanto aos mecanismos de destruição, temos:

- íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

- Difusão. Segundo Loureiro (1987), a difusão será o mecanismo de perda predominante quando se verificar a desigualdade $\frac{D_{A^+}}{\lambda^2} > \alpha n_e$, onde "α" é o coeficiente de recombinação e " D_{se} " o coeficiente de difusão efetivo dos elétrons. Esta desigualdade pode ser escrita como

$$\delta_e < \frac{n_0 D_{se}}{\Lambda^2 n_0^2 \alpha} \quad (3.9)$$

com “ δ_e ” representando o grau de ionização (razão entre n_e e n_0).

Admitindo-se que o coeficiente de difusão efetivo coincide com o coeficiente de difusão ambipolar (D_a) e considerando-se, como é usual nas condições de interesse deste trabalho, que a energia média dos íons é muito inferior a dos elétrons, podemos escrever

$$D_a = \mu_{i0} \frac{n_L U_k}{n_0 e} \quad (3.10)$$

onde “ μ_{i0} ” e “ n_L ” representam, respectivamente, a mobilidade dos íons e a densidade de moléculas neutras, ambas nas condições normais de temperatura e pressão ($\mu_{i0} \approx 1,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ – Saporoschenko (1965); $n_L = 2,687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ – número de Loschmidt), “ e ” a carga do elétron e “ U_k ” é definida como energia característica ($U_k = e \frac{D_e}{\mu_e}$).

Conforme Loureiro (1987), se $p = 0,1 \text{ torr}$ ($n_0 = 3,22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para $T_0 = 300 \text{ K}$) e $R = 1 \text{ cm}$ ($\Lambda = 1/2,405 \text{ cm}$), a partir da desigualdade 3.9 obtemos $\delta_e < 1,62 \times 10^{-4}$, o que indica claramente constituir a difusão o mecanismo predominante de perda dos íons N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$) em nossas condições de trabalho, onde o grau de ionização “ δ_e ” é inferior a 10^{-5} .

Através da relação 3.10 calculamos o coeficiente de difusão nas diferentes condições de descarga. Utilizamos a energia característica U_k determinada por Loureiro (1987), a qual é apresentada na figura 3.5, em função de E/n_0 .

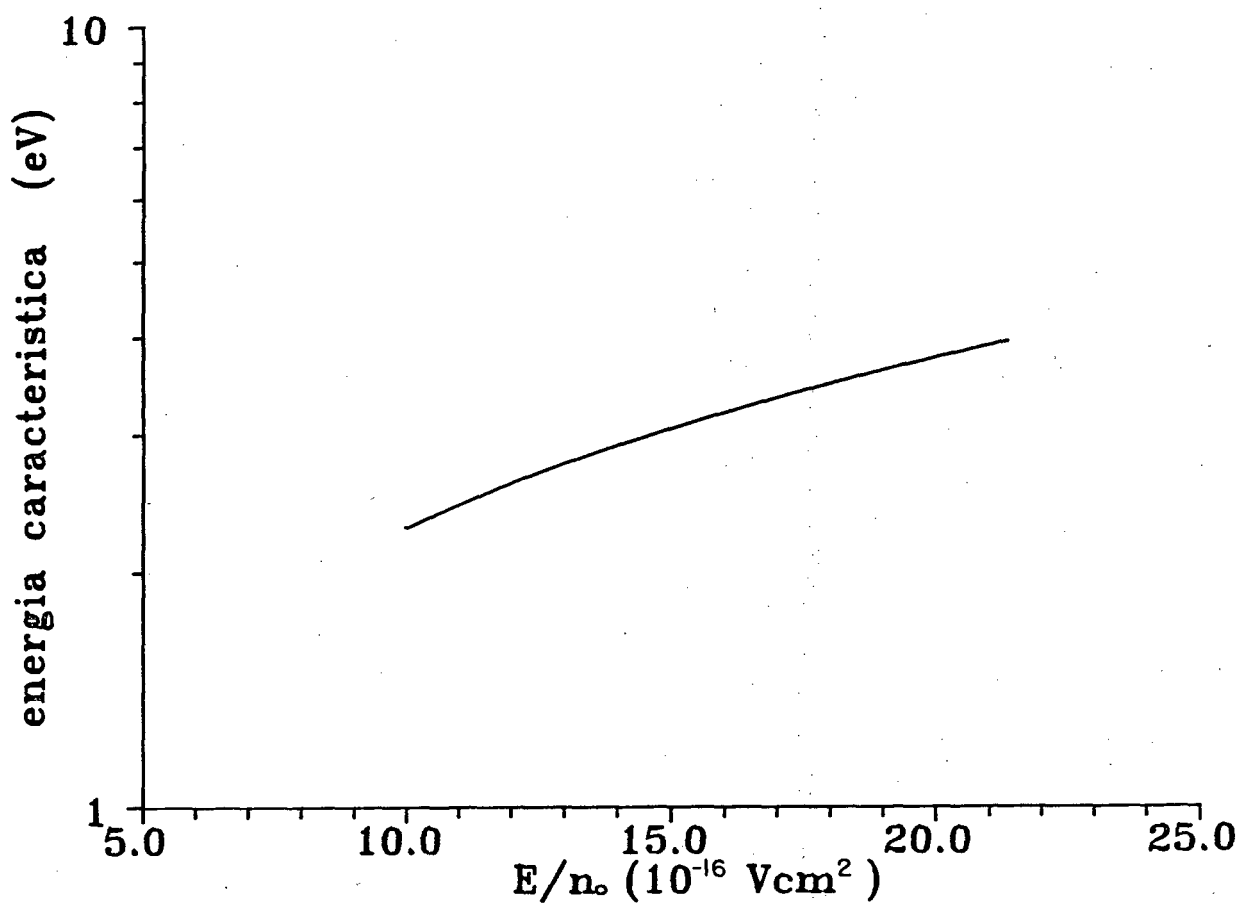
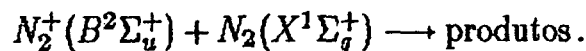


Figura 3.5 Energia característica (U_k) em função de E/n_0 , para $T_0 = 400 \text{ K}$ e $T_v = 4000 \text{ K}$, calculada por Loureiro (1987).

- fon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

- Transição radiativa para o estado fundamental $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. O tempo de vida do estado excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ é, segundo Lofthus e Krupenie (1977), $\tau_B^+ = 6,25 \times 10^{-8}$ s, o que implica em uma frequência de perda radiativa da ordem de $1,7 \times 10^7$ s⁻¹.

- *Quenching* com moléculas no estado eletrônico fundamental

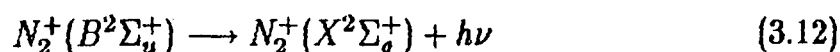
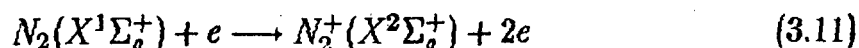


Segundo Chen et al. (1976), o coeficiente de *quenching* é $k_{B^+,X} = 3,44 \times 10^{-10}$ cm³s⁻¹. Para o valor máximo da densidade de moléculas neutras em nossas descargas ($4,7 \times 10^{16}$ cm⁻³), a frequência de perda por *quenching* ($\nu_q = k_{B^+,X}n_0$) é da ordem de $1,6 \times 10^7$ s⁻¹, comparável portanto, a frequência de perda radiativa.

