

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

Estudo de Descargas Elétricas em Misturas N_2/O_2

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

Jacimar Nahorny

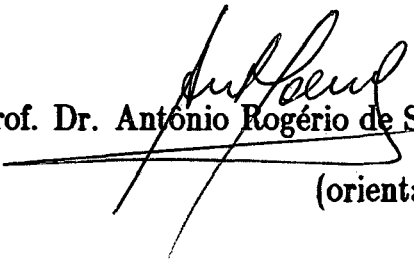
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil


Agosto - 1990.-

Estudo de descargas elétricas em misturas N_2/O_2

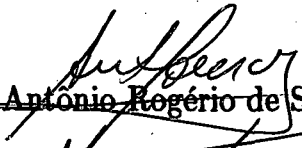
Jacimar Nahorny

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


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza
(orientador)


Prof. Dr. Hélio José Müller
(coordenador)

banca examinadora:


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza


Prof. Dr. Joel Louis René Muzart


Prof. Dr. Alexandre Lago

**Dedico este trabalho a João Nahorny,
pelos ensinamentos que me deixou e
dos quais tento basear cada novo
passo em minha vida.**

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Antônio Rogério de Souza pela participação efetiva na minha formação na área de plasma, e pela dedicação e paciência com que orientou este trabalho.

Ao prof. Dr. Joel L. R. Muzart pelas discussões e sugestões sempre construtivas na interpretação dos resultados.

Ao prof. Dr. Alexandre Lago pelas sugestões na correção e estruturação final deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em física.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em física pelo estímulo e pela amizade demonstrados durante a elaboração deste trabalho.

A minha família, e em especial a Amelia Casagrande Nahorny, pela dedicação e pelo carinho com que acompanharam todo este trabalho.

Aos agentes financiadores, CNPq e CAPES.

Resumo

Estudamos experimentalmente descargas elétricas em misturas N_2/O_2 , a baixas pressões e baixas correntes.

Determinamos os parâmetros, $n_e; \frac{E}{N}$; e T_r , fundamentais para a proposição de modelos cinéticos que descrevem a evolução da intensidade de bandas e raias em função da corrente elétrica da descarga.

Observamos a influência da presença de oxigênio molecular nestas descargas tanto do ponto de vista das medidas dos parâmetros elétricos e de temperatura, bem como na formação dos estados atômicos e moleculares excitados.

As análises espectroscópicas das descargas, nos permitiu identificar e estudar os estados emissivos $N_2(C) - N_2^+(B) - NO(A) - N_2(B) - O(^3P)$ para os quais escrevemos equações cinéticas que descrevem os principais mecanismos de excitação de tais estados.

Do estudo destes estados excitados fica claro que a presença de oxigênio molecular em uma descarga elétrica com nitrogênio, provoca relaxações nos níveis vibracionais do $N_2(X, v)$. Observamos que este efeito inibe mecanismos de formação do estado $N_2^+(B)$ por transferência colisional de energia. Esta relaxação também é importante na formação do $N_2(C)$, visto que o coeficiente de excitação por impacto eletrônico direto para este estado é uma função do número quântico vibracional 'v' do $N_2(X)$.

Quanto a formação do $NO(A)$, encontramos que ocorre um máximo na taxa de formação desta molécula para $\delta = 0.20$.

Abstract

We have studied experimentally N_2/O_2 low pressure and low current electrical discharges.

We have determined the fundamental parameters, n_e ; $\frac{E}{N}$; and T_r that allow us to formulate a kinetic model that describe the intensity evolutions of bands and raies as a function of the discharge current.

We have observed the influence of the molecular oxygen in N_2 discharge on the electrical parameters (E , n_e , etc.) and on the formation of excited atomic and molecular states.

The spectroscopic analyses of this discharges allow us to identify and to study the emissive states $N_2(C) - N_2^+(B) - NO(A) - N_2(B) - O(^3P)$. For these states we wrote the kinetics equations that describe the main excitations mechanisms.

From the study of these excited states it becomes clear that the presence of oxygen in a N_2 electrical discharge will quench the vibrational levels of $N_2(X, v)$. Oxygen also prevent the excitation of $N_2^+(B)$ state by collisional energy transfert. This quenching is also important for the $N_2(C)$ excitation, since the excitation coefficient by direct electronic impact to this state is a function of the vibrational quantum number v of the $N_2(X)$.

About the excitation of $NO(A)$, we have found a maximum on the formation rate of this molecule at $\delta = 0.20$.

	página
Indice Geral	
Lista de Símbolos	viii
Introdução	1
I - Montagem Experimental	3
I.1 - Descrição da descarga	3
I.2 - Determinação da densidade eletrônica	6
I.3 - Medidas do campo elétrico	10
I.4 - Medidas espectroscópicas	11
II - Medidas Elétricas e de Temperatura	17
II.1 - Campo elétrico	17
II.2 - Densidade eletrônica	23
II.3 - Temperatura rotacional	29
III - Evolução de Bandas e Raias	35
III.1 - Evolução da banda 337.1nm	36
III.2 - Evolução da banda 391.4nm	50
III.3 - Evolução da banda 237.0nm	60
III.4 - Evolução da banda 646.8nm	68
III.5 - Evolução da banda 844.6nm	76
Conclusão	84
Bibliografia	87

Lista de Símbolos

A_Y - Coeficiente de emissão espontânea de Einstein para um elemento no estado Y.

c - Velocidade da luz no vácuo.

$C_{X,v}^{Y,v'}$ - Coeficiente de excitação de moléculas no estado (X,v) para o estado (Y,v') , por impacto eletrônico direto.

D_a - Coeficiente de difusão ambipolar.

E - Campo elétrico.

$\frac{E}{N}$ - Campo elétrico reduzido.

E_v - Energia correspondente ao estado eletrônico v .

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

f.d.v. - Função de distribuição vibracional.

h - constante de Planck.

i - corrente elétrica.

I - Intensidade.

K - Constante de Boltzmann.

K_v - Coeficiente de reação por interação colisional entre moléculas no estado vibracional v (quenching, pooling).

n_e - densidade eletrônica.

$[X]_{p,T}$ - densidade de moléculas do elemento X no estado fundamental corrigida pela pressão e temperatura.

p - Pressão.

q - Carga elementar.

T_t - Temperatura translacional.

T_r - Temperatura rotacional.

T_v - Temperatura vibracional.

τ_y - Tempo de vida de um estado excitado y .

v_d^e - Velocidade de deriva dos elétrons.

v_d^+ - Velocidade de deriva de íons positivos.

v_d^- - Velocidade de deriva de íons negativos.

Z - Função de partição.

Λ - Comprimento característico de difusão.

δ - Concentração relativa de $O_2 = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]}$.

γ - Coeficiente de perdas.

INTRODUÇÃO

A necessidade crescente de aplicações industriais de processos físicos envolvendo plasma de baixas pressões e temperaturas, no tratamento de superfícies metálicas, tais como nitretação iônica¹, depósitos de filmes finos de polímeros², etc., gerou uma grande demanda de estudos de processos fundamentais deste tipo de plasma. A quantidade e complexidade dos fenômenos envolvidos nestes processos é muito grande, permitindo-nos afirmar que a maior parte destes ainda são pouco conhecidos. Assim estudos que levem a caracterização das espécies existentes no plasma, para uma conseqüente modelação ou correlação com as propriedades superficiais são de extrema importância.

A partir de estudos realizados por outros pesquisadores^{3,4}, notamos que à adição de oxigênio molecular à uma descarga em nitrogênio provoca efeitos interessantes tais como: Alteração na densidade de espécies excitadas; Relaxação dos níveis vibracionais superiores; diminuição da temperatura rotacional; etc., e que são objetos de estudo deste trabalho. Além do que, sendo N_2/O_2 a principal componente da atmosfera, estes estudos podem fornecer informações sobre a síntese de óxido de nitrogênio⁵ e de ozônio⁶, de grande importância nas regiões de alta atmosfera^{37,41}, e em diversos processos industriais.

Nosso trabalho constitui-se num estudo espectroscópico de descargas D.C. em misturas N_2/O_2 , onde são identificadas a evolução das diversas espécies excitadas $NO(\gamma) - N_2(C) - N_2^+(B) - N_2(B)$ e $O_2(^3P)$, em função dos parâmetros da descarga pressão, corrente, densidade eletrônica, campo elétrico, etc. Nossos resultados são

uma primeira prospecção de descargas nestas misturas com vista a uma modelação, a qual nos fornecerá informações importantes tanto do ponto de vista das aplicações como das interpretações fundamentais.

No capítulo I, descrevemos sucintamente o dispositivo experimental utilizado, bem como as técnicas de medidas utilizadas.

Os dados experimentais referentes a densidade eletrônica (n_e); campo elétrico reduzido ($\frac{E}{N}$); e temperatura rotacional (T_r), são apresentados e discutidos no capítulo II. Estes parâmetros são determinados a partir de técnicas bem conhecidas e utilizadas largamente por diversos autores.

Um estudo da evolução de bandas e raias, de fundamental importância para as interpretações relativas as densidades de estados excitados é feito no capítulo III. Apresentamos também modelos teóricos com base em equações de balanço cinético para cada estado excitado.

Devido a complexidade dos fenômenos envolvidos em descargas N_2/O_2 , muitos dos coeficientes de taxa de vários compostos e estados excitados não são bem conhecidos, obrigando-nos assim a fazer várias suposições e simplificações quando nos referimos a estes coeficientes. Assim sendo os nossos resultados são interpretados sempre de uma forma quantitativa em relação as equações de balanço cinético propostas.

CAPÍTULO I

MONTAGEM EXPERIMENTAL

A montagem experimental é apresentado esquematicamente na figura I.1.a. Para maior clareza faremos uma descrição separadamente de cada uma das partes que o compõe, quais sejam:

- a descarga.
- a montagem para medidas de densidade eletrônica e campo elétrico.
- as análises espectroscópicas.

I.1 DESCRIÇÃO DA DESCARGA

O tubo de descarga, de 0.8cm de diâmetro interno e 80cm de comprimento, é construído em duas partes unidas entre si por junções metálicas. A parte central, é constituída de um tubo de quartzo para permitir medidas de densidade eletrônica por cavidade ressonante, visto que o vidro comum absorve o sinal de microondas, impossibilitando uma análise eficiente. As extremidades do tubo são construídas em vidro pyrex, onde são introduzidas sondas de Langmuir⁷, para medidas de campo elétrico axial. Os eletrodos de ferro colocados lateralmente ao tubo permitem o estabelecimento da descarga sem que haja grande perturbação nas medidas espectroscópicas axiais.

Uma fonte D.C. de tensão variável (0 - 3000 V), permite-nos obter correntes entre 0 e 50mA, suficiente para se obter uma descarga elétrica estável.

A mistura gasosa N_2/O_2 , é feita num reservatório construído em aço inox, com capacidade para 5 litros. Sua composição é definida a partir de medidas das pressões parciais de cada gás.

Antes da elaboração de cada mistura, todo o conjunto é bombeado por um sistema de vácuo a difusão até uma pressão limite de 10^{-6} torr. Além disso durante os experimentos um pequeno fluxo da mistura gasosa é mantido, o que permite renovar o gás e minimizar assim o efeito de possíveis contaminações por impurezas provenientes das paredes ou dos eletrodos. A pressão na descarga é determinada por um medidor a capacitância MKS Baratron-220CA, previamente calibrado, cujo erro de medida, segundo o fabricante, é inferior a 1% .

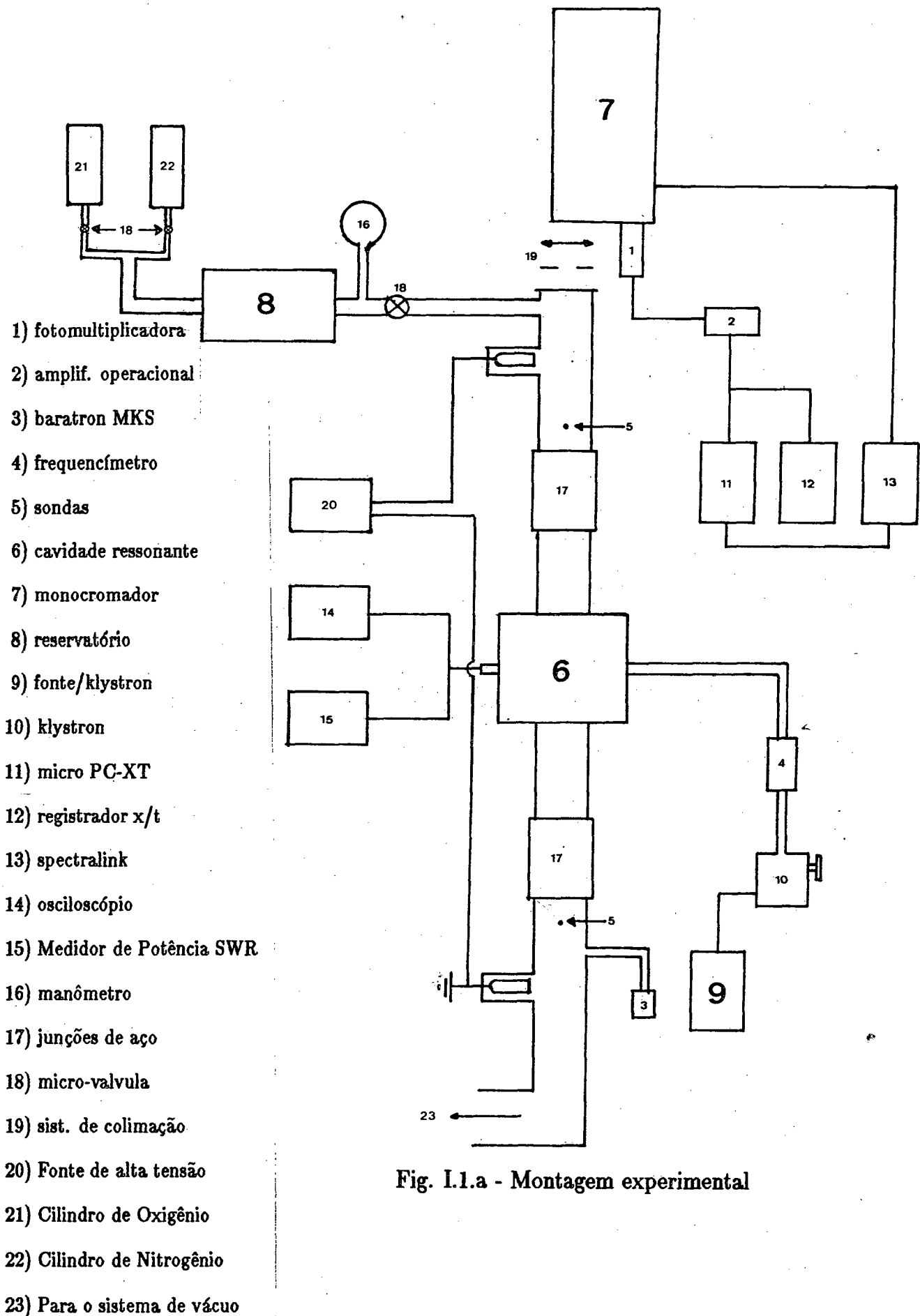


Fig. I.1.a - Montagem experimental

I.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA

A densidade eletrônica é determinada pela técnica da cavidade ressonante⁸. Tal método é baseado no fato de que um plasma confinado no interior de uma cavidade ressonante muda as características dielétricas do meio, provocando assim um deslocamento na frequência de ressonância da cavidade. Em primeira aproximação pode-se considerar este deslocamento como diretamente proporcional a densidade eletrônica média interna a cavidade.

Por questões de simetria escolhemos uma cavidade cilíndrica de raio interno $a = 53.95\text{mm}$, coaxial a coluna positiva do plasma, e ressonante para o modo TM_{020} . Neste modo o campo elétrico possui somente uma componente na direção axial da cavidade, podendo ser representado por uma função do tipo:

$$E_x = E_0 J(\chi_{02} \frac{r}{a}) \quad (1)$$

onde, E_0 é o campo no centro da cavidade; χ_{02} é a segunda raiz de ordem zero da função de Bessel; a é o raio da cavidade.

Para testarmos a montagem experimental para as medidas de densidade eletrônica, realizamos análises preliminares em argônio, de modo a compararmos com os valores obtidos por outros autores¹⁰, que mediram este mesmo parâmetro em condições similares as nossas. Nas figuras I.2.a e I.2.b, são mostrados os nossos resultados comparados com os dados da literatura¹⁰. Podemos observar a boa concordância com os valores obtidos por Jorda⁹, o que comprova a boa precisão do nosso sistema.

Analisando a equação da continuidade e as velocidades de deriva para cada gás neste tipo de descarga, podemos obter indicações sobre o valor da densidade eletrônica. A equação obtida para a densidade de corrente é:

$$J = n_e q v_d^e + n_- q v_d^+ - n_+ q v_d^- \quad (2)$$

onde, q é a carga elementar; v_d^e , v_d^+ , v_d^- , são as velocidades de deriva dos elétrons, íons positivos, e íons negativos, respectivamente. Tanto a velocidade de deriva dos íons positivos como dos negativos³⁴, podem ser desprezadas quando comparadas com a velocidade de deriva dos elétrons ($v_d^+ \approx v_d^- \approx 10^4 \text{ m/s}$ enquanto que $v_d^e \approx 10^7 \text{ m/s}$). Assim a equação (2) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$n_e = \frac{I}{q \cdot A \cdot v_d^e} \quad (3)$$

sendo A a seção reta da coluna positiva; I a corrente da descarga.

Porém os resultados obtidos por esta expressão, como podemos observar na figura II.2.a, são muito superiores aos determinados experimentalmente. Em certas condições este desvio chega até a 100%. É interessante observar que resultados obtidos por outros autores⁶ para o oxigênio, utilizando o mesmo tipo de análise, também apresenta um desvio semelhante. Tal fato pode ser devido a imprecisões na determinação da velocidade de deriva, ou a outros processos como emissão secundária a nível do catodo.

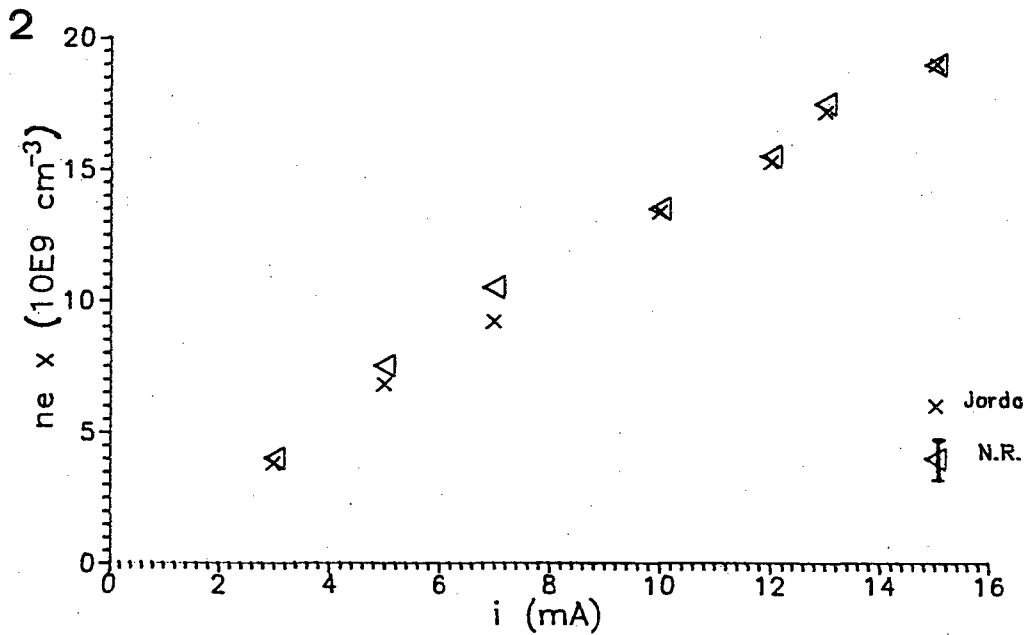
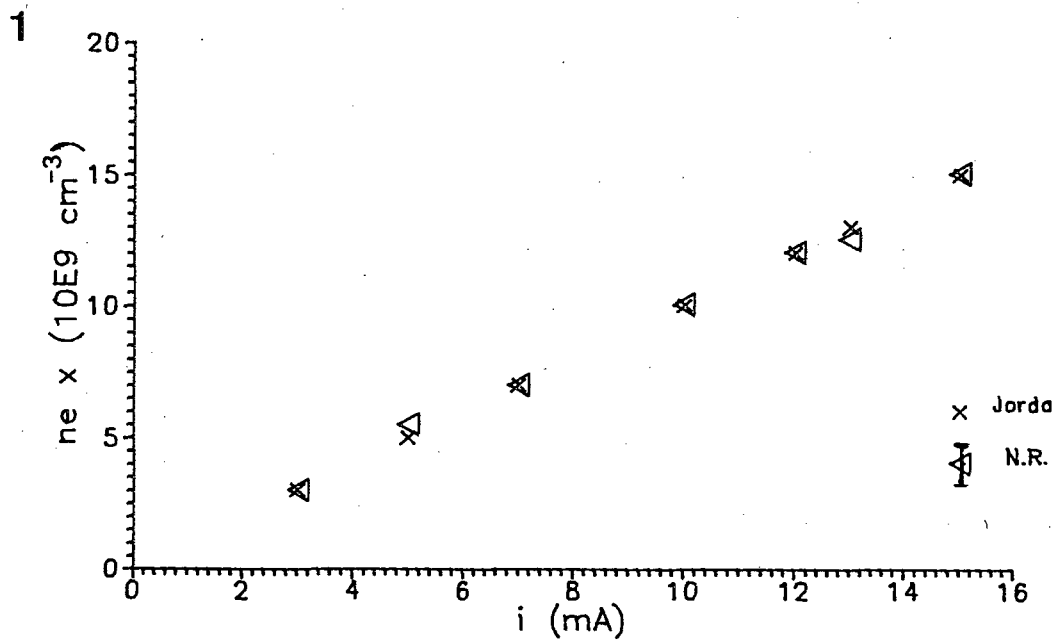


Fig. I.2.a - Medidas da densidade eletrônica em função da corrente de descarga em Argônio para pressões de: 1) 0.10torr e 2) 0.20torr.

resultados obtidos por JORDA⁹

N.R. - nossos resultados

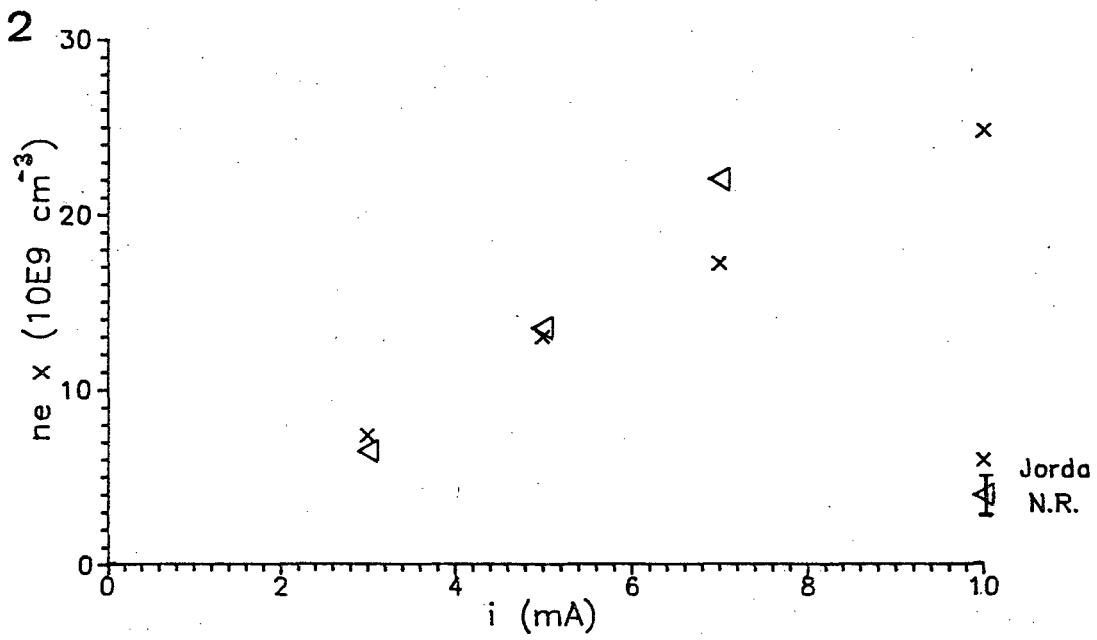
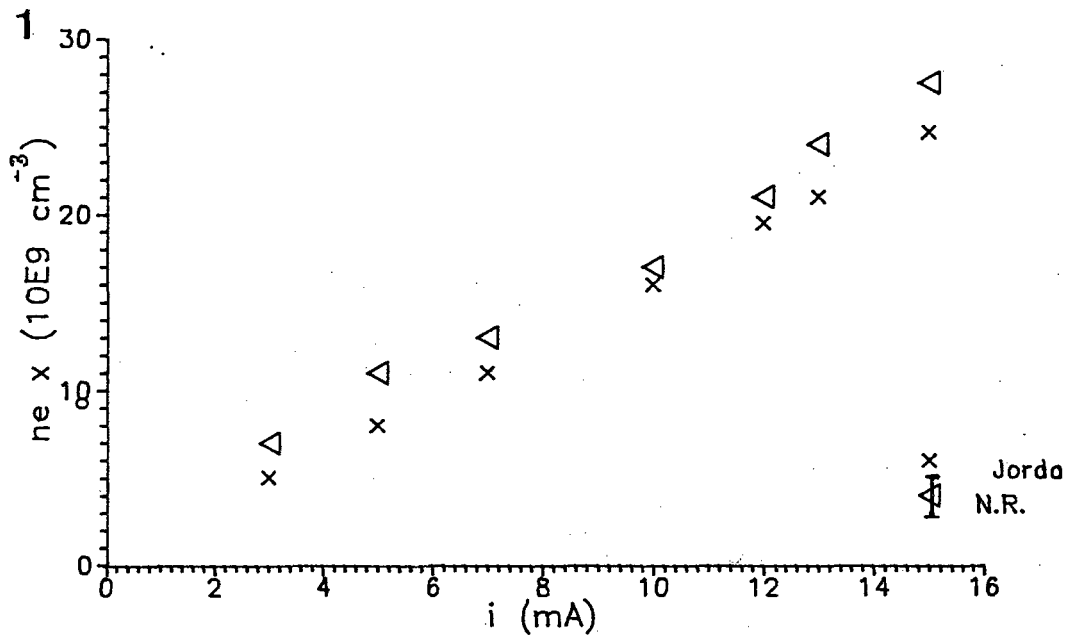


Fig. 1.2.b - Medidas da densidade eletrônica em função da corrente de descarga em Argônio para pressões de: 1) 0.50torr e 2) 1.00torr.

I.3 MEDIDAS DO CAMPO ELÉTRICO

Na figura I.3.a apresentamos o esquema do experimento destinado a determinação do campo elétrico na coluna positiva da descarga. Este nos permite medir a diferença de potencial ΔV entre dois pontos do plasma, através de duas sondas de tungstênio, cilíndricas com diâmetro de 0.1mm e comprimento de 3.0mm, separadas por 20cm.

As medidas de potencial são feitas com a ajuda de uma ponteira de alta tensão com resistência de $75M\Omega$ e fator de atenuação 1000:1. Um voltímetro de alta impedância ($1000M\Omega$) fornece leituras de ΔV com precisão de 4 e 1/2 dígitos.

A montagem (vide fig. I.3.a), nos garante uma corrente elétrica muito pequena ($\sim \mu A$) coletada do plasma pelas sondas, muito inferior à corrente de descarga ($\sim mA$), evitando assim perturbações significativas na coluna positiva.

O campo elétrico axial pode então ser determinado pela relação:

$$E = \frac{\Delta V}{\Delta X} \quad (4)$$

onde ΔX , é a distância entre as duas sondas.

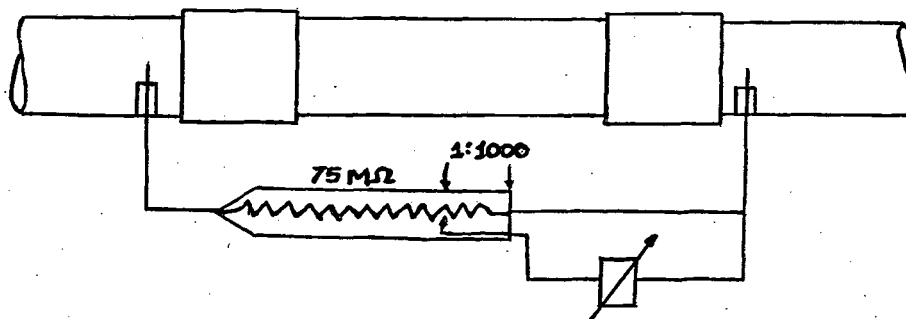


Fig. I.3.a - Esquema da montagem experimental para determinação do campo elétrico na coluna positiva.