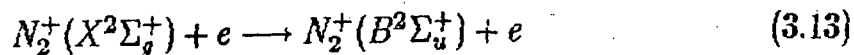
Com estas considerações o modelo cinético para ionização constitui-se, em resumo, dos mecanismos:

- fon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

- Formação

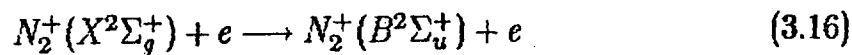
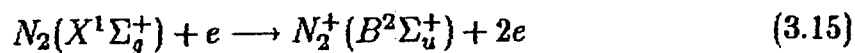


- Destruição

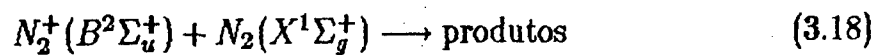
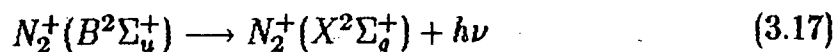


- fon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

- Formação



- Destruição



Este modelo cinético permite-nos escrever as equações de balanço para as espécies iônicas.

- íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2^+(X)]}{dt} = & n_e n_0 C_{X,0}^{X^+} + \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_B^+} - [N_2^+(X)] n_e C_{X^+,0}^{B^+} \\ & - [N_2^+(X)] \frac{D}{\Lambda^2}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

- íon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2^+(B)]}{dt} = & n_e n_0 C_{X,0}^{B^+} + [N_2^+(X)] n_e n_0 C_{X^+,0}^{B^+} \\ & - \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_B^+} - [N_2^+(B)] n_0 k_{B^+,X}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Em condições estacionárias

$$[N_2^+(X)] = \frac{n_e n_0 C_{X,0}^{X^+} + \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_B^+}}{(n_e C_{X^+,0}^{B^+} + \frac{D}{\Lambda^2})}, \quad (3.21)$$

e a concentração de íons no estado excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ é dada então, por

$$[N_2^+(B)] = \frac{n_e n_0 C_{X,0}^{B^+} + \frac{n_e^2 n_0 C_{X,0}^{X^+} C_{X^+,0}^{B^+}}{(n_e C_{X^+,0}^{B^+} + \frac{D}{\Lambda^2})}}{\frac{1}{\tau_B^+} + n_0 k_{B^+,X} - \frac{n_e C_{X^+,0}^{B^+}}{\tau_B^+ (n_e C_{X^+,0}^{B^+} + \frac{D}{\Lambda^2})}}. \quad (3.22)$$

Os coeficientes $C_{X,0}^{B+}$, $C_{X,0}^{X+}$ e $C_{X+,0}^{B+}$ são calculados com base no trabalho de Loureiro (1987), utilizando-se a expressão 3.1 escrita de acordo com o método de diferenças finitas, como indicado em seu trabalho, ou seja

$$C_{X,0}^Y = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \sum_{\epsilon} \sigma_{X,0}^Y(\epsilon) f_{\epsilon} u_{\epsilon} \Delta u \quad (3.23)$$

onde “ ϵ ” representa um intervalo genérico do eixo de energias, “ Δu ” a largura deste intervalo, “ u_{ϵ} ” o valor da energia no centro do intervalo, “ $\sigma_{X,0}^Y(\epsilon)$ ” o valor da secção eficaz no centro do intervalo e “ f_{ϵ} ” o valor da *f.d.e.* no centro do intervalo.

O limiar de energia para formação de íons N_2^+ é da ordem de 15,7 eV. As *f.d.e.* apresentadas por Loureiro (1987) – figura 3.1 – estendem-se a energias máximas de 16 eV (valores mais altos de E/n_0). No entanto, para o estudo dos processos de ionização é importante conhecermos as *f.d.e.* para energias superiores.

Neste sentido, supomos que as *f.d.e.* apresentadas por Loureiro (1987), referentes a $E/n_0 = 5 \times 10^{-16}$, 10^{-15} , $1,5 \times 10^{-15}$ e $2,11 \times 10^{-15} \text{ V cm}^2$ (valores representativos de nossas condições experimentais), comportam-se como maxwellianas a partir das energias mais elevadas, aproximando-as por retas tangentes aos seus últimos pontos até energias de 40 eV.

De forma a estimar a validade desta aproximação, calculamos o coeficiente de ionização total por impacto de elétrons ($C_{X,0}^{ion}$) através da relação 3.23, usando a mesma secção eficaz empregada por Loureiro (1987). Comparamos então, os valores por nós obtidos com os apresentados por este autor.

Desta comparação temos que:

– Para os valores mais elevados de $E/n_0 (\geq 1,5 \times 10^{-15} \text{ V cm}^2)$, nosso cálculo reproduz os resultados apresentados por Loureiro (1987).

- Para $E/n_0 = 10^{-15} \text{ V cm}^2$, nosso resultado superestima o de Loureiro (1987) em aproximadamente 25 %.

- Para $E/n_0 = 5 \times 10^{-16} \text{ V cm}^2$, nosso resultado é cerca de duas ordens de grandeza superior ao de Loureiro (1987).

Como para $E/n_0 \leq 10^{-15} \text{ V cm}^2$ a aproximação usada nas *f.d.e.*, para energias superiores, leva a valores superestimados do coeficiente $C_{X,0}^{ion}$, no cálculo dos coeficientes $C_{X,0}^{B+}$, $C_{X,0}^{X+}$ e $C_{X+,0}^{B+}$, desconsideramos a região de $E/n_0 < 10^{-15} \text{ V cm}^2$ e corrigimos os valores obtidos em $E/n_0 = 10^{-15} \text{ V cm}^2$ na mesma proporção em que o valor calculado para o coeficiente $C_{X,0}^{ion}$ superestima o valor apresentado por Loureiro (1987).

3.3.1. Coeficiente $C_{X,0}^{B^+}$

No cálculo deste coeficiente, usamos a secção eficaz apresentada em Itikawa et al. (1986) – figura 3.6 –, a qual é deduzida da secção eficaz de emissão para a transição $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, medida por Borst e Zipf (1970).

Como pode ser visto na figura 3.6, essa secção eficaz é bem descrita por uma reta do seu limiar (18,7 eV) até a energia de 30 eV. Desde que as f.d.e. por nós utilizadas decrescem significativamente na região de energias de 30 a 40 eV (a f.d.e. correspondente ao maior valor de E/n_0 é, em 40 eV, cerca de duas ordens de grandeza menor que em 30 eV), limitamos nossos cálculos à energia máxima de 30 eV.

Na figura 3.7 apresentamos o coeficiente $C_{X,0}^{B^+}$ em função de E/n_0 , para a condição de $T_0 = 400 K$ e $T_v = 4000 K$. O valor do coeficiente em $E/n_0 = 10^{-15} Vcm^2$ tem em conta a correção discutida anteriormente.

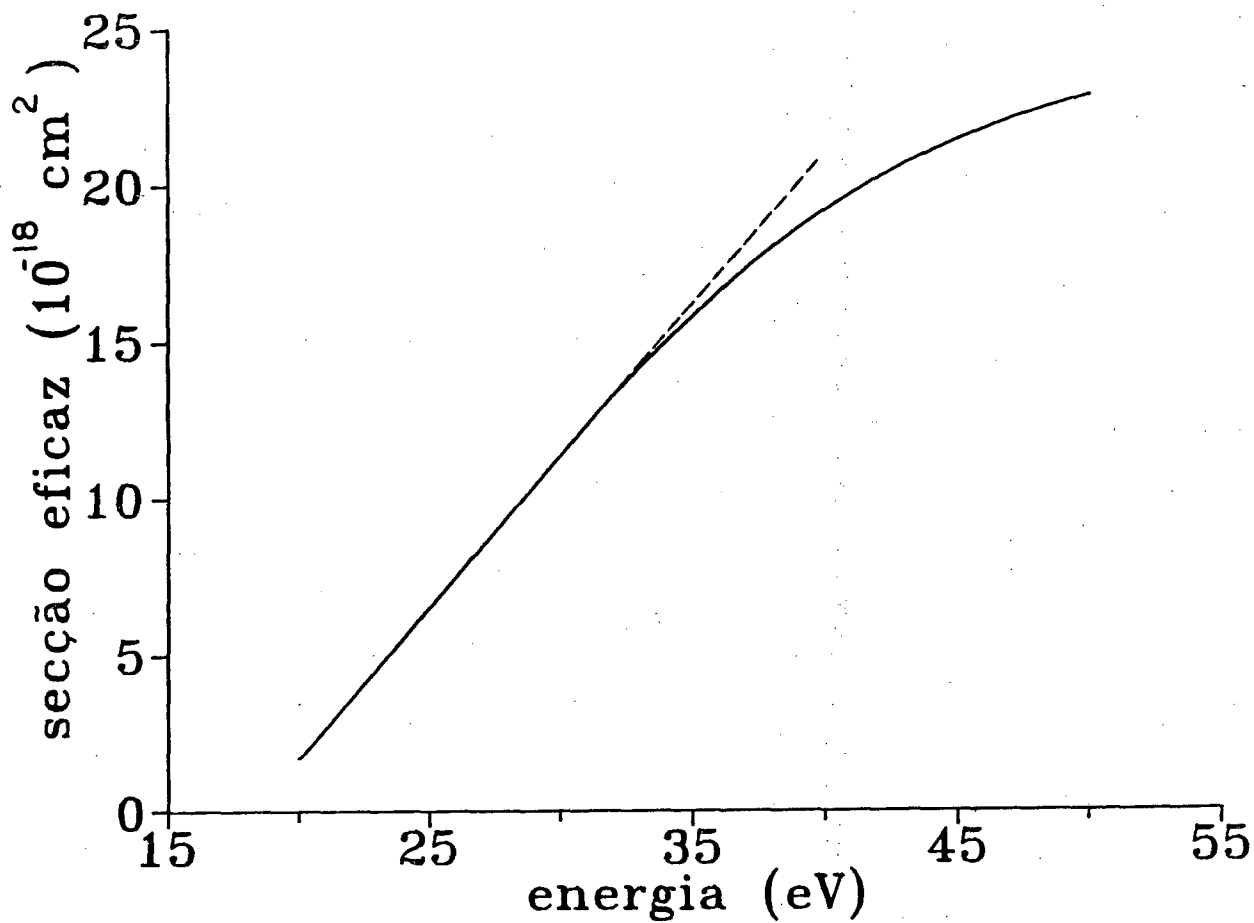


Figura 3.6 Secção eficaz para formação de íons no estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ por colisão de elétrons com moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ (extraído de Itikawa et al. 1986). A reta é a aproximação usada para energias $\leq 30 \text{ eV}$ (ver texto).

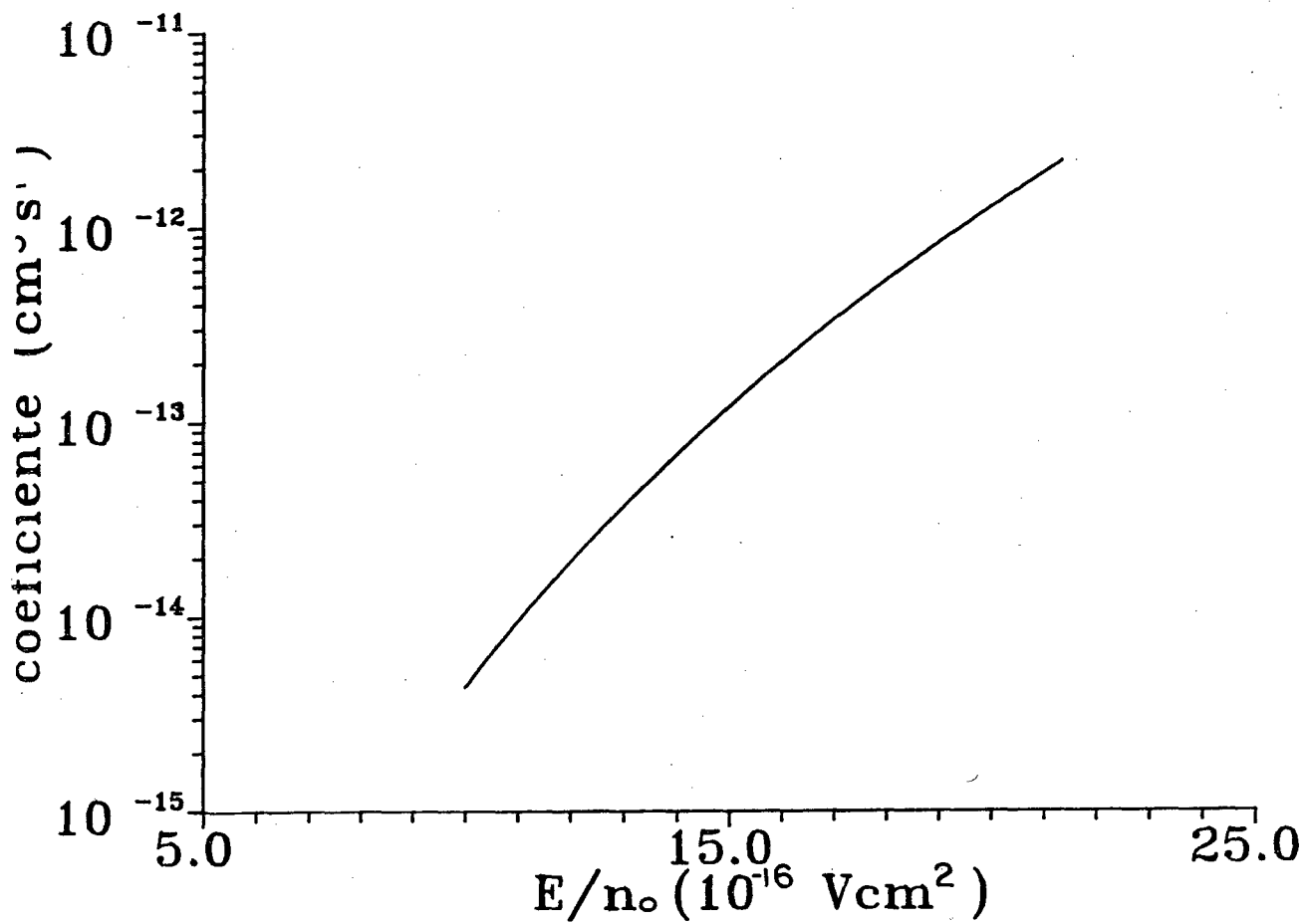


Figura 3.7 Coeficiente de formação de íons no estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ por impacto de elétrons em moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, em função de E/n_0 e para as condições de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

3.3.2. Coeficiente $C_{X,0}^{X+}$

Para o cálculo deste coeficiente usamos a secção eficaz apresentada por Cacciatore et al. (1982b) para a energia máxima de 20 eV - figura 3.8. Em tal trabalho, esta secção eficaz é calculada pelo método de Gryzinski (1964) extendido para sistemas moleculares por Bauer e Bartky (1965).