I.4 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

As medidas espectroscópicas são feitas por meio de um monocromador Jobim - Ivon HR640, com distância focal 640mm, equipado com uma rede holográfica de 1200 linhas/mm e área útil de 100x100mm, possibilitando assim uma resolução máxima à 400nm da ordem de 26000, o que corresponde a $\Delta\lambda \approx 0.015nm$.

Na fenda de saída do monocromador está colocada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, com boa eficiência na faixa de 200 a 900nm. O sinal gerado na fotomultiplicadora é amplificado por um fator 100X, e digitalizado com resolução de 10 bits por uma placa conversora analógico-digital (CAD 10/20 Links), finalmente é tratado e armazenado em disco magnético de um micro computador PCXT. Todo o sistema ótico assim constituído apresenta uma resposta espectral, na faixa de 350 a 850 nm de acordo com a curva da figura I.4.a. Nas figuras I.4.b, a I.4.e, apresentamos um espectro típico da mistura N_2/O_2 , entre 200 e 900nm, nas seguintes condições: corrente de descarga "i = 30mA"; pressão "p = 0.20 torr"; $\delta = 0.20^\dagger$. Como pode-se observar este espectro mostra bandas proeminentes do primeiro e segundo sistemas positivos do nitrogênio além de bandas do $NO(\gamma)$. A emissão do primeiro sistema negativo do nitrogênio é evidenciada pela banda 391.4nm, e do oxigênio atômico pelas raias 777.0nm e 844.2nm.

† O parâmetro δ é definido como: $\delta = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]}$; onde $[O_2]$ e $[N_2]$ são as concentrações relativas de oxigênio e nitrogênio molecular respectivamente, calculadas através da lei dos gases ideais.

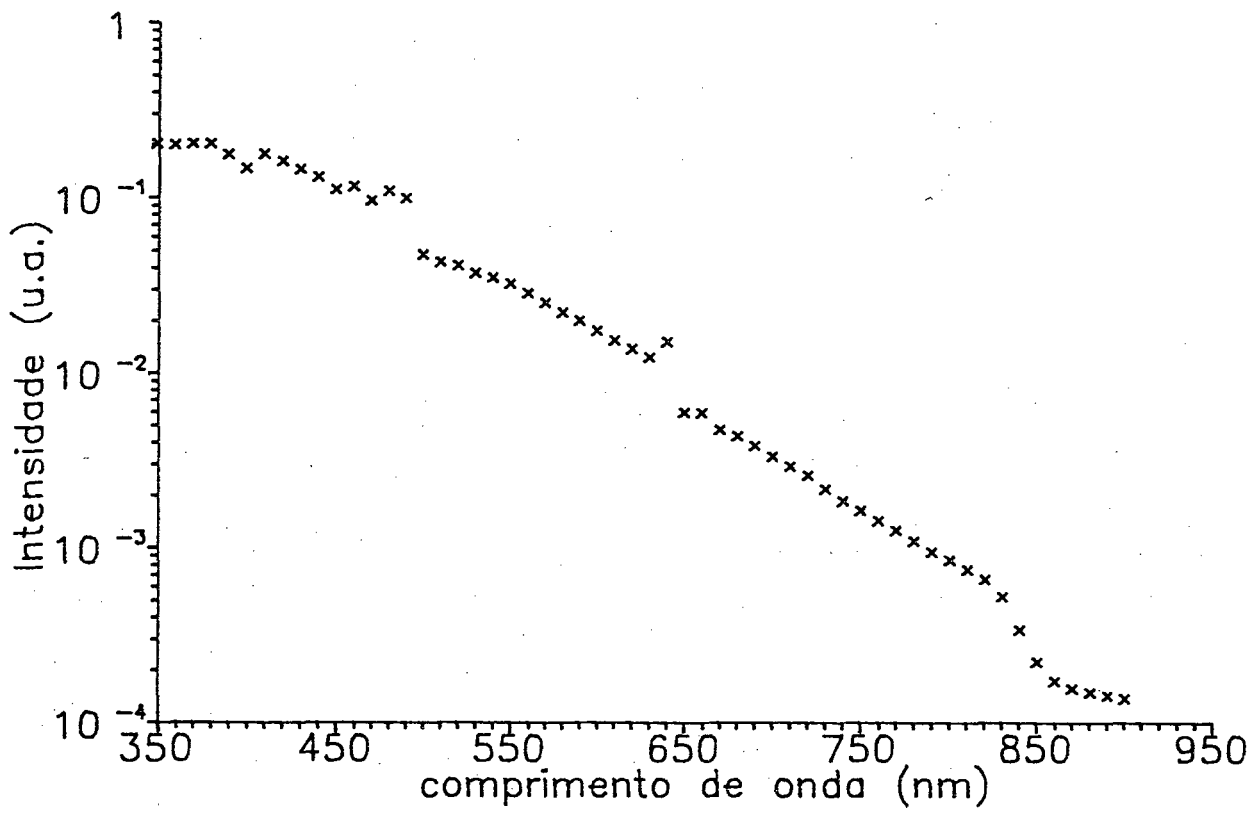


Fig. I.4.a - Curva de resposta do sistema ótico.

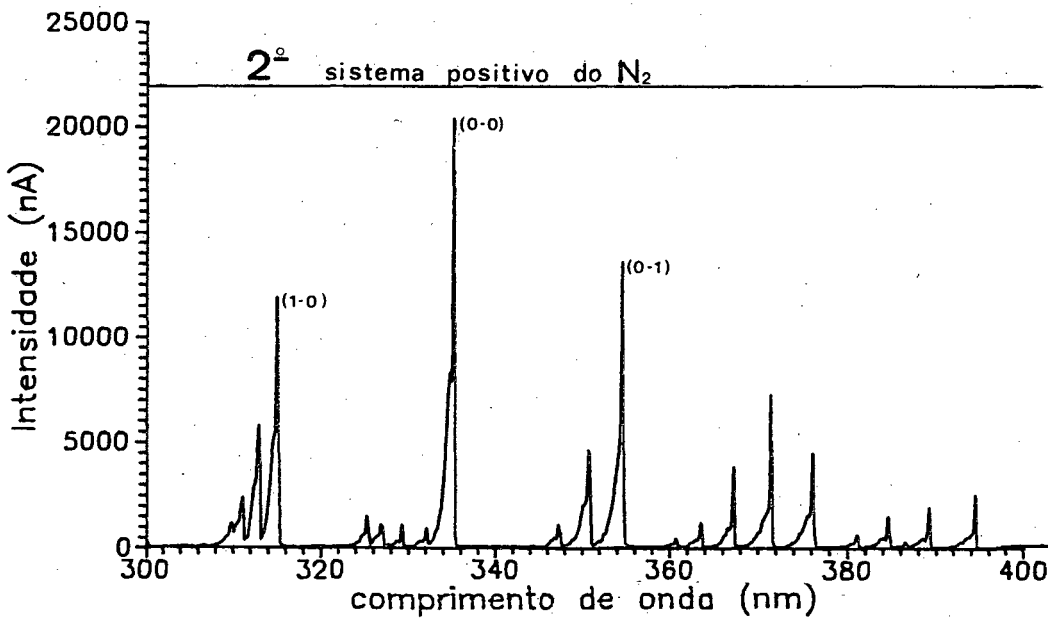
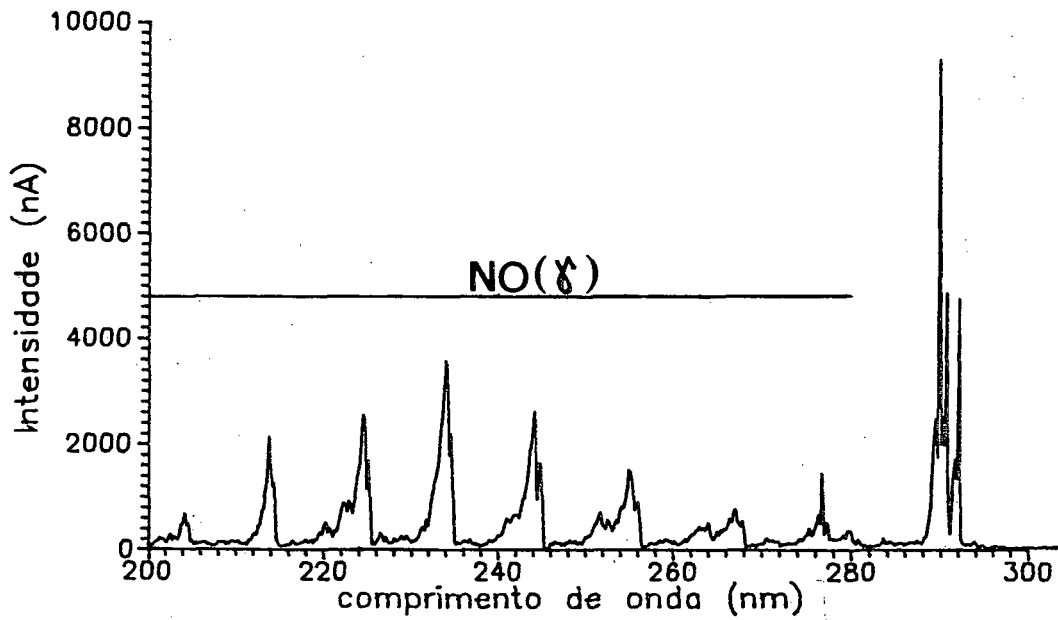


Fig. I.4.b - Espectro de emissão de uma descarga elétrica em misturas N_2/O_2 , para $p = 0.50\text{torr}$; $i = 30\text{mA}$; $\delta = 0.20$.

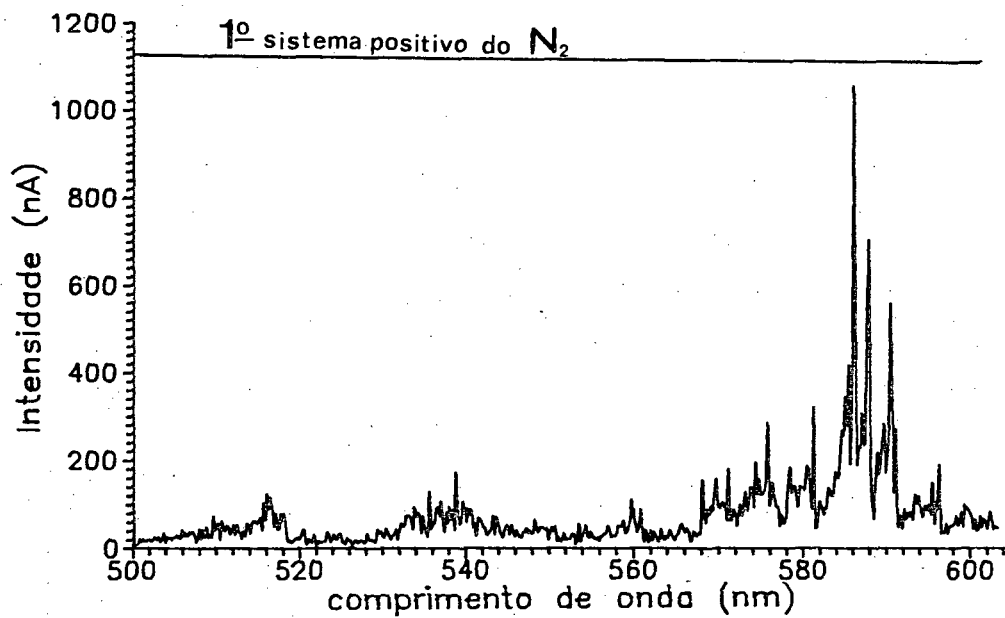
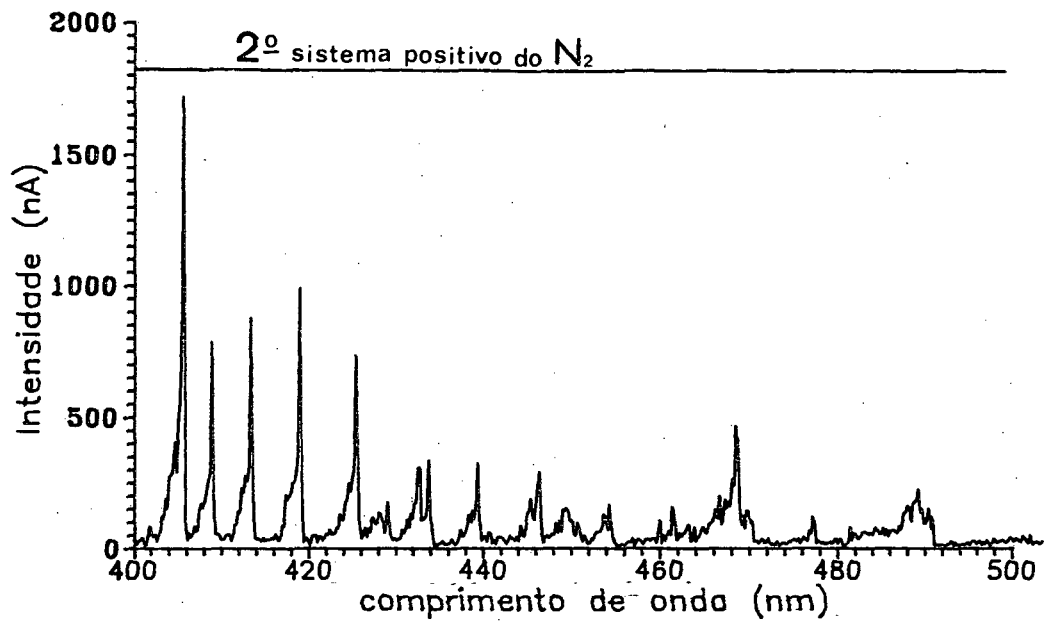


Fig. I.4.c - Espectro de emissão de uma descarga elétrica em misturas N₂/O₂, para $p = 0.50$ torr; $i = 30$ mA; $\delta = 0.20$.

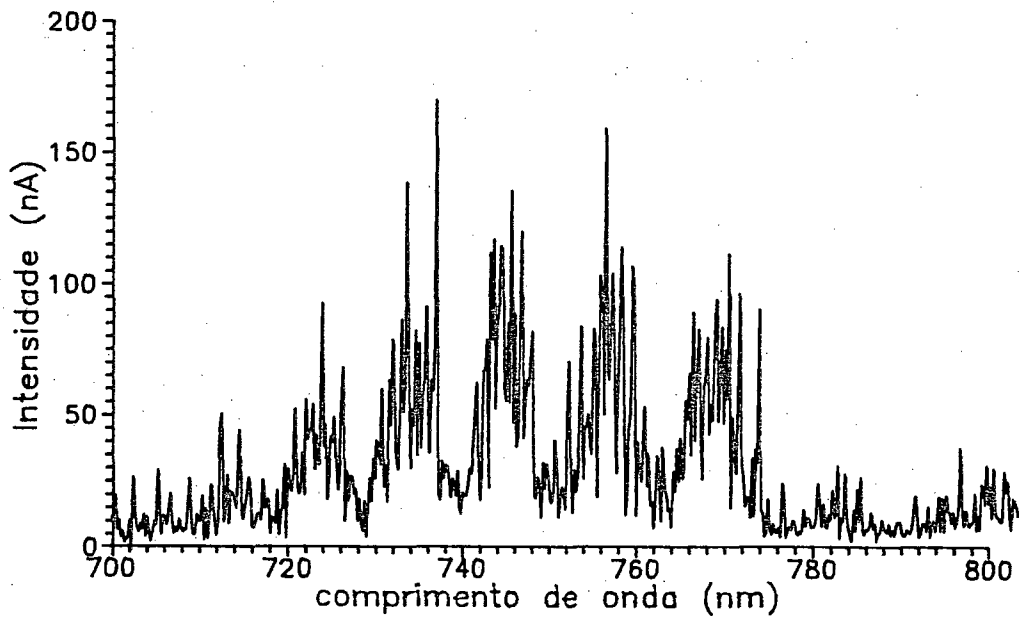
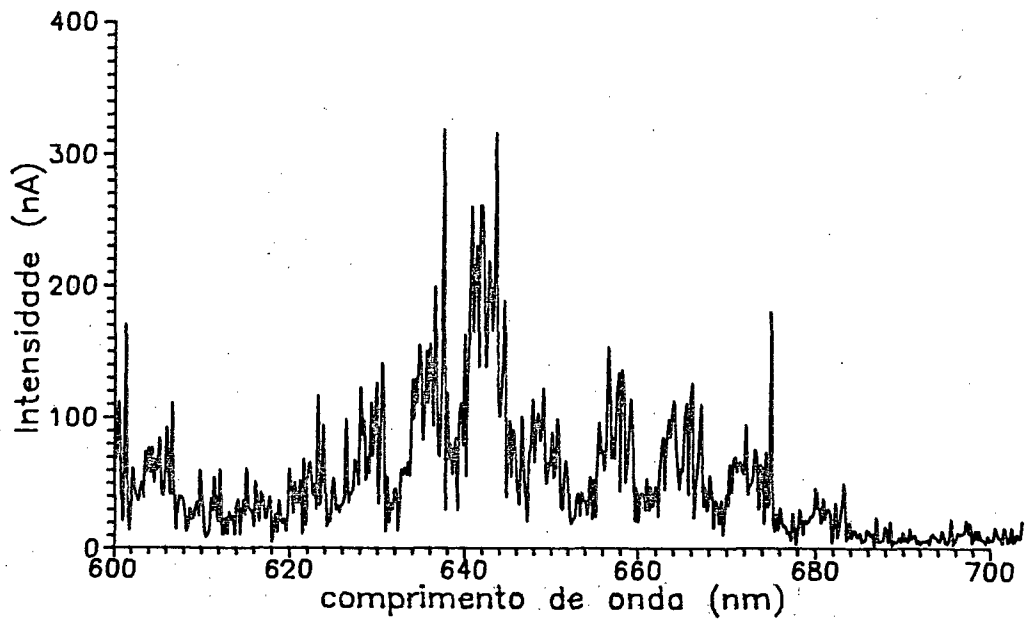


Fig. I.4.d - Espectro de emissão de uma descarga elétrica em misturas N_2/O_2 , para $p = 0.50\text{torr}$; $i = 30\text{mA}$; $\delta = 0.20$.

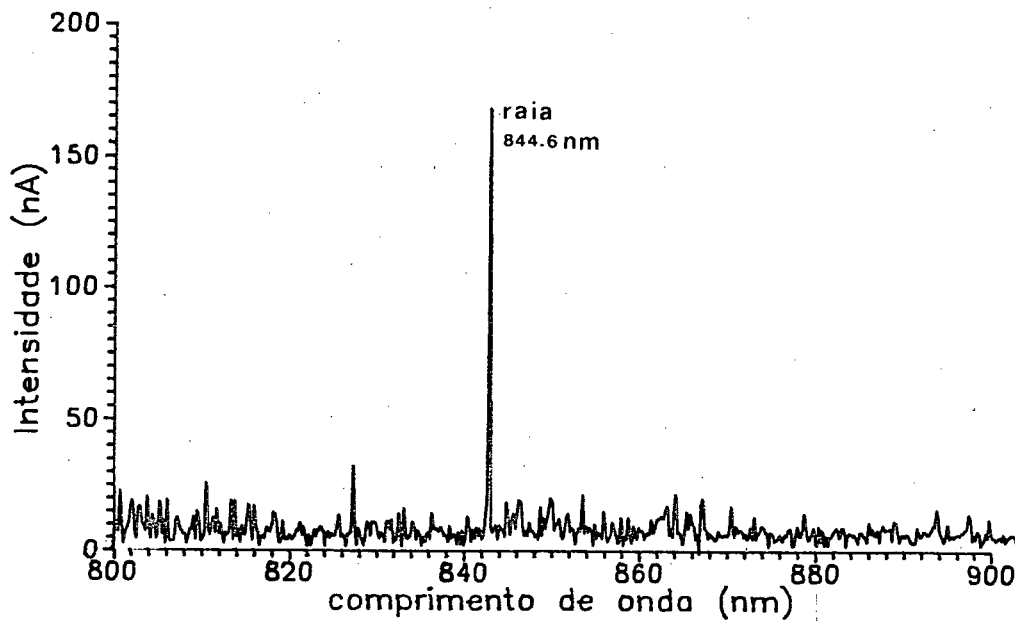


Fig. I.4.e - Espectro de emissão de uma descarga elétrica em misturas N_2/O_2 , para $p = 0.50\text{torr}$; $i = 30\text{mA}$; $\delta = 0.20$.

CAPÍTULO II

MEDIDAS ELÉTRICAS E DE TEMPERATURA

A caracterização de uma descarga elétrica, passa pela determinação de uma série de parâmetros fundamentais. Parâmetros estes que são necessários em qualquer análise dos processos reacionais de um meio ionizado. Desta forma, apresentamos a seguir um estudo experimental da influência do oxigênio sobre os três mais significativos, quais sejam: o campo elétrico reduzido (E/N); a densidade eletrônica (n_e); e a temperatura do gas (T_r). Para tanto são utilizadas as técnicas já descritas no primeiro capítulo.

II.1 - CAMPO ELÉTRICO

O campo elétrico axial na coluna positiva constitui-se num dos parâmetros mais importantes a ser determinado, pois ele é o responsável pela aceleração dos elétrons que adquirem energia suficiente para provocar excitações e ionizações, por colisões inelásticas com o gas.

A razão entre o campo elétrico e a densidade de partículas neutras $\frac{E}{N}$, é fundamental para qualquer análise na coluna positiva, sendo determinante na obtenção da função de distribuição de energia dos elétrons, e conseqüentemente indispensável na determinação dos coeficientes de excitação dos estados atômicos ou moleculares. A seguir apresentamos um estudo experimental da evolução de $\frac{E}{N}$, em função dos diversos parâmetros da descarga.

A figura II.1.a, representa a variação do parâmetro $\frac{E}{N}$ em função da corrente numa descarga em N_2 puro, para várias pressões. Como é previsto pela teoria da coluna positiva¹⁴, os valores de $\frac{E}{N}$ são independentes da corrente de descarga, tanto em N_2 puro como em misturas N_2/O_2 . Das figuras II.1.b e c, observamos que a adição de oxigênio à descarga muda as características de $\frac{E}{N}$, para um mesmo valor de corrente. Considerando um erro de medida da temperatura (ver item 2 deste capítulo) da ordem de 5%, vemos que o campo elétrico reduzido decai linear e lentamente com a concentração relativa de oxigênio. A análise deste resultado pode ser feita pela equação da continuidade das partículas carregadas que pressupõe um equilíbrio entre criação de elétrons por colisões e perdas por difusão ambipolar. Desta forma considerando um perfil de Bessel temos:

$$n_e \left(\frac{2.4}{R} \right)^2 \cdot D_{amb.} = n_e [N_2] C_{eN_2}^i (E/N) + n_e [O_2] C_{eO_2}^i (E/N) \quad (5)$$

onde:

n_e → é a densidade eletrônica

$D_{amb.}$ → é o coeficiente de difusão ambipolar

C_{eX}^i → é o coeficiente de excitação para o elemento X.

$[N_2]$ → é a concentração de moléculas neutras de nitrogênio

$[O_2]$ → é a concentração de moléculas neutras de oxigênio

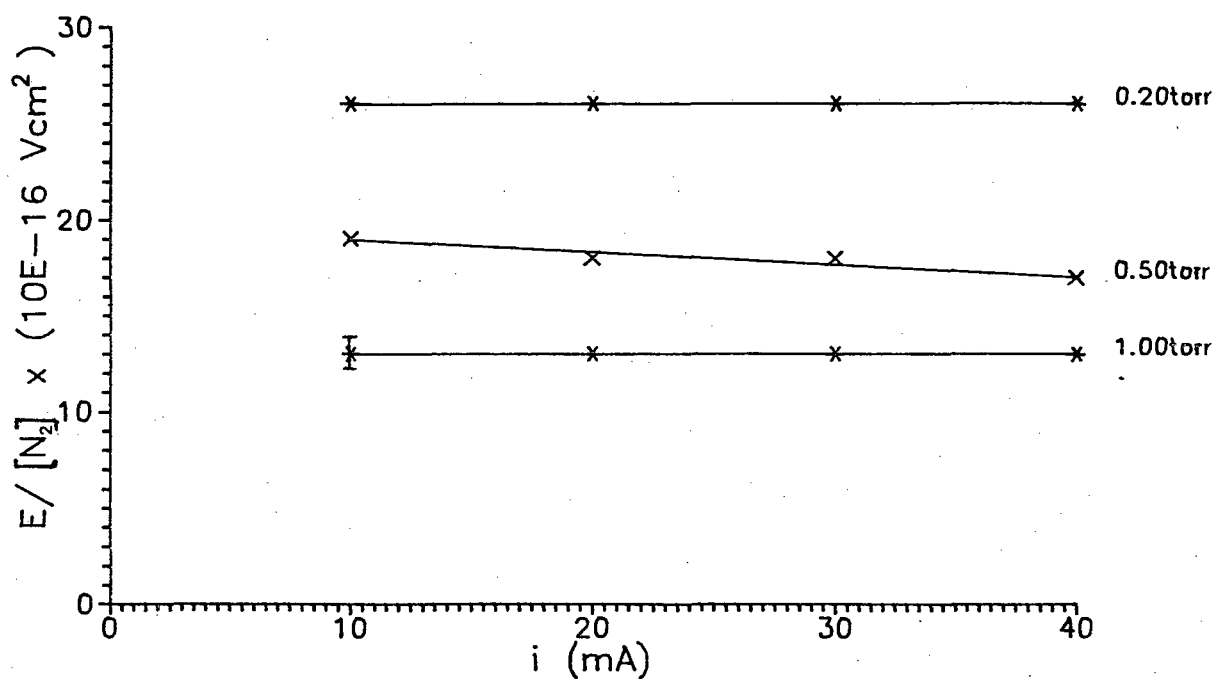


Fig. II.1.a - Medidas do campo elétrico reduzido ($\frac{E}{N}$) em função da corrente de descarga em N_2 puro para várias pressões.

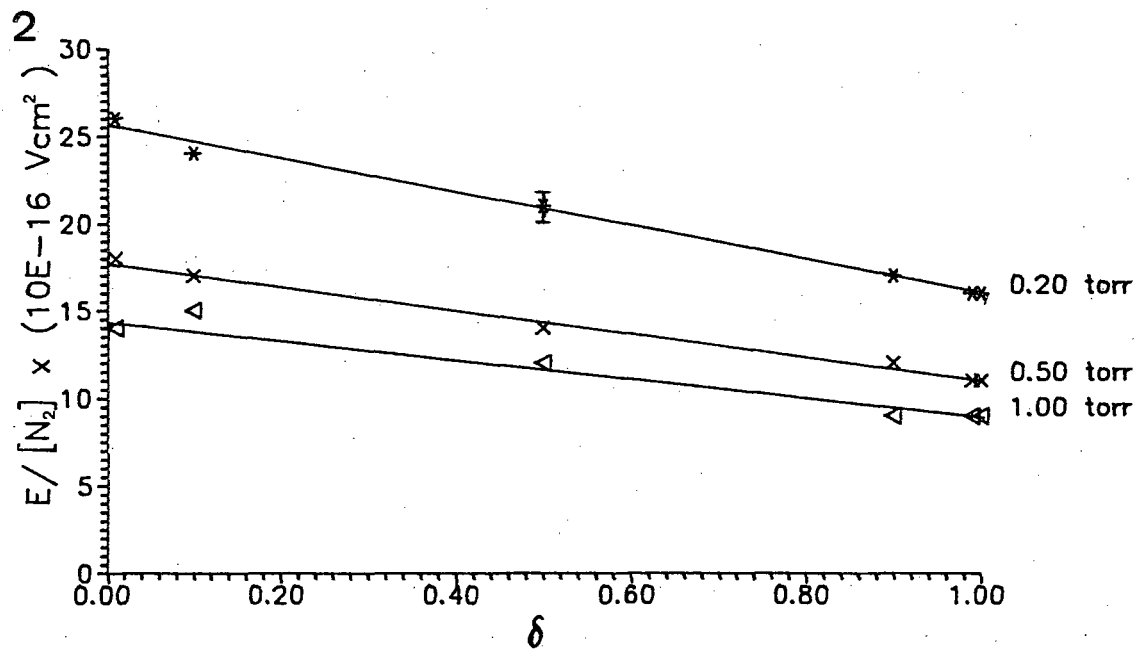
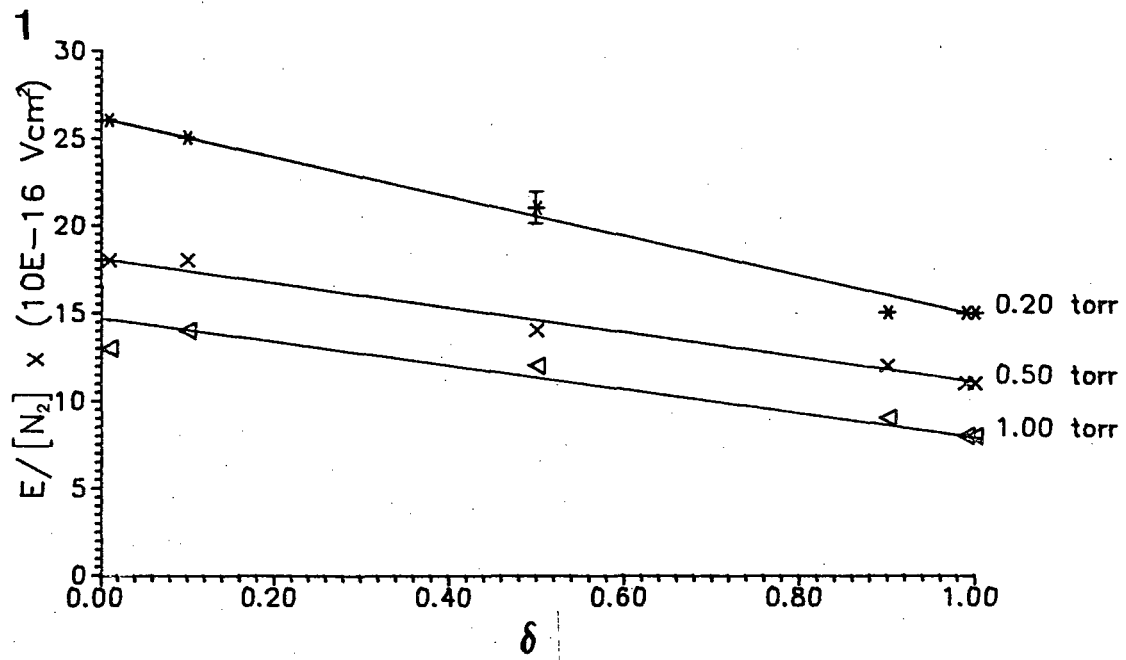


Fig. II.1.b - Medidas do campo elétrico reduzido ($\frac{E}{N}$) em função da concentração relativa de O_2 na descarga. 1) $i = 10\text{mA}$; 2) $i = 20\text{mA}$.