Supomos, para energias de 20 a 30 eV, que esta secção eficaz tem a mesma forma que a secção eficaz de ionização total ($\sigma_{X,0}^{ion}$) utilizada por Loureiro (1987) (obtida por Pitchford e Phelps 1982b a partir dos resultados experimentais de Rapp e Englander-Golden 1965) - figura 3.8.

Apresentamos na figura 3.9 o coeficiente $C_{X,0}^{X+}$ em função de E/n_0 , para a condição de $T_0 = 400 K$ e $T_v = 4000 K$. Do mesmo modo que para o coeficiente $C_{X,0}^{B+}$, o valor em $E/n_0 = 10^{-15} Vcm^2$ tem em conta a correção devido a aproximação na *f.d.e.*.

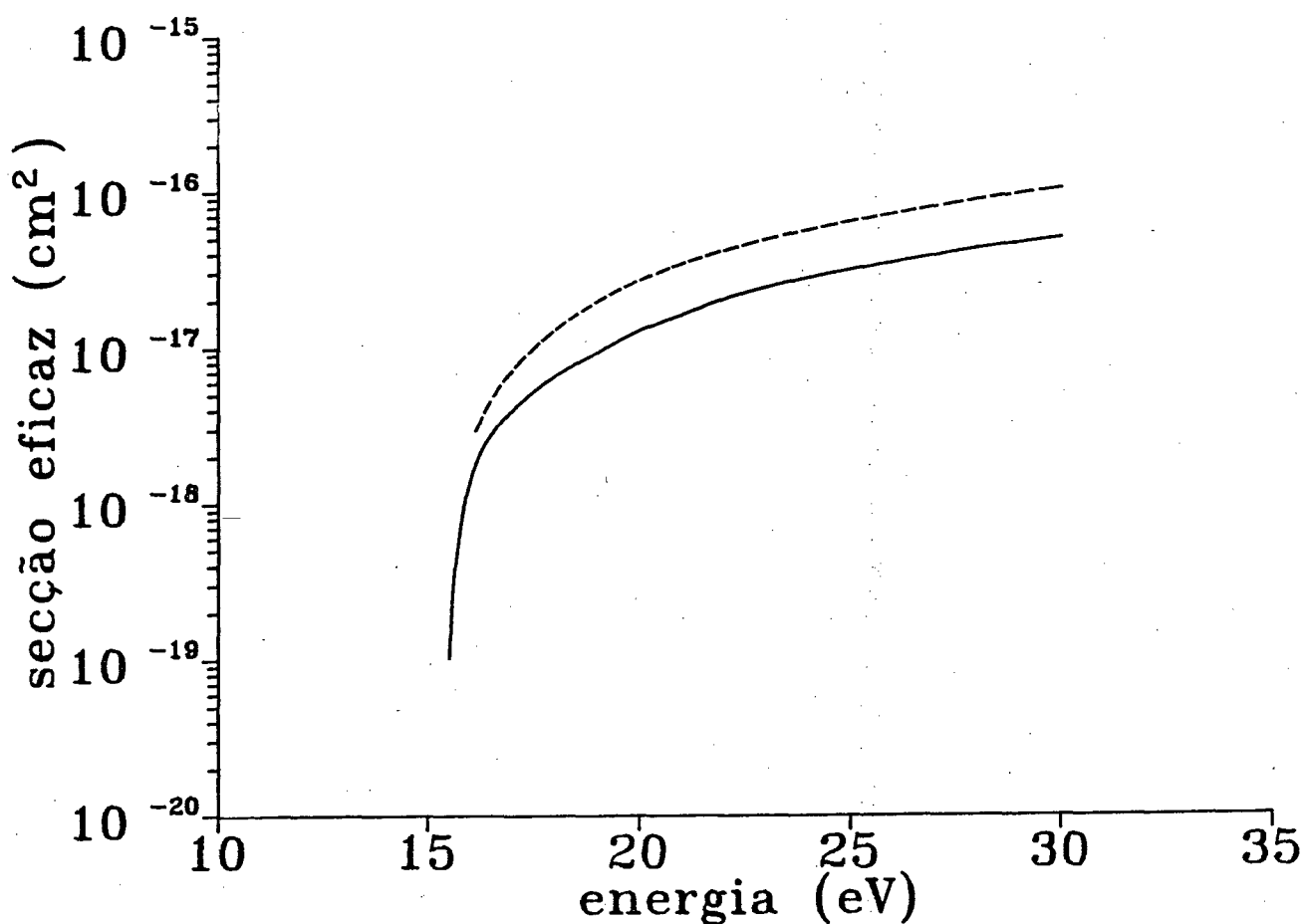


Figura 3.8 Secção eficaz para formação de íons no estado $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ por colisão de elétrons com moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ - curva a cheio - (extraído de Cacciatore et al. 1982b) e secção eficaz de ionização total por impacto de elétrons usada em Loureiro (1987) (ver texto) - curva a tracejado.