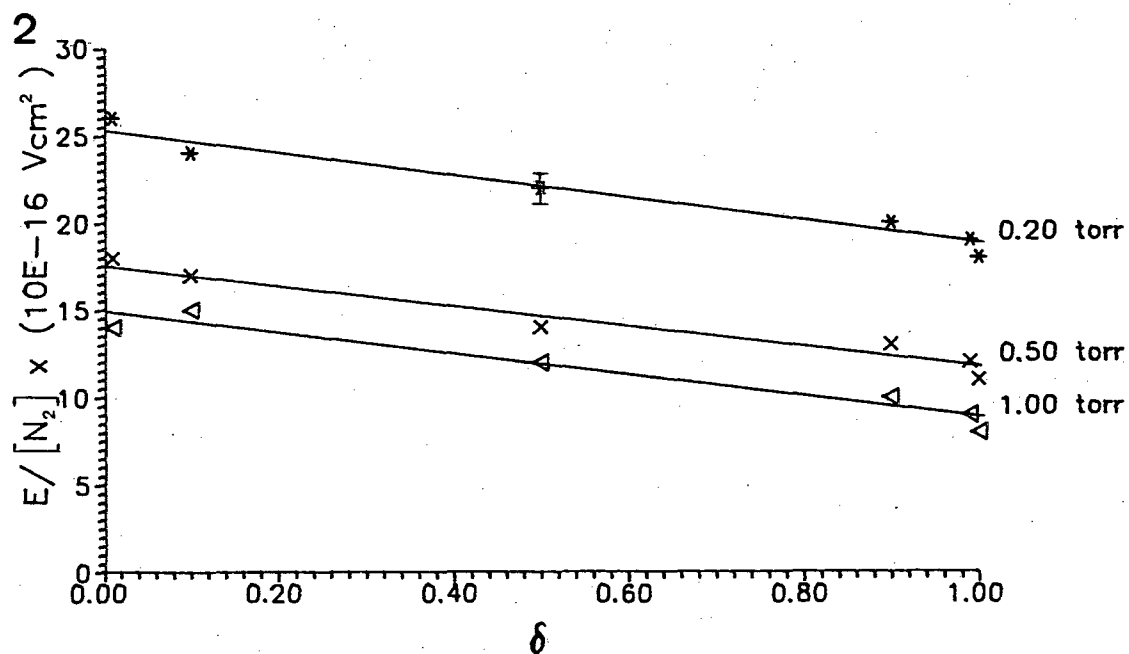
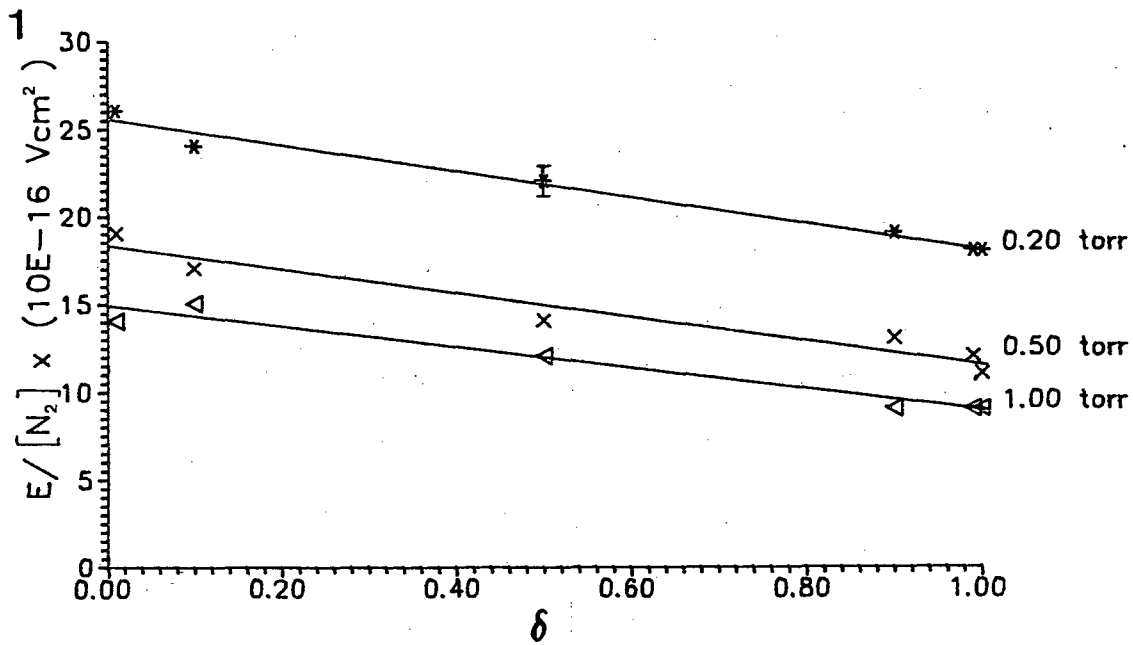


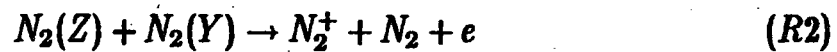
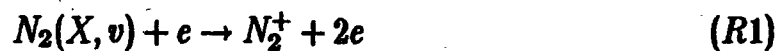
Fig. II.1.c - Medidas do campo elétrico reduzido ($\frac{E}{N}$) em função da concentração relativa de O_2 na descarga. 1) $i = 30\text{mA}$; 2) $i = 40\text{mA}$.

A explicação para o decaimento de $\frac{E}{N}$, deve advir da variação dos diversos parâmetros da equação (5), que envolve vários fatores tais como, frequência de colisão elétron neutro, função de distribuição de energia dos elétrons(f.d.e.), coeficientes de difusão ambipolar, etc. Um estudo do comportamento destes parâmetros em função da concentração de oxigênio é muito complexo e esta fora do escopo deste trabalho.

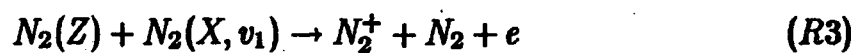
II.2 DENSIDADE ELETRÔNICA

Além do campo elétrico reduzido E/N , já determinado no item anterior deste capítulo, outro parâmetro relevante para caracterizar uma descarga, é a densidade eletrônica (n_e). Como já mencionamos, esta pode ser determinada pelo método da cavidade ressonante, descrito no capítulo I. Embora, como já vimos, existe uma grande diferença entre valores calculados e aqueles determinados experimentalmente por este método, devemos salientar que estamos interessados na influência do oxigênio na concentração de elétrons na descarga. Lembramos que em uma descarga de O_2 , a presença de íons negativos é significativa o que pode dentro de algumas condições influenciar a concentração de elétrons. Antes de estudarmos a influência do O_2 , faremos um breve estudo de uma descarga em N_2 puro.

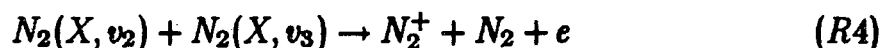
Segundo o trabalho de H. Brunet, et al¹⁵, os principais processos de ionização que ocorrem numa descarga em nitrogênio são:



$$(E_Z + E_Y \geq E_i)$$



$$(E_Z + E_{v_1} \geq E_i)$$



$$(E_{v_2} + E_{v_3} \geq E_i)$$

onde, Z e Y são estados eletrônicos excitados, X é o estado eletrônico fundamental, $E_Z - E_Y$ e E_v , são as energias correspondentes a cada estado e E_i a energia de ionização em relação ao nível vibracional zero do estado eletrônico fundamental. Os mecanismos acima citados tem uma dependência com a pressão e por conseguinte com a temperatura da descarga, sendo que o impacto eletrônico direto (R1), é preponderante para baixas pressões onde $(\frac{E}{N})$ é maior. A medida que aumentamos a pressão diminui o campo elétrico reduzido, e em contrapartida aumentamos a densidade de partículas vibracionalmente excitadas (ver cap. III), tornando assim os processos (R2), (R3), e (R4) preponderantes em relação a (R1).

A figura II.2.a, mostra os valores, determinados experimentalmente e calculados através da expressão (3), da densidade eletrônica em função da corrente para diferentes pressões em descargas com N_2 puro. Observamos a partir desta figura, que a linearidade com a corrente proposta pela equação (3) é verificada, no entanto os valores de n_e calculados a partir do coeficiente de proporcionalidade $\frac{1}{q \cdot A \cdot v_d^2}$ são superiores aos determinados experimentalmente em até um fator dois. Como o produto $q \cdot A$ (carga elementar por área de seção reta da coluna positiva) é constante, supomos que esta divergência entre valores medidos e calculados está provavelmente ligada a determinação da velocidade de deriva (v_d^e), normalmente feita em condições experimentais diferente daquelas por nos utilizadas, ou a problemas

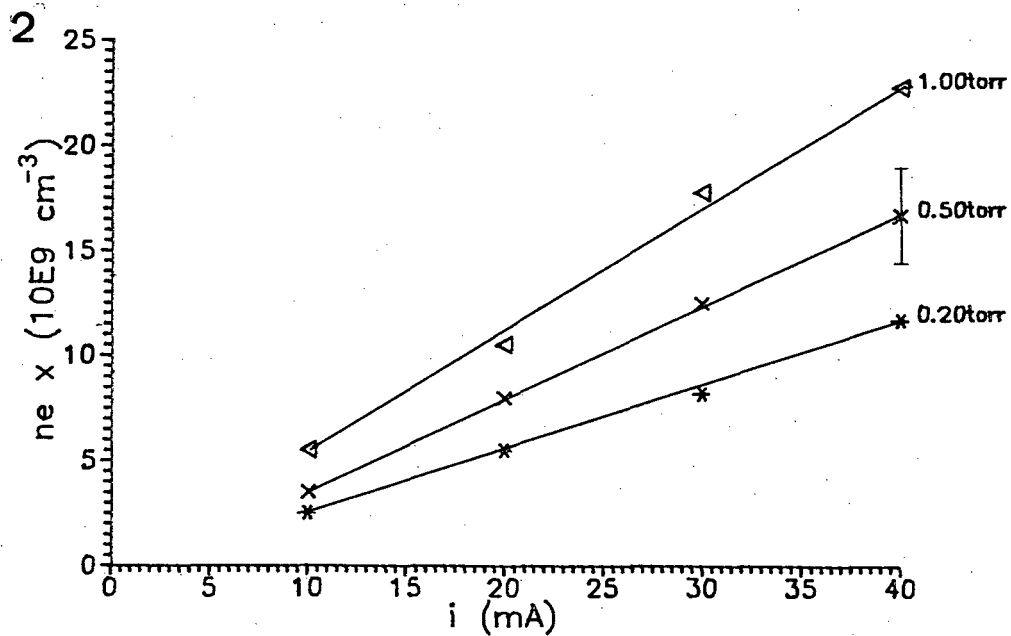
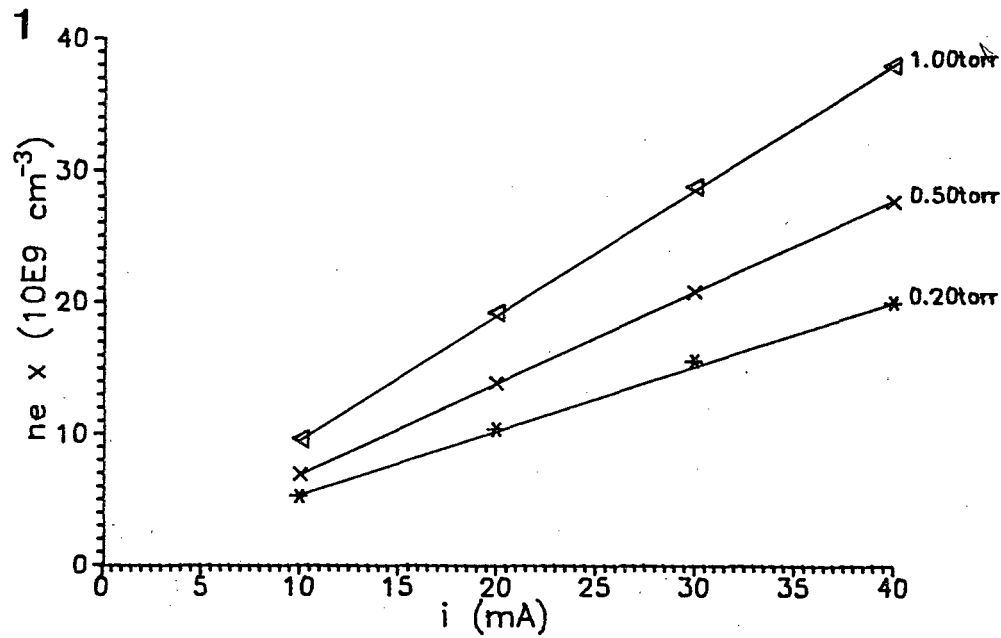


Fig. II.2.a - Valores da densidade eletrônica em função da corrente para várias pressões. 1) calculados através da expressão (3) do cap.I; 2) medidos através do método da cavidade ressonante.

nas interpretações dos resultados obtidos pelo método da cavidade ressonante. Lembramos que é utilizado uma série de aproximações¹²⁻¹³ que podem ser significativas em uma análise mais apurada. Como em nosso caso estamos interessados na variação da densidade em função dos diversos parâmetros (mistura de gases, corrente, pressão, etc.), deixamos esta questão em aberto para um maior aprofundamento em um trabalho futuro, de modo a levantar esta divergência.

À medida em que adicionamos oxigênio à descarga observamos que para 0.20 e 0.50torr há um pequeno aumento na densidade eletrônica, como mostra a figura II.2.b, decaindo lentamente a medida que a concentração relativa de oxigênio aumenta. Esse efeito não é observado quando a pressão da descarga é 1.00torr, como mostrado na figura II.2.c, onde a densidade eletrônica se mantém praticamente constante até uma concentração relativa de oxigênio de 90% . Para as três pressões estudadas notamos que entre 90 e 100% de O_2 a densidade eletrônica não se comporta da mesma forma, ou seja há um aumento acentuado de n_e entre 90 e 99% de O_2 , voltando a decair para descargas em O_2 puro. Ressaltamos que foram realizadas várias medidas e os resultados obtidos sempre foram coerentes, o que implica que esta variação esta fora da barra de erro ($\sim 20\%$) dos pontos experimentais. Além disso, como veremos mais adiante, esta variação será acompanhada por um aumento da intensidade de bandas.

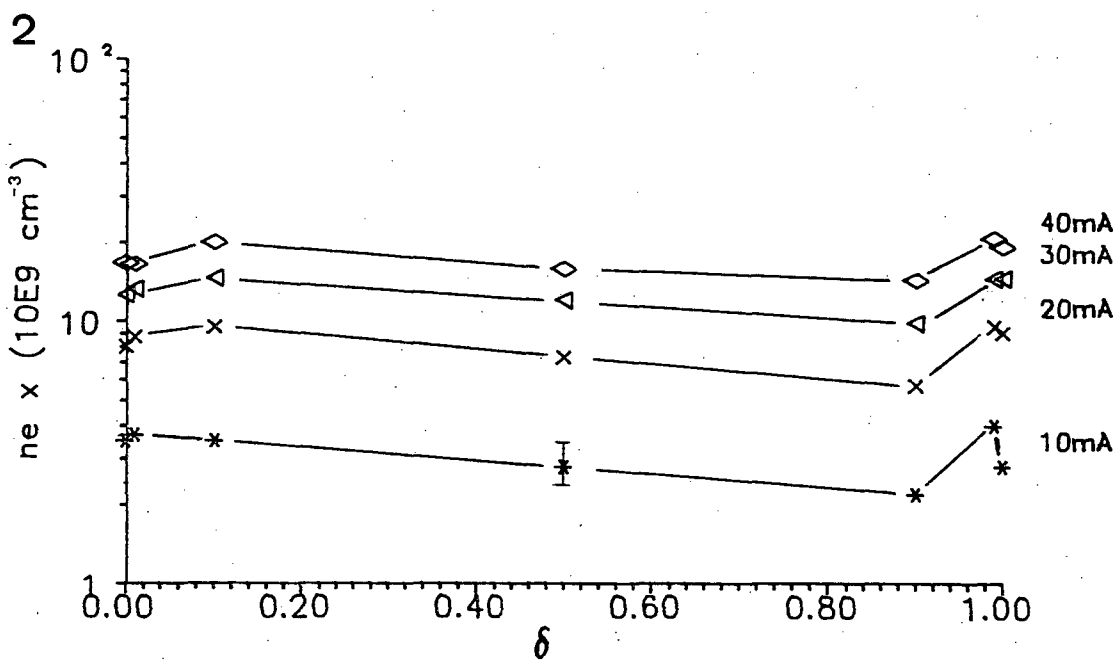
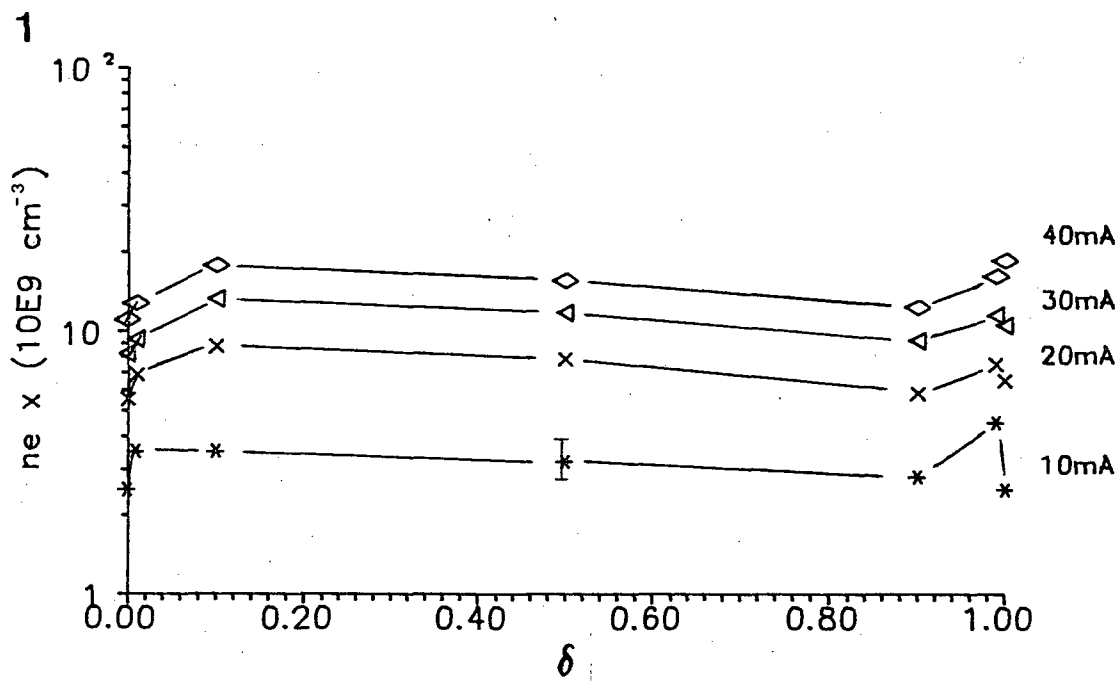


Fig. II.2.b - Medidas da densidade eletrônica, obtidas pelo método da cavidade ressonante, em função da concentração relativa de O_2 na descarga 1) $p = 0.20\text{torr}$; 2) $p = 0.50\text{torr}$.

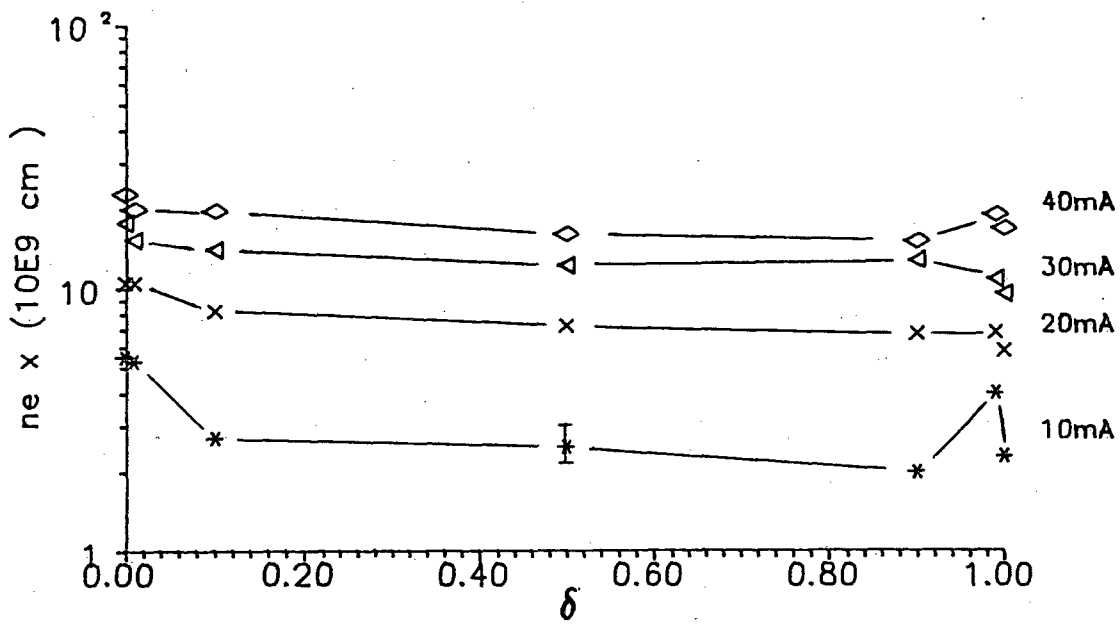


Fig. II.2.c - Medidas da densidade eletrônica, obtidas pelo método da cavidade ressonante em função da concentração relativa de O_2 na descarga para $p = 1.00$ torr.

II.3 TEMPERATURA ROTACIONAL

A temperatura do gás em uma descarga é um dado essencial para a determinação de $(\frac{E}{N})$, ou para qualquer modelação pois somente através da sua obtenção podemos determinar a concentração de espécies neutras dentro da descarga.

A técnica de medida da temperatura numa descarga através do espectro rotacional é descrita por vários autores^{16,17}. Este método é baseado na hipótese de que podemos considerar, dentro de certas condições, a temperatura rotacional igual à temperatura translacional das moléculas do gás¹⁸. Isto quer dizer que podemos utilizar vários estados excitados para fazer este tipo de medida. Porém em cada caso devemos encontrar aquele que pode fornecer uma melhor indicação desta temperatura. Em nosso caso optamos pela transição $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'' = 0)$, desde que a transição iônica $N_2^+(B\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'')$, comumente utilizada não fornece uma boa indicação da temperatura em todas as nossas condições experimentais devido ao fato que, como veremos mais adiante, este estado não é formado somente por impacto eletrônico direto, condição necessária para a correlação $T_r \equiv T_t$ (onde T_r é a temperatura rotacional, e T_t é a temperatura translacional). A figura II.3.a mostra um exemplo da distribuição rotacional do $N_2(C)$. Para esta banda e assumindo uma distribuição de Boltzmann na descarga podemos considerar em primeira aproximação a intensidade das linhas rotacionais como¹⁶:

$$I(J') = C.S(J') \exp\left(-BJ'(J' + 1) \frac{hc}{KT_r}\right) \quad (6)$$

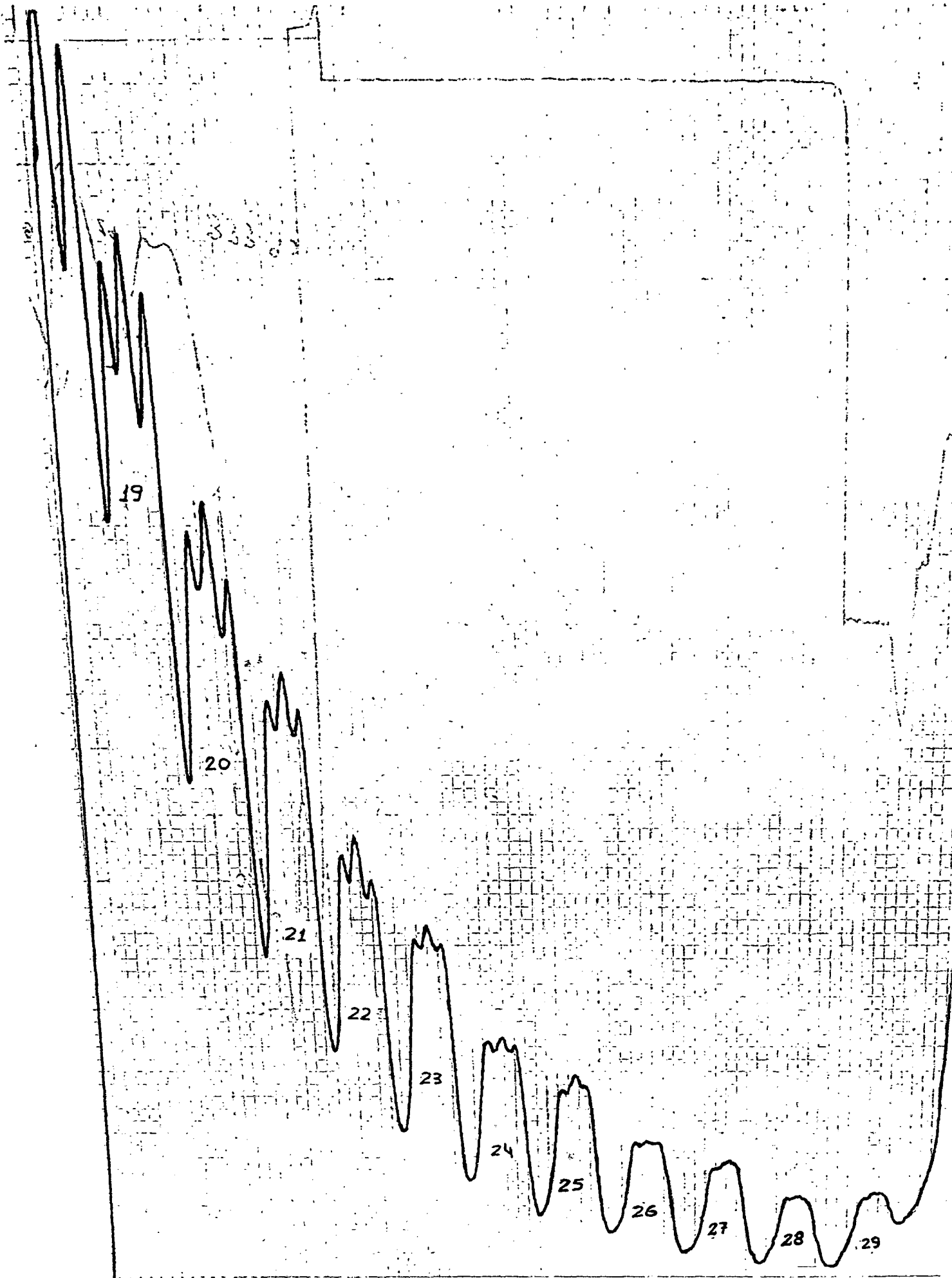


Fig. II.3.a - Espectro rotacional da banda 337.1nm, para $p = 0.20$ torr; $i = 10$ mA; $\delta = 0.20$.

onde, J' é o nível rotacional superior do $N_2(C, v' = 0)$; $\frac{Bhc}{K}$ é a constante rotacional; $S(J') \approx J' p / J' \geq 15$ é o fator de Hönl-London para uma transição (${}^3\Pi - {}^3\Pi$); e C é uma constante de calibração que depende da geometria e da eficiência do sistema de detecção.

A temperatura do gas, em equilíbrio com a temperatura rotacional, pode ser determinada apartir da inclinação da reta obtida com os valores de $\ln(\frac{I}{J'})$ em função de $J'(J' + 1)$.

A temperatura para descargas em N_2 puro em função da corrente, para várias pressões, é apresentada na figura II.3.c, onde notamos que esta tem uma dependência maior com a corrente da descarga a medida que a pressão aumenta.

Nas figuras II.3.d e II.3.e, os pontos assinalados mostram os valores da temperatura medidos para N_2 puro e para misturas N_2/O_2 , com concentrações relativas de 20% e 80% de O_2 . Apartir destes pontos extrapolamos retas que nos mostram um decréscimo de T_r em função da concentração de O_2 . Este decréscimo na temperatura da descarga deve estar associado com a formação de óxido de nitrogênio na descarga, através de reações endotérmicas, como veremos mais adiante.

É importante salientar que o espectro rotacional é feito ao longo do eixo do tubo de descarga, onde se encontram as moléculas mais quentes do gas. Portanto esperamos gradientes de temperatura em direção as paredes, o que leva a medidas de T_r superiores a temperatura média da descarga. Tal fato deve propagar um erro em nossas medidas, principalmente nos valores absolutos do campo elétrico reduzido.

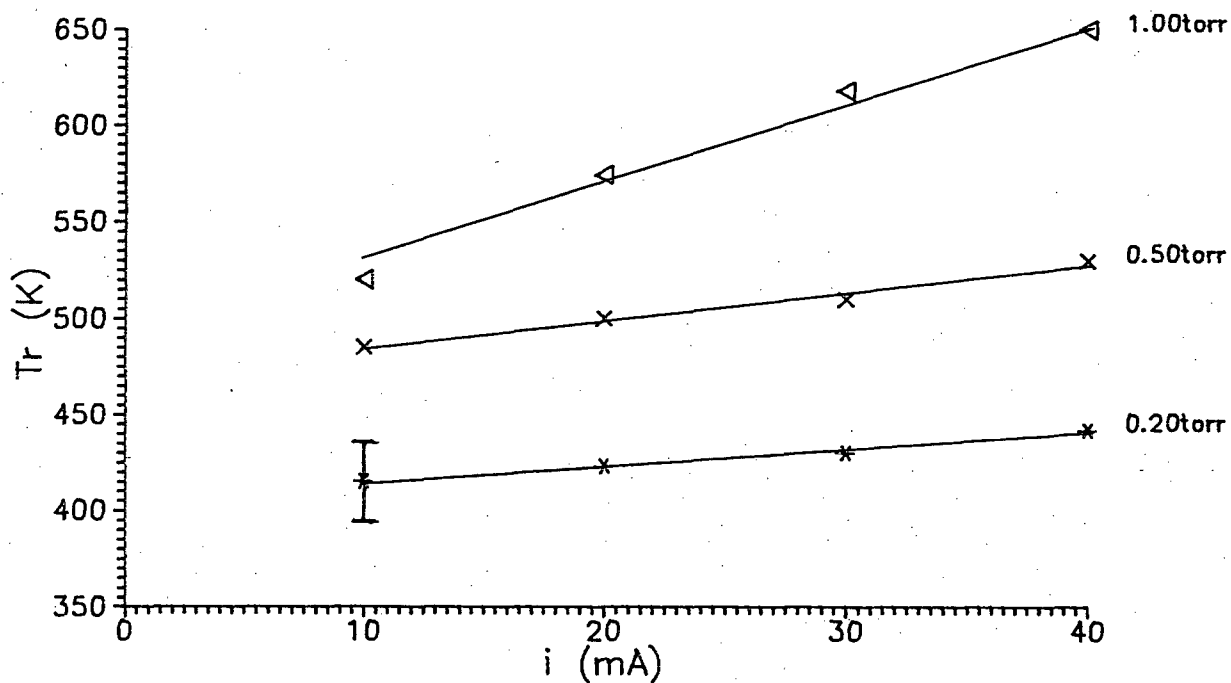


Fig. II.3.b - Variação da temperatura rotacional em função da corrente da descarga em N_2 puro.

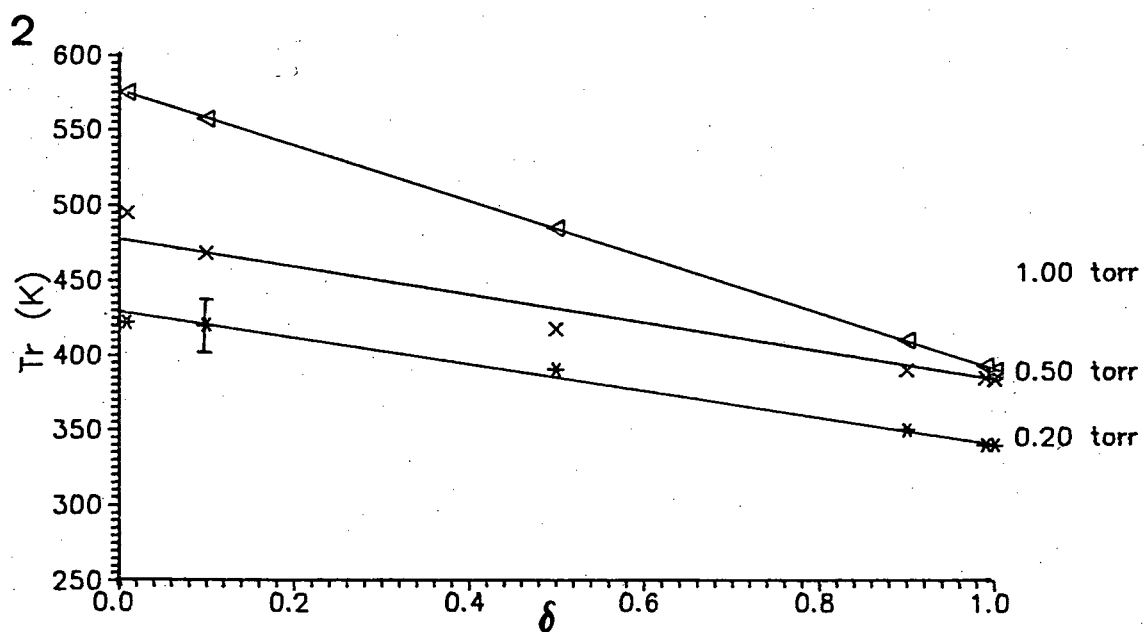
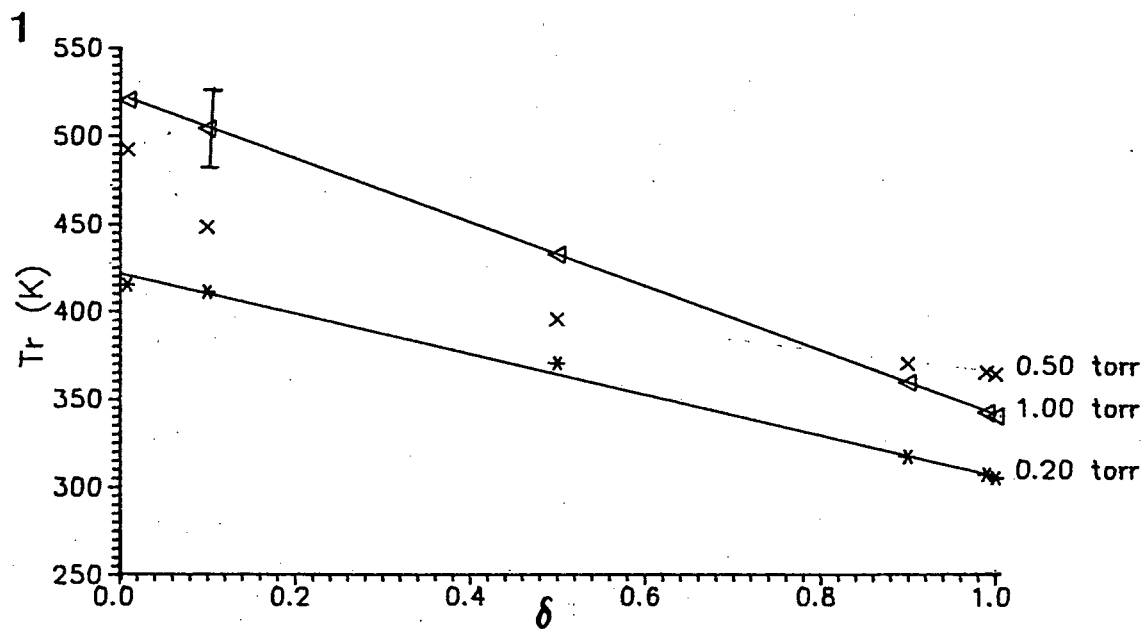


Fig. II.3.c - Variação da temperatura rotacional do gas em função da concentração relativa de O_2 . 1) para $i = 10\text{mA}$; 2) para $i = 20\text{mA}$.

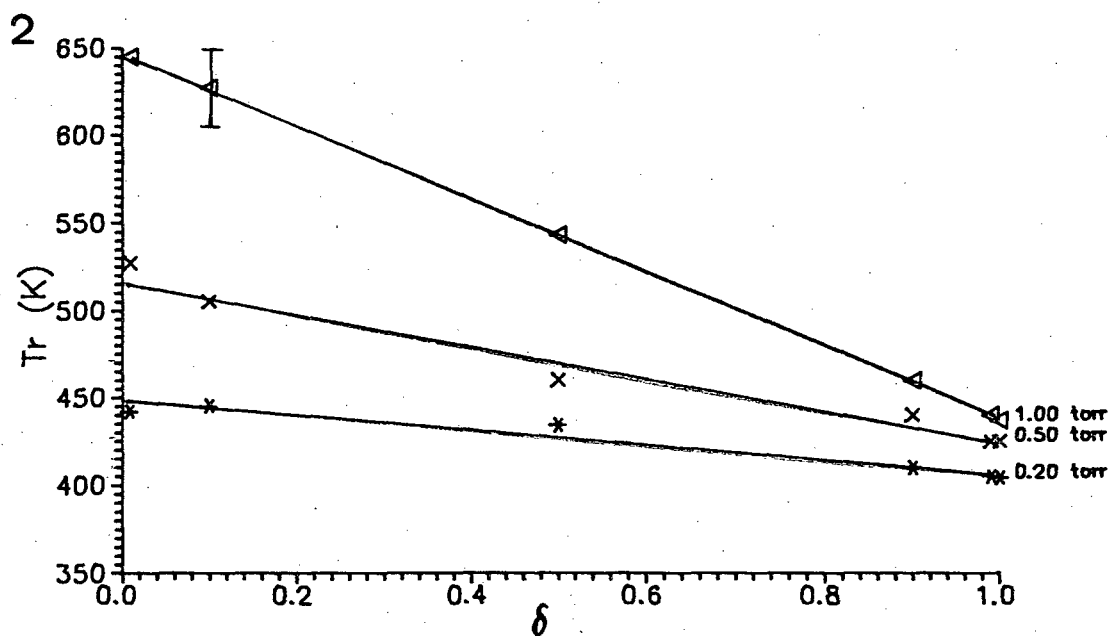
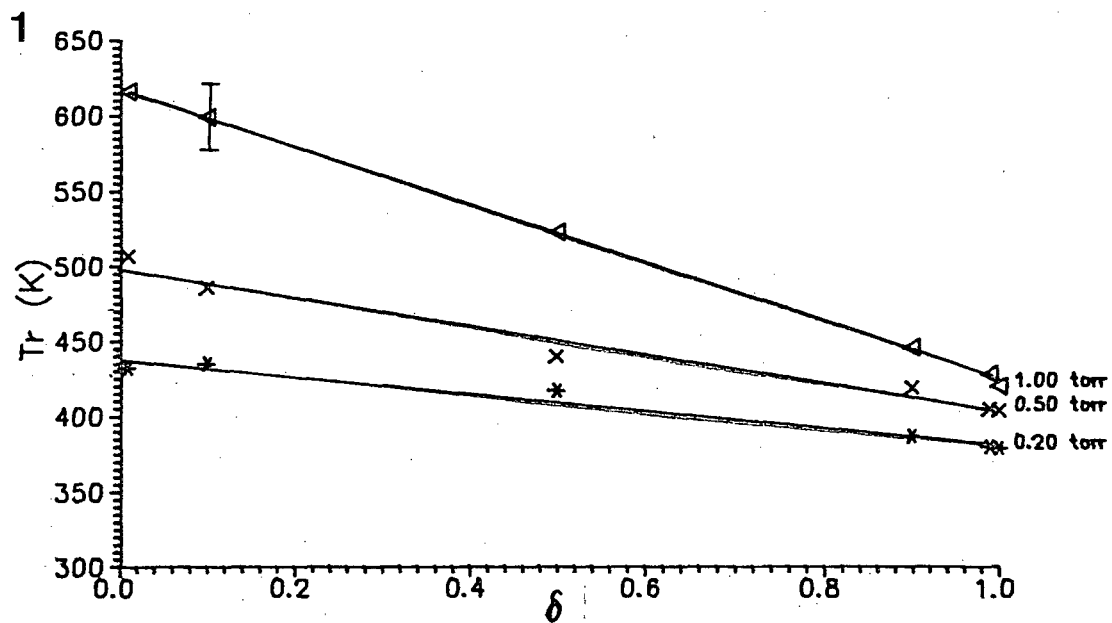


Fig. II.3.d - Variação da temperatura rotacional do gas em função da concentração relativa de O_2 . 1) para $i = 30\text{mA}$; 2) para $i = 40\text{mA}$.

CAPÍTULO III

EVOLUÇÃO DE BANDAS E RAIAS

O estudo da evolução de bandas e raias, em função dos diversos parâmetros da descarga, é de fundamental importância para a compreensão dos vários processos que ocorrem no meio ionizado. Apartir de uma análise espectroscópica da descarga, podemos obter informações a respeito dos estados excitados dos átomos, moléculas e íons, bem como dos processos de formação e dissociação de moléculas. No caso de descargas em N_2/O_2 , o espectro de emissão é extremamente rico. Nele destacam-se uma série de bandas e raias características dos estados emissivos do N_2 , do NO e do oxigênio atômico. Para nossos estudos escolhemos as transições abaixo relacionadas.

$$\lambda_1 = 237.0nm \quad NO(A^2\Sigma^+, 1) \rightarrow NO(X^2\Pi, 0)$$

$$\lambda_2 = 337.1nm \quad N_2(^3C\Pi_u, 0) \rightarrow N_2(^3B\Pi_g, 0)$$

$$\lambda_3 = 391.4nm \quad N_2^+(B\sigma_u^+, 0) \rightarrow N_2^+(^2X\Sigma_g, 0)$$

$$\lambda_4 = 646.8nm \quad N_2(^3B\Pi_g, 0) \rightarrow N_2(^3A\Sigma_u^+, 5)$$

$$\lambda_5 = 844.6nm \quad O(^3P) \rightarrow O(^3S)$$

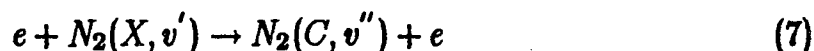
Para efeito de simplificação, as medidas de intensidades foram realizadas fixando-se a posição da rede do monocromador no máximo de cada banda/raia. A seguir foram variados os parâmetros da descarga (pressão, mistura, corrente, etc.). Os resultados bem como a interpretação da variação destas bandas são descritos a seguir.

III.1 EVOLUÇÃO DA BANDA 337.1nm

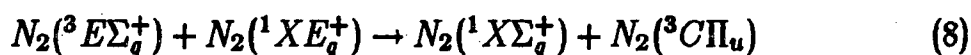
A banda 337.1nm, originária da transição $N_2({}^3C\Pi_u, v' = 0) \rightarrow N_2({}^3B\Pi_g, v'' = 0)$ é a mais intensa da coluna positiva de uma descarga elétrica em N_2 puro. Na figura III.1.a, apresentamos a variação da intensidade desta banda em função da corrente da descarga para diferentes pressões. Desta mesma figura podemos observar que existe uma linearidade da intensidade em função da corrente da descarga, para o caso de baixas pressões. A medida que aumentamos a pressão ocorre uma aparente saturação, cuja interpretação só é possível a partir de uma análise dos processos de formação do estado $N_2(C)$, bem como da distribuição vibracional do estado fundamental do N_2 .

O estado $N_2({}^3C\Pi_u, v'')$, segundo vários autores¹⁹⁻²¹, é formado por três mecanismos, quais sejam:

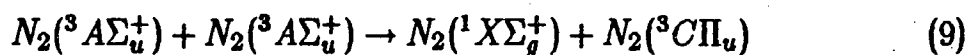
a) Impacto eletrônico direto a partir do fundamental



b) Desativação colisional



c) Pooling entre moléculas no estado $N_2(A)$



Segundo calculos feitos por D.J. Burns²² et al, o coeficiente de desativação colisional $K_{E,X}^C$ é da ordem de $10^3 \text{ mtorr}^{-1} \text{ s}^{-1}$, no entanto o estado $N_2(E^3 \Sigma_u^+)$ é formado principalmente por impacto eletrônico direto, cujo coeficiente de excitação $C_{X,v}^{E,v}$, calculado por Loureiro²³ fica uma ordem de grandeza inferior ao coeficiente de excitação por impacto eletrônico direto $C_{X,v}^{C,v}$ do estado $N_2(C)$ portanto, a partir de cálculos efetuados por Marden¹⁹, a contribuição do processo de desativação colisional, numa primeira aproximação, pode ser desprezado na formação deste estado. Quanto ao pooling, calculos feitos por Piper²⁴ et al, mostram que o coeficiente para este processo fica em torno de $10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, e desta forma segundo calculos feitos por Cernogora¹⁸ e Loureiro²³, a contribuição deste processo para a formação do $N_2(C)$ é uma ordem de grandeza inferior à contribuição para a formação deste estado por impacto eletrônico direto. Assim sendo podemos escrever, para o estado $N_2(C)$, uma equação de balanço cinético como segue:

$$\frac{d[N_2(C)]}{dt} = \sum_v n_e C_{X,v}^{C,v} [N_2(X, v''')] - \frac{[N_2(C)]}{\tau_C} \quad (10)$$

que no estado estacionário leva a:

$$[N_2(C)] = \sum_{v'} \tau_C n_e C_{X,v'}^{C,v'} [N_2(X, v')] \quad (11)$$

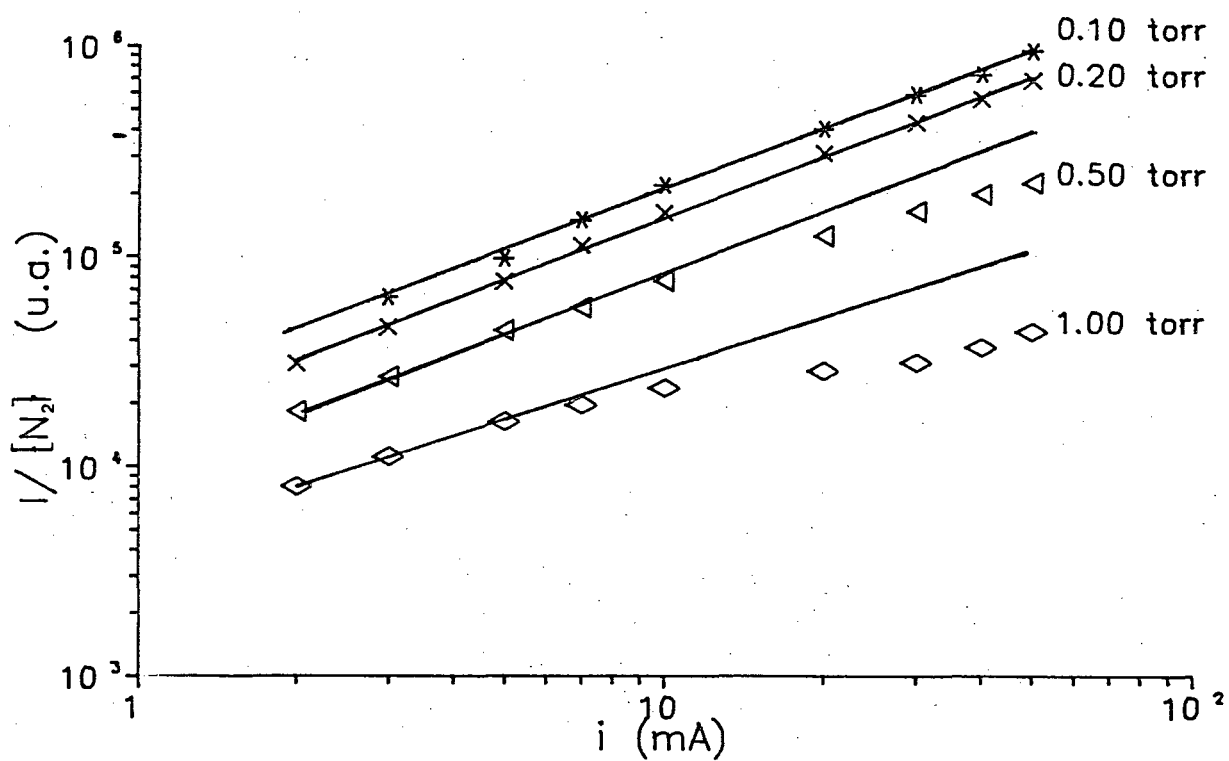


Fig. III.1.a - Variação da intensidade da banda 337.1nm em função da corrente em uma descarga em N_2 puro, tendo a pressão como um parâmetro.

Esta equação é verificada sem nenhuma correção para baixas pressões, como mostra a figura III.1.a. Porém a medida que aumentamos a pressão ocorre, como já mencionamos, uma saturação aparente da intensidade desta banda ($i \geq 7$ mA). Uma análise superficial poderia levar a crer que outros processos além do impacto eletrônico direto estariam envolvidos na formação do $N_2(C)$. Mas como veremos, o problema está vinculado à excitação vibracional do $N_2(X, v)$. Conforme é mostrado por Capitelli²⁵ et al, o coeficiente de excitação $C_{X,v}^{C,v''}$, apresenta uma queda acentuada para níveis vibracionais superiores a $v = 8$ (figura III.1.b). Embora nossas condições experimentais sejam diferentes daquelas utilizadas por Capitelli²⁵, consideraremos que a forma das curvas $C_{X,v}^{C,v''} \rightarrow f(v)$, não muda significativamente. Deste modo, podemos fazer uma simplificação, ou seja:

$$C_{X,v}^{C,v''} = C_0 - \text{constante para } v' \leq 8 \quad (A1)$$

e

$$C_{X,v}^{C,v''} = 0 - \text{para } v' > 8 \quad (A2)$$

Desta forma a equação (11) pode ser escrita como:

$$[N_2(C, v'')] = \tau_C n_e C_0 \sum_{v=0}^8 [N_2(X, v')] \quad (12)$$

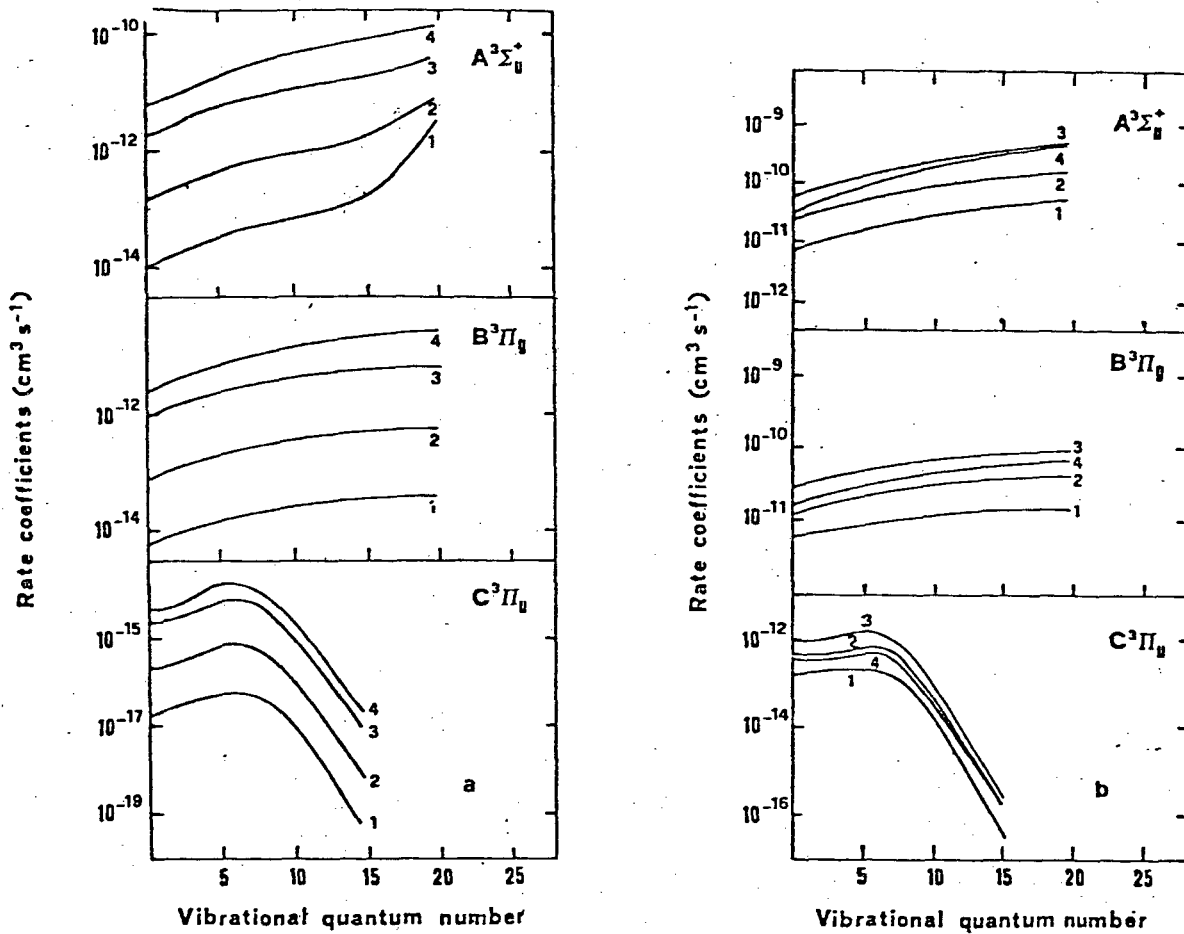


Fig. III.1.b - Coeficiente de excitação por impacto eletrônico direto em função do número quântico vibracional para o estado $N_2(C^3\Pi_u)$

A expressão $\sum_{v=0}^8 [N_2(X, v)]$, representa a densidade de moléculas no estado eletrônico fundamental excitadas vibracionalmente ($0 \leq v \leq 8$). Utilizando cálculos estatísticos²⁶, podemos escrever esta densidade de moléculas como:

$$\sum_{v=0}^8 [N_2(X, v)] = \sum_{v=0}^8 p_v [N_2]_{p,T} \quad (13)$$

onde, $[N_2]_{p,T}$ é a densidade de moléculas neutras de nitrogênio corrigida em função da pressão (p) e da temperatura (T); o parâmetro p_v é o peso estatístico das moléculas no nível vibracional v dado por:

$$p_v = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_v} \quad (14)$$

Na expressão acima E_v é a energia do nível vibracional v; β uma constante igual ao razão $\frac{1}{kT}$; e Z é a função de partição a qual representamos por:

$$Z = \sum_{v=0}^8 e^{-\beta E_v} \quad (15)$$

Assim sendo a equação (12) pode ser reescrita como :

$$[N_2(C, v'')] = \tau_o n_e C_0 \sum_{v=0}^8 \frac{1}{Z} e^{-\beta E_v} [N_2]_{p,T} \quad (16)$$

Nossas medidas são feitas através da análise da emissão da banda 337.8nm, logo a intensidade desta banda pode ser expressa pela equação:

$$I \propto A_C [N_2(C, 0)] \quad (17)$$

onde A_C é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein. A partir da equação (16) e (17), chegamos a uma expressão que relaciona a intensidade desta banda, com a excitação vibracional do $N_2(X)$, e os vários parâmetros da descarga (p, T, i, etc.), ou seja :

$$\frac{I}{[N_2]_{p,T}} \propto A_C \tau_C n_e C_0 \sum_{v=0}^8 \frac{1}{Z} e^{-\beta E_v} \quad (18)$$

Assim, sabendo que aumentando o grau de ionização (e por conseguinte T_v) aumentamos a população dos níveis vibracionais elevados³⁹, conforme é mostrado na figura III.1.c obtida por Loureiro²³ para diferentes graus de ionização, logo diminuimos na expressão (18) o termo $\sum_{v=0}^8 \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_v}$, que representa a função estatística da densidade de moléculas nos níveis entre $v=0$ e $v=8$.