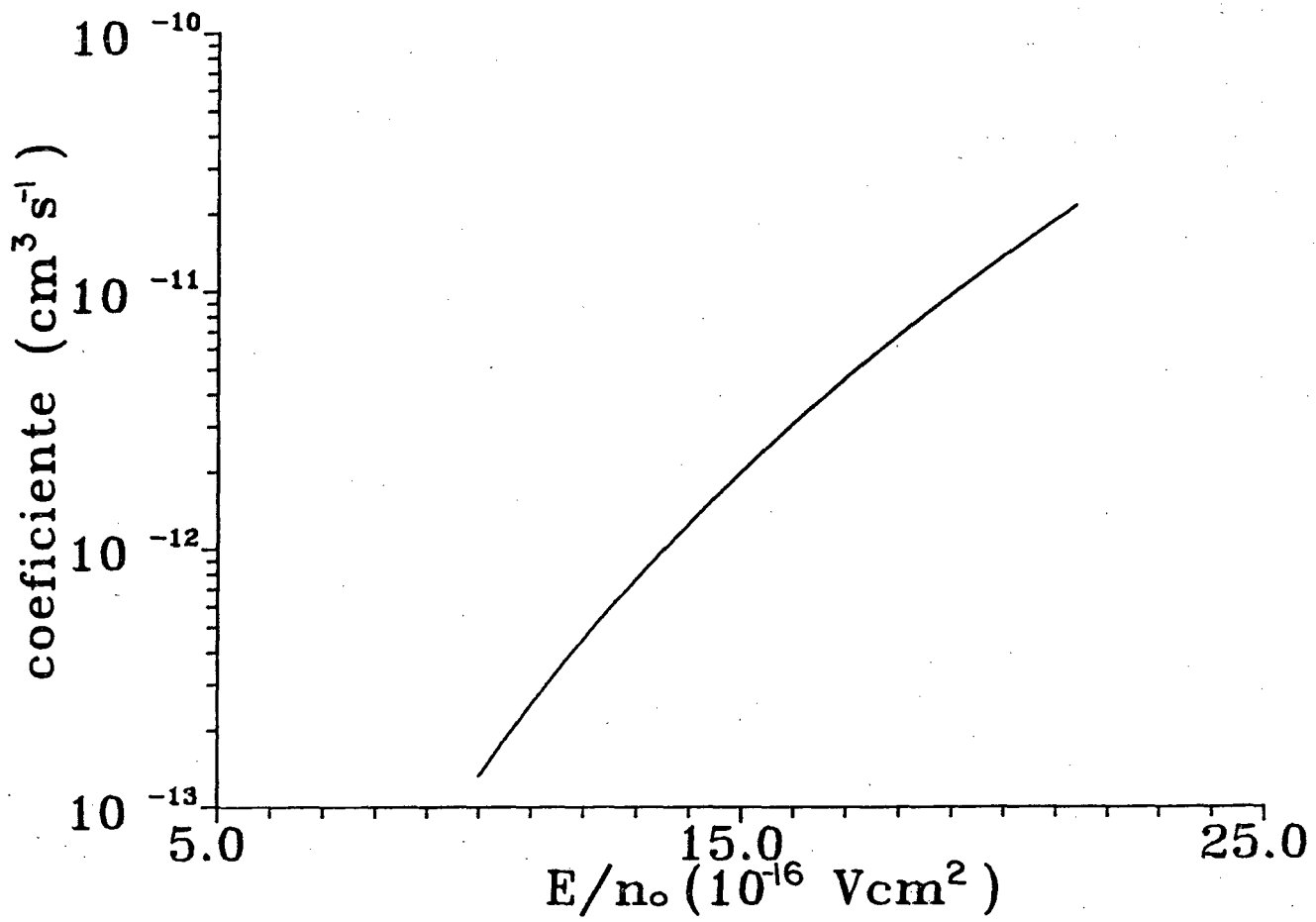


Figura 3.9 Coeficiente de formação de íons no estado $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ por impacto de elétrons em moléculas no estado $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, em função de E/n_0 e para as condições de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

3.3.3 Coeficiente $C_{X^+,0}^{B^+}$

A secção eficaz usada no cálculo deste coeficiente é a apresentada por Crandall et al. (1974) – figura 3.10 –, a qual é deduzida da secção eficaz de emissão para a transição $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0)$. O limiar de energia é de 3,17 eV, ponto no qual a secção eficaz tem o seu máximo valor.

Conforme a figura 3.1, as *f.d.e.* nesta região de energia são no mínimo duas ordens de grandeza maiores que nas energias máximas apresentadas por Loureiro (1987). Portanto, a aproximação feita nas *f.d.e.* para energias superiores às apresentadas por Loureiro (1987), não influencia significativamente o cálculo deste coeficiente.

Na figura 3.11 apresentamos o coeficiente $C_{X^+,0}^{B^+}$ em função de E/n_0 , para a condição de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

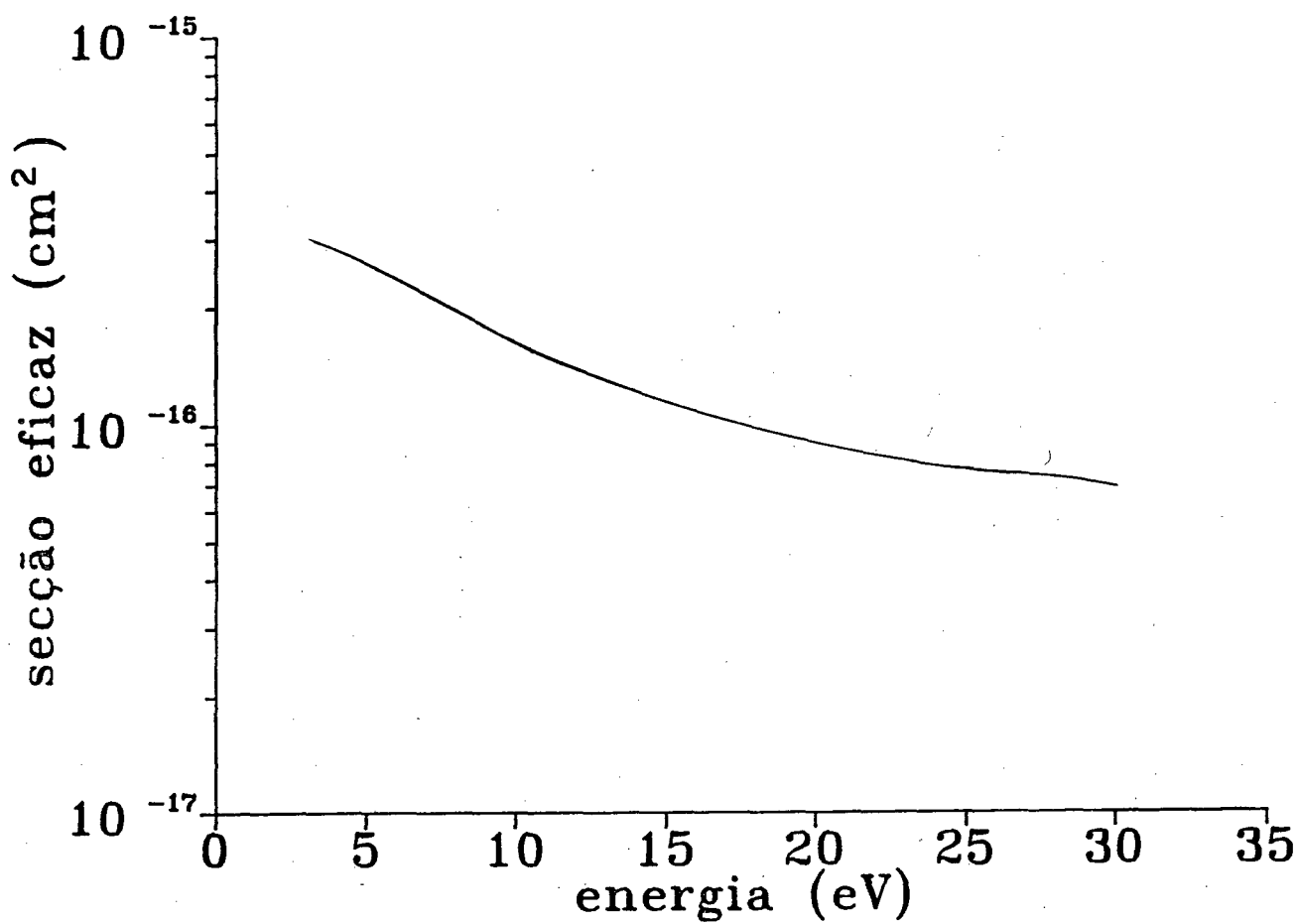


Figura 3.10 Secção eficaz para a excitação de íons $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ por impacto de elétrons, levando ao estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ (extraído de Crandall et al. 1984).

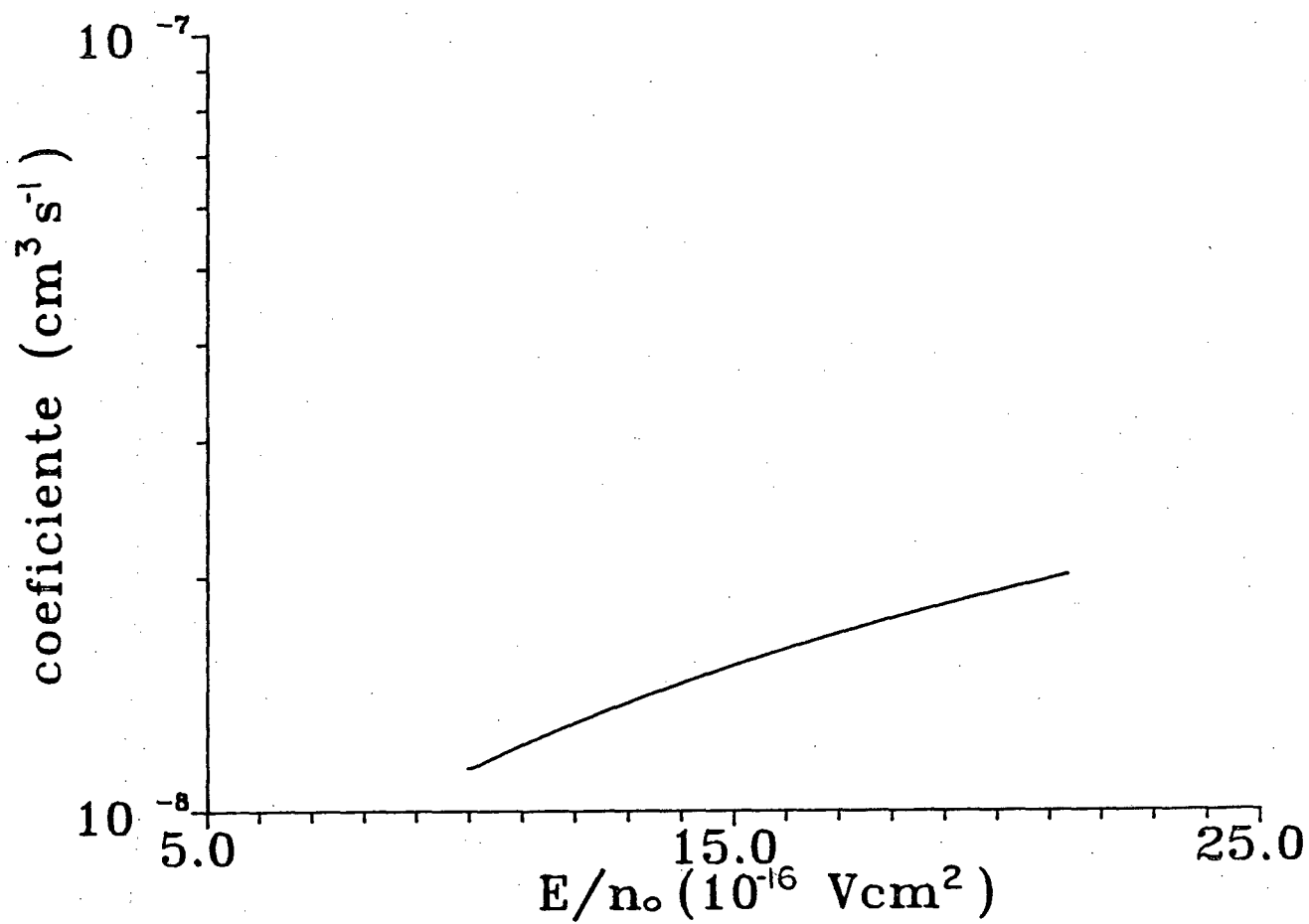


Figura 3.11 Coeficiente de excitação de íons no estado $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ por impacto de elétrons levando ao estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, em função de E/n_0 e para as condições de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

Conhecidos os coeficientes $C_{X,0}^{B^+}$, $C_{X,0}^{X^+}$ e $C_{X^+,0}^{B^+}$, podemos calcular a evolução da concentração de moléculas no estado iônico excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com as diferentes condições de descarga, por meio da expressão 3.22. Note que tal evolução refere-se a condições de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

Apresentamos na figura 3.12 os resultados teóricos obtidos para a evolução da concentração $[N_2^+(B)]$ em função do parâmetro E/n_0 . Os pontos representam nossos resultados experimentais para a intensidade (a menos de constantes) da transição $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v' = 0)$, normalizados nas curvas teóricas em $E/n_0 \approx 17,4 \times 10^{-15}\text{ Vcm}^2$. Este valor de E/n_0 corresponde a condições de descarga onde verifica-se a maior proximidade de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$.

Como podemos observar, a evolução da concentração $[N_2^+(B)]$ prevista teóricamente não descreve a evolução detectada experimentalmente. Os resultados experimentais mostram um decréscimo da concentração $[N_2^+(B)]$, tendendo a uma saturação com o aumento de E/n_0 , enquanto que teóricamente esta concentração cresce rapidamente com E/n_0 .

O desacordo observado certamente deve-se ao modelo cinético adotado, ou seja, à consideração de mecanismos de ionização envolvendo apenas colisões eletrônicas.

De fato, a determinação dos canais de ionização em descargas em nitrogênio é um problema ainda não resolvido:

- Além dos mecanismos eletrônicos, devem existir mecanismos vibracionais de ionização (ver por exemplo, Cacciatore et al. 1982).
- Não é bem determinada a região de descarga na qual um mecanismo é preponderante ao outro (Loureiro 1987, Jelenković e Phelps 1987).
- Os próprios mecanismos vibracionais preponderantes não estão estabelecidos.