Notamos, como previsto por nossa análise anterior, que a medida que aumentamos o grau de ionização (portanto n_e), diminuimos a densidade de moléculas excitadas vibracionalmente nos níveis $v \leq 8$, ou seja, a densidade de moléculas que são as principais formadoras do $N_2(C)$, de acordo com as aproximações feitas, A_1 e A_2 . Além disso, como os níveis vibracionais superiores não são populados somente por impacto eletrônico direto, mas também por transferência colisional de energia (processos V-V, e em alguns casos V-T), quando aumentamos a pressão

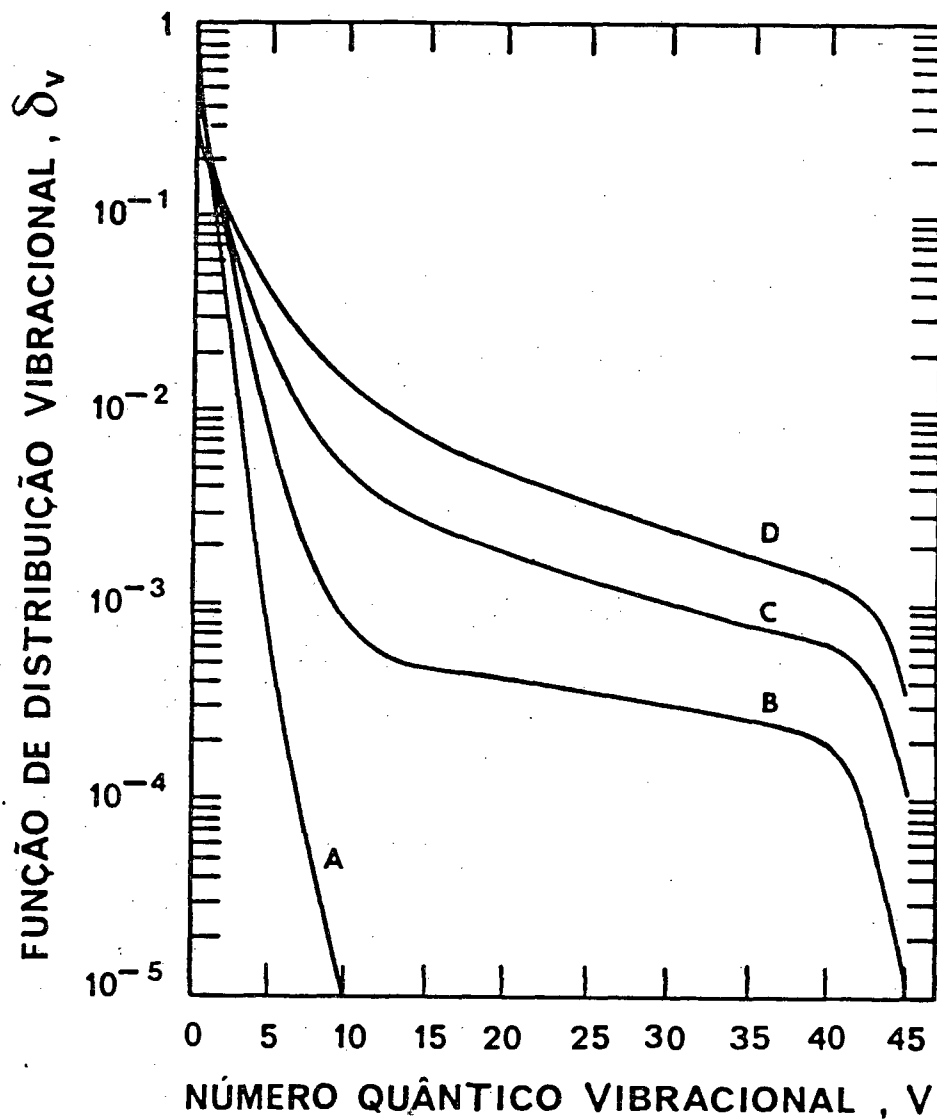


Fig. III.1.c - Funções de distribuição vibracional em função do número quântico vibracional calculada por Loureiro¹³. Os valores do grau de ionização, correspondente a cada uma das curvas, são respectivamente: A) 1.3×10^{-11} ; B) 4.2×10^{-8} ; C) 1.15×10^{-6} ; D) 1.06×10^{-5} .

contribuímos para uma melhor eficiência nesses processos que também diminuem a concentração de moléculas $N_2(X, v \leq 8)$. Assim para descargas em N_2 puro com correntes entre 7 e 50mA e pressões de 0.50 e 1.00torr, observamos uma diminuição na formação do $N_2(C)$, que como mostra a figura III.1.a se reflete como uma saturação da razão $\frac{I}{[N_2]_{P,T}}$, em função da corrente da descarga (n_e).

Quando introduzimos 1% de oxigênio molecular à descarga, podemos ver a partir da figura III.1.d, que a saturação observada na figura III.1.a, ainda existe, embora menos acentuada. A medida que aumentamos a concentração relativa de O_2 , (figuras III.1.e e III.1.f), a saturação desaparece por completo. Isto sugere a priori, que em uma descarga elétrica em N_2/O_2 a presença de oxigênio provoca uma relaxação nos níveis vibracionais superiores ($v > 8$) do $N_2(X, v)$, evitando o processo de saturação observado no N_2 puro. Tal resultado deve contudo, ser comprovado a partir de medidas da distribuição do $N_2(X, v)$ através de técnicas precisas tal como CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering).

A figura III.1.g, mostra os valores da intensidade da banda como função da concentração relativa de O_2 , tendo a corrente como parâmetro. Apresentamos nesta figura dados experimentais para dois extremos de pressão, 0.10torr a pressão mínima e 1.00torr a pressão máxima nas quais estudamos os parâmetros de descargas. Podemos notar que para baixa pressão (0.10torr) a razão $\frac{I}{[N_2]_{P,T}}$, é praticamente independente da concentração relativa de O_2 , levando-nos a supor, de acordo com a equação (12) que a densidade $[N_2(X, v \leq 8)]$ não muda significativamente.

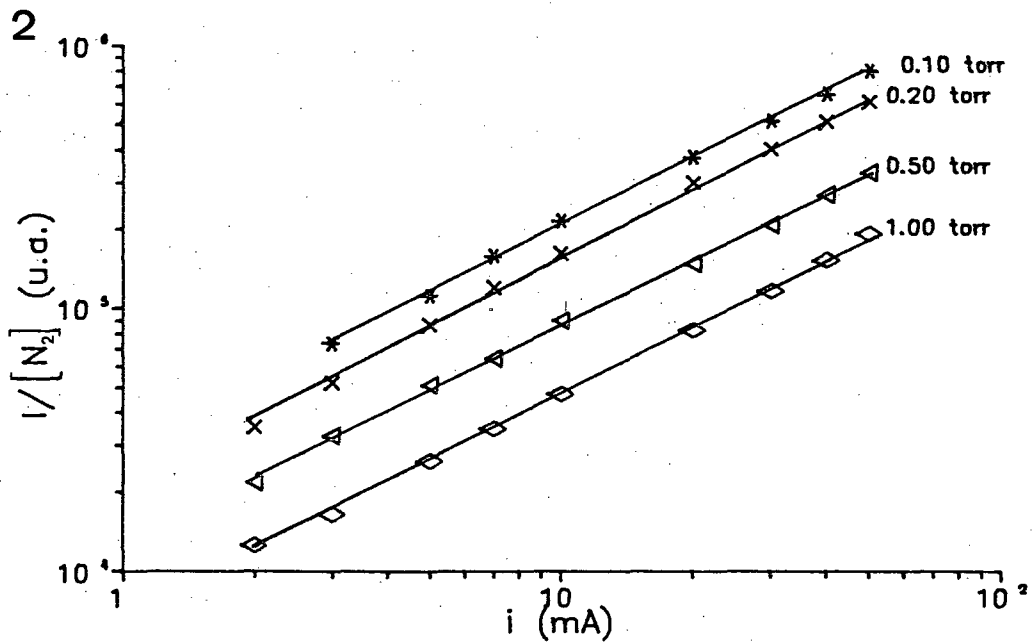
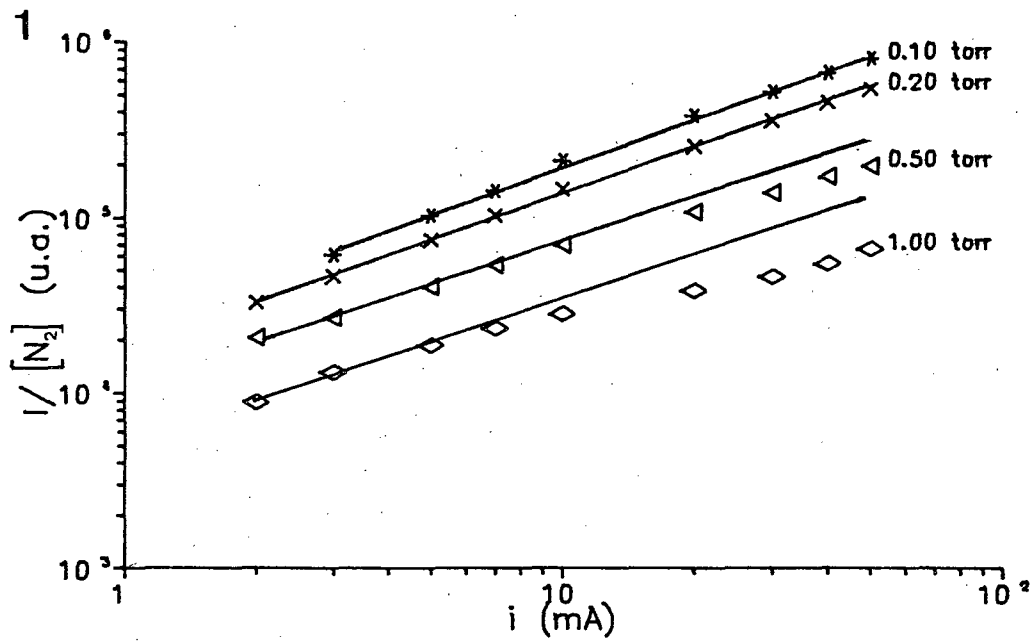


Fig. III.1.d - Variação da intensidade da banda 337.1nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.01$; 2) para $\delta = 0.10$.

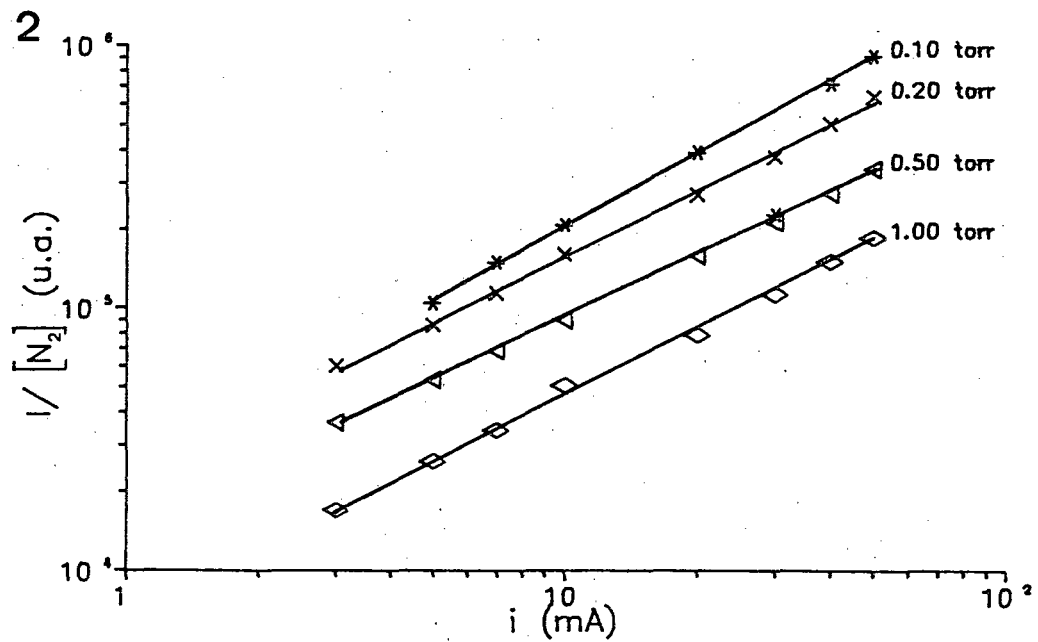
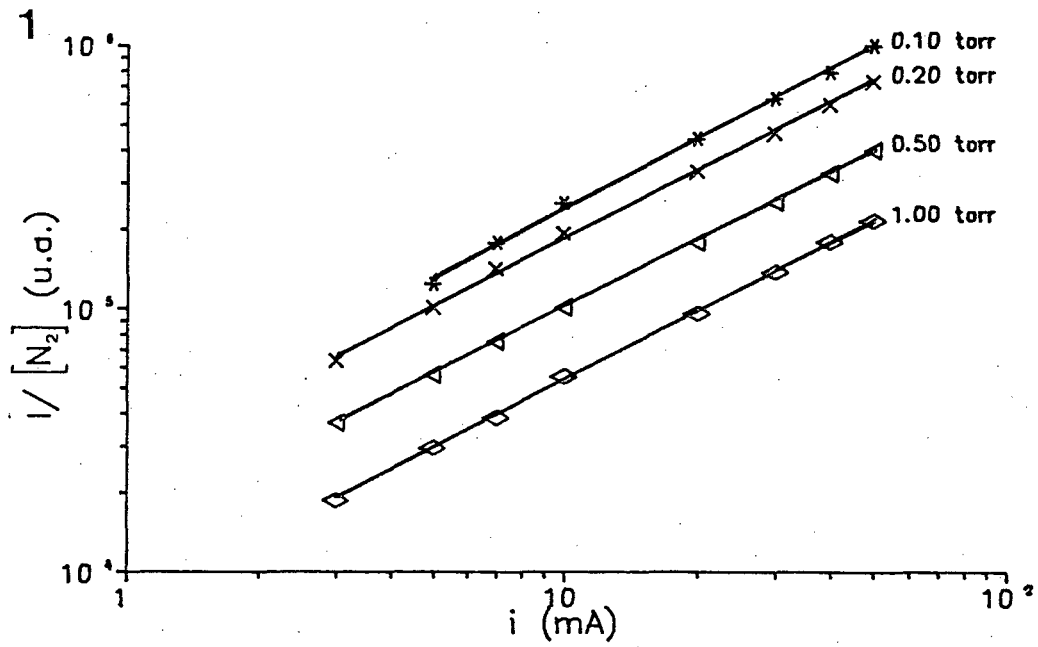


Fig. III.1.e - Variação da intensidade da banda 337.1nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.20$; 2) para $\delta = 0.50$.

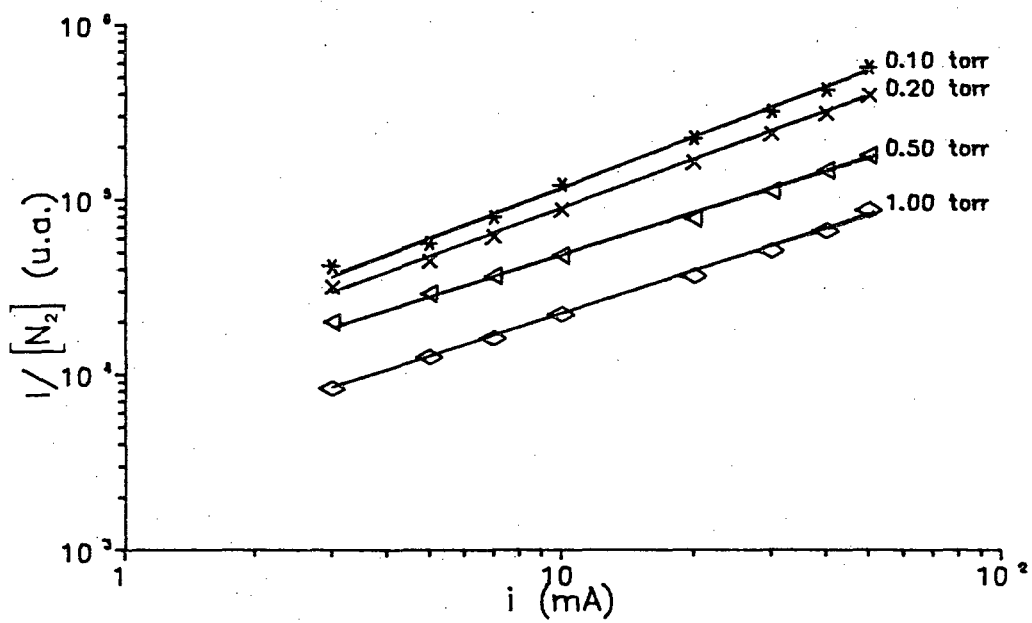
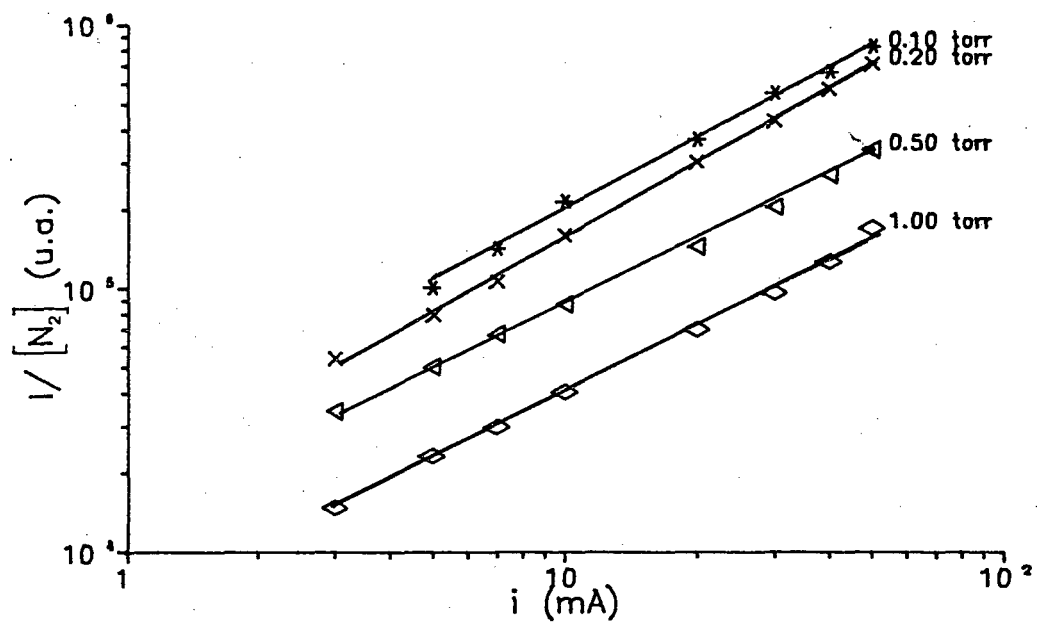


Fig. III.1.f - Variação da intensidade da banda 337.1nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.90$; 2) para $\delta = 0.95$.

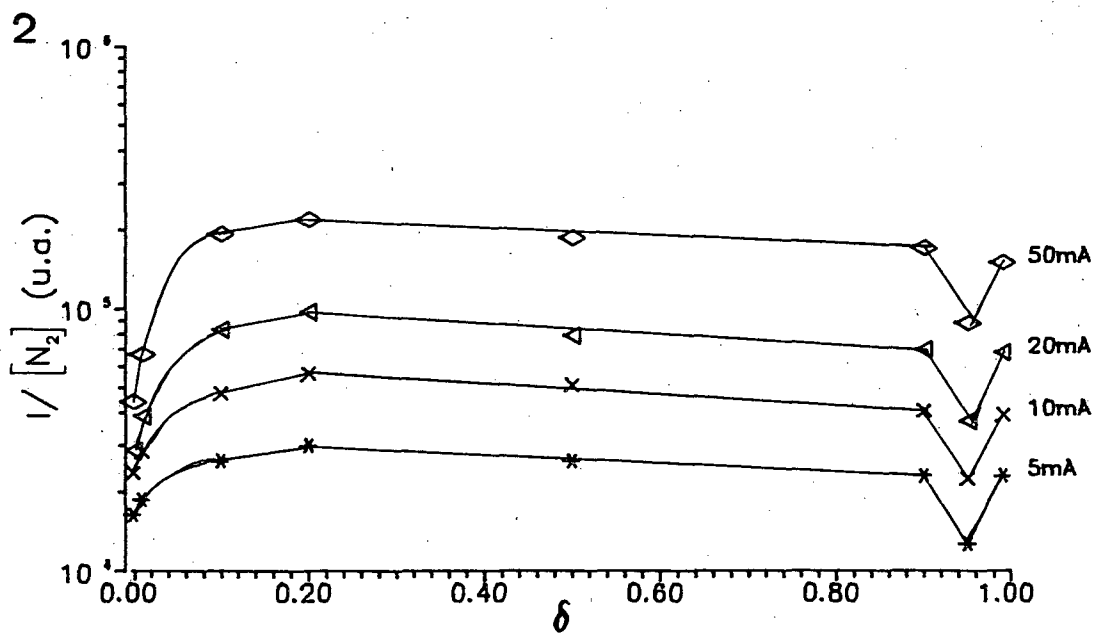
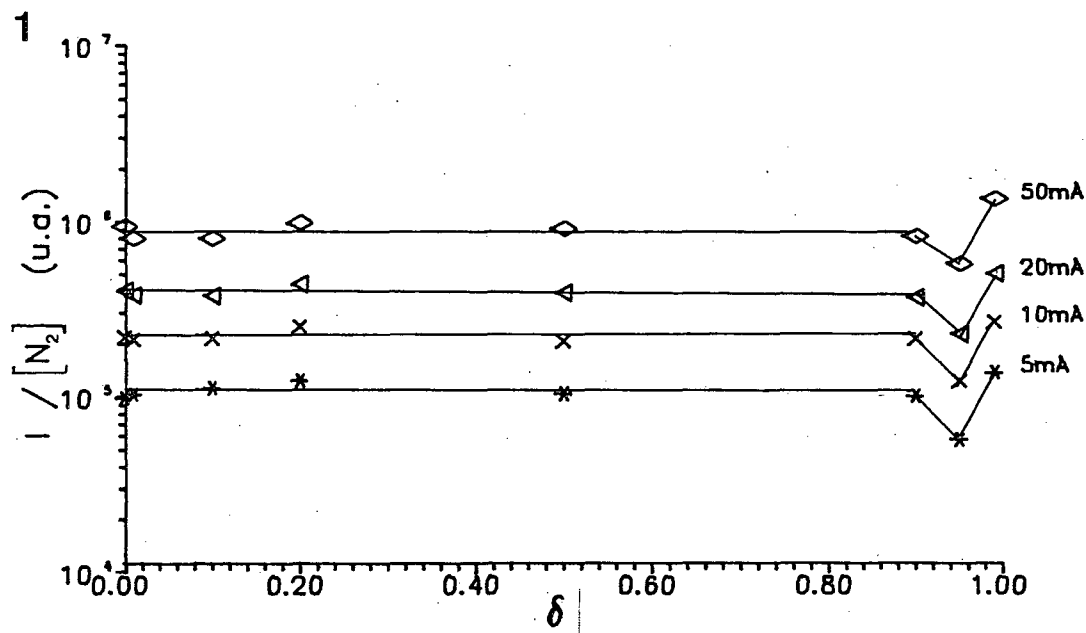
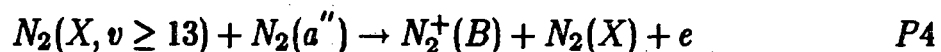
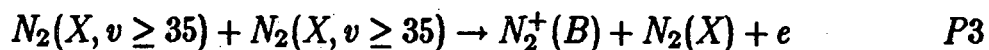
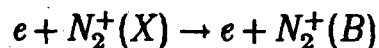
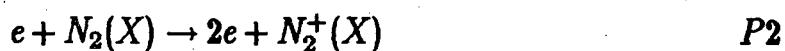
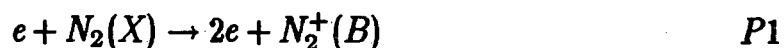


Fig. III.1.g - Variação da intensidade da banda 337.1nm em função da concentração relativa (δ) de O_2 na descarga. 1) $p = 0.10$ torr 2) $p = 1.00$ torr.

A descontinuidade observada na intensidade desta banda para $0.90 \leq \delta \leq 0.99$, é associada às oscilações observadas na densidade eletrônica (ver cap. II fig. II.2.c), e para a qual não se conhece ainda uma explicação satisfatória. Quando aumentamos a pressão para 1.00 torr, notamos que a intensidade desta banda é afetada de forma significativa. Mas como já vimos para pressões mais elevadas ocorre o povoamento dos níveis vibracionais superiores do $N_2(X)$ e a presença de O_2 deve relaxar estes níveis, fazendo com que a densidade $[N_2(X, v \leq 8)]$ aumente consideravelmente. É importante observar, que o máximo da intensidade ocorre á uma concentração relativa de O_2 da ordem de 20%. Tal fato, como veremos, será também observado para a formação do NO.

III.2 EVOLUÇÃO DA BANDA 391.4nm

Esta banda corresponde ao decaimento do nível $N_2^+(B\sigma_u^+, v'')$ para o nível $N_2^+(X^2\sigma_g^+, v')$ do íon do nitrogênio. A figura III.2.a mostra a variação da intensidade desta banda em função da corrente de descarga para diferentes pressões. Observamos desta figura que para 0.50 e 1.00torr e correntes superiores a 7mA, ocorre um acréscimo brusco da razão $\frac{I}{[N_2]_{p,T}}$. Para entendermos esse comportamento faremos a seguir um estudo dos principais processos de formação deste estado iônico excitado. Consideraremos os processos abaixo como principais formadores do ion $N_2^+(B)$:



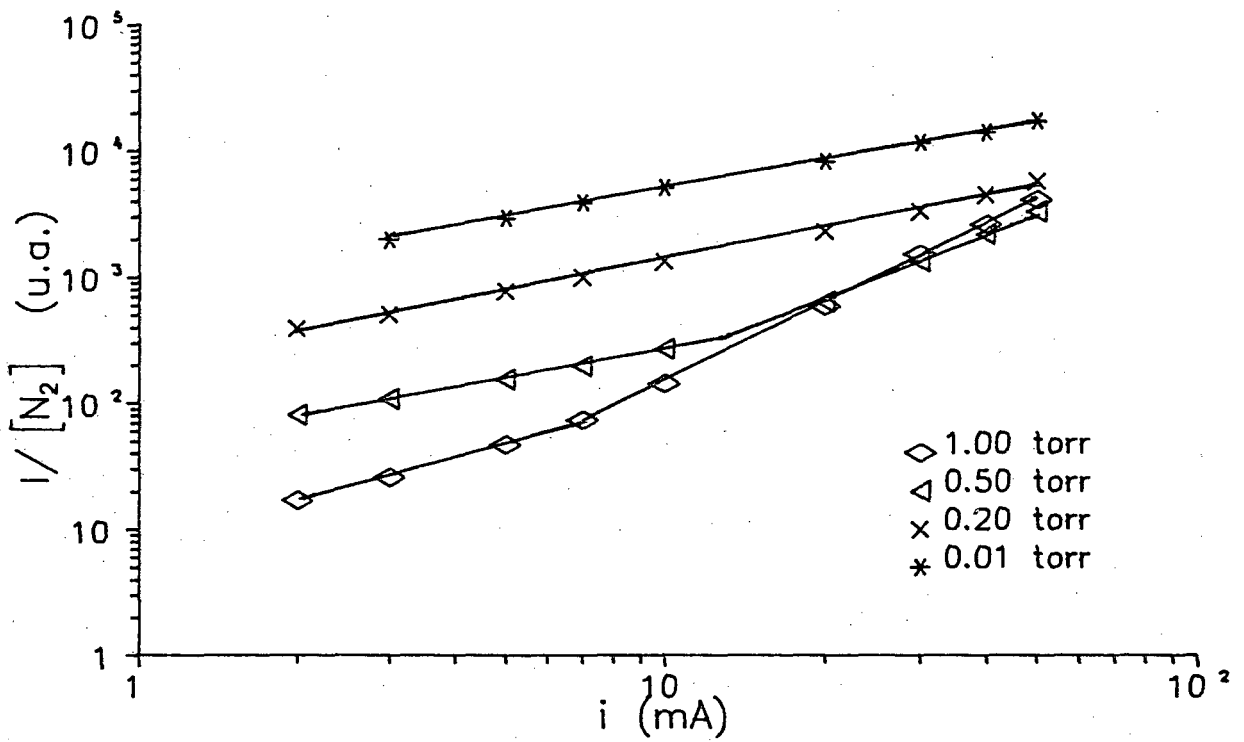


Fig. III.2.a - Variação da intensidade da banda 391.4nm em função da corrente numa descarga de N_2 puro.