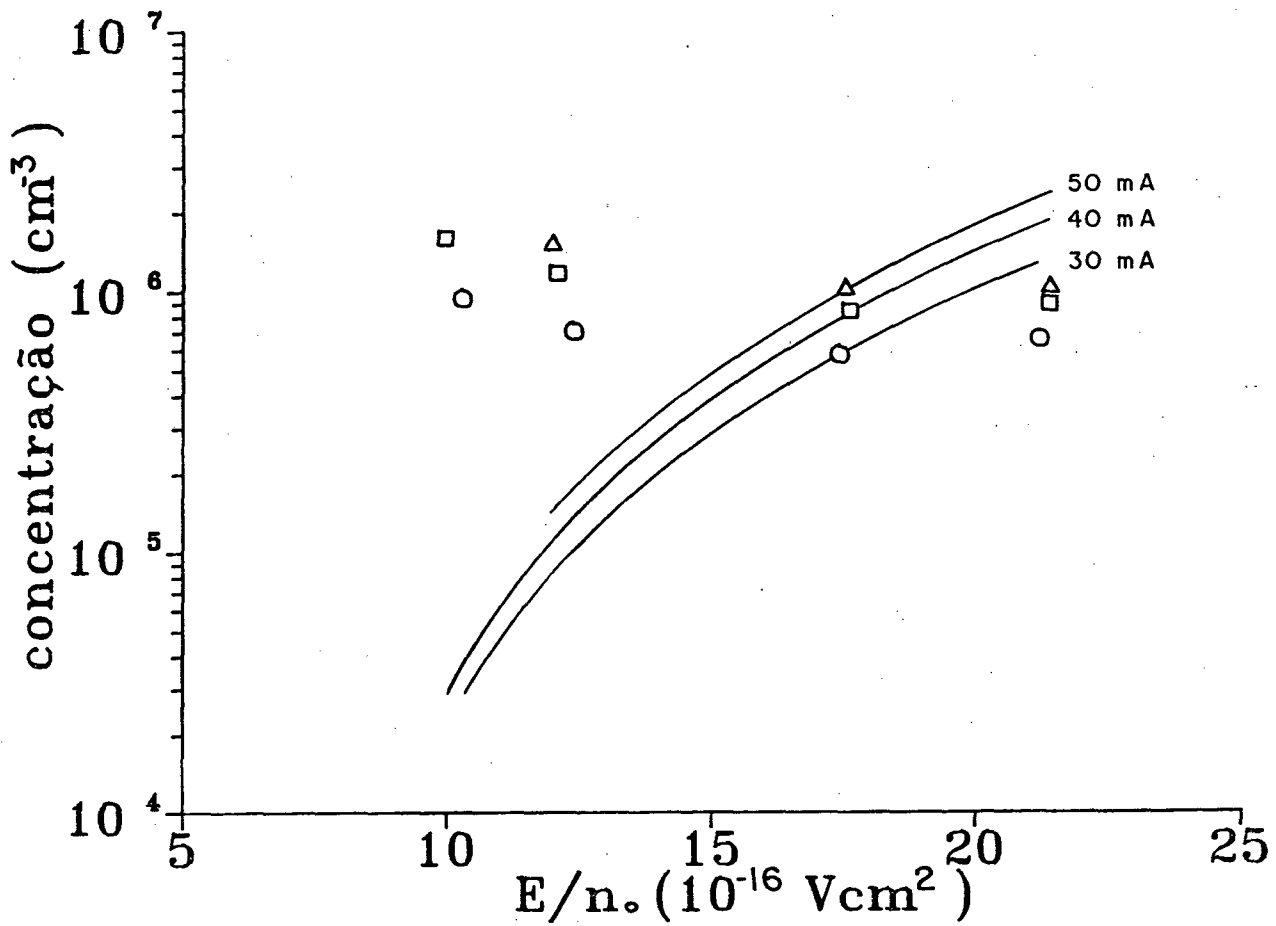


Figura 3.12 Evolução da concentração de íons no estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ em função de E/n_0 , calculada em condições de $T_0 = 400\text{ K}$ e $T_v = 4000\text{ K}$. Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados nas curvas teóricas.

Polak et al. (1977) concluem que em descargas em nitrogênio onde $p = 0,6$ a 6 torr; $i = 5$ a 75 mA; $E/n_0 = 3 \times 10^{-16}$ a 10^{-15} V cm², a maior contribuição para a ionização resulta, ou de colisões entre duas moléculas vibracionalmente excitadas no estado eletrônico fundamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, ocupando níveis vibracionais elevados ($v \geq 32$), ou de colisões entre moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 13)$ e moléculas metaestáveis $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$.

Golubovskii e Telezhko (1984), com base em um trabalho experimental realizado em descargas e pós-descargas em nitrogênio, em pressões não muito baixas ($p = 20$ a 80 torr; $i = 10$ a 100 mA), reforçam as conclusões de Polak et al. (1977). É demonstrado assim, a existência de duas zonas distintas de condições de descarga, cada uma com diferentes mecanismos de ionização predominantes:

- A baixas correntes a descarga é mantida por um mecanismo de ionização colisional envolvendo moléculas vibracionalmente excitadas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32)$.

- A correntes mais elevadas a descarga é mantida por colisões entre moléculas $N_2(X, v)$ e moléculas em estados eletrônicos elevados, provavelmente entre moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 13)$ e $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$. O papel das colisões eletrônicas neste segundo intervalo das condições de descarga (desde que $E/n_0 \leq 5 \times 10^{-16}$ V cm²) resume-se a excitação do estado metaestável $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$. Um segundo canal de ionização pode igualmente ocorrer através da colisão entre duas moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 25)$, permitindo a formação da molécula metaestável $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$ e posterior ionização desta última através de uma colisão com uma molécula $N_2(X, v \geq 13)$.

No entanto, Brunet et al. (1983) e Brunet e Serra (1985) apresentam conclusões bem diferentes. Para os valores de E/n_0 não muito elevados ($E/n_0 \leq 8 \times 10^{-16}$ V cm²) o mecanismo predominante resulta da colisão entre duas moléculas meta-

estáveis $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ ou entre uma molécula $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ e uma molécula $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Estas conclusões são baseadas nos trabalhos anteriormente realizados em pós-descarga em nitrogênio por Lund e Oskam (1969) e Chen e Goodings (1969), os quais analisaram as diversas combinações entre moléculas nos estados eletrônicos $A^3\Sigma_u^+$, $W^3\Delta_u$, $a'^1\Sigma_u^-$ e $a^1\Pi_g$ que podem conduzir à ionização. Lund e Oskam (1969) mostram que no caso da ionização ocorrer através da colisão entre duas moléculas ocupando estados eletrônicos metaestáveis, uma delas ocupa o estado $a'^1\Sigma_u^-$ e a outra um dos estados $a'^1\Sigma_u^-$, $A^3\Sigma_u^+$ ou $W^3\Delta_u$. Assim, de acordo com estes autores, apenas o estado $a'^1\Sigma_u^-$ é suficientemente povoado (em particular, os níveis vibracionais $v = 0$ e $v = 1$, através de cascatas radiativas a partir dos níveis vibracionais $a^1\Pi_g, v' > 0$) para poder desempenhar papel ativo na ionização.

As conclusões apresentadas em Brunet et al. (1983) e Brunet e Serra (1985) são assim, divergentes das apresentadas em Polak et al. (1977) e Golubovskii e Telezhko (1984).

Desse modo, a consideração de mecanismos vibracionais de ionização leva a modelos cinéticos complexos, que fogem ao âmbito deste trabalho.

Conclusão

Este trabalho foi realizado com a finalidade de obter informações sobre a formação de estados excitados do nitrogênio por impacto de elétrons, em descargas luminescentes neste gás.

Da análise de nossos resultados podemos observar que:

- A utilização de um modelo cinético para o estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ envolvendo apenas mecanismos de formação por impacto de elétrons e destruição por transição radiativa, conduz a resultados para a evolução da concentração $[N_2(C)]$ em acordo com os dados experimentais.

- Quanto à evolução da concentração da espécie iônica $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, o uso de um modelo cinético envolvendo apenas mecanismos de ionização por impacto de elétrons conduz a resultados divergentes dos dados experimentais. Este fato sugere a necessidade da inclusão, no modelo cinético, de mecanismos vibracionais de ionização.

Desta forma, no que se refere à formação de estados iônicos excitados, nosso trabalho não encerra o assunto, mas sim ressalta a necessidade de um melhor entendimento das seguintes questões:

- Determinação dos canais de ionização por colisão entre moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ preponderantes em descargas em nitrogênio, com seus respectivos coeficientes.

- Determinação das densidades de população e distribuições vibracionais de estados eletrônicos tripletos e singletos de interesse para a ionização.

Bibliografia

- BAUER, E. & BARTKY, C. D., *J. Chem. Phys.*, 43: 2466, 1965.
- BEHNKE, J. F.; GRIGULL, P. & SCHREIBNER, H., *Ergebnisse Gaselektronischer Untersuchungen Report C 526/78 - Ernst - Moritz - Arndt - Universität Greifswald (Rep. Dem. Alemanha)*, 1978.
- BORST, W. L. & ZIPF, E. C., *Phys. Rev. A*, 1: 834, 1970.
- BRUNET, H.; VINCENT, P. & SERRA, J. R., *J. Appl. Phys.*, 54: 4951, 1983.
- BRUNET, H.; VINCENT, P. & SERRA, J. R., *ibid*, 57: 161, 1985.
- BRUNET, H. & SERRA, J. R., *J. Appl. Phys.*, 57: 1574, 1985.
- BURNS, D. J.; GOLDEN, D. E. & GALLIARDT, D. W., *J. Chem. Phys.*, 65: 2616, 1976.
- CACCIATORE, M.; CAPITELLI, M.; GORSE, C.; MASSABIEAUX, B. & RICARD, A., *Lett. Nuovo Cimento*, 34: 417, 1982a.
- CACCIATORE, M.; CAPITELLI, M. & GORSE, C., *Chem. Phys.*, 66: 141, 1982b.
- CAPITELLI, M.; GORSE, C. & RICARD, A., *J. Phys. Lett.*, 42: L-185, 1981.
- CERNOGORA, G., *Étude des états métastables de l'azote atomique dans des décharges luminescentes*, Tese de Estado, Universidade de Paris-Sul, Orsay, 1980.
- CERNOGORA, G.; HOCHARD, L.; TOUZEAU, M. & FERREIRA, C. M., *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.*, 14: 2977, 1981.
- CERNOGORA, G.; FERREIRA, C. M.; HOCHARD, L.; TOUZEAU, M. & LOUREIRO, J., *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.*, 17: 4429, 1984.

- CHEN, Sin-Li & GOODINGS J. M., *J. Chem. Phys.*, 50: 4335, 1969.
- CHEN, C. H.; PAYNE, M. G.; HURST, G. S. & JUDISH, J. P.,
J. Chem. Phys., 65: 3863, 1976.
- COLLINS, C. B. & CUNNINGHAM, A. J., *Appl. Phys. Lett.*, 27: 127, 1975.
- CRANDALL, D. H.; KAUPPILA, W. E.; PHANEUF, R. A.; TAYLOR, P. O. &
DUNN, G. H., *Phys. Rev. A*, 9: 2545, 1974.
- DE SOUZA, A. R., *Transferts d'energie entre les molecules métastables
d'azote $N_2(A^3\Sigma)$ et les atomes et molecules d'oxygene*, Tese de
Estado, Universidade de Paris-Sul, Orsay, 1985.
- DE SOUZA, A. R.; TOUZEAU, M. & MUZART, J. L. R., *Rev. Fis. Aplic.
e Inst.*, 3: 53, 1988.
- DUSHMAN, S. & LAFFERTY, J. M., *Scientific Foundations of Vacuum
Technique*, Segunda Edição, New Yorque, John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- FERREIRA, C. M.; TOUZEAU, M.; HOCHARD, L. & CERNOGORA, G.,
J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys., 17: 4439, 1984.
- FISHER, E. R. & BAUER, E., *J. Chem. Phys.*, 57: 1966, 1972.
- GIBALOV, V. I.; SAMOILOVITCH, V. G. & WRONSKI, M., *Proc. 17th
International Symposium on Plasma Chemistry*, Eindhoven (Holanda),
1985, pag. 401.
- GOLUBOVSKII, Yu. B. & TELEZHKO, V. M., *High Temp.*, 22: 340, 1984.
- GORSE, C.; DILONARDO, M. & CAPITELLI, M., *Proc. Vth ESCAMPIG
5th European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics
of Ionized Gases*, Dubrovnik, 1980, pag. 93.
- GRYZINSKI, M., *Phys. Rev. A*, 138: 305, 1964.

- GRYZINSKI, M., *ibid.* 322, 1964.
- GRYZINSKI, M., *ibid.* 336, 1964.
- HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: volume 1 Spectra of diatomic molecules*, 2ª edição, New Yorque, Van Nostrand, Reinhold, 1950.
- ITIKAWA, Y.; HAYASHI, M.; ICHIMURA, A.; ONDA, K.; SAKIMOTO, K.; TAKAYANAGI, K.; NAKAMURA, M.; NISHIMURA, H. & TAKAYANAGI, T., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15: 985, 1986.
- JELENKOVIĆ, B. M., & PHELPS, A. V., *Phys. Rev. A*, 36: 5310, 1987.
- LOFTHUS, A. & KRUPENIE, P. H., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6: 113, 1977.
- LOUREIRO, J. M. A. H., *Estudo da cinética dos elétrons e das moléculas vibracionalmente excitadas em descargas luminescentes de azoto a baixas pressões*, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 1987.
- LUND, R. E. & OSKAM, H. J., *Z. Physik*, 219: 131, 1969.
- MASSABIEAUX, B., *Excitation de l'azote dans une décharge luminescente*, Tese 3º ciclo, Universidade de Paris-Sul, Orsay, 1982.
- MASSABIEAUX, B.; PLAIN, A.; RICARD, A.; CAPITELLI, M. & GORSE, C., *J. Phys B.: Atom. Molec. Phys.*, 16: 1863, 1983.
- MUZART, J. L. R., *Espectrômetro óptico*, Relatório interno, Depto. de Física, UFSC, 1980.
- NELSON, L. Y.; MULLANEY, G. T. & BYRON, S. R., *Appl. Phys. Lett.*, 22: 79, 1973.
- NEWMAN, L. A. & DE TEMPLE, T. A., *J. Appl. Phys.*, 47: 1912, 1976.
- NIGHAN, W. L., *Phys Rev. A*, 2: 1989, 1970.

- OKAZAKI, S.; OKAMURA, H.; MIYAMOTO, M.; KOGOMA, M. & MORIWAKI, T., *Proc. 7th International Symposium on Plasma Chemistry*, Eindhoven (Holanda), 1985, pag. 395.
- OVSYANNICOV, A., *Microwave and Laser diagnostics, em: Reactions under plasmas conditions*, volume 1, Ed. M. Venugopalan, John Wiley, 1971, pag. 487
- PHELPS, A. V. & PITCHFORD, L. C., *Phys. Rev. A*, *31*: 2932, 1985.
- PIPER, L. G., *J. Chem. Phys.*, *88*: 231, 1988.
- PITCHFORD, L. C. & PHELPS, A. V., *Phys. Rev. A*, *25*: 540, 1982a.
- PITCHFORD, L. C. & PHELPS, A. V., *Bull. Am. Phys. Soc.*, *27*: 109, 1982b.
- PLAIN, A. & RICARD, A., *Phys Lett.*, *95A*: 235, 1983.
- PLAIN, A.; GORSE, C.; CACCIATORE, M.; CAPITELLI, M.; MASSA-BIEAUX, B. & RICARD, A., *J. Phys. B*. *18*: 843, 1985
- POINTU, A. M., *Methods de mesure dans les plasmas - 1: Les sondes électrostatiques*, Relatório L. P. 151, Universidade de Paris-Sul, Orsay, 1974.
- POLAK, L. S.; SERGEEV, P. A. & SLOVETSKII, D. I., *High. Temp.*, *15*: 13, 1977.
- RAPP, D. & ENGLANDER-GOLDEN, P., *J. Chem. Phys.*, *43*: 1464, 1965.
- RICARD, A., *Proc. Lições convidadas 17th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, Budapeste (Hungria), 1985, pag. 320.
- SAPOROSCHENKO, M., *Phys. Rev.*, *139*: A352, 1965.
- SUCHARD, S. N.; GALVAN, L. & SUTTON, D. G., *Appl. Phys. Lett.*, *26*: 521, 1975.

- TACHIBANA, K. & PHELPS, A. V., *J. Chem. Phys.*, 71: 3544, 1979.
- WILLETT, C. S. & LITYNSKI, D. M., *Appl. Phys. Lett.*, 26: 118, 1975.
- YAGI, S. & TANAKA, M., *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 12: 1509, 1979.
- YOSHIDA, S.; PHELPS, A. V. & PITCHFORD, L. C., *Phys. Rev. A*, 27:
2858, 1983.