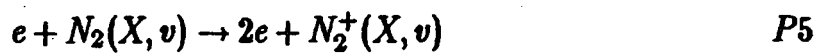
A partir destes processos e em estado estacionário, podemos então escrever uma equação de balanço cinético como segue:

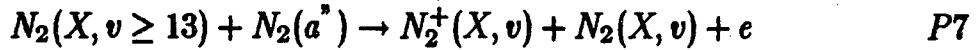
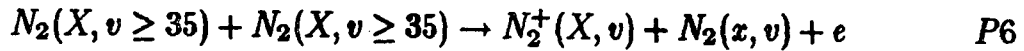
$$[N_2^+(B, v')] = \frac{\sum_v n_e C_{X,v}^{+B,v'} [N_2(X, v)] + \sum_v C_{+X,v}^{+B,v'} [N_2^+(X, v)]}{\left(\frac{1}{\tau_{+B}} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)]\right)} + \frac{\sum_{v \geq 35} K_v [N_2(X, v)]^2 + \sum_{v \geq 13} K_{a''} [N_2(a'')] [N_2(X, v)]}{\left(\frac{1}{\tau_{+B}} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)]\right)} \quad (19)$$

o termo $[N_2^+(X, v)]$, representa a concentração de íons positivos de nitrogênio no estado eletrônico fundamental e pode ser expressa pela seguinte equação de balanço cinético:

$$[N_2^+(X, v)] = \frac{\sum_v n_e C_{X,v}^{+X,v'} [N_2(X, v)] + \sum_{v \geq 35} K'_v [N_2(X, v)]^2}{\sum_v n_e C_{+X,v}^{+B,v'} + \frac{D_p}{\Lambda^2}} + \frac{\sum_{v \geq 13} K'_{a''} [N_2(a'')] [N_2(X, v)] + \frac{[N_2^+(B, v')]}{\tau_{+B}}}{\sum_v n_e C_{+X,v}^{+B,v'} + \frac{D_p}{\Lambda^2}} \quad (20)$$

A equação (20) representa os principais processos de formação do $N_2^+(X, v)$, quais sejam:





Calculamos a ordem de grandeza do termo de difusão ($\frac{D}{\Lambda^2}$) para o íon $N_2^+(X, v)$ e encontramos aproximadamente 10^5 . A partir disso e da ordem de grandeza dos coeficientes $C_{+X,v}^{+B,v'}$ e $C_{X,v}^{+X,v'}$, calculados por Marden¹⁹ podemos observar que a expressão (20) contribui pouco para a formação do $N_2^+(B)$, assim desprezando esta contribuição temos que:

$$[N_2^+(B, v')] = \frac{\sum_v n_e C_{+X,v}^{+B,v'} [N_2(X, v)] + \sum_{v \geq 35} K_v [N_2(X, v)]^2 + \sum_{v \geq 13} K_{a^*} [N_2(X, v)]}{\left(\frac{1}{\tau_{+B}} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)]\right)} \quad (21)$$

Seguindo as análises feitas por Loureiro²³ para a excitação vibracional do $N_2(X, v)$ pode-se, em primeira aproximação, mostrar que:

$$[N_2(X, v \geq 13)] \propto n_e [N_2(X, v \leq 12)] \quad (22)$$

Ainda vamos considerar que o estado $N_2(a^*)$, é formado somente por impacto eletrônico direto, de tal forma que:

$$[N_2(a^*)] = \tau_{a^*} \sum_{v \geq 13} n_e C_{X,v}^{a^*} [N_2(X, v)] \quad (23)$$

As equações (22) e (23) nos permitem reescrever a equação (21) na seguinte forma:

$$[N_2^+(B, v')] = \frac{n_e \sum_v C_{X,v}^{+B,v'} [N_2(X, v)] + n_e^2 \left(\sum_{v \geq 35} K_v (C_{X,v}^{X,v'})^2 [N_2(X, v)]^2 \right)}{\left(\frac{1}{\tau+B} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)] \right)}$$

$$+ \frac{\sum_{v \geq 13} K_a \cdot \tau_a \cdot C_{X,v}^a [N_2(X, v)]^2}{\left(\frac{1}{\tau+B} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)] \right)} \quad (24)$$

ou

$$[N_2^+(B, v')] = \alpha_v \cdot n_e + \beta_v \cdot n_e^2 \quad (25)$$

onde:

$$\alpha_v = \frac{\sum_v C_{X,v}^{+B,v'} [N_2(X, v)]}{\frac{1}{\tau+B} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)]}$$

e

$$\beta_v = \frac{\sum_{v \geq 35} K_v (C_{X,v}^{X,v'})^2 [N_2(X, v)]^2 + \sum_{v \geq 13} K_a \cdot \tau_a \cdot C_{X,v}^a [N_2(X, v)]^2}{\frac{1}{\tau+B} + \sum_v K_{+B} [N_2(X, v)]}$$

Uma análise dos dados apresentados na figura III.2.a, nos mostra que o termo β_v na expressão (25) passa a ser preponderante para pressões mais elevadas (no nosso caso 0.50 e 1.00 torr) e correntes de descarga superiores a 7mA. Abaixo disso passa a preponderar o impacto eletrônico direto na formação do íon $N_2^+(B)$.

Como já mencionamos no item I deste capítulo, a adição de oxigênio à descarga provoca relaxações nos níveis vibracionais dos estados superiores do $N_2(X, v)$. Assim as figuras III.2.b e III.2.c mostram que a medida que aumentamos a concentração relativa de oxigênio, a contribuição em n_2^2 (fig.III.2.a) desaparece. Isto indica, que os processos representados por (P3) e (P4) são inibidos, passando a ser o impacto eletrônico direto o mecanismo mais eficiente na formação do estado $N_2^+(B)$. Este efeito fica evidente se observarmos a figura III.2.d, onde é representada a intensidade desta banda em função da concentração relativa de O_2 , tendo a pressão e a corrente como parâmetros. Notamos a partir desta figura que para $p = 1.00\text{torr}$ e $i = 50\text{mA}$, o termo em n_2^2 é predominante.

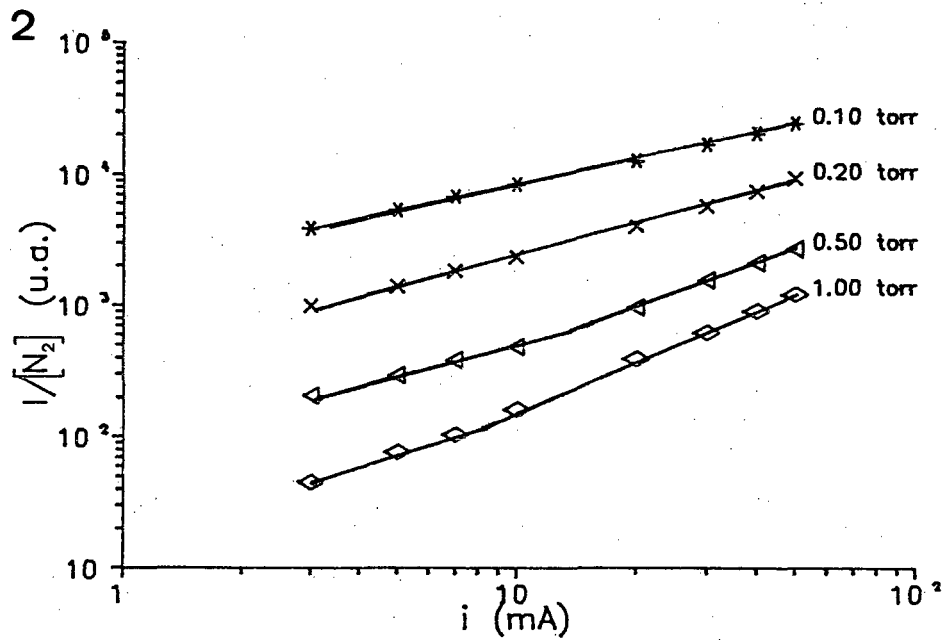
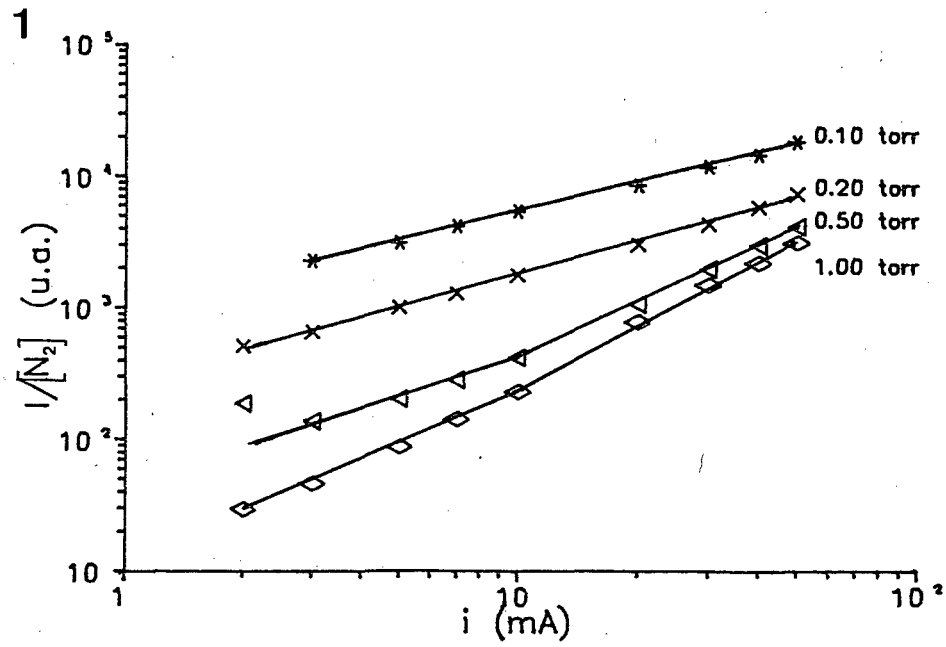


Fig. III.2.b - Variação da intensidade da banda 391.4nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.01$; 2) para $\delta = 0.20$.

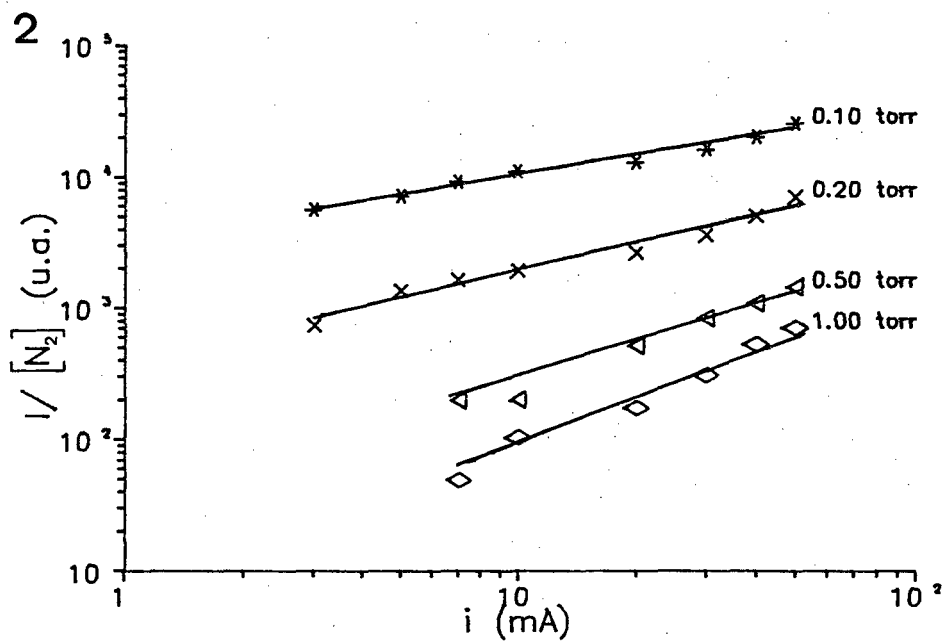
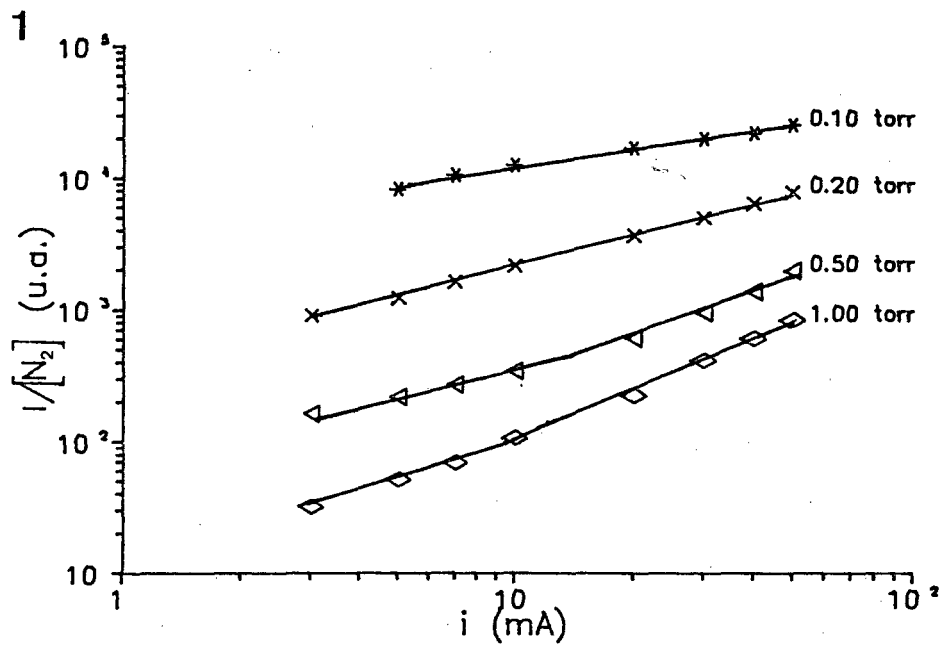


Fig. III.2.c - Variação da intensidade da banda 391.4nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.50$; 2) para $\delta = 0.99$.

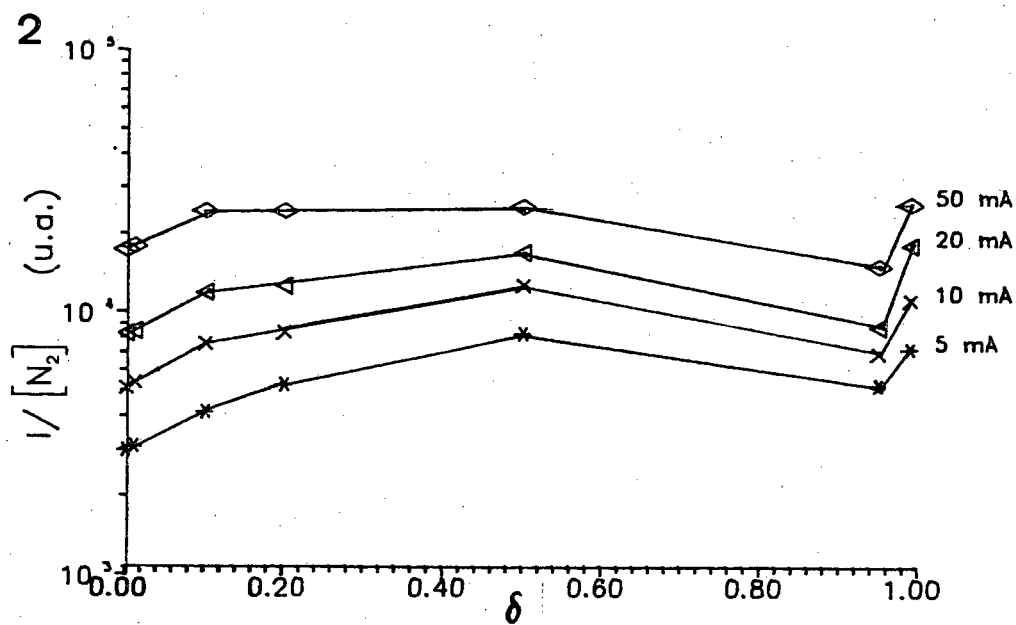
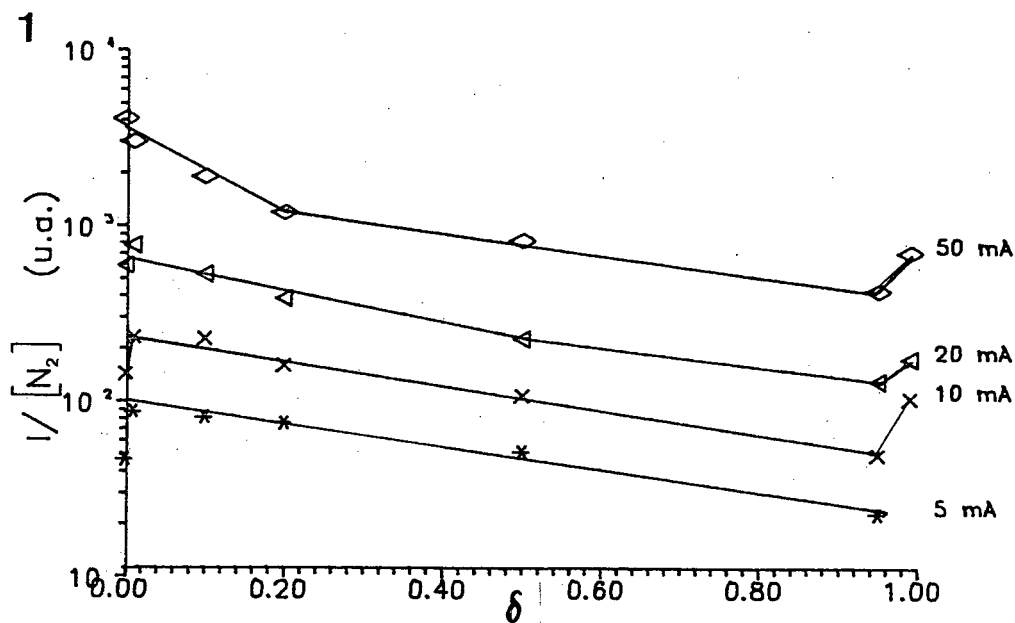


Fig. III.2.d - Variação da intensidade da banda 391.4nm em função da concentração relativa (δ) de O_2 na descarga. 1) $p = 0.10$ torr 2) $p = 1.00$ torr.

A presença de O_2 faz com que $[N_2(a^*)]$ e/ou $[N_2(X, v \geq 13)]$ decresça, diminuindo a intensidade da banda. Para baixa corrente, o termo em n_e^2 é muito pequeno frente ao impacto eletrônico direto (pouca excitação vibracional $v \leq 13$). A adição de O_2 tende a relaxar ainda mais esta excitação vibracional aumentando a população dos primeiros níveis vibracionais que contribuem para a excitação do estado $N_2^+(B)$ por impacto eletrônico direto, caracterizando um aumento na intensidade desta banda para fracas concentrações de O_2 , como no caso da excitação do $N_2(C)$. Quando diminuimos a pressão para 0.10torr (fig.III.2.d-2), a excitação vibracional é pequena e o termo em n_e^2 é sempre desprezível. O pequeno aumento de intensidade em função da taxa de O_2 , de uma parte é devido à densidade eletrônica (fig.II.2.b-1) e possivelmente a mudanças na f.d.e..

É importante salientar que uma análise completa desses processos, passa por uma determinação da f.d.e., além da identificação de todos os mecanismos de excitação do estado $N_2^+(B)$

III.3 - EVOLUÇÃO DA BANDA 235.7nm

O óxido de nitrogênio é de grande importância em vários processos industriais²⁷, bem como na alta atmosfera onde ele constitui-se em um dos principais destruidores de ozônio²⁸. Nosso estudo tem como objetivo determinar os principais processos de formação do NO, a partir de estudos espectroscópicos de emissões desta molécula. Como já citamos no início deste capítulo, esta emissão corresponde a transição do estado $NO(2A\Sigma^1; 1)$, para o estado $NO(2XII; 0)$, da molécula de NO.

Segundo V.D.Russanov et al²⁹, os principais canais de síntese do NO são interações entre moléculas de N_2 e O_2 , vibracionalmente excitadas, com átomos de oxigênio e átomos de nitrogênio respectivamente. Assim a cadeia completa de reações para a formação do NO pode ser descrita pelos dois processos abaixo:



e a destruição do NO através de:



Nas figuras III.3.a, b, e c, apresentamos a evolução da intensidade desta banda em função da corrente da descarga, tendo a pressão e a concentração relativa de O_2 como parâmetros. Como podemos observar destas figuras esta banda evolui de

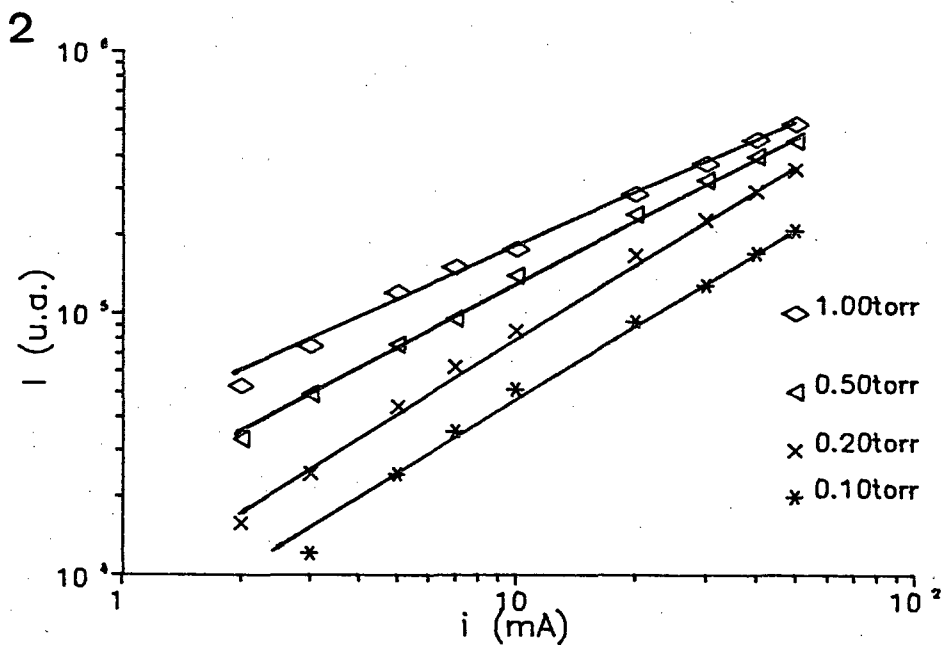
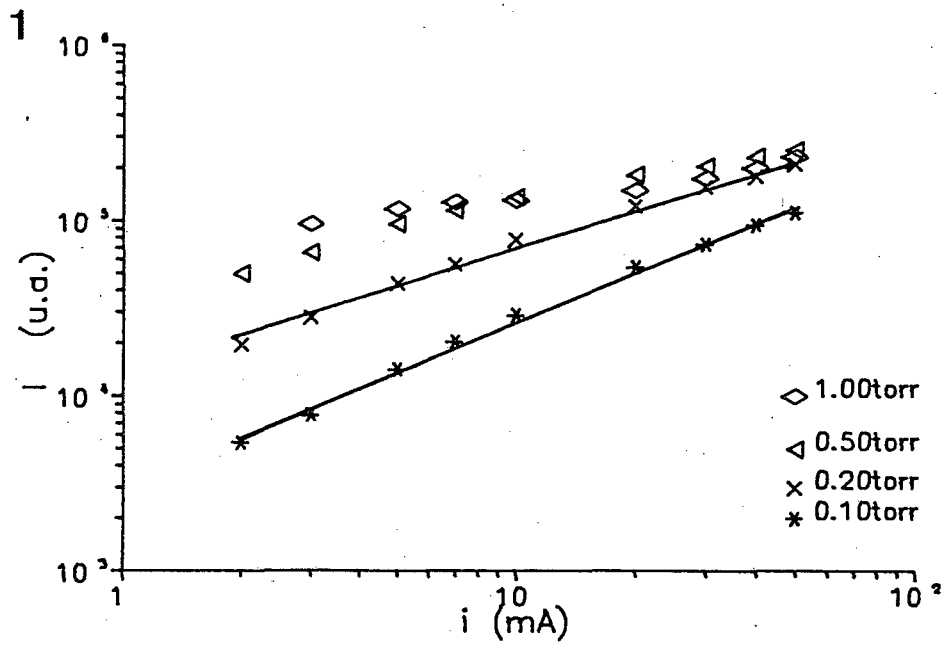


Fig. III.3.a - Variação da intensidade da banda 235.7nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.01$; 2) para $\delta = 0.10$.

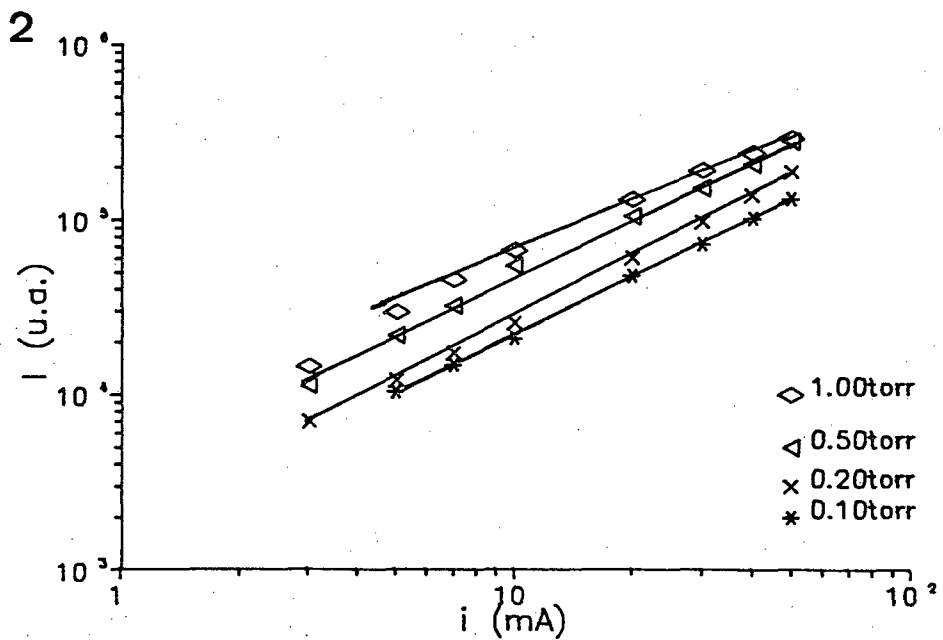
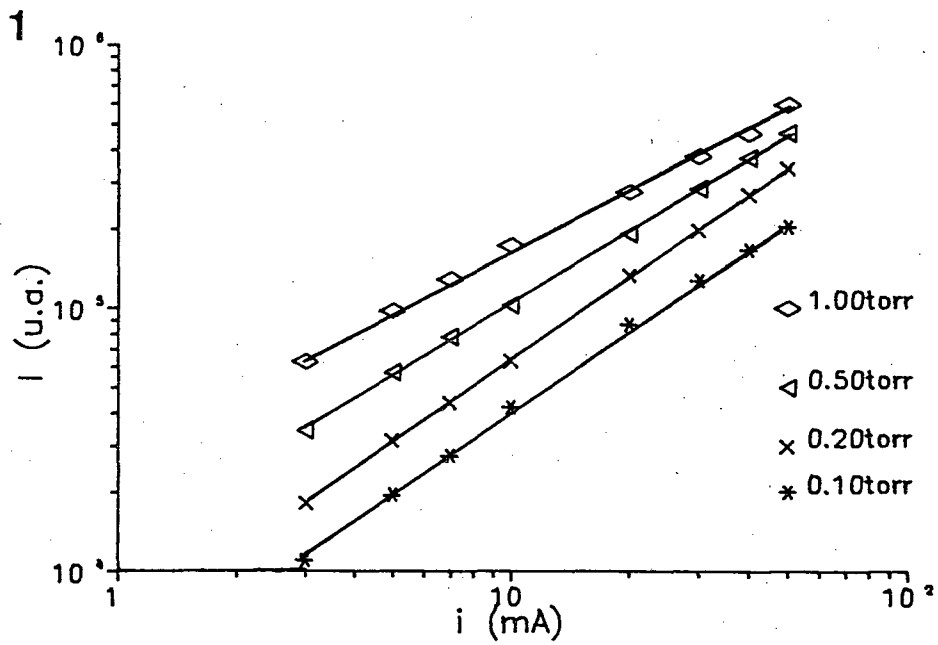


Fig. III.3.b - Variação da intensidade da banda 235.7nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.20$; 2) para $\delta = 0.50$.

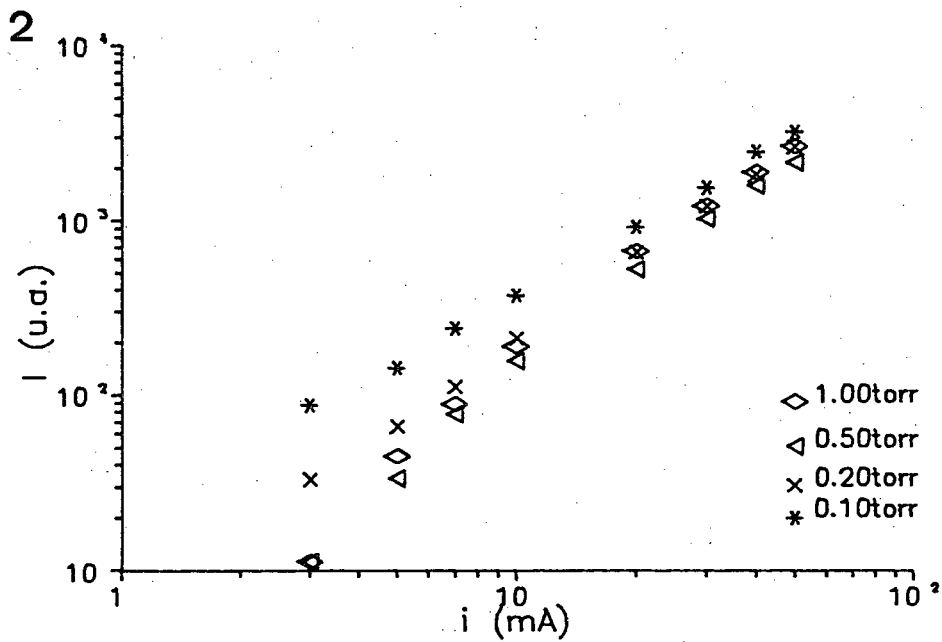
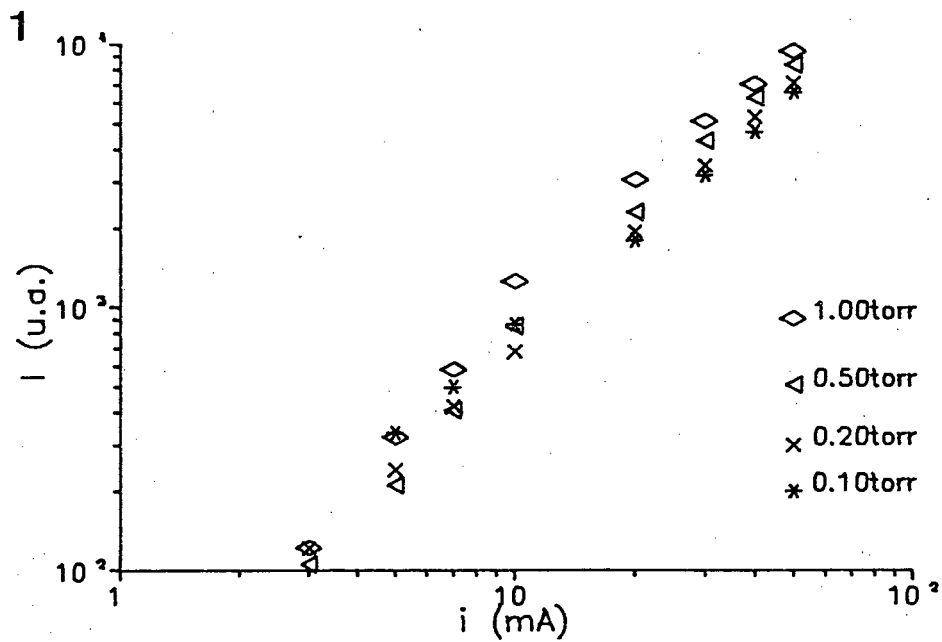


Fig. III.3.c - Variação da intensidade da banda 235.7nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.95$; 2) para $\delta = 0.99$.

uma forma linear com a corrente de descarga, e é bastante influenciada pela concentração relativa de oxigênio presente na descarga. Na figura III.3.d, plotamos a intensidade desta banda como função da concentração relativa de O_2 . Notamos que a intensidade da banda cresce, a medida que aumentamos a taxa de O_2 na descarga, até um máximo que ocorre em torno de $\delta = 0.2$, para $\delta > 0.2$, a intensidade decresce acentuadamente. Os resultados previstos por V.D.Russanov et al²⁹, mostram que o aumento da concentração de O_2 numa descarga deste tipo não leva a um acréscimo indefinido da taxa de formação do NO.

Os resultados estatísticos propostos por Ferreira²³ para reações bimoleculares e considerando que a reação (R1) ocorre através de um complexo intermediário²⁹ (N_2O^*), pode-se demonstrar⁵ que a taxa de formação do complexo NO é da ordem de $10^{24} cm^{-3} s^{-1}$, o que excede consideravelmente a taxa de formação via processo (R2), que é da ordem de $10^{21} cm^{-3} s^{-1}$. Desta forma em nossas condições de descarga consideraremos somente o processo (R1) como efetivo na produção de óxido de nitrogênio, permitindo-nos assim escrever uma equação para a concentração de moléculas de NO na descarga como segue:

$$\frac{d[NO(X)]}{dt} = \sum_v K_v [N_2^*][O] - \gamma_{NO} [NO(X)] \quad (26)$$

onde, K_v é o coeficiente de formação do NO via processo (R1), e γ_{NO} é um termo de perdas de NO.

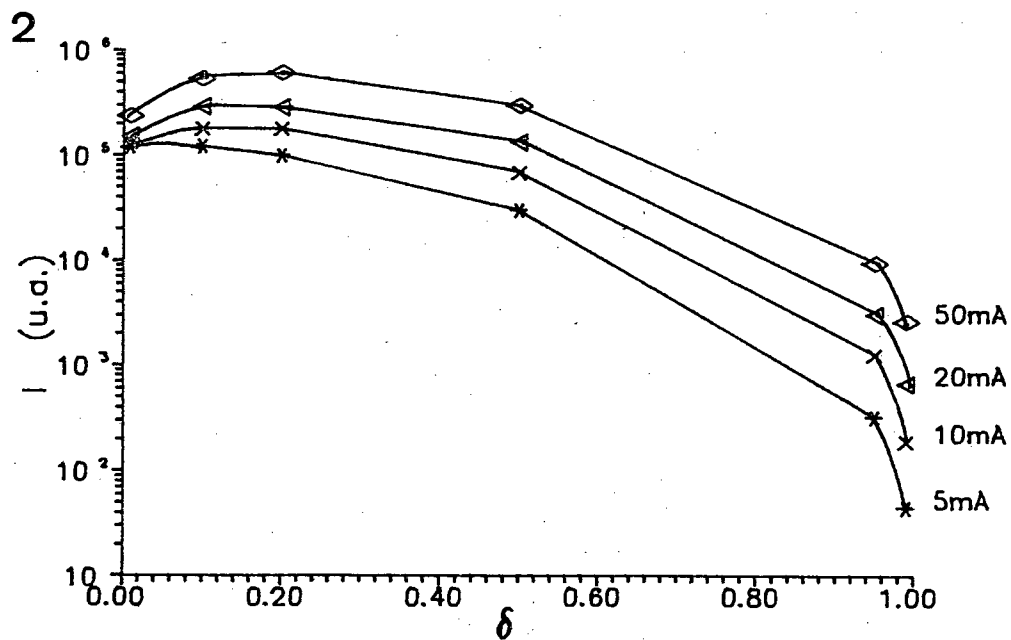
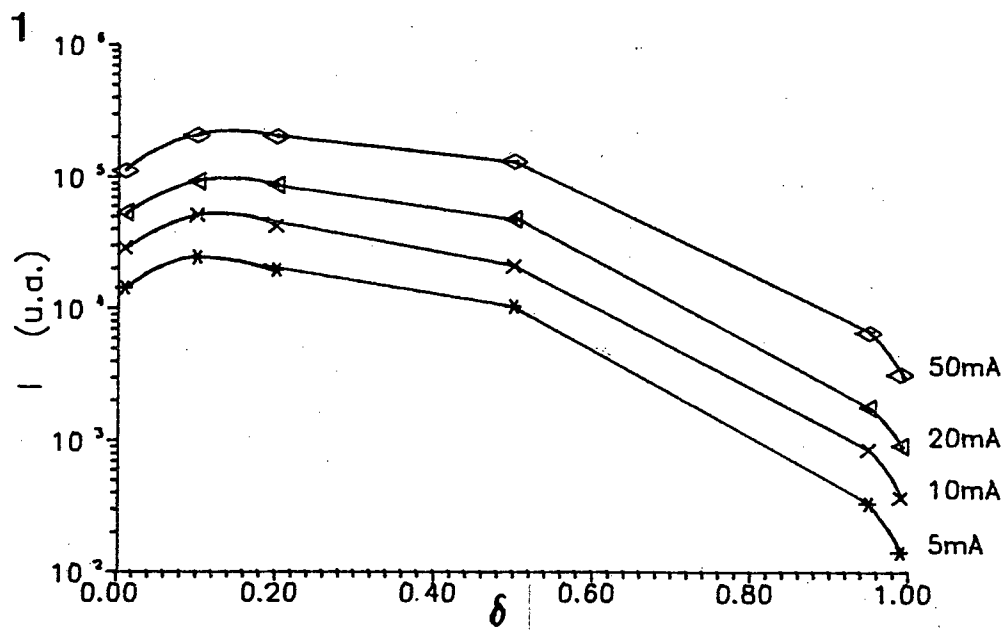


Fig. III.3.d - Variação da intensidade da banda 235.7nm em função da concentração relativa (δ) de O_2 na descarga. 1) $p = 0.10$ torr 2) $p = 1.00$ torr.

Em condições estacionárias temos a seguinte expressão:

$$[NO(X)] = \frac{1}{\gamma_{NO}} \sum_v K_v [N_2(X, v)] [O] \quad (27)$$

Esta expressão representa a concentração da molécula de NO no estado eletrônico fundamental, formadas a partir da reação (R1).

Sabemos da literatura^{5,27}, que o processo de formação do NO via (R1), é uma reação endotérmica a qual consome uma energia da ordem de 3.3eV. Sendo assim, e considerando nossas condições de descarga onde $T_v \gg T_r$, supomos que estes 3.3eV são fornecidos principalmente pelo $N_2^*(X, v)$, o que nos permite dizer que para ocorrer a reação (R1), é necessário que o nível vibracional em que se encontra a molécula de $N_2(X)$ seja superior a $v = 15$.

Assim considerando somente o impacto eletrônico direto para a formação do NO(A), podemos escrever que:

$$\frac{d[NO(A)]}{dt} = n_e C_X^A [NO(X)] - \frac{[NO(X)]}{\tau_{NO}} \quad (28)$$

tal expressão em estado estacionário pode ser reescrita como:

$$[NO(A)] = \tau_{NO} n_e C_X^A [NO(X)] \quad (29)$$

Substituindo a expressão (27) em (29) temos que:

$$[NO(A)] = \tau_{NO} n_e C_X^A \frac{1}{\gamma_{NO}} \sum_{v \geq 15} K_v [N_2(X, v)] [O] \quad (30)$$

Com o aumento da corrente ocorre maior dissociação de O_2 e conseqüentemente maior perda de $N_2(X, v \geq 15)$, via processo R1, de modo que pelas figuras III.3.a, b, e c, temos quase que uma proporcionalidade de ordem um entre $[NO(A)]$ e n_e . Além disso na expressão (30) o termo γ_{NO} é função da concentração de N pois a reação $N + NO \rightarrow N_2 + O$ é uma das principais perdas de NO. Ora $[N]$ depende de $N_2(X, v \geq 13)$ e de n_e . Logo uma análise completa da intensidade desta banda depende de muitos parâmetros ainda desconhecidos como por exemplo a influência de traços de O_2 na dissociação do N_2 . Portanto a equação (30), embora expresse a formação de $NO(A)$, não pode ser relacionada diretamente com as curvas experimentais. Para os objetivos deste trabalho o importante é notarmos que:

1) existe uma variação praticamente linear de $[NO(A)]$ com a corrente para $\delta = 0.10, 0.20, 0.50$

2) para baixa concentração de O_2 e alta pressão, (0.5 e 1.0 torr, com $\delta = 0.01$), a intensidade é pouco dependente da corrente (n_e) caracterizando uma grande perda de NO via processo $N + NO \rightarrow N_2 + O$, devido provavelmente a uma grande dissociação de N_2 com traços de O_2 .

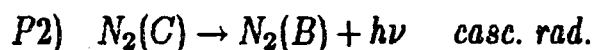
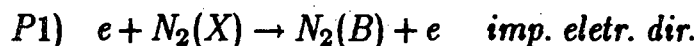
É importante salientar que estas análises são mais qualitativas que quantitativas. Para a compreensão da química da formação da molécula de NO, é necessário a obtenção de dados qualitativos da concentração de NO, N, e O na descarga. Porém a obtenção destes parâmetros fica como sugestão para um trabalho de dissertação futuro.

III.4 - EVOLUÇÃO DA BANDA 646.8nm

A emissão do estado $N_2(B)$ para o estado metaestável $N_2(A)$, é considerada na literatura^{30,31} a partir de um modelo envolvendo a cascata radioativa, o impacto eletrônico direto, a transferência ressonante de energia $N_2(w) \leftrightarrow N_2(B)$, e o quenching através de moléculas $N_2(X)$.

A figura III.4.a mostra a evolução desta banda numa descarga de N_2 puro em função da corrente, para diferentes pressões. Notamos a partir desta figura que os pontos experimentais determinam uma dependência aproximadamente linear com a corrente da descarga. Tal resultado concorda com aqueles obtidos por C.M.Ferreira et al³⁰. A adição de oxigênio, não afeta significativamente a evolução desta mesma banda, em função da corrente de descarga (fig. III.4.b - III.4.c). A explicação deste fato, passa necessariamente pela cinética de formação do estado $N_2(B)$. Esta pode ser feita utilizando o esquema representado na figura III.4.e, onde são colocados os estados de energia do N_2 de maior importância na formação do $N_2(B)$.

Para efeito de simplificação, consideraremos que o estado $N_2(B)$ é formado somente por dois processos, quais sejam:



Neste caso estamos desprezando o "pooling", a partir do $N_2(A)$.

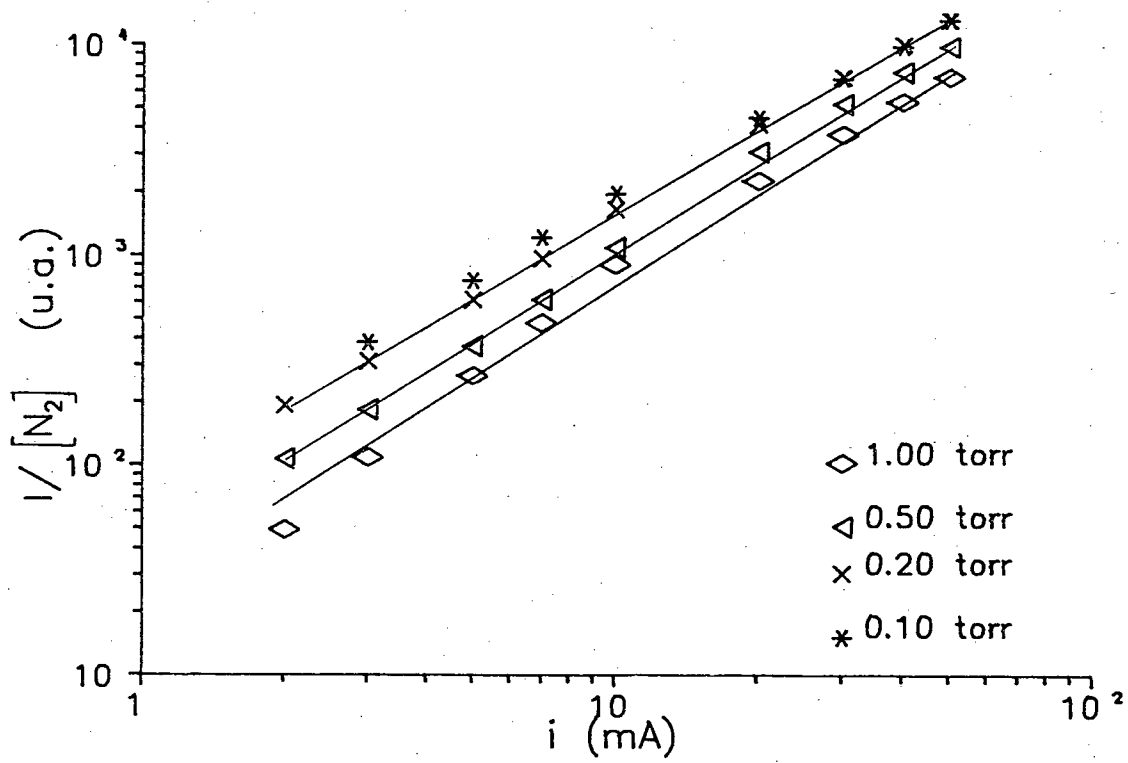


Fig. III.4.a - Variação da intensidade da banda 646.8nm em função da corrente da descarga para $\delta = 0$.

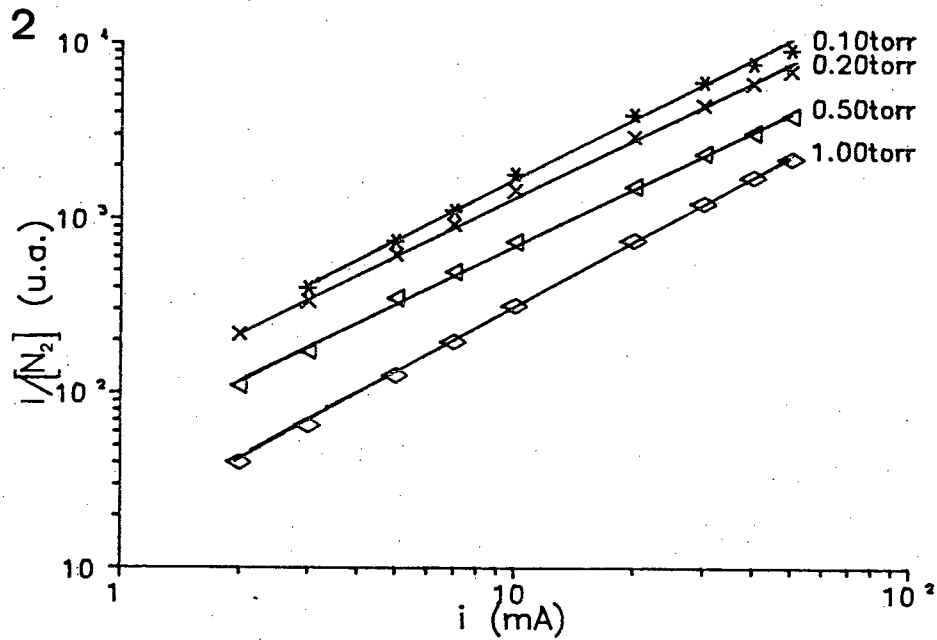
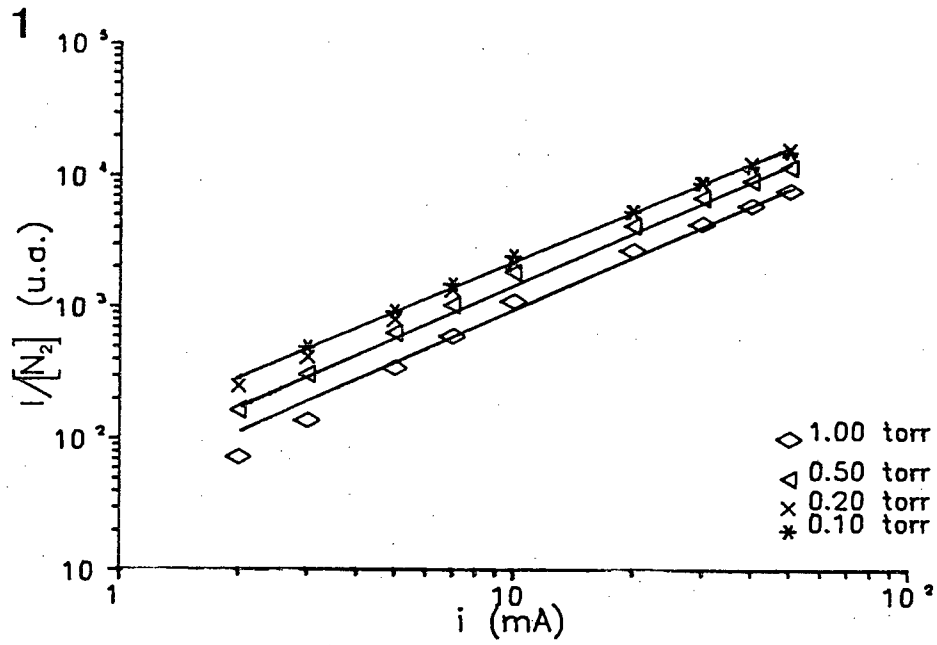


Fig. III.4.b - Variação da intensidade da banda 646.8nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.01$; 2) para $\delta = 0,10$.

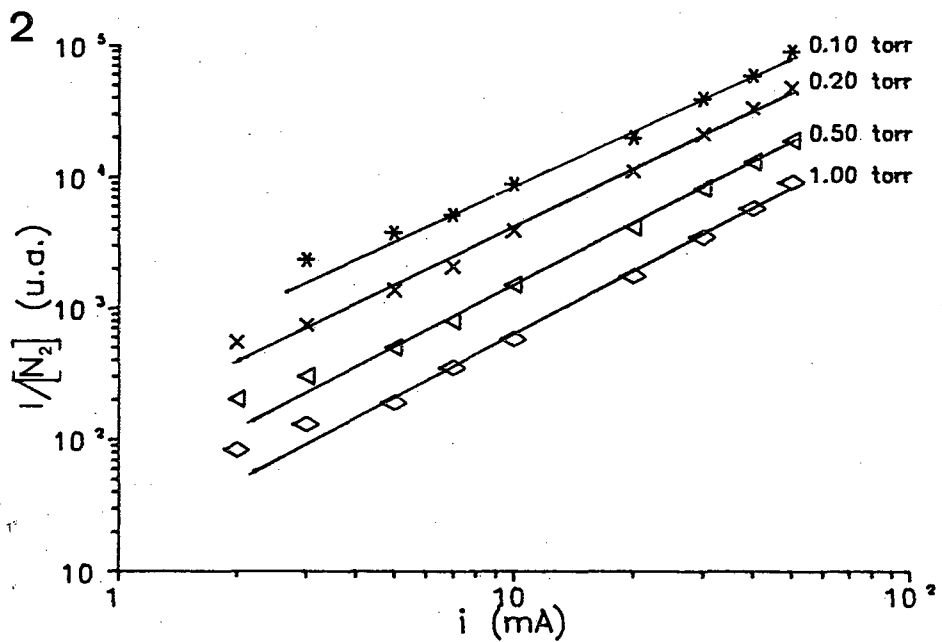
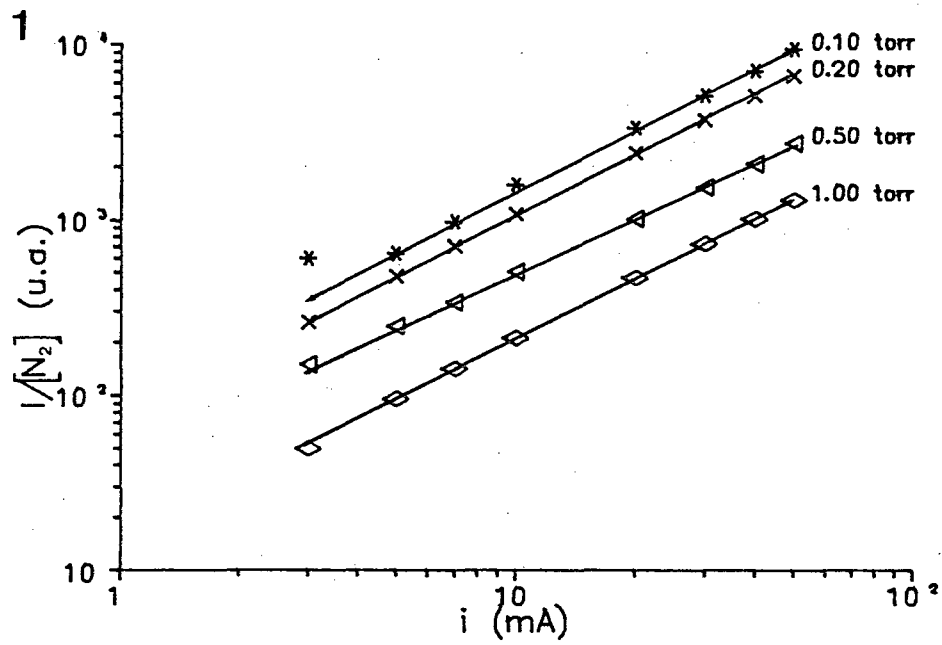


Fig. III.4.c - Variação da intensidade da banda 646.8nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.50$; 2) para $\delta = 0.99$.

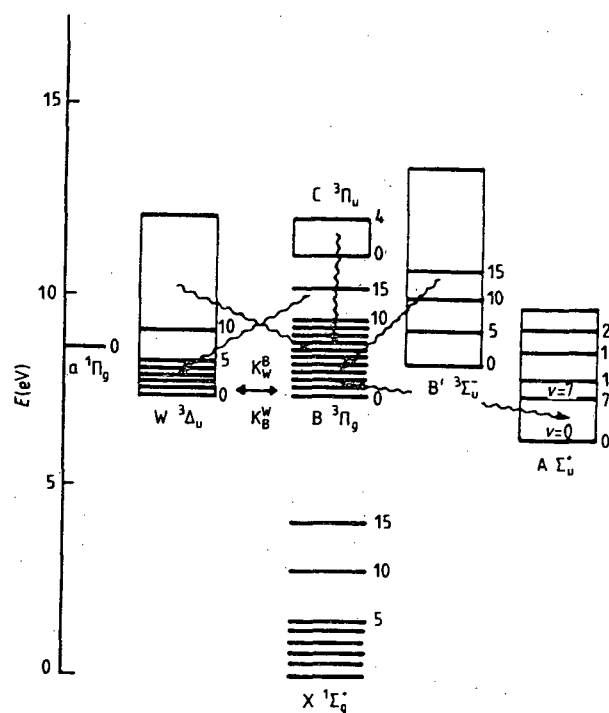


Fig. III.4.d - Diagrama dos níveis de energia de estados importantes na formação do $N_2(B)$. As setas onduladas representam processos radioativos e as setas cheias representam processos de troca de energia por colisões entre os níveis B e W.

A partir destes dois mecanismos escrevemos a seguinte equação de balanço cinético⁴⁰:

$$\frac{d[N_2(B)]}{dt} = \sum_v n_e C_X^B + \frac{[N_2(C)]}{\tau_C^B} - \frac{[N_2(B)]}{\tau_B^A} - P \quad (31)$$

onde o termo P representa perdas do estado $N_2(B)$ que podem ocorrer por quenching e transferência colisional de energia com o nível adjacente $N_2(w)$.

No item III.1 deste capítulo consideramos a formação do estado $N_2(C)$ somente por impacto eletrônico direto. Assim sendo a equação (31) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$[N_2(B)] = \tau_B^A \left(\sum_v n_e C_X^B [N_2(X, v)] + \sum_v n_e C_0 [N_2(X, v)] - P \right) \quad (32)$$

Esta expressão nos mostra que a formação do $N_2(B)$ apresenta uma dependência linear de primeira ordem com a densidade eletrônica n_e , o que concorda aproximadamente com os dados experimentais. Se considerarmos que $C_{X,v}^{B,v''}$ também aumenta com a excitação vibracional do $N_2(X, v)$ causada pelo aumento da corrente, esta equação pode explicar o pequeno desvio à linearidade para pressões superiores a 0.50 torr. Como já mencionamos o coeficiente $C_{X,v}^{C,v''}$ cai para zero quando o estado vibracional do $N_2(X, v)$ é maior ou igual a 8 (ver item III.1 deste cap.), assim sendo a medida que aumentamos a pressão a contribuição por cascata se torna menor. Porém, aumentamos a temperatura vibracional e conseqüentemente existe uma variação de $\frac{I}{[N_2]_{p,T}}$ com n_e^x , sendo "x" superior a 1(um).

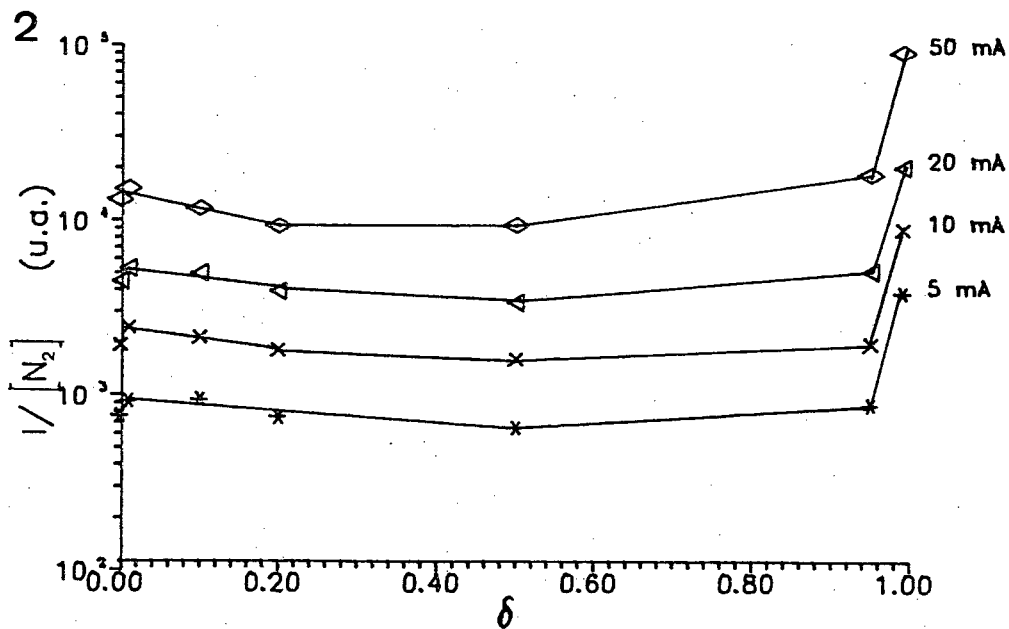
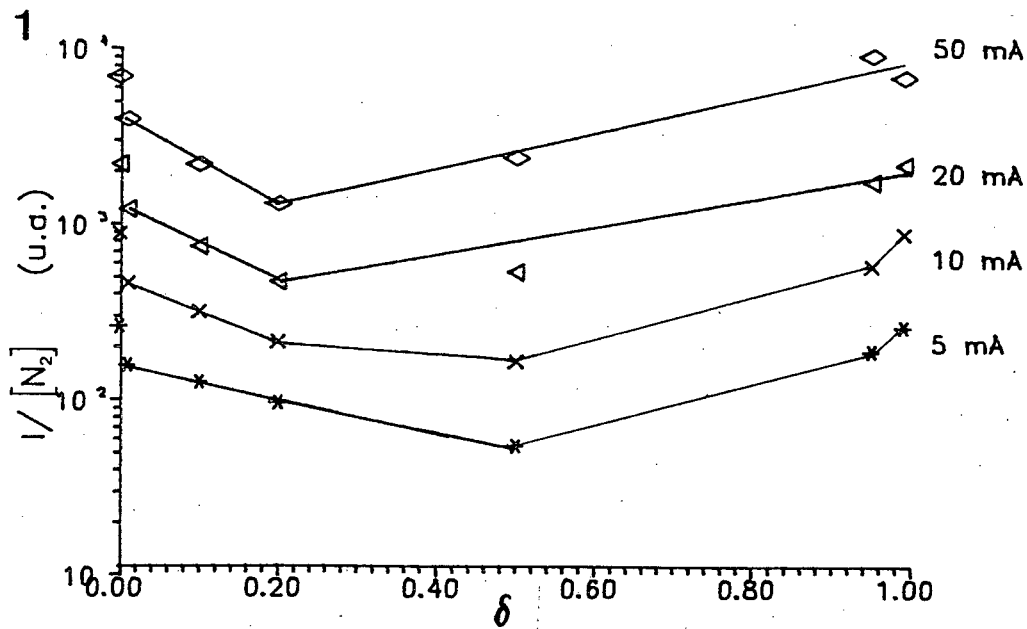


Fig. III.4.e - Variação da intensidade da banda 646.8nm em função da concentração relativa de O_2 na descarga. 1) $p = 0.10$ torr 2) $p = 1.00$ torr.

Ressaltamos que segundo Capitelli et al²⁵ o coeficiente $C_{X,v}^{B''}$, não possui o mesmo comportamento de $C_{X,v}^{C,v''}$, isto é enquanto o primeiro cresce com o aumento da pressão, o outro diminui. Esta análise é reforçada quando observamos as figuras III.4.b, e III.4.c. De fato nota-se que à adição de O_2 à descarga leva à um comportamento que obedece fielmente à equação (32) proposta, devido a relaxação vibracional do $N_2(X, v)$. Na figura III.4.c, para uma concentração relativa de O_2 da ordem de 99%, observamos um aumento significativo da intensidade relativa da banda, quando a corrente da descarga supera 10mA. Este efeito não é previsto pela equação (32). A princípio isto sugere que algum outro mecanismo de formação do $N_2(B)$ estaria agindo. Porém para confirmarmos tal fato é necessário a determinação da "f.d.e.". Na figura III.4.e apresentamos a variação de $\frac{I}{[N_2]_{p,T}}$ como função de δ , tendo a corrente e pressão como parâmetros. Como podemos notar existe uma grande dependência da intensidade da banda com a concentração de O_2 . Tal fato, sugere que tanto a função de distribuição vibracional quanto os processos de excitação deste estado em uma descarga de N_2/O_2 devem ser bem mais complexos que o nosso modelo simplificado.

III.5 - EVOLUÇÃO DA RAIA 844.6nm

A raia 844.8nm, tem sido sugerida por vários autores³³ como um bom meio de monitorar a concentração de oxigênio atômico em vários tipos de descargas contendo O_2 . Para tanto estudamos a evolução desta raia, que corresponde a transição eletrônica do estado ($3p^3P$) para o estado $3s^3S$, em função da variação de diversos parâmetros da descarga³². A figura III.5.a - 1 mostra o seu comportamento para uma descarga em O_2 puro em função da corrente tendo a pressão como um parâmetro. Podemos notar a partir desta figura que para pressões de 0.10 e 0.20torr a intensidade $\frac{I}{[O_2]_{p,T}}$ não apresenta uma variação linear com a corrente de descarga. Porém o contrário ocorre para pressões de 0.50 e 1.00torr onde a linearidade com a corrente é clara. Na realidade existe uma proporcionalidade com n_e para " $i < 10mA$ " e com n_e^2 para " $i > 30mA$ ". Este efeito não muda significativamente com a adição de N_2 à descarga, como pode ser visto nas figuras III.5.a - 2 a III.5.c. Na figura III.5.d, plotamos a intensidade desta raia em função da concentração relativa de O_2 presente na descarga, tendo como parâmetros a pressão e a corrente. É interessante observar que a medida que introduzimos N_2 na descarga, a intensidade relativa, corrigida pela concentração relativa de O_2 , aumenta significativamente. Este efeito é mais acentuado para pressões mais elevadas (1.00torr). Ainda podemos observar da figura III.5.d que para $p = 0.10torr$ a razão $\frac{I}{[O_2]_{p,T}}$ se mantém constante para concentrações entre 10 e 90% de O_2 acima disto, a intensidade da raia decresce rapidamente para concentrações relativas de N_2 inferiores a 10%. Podemos então concluir que pequenas quantidades de N_2 , como já observado

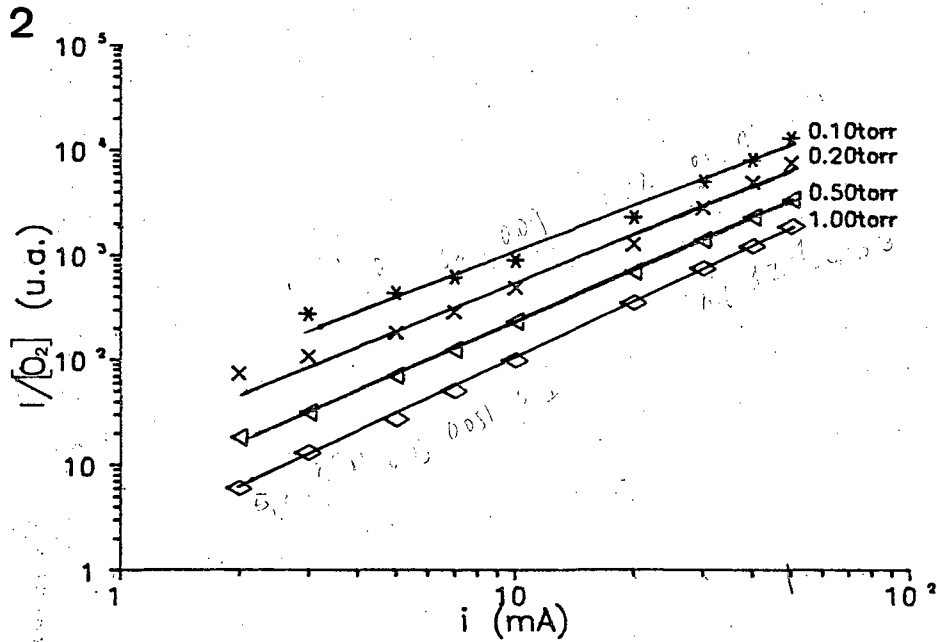
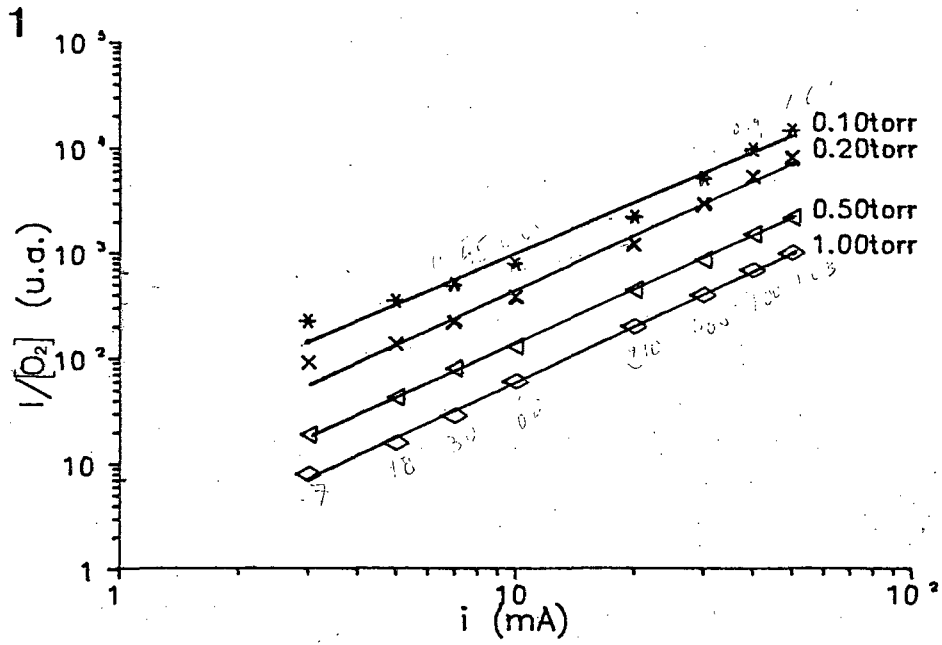


Fig. III.5.a - Variação da intensidade da raia 844.6nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 1.00$; 2) para $\delta = 0.99$.

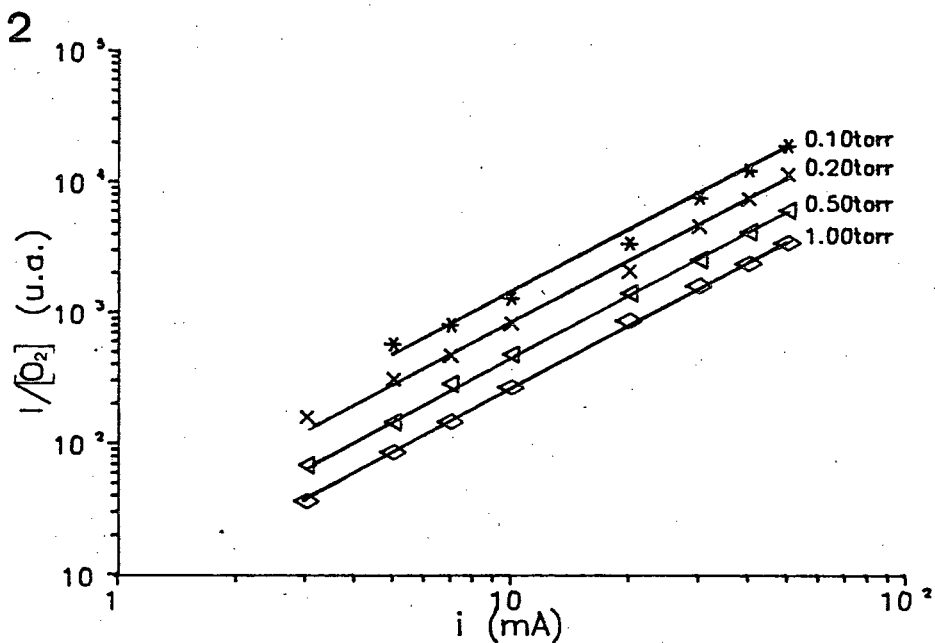
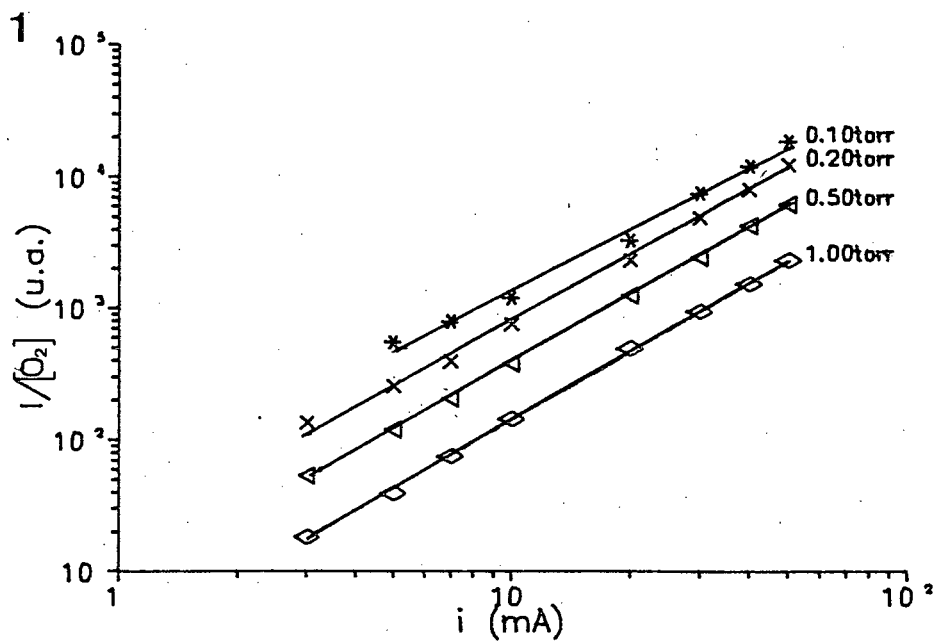


Fig. III.5.b - Variação da intensidade da raia 844.6nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.90$; 2) para $\delta = 0.50$.

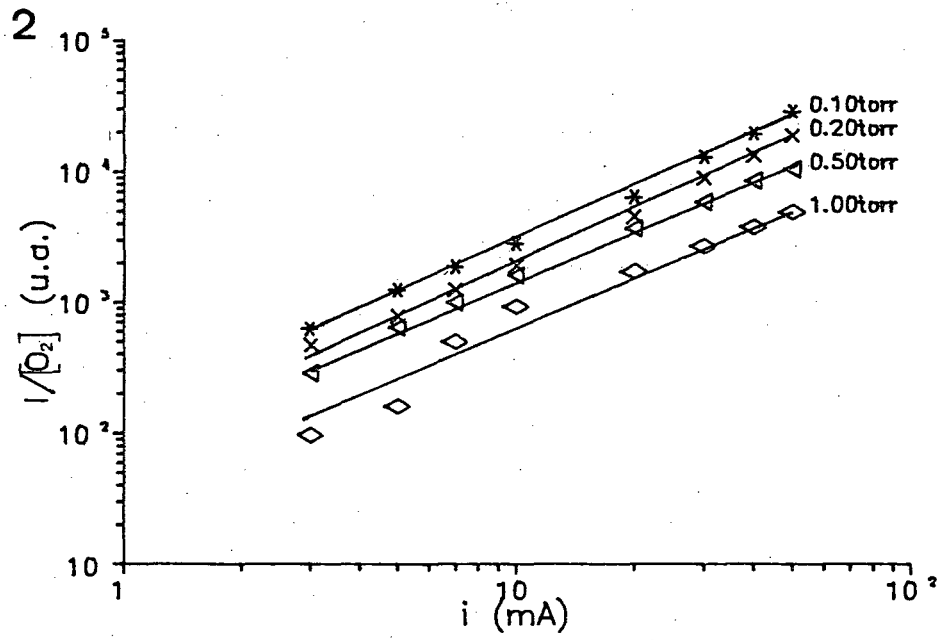
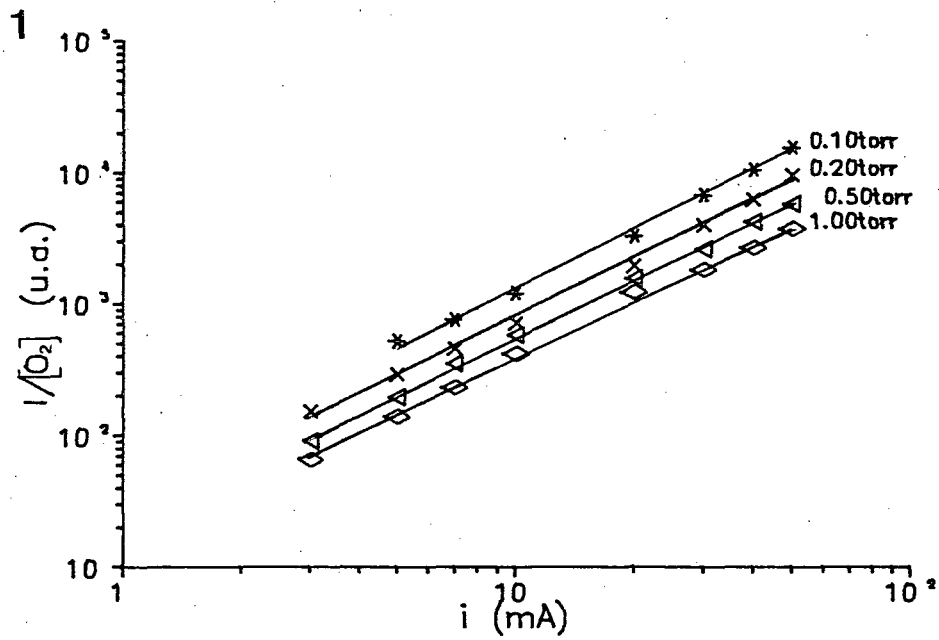


Fig. III.5.c - Variação da intensidade da raia 844.6nm em função da corrente da descarga. 1) para $\delta = 0.20$; 2) para $\delta = 0.01$.

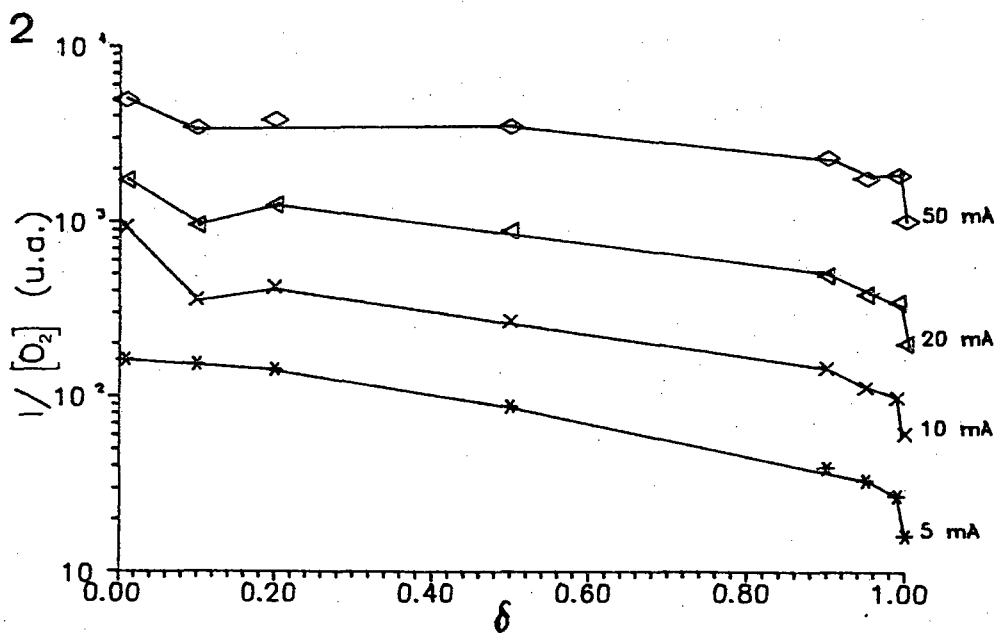
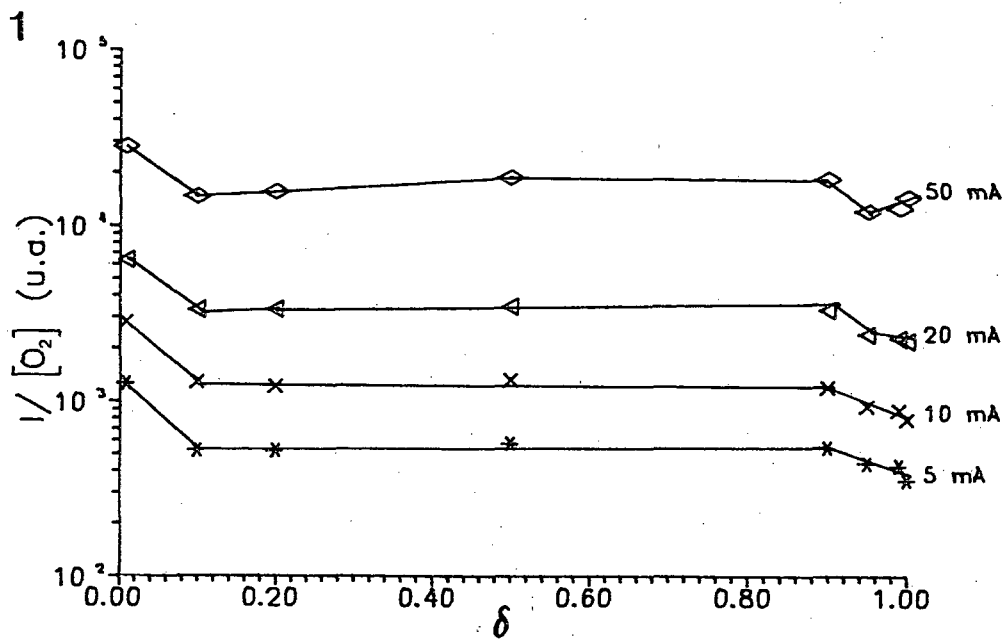
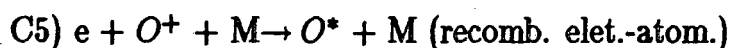
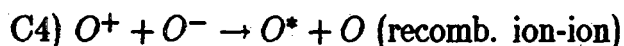
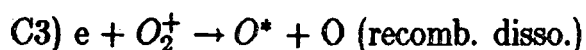
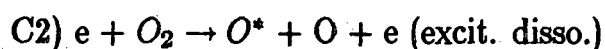
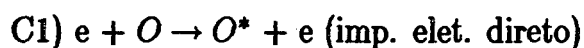


Fig. III.5.d - Variação da intensidade da raia 844.6nm em função da concentração relativa (δ) de O_2 na descarga. 1) $p = 0.10$ torr 2) $p = 1.00$ torr.

por outros autores ³⁴, a adição de outros gases em pequenas quantidades, nas descargas em O_2 , contribui para a dissociação de oxigênio³⁸.

A tentativa de criar um modelo cinético para a formação e excitação de átomos de oxigênio passa pelo conhecimento de uma série de parâmetros e de processos que ocorrem em uma descarga elétrica deste tipo. Assim sendo faremos várias simplificações, com o objetivo de obter uma equação de balanço para a densidade de átomos $O(3p^3P)$, que melhor represente os dados experimentais por nos obtidos.

Numa primeira prospecção consideraremos somente os cinco canais de formação do $O(3p^3P)$ citados abaixo:



Em descargas do tipo que estamos estudando, não deve ser esperada uma quantidade significativa de elétrons com energia superior a $3eV^{13}$ e como consequência disso o processo de recombinação dissociativa envolvendo moléculas de O_2^+ no estado fundamental não contribui de forma importante para a produção de $O(3p^3P)$, uma vez que o coeficiente de taxa, para esta reação, decresce significativamente para elétrons de baixa energia³⁶. A recombinação dissociativa envolvendo o metaestável $O_2^+(a^4\pi)$ segundo experiências feitas por R.E. Walkup et al³⁴, também é pouco significativa frente a taxa de excitação do oxigênio por impacto eletrônico.

Uma análise quantitativa das seções de choque para os ions O^+ e O^- , e da taxa de produção do íon O^+ , nos permite concluir que os processos de recombinação íon-íon (C4) e recombinação eletro atômica (C5), também não contribuem de forma significativa na formação do $O(3p^3P)$. Desta forma, podemos escrever uma equação simplificada de balanço cinético como segue:

$$\frac{d[O(^3P)]}{dt} = n_e C^{3P} [O] + n_e K_d [O_2] - \frac{[O(^3P)]}{\tau_{3P}} \quad (33)$$

com K_d a constante de dissociação do O_2 . Ainda considerando que:

$$\frac{d[O]}{dt} = n_e K_d^e [O_2] - K_p [O] \quad (34)$$

onde, K_d^e , é o coeficiente de dissociação por impacto eletrônico, e K_p é o coeficiente de perdas de átomos de oxigênio. Considerando condições estacionárias para as equações (33 e 34), temos que:

$$[O(^3P)] = \tau_O n_e K_d^e [O_2] \left(1 + \frac{C^{3P} n_e}{K_p}\right) \quad (35)$$

Uma análise da equação acima e dos dados por nos obtidos, nos permite supor, dentro do limite das simplificações feitas, que para baixas pressões e correntes inferiores a 10mA o principal processo de formação do $O(3p^3P)$ em nossas descargas é o impacto eletrônico direto com átomos de O, o que concorda com nossos resultados a medida que passamos para correntes superiores a 10mA. Ainda com baixas pressões notamos que torna-se mais importante o processo de formação deste estado

do oxigênio atômico, por excitação dissociativa. Este fato implica que o coeficiente $\frac{C^{OP}}{K_p}$ tem uma dependência com a corrente e a pressão da descarga. Esta análise preliminar, indica que, como já era esperado, a raia 844.6nm fornece uma boa indicação da concentração de oxigênio atômico. É necessário porém, levar em conta todos os processos envolvidos na descarga. Para tal, uma análise quantitativa das concentrações de de [O] e [NO], principalmente para pressões mais elevadas, onde os termos de perda e formação de oxigênio atômico via reação $N_2(X, v) + O \rightarrow NO + O$ e $N + NO \rightarrow N_2 + O$ devem ser considerados. Tais análises ficam como sugestão para um trabalho futuro.

Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho são de extrema importância para a compreensão dos vários processos envolvidos em descargas a corrente contínua em misturas N_2/O_2 tais como: Excitação, ionização, dissociação, formação de compostos moleculares, etc.

A análise dos dados referentes a densidade eletrônica, obtidos pelo método da cavidade ressonante, nos mostraram uma divergência entre os valores calculados pela equação da continuidade para os elétrons na coluna positiva. Tal fato não é conclusivo para afirmarmos que o método de medida utilizado não é o mais indicado para se determinar este parâmetro (n_e). Além disso observamos também que a presença de oxigênio muda as características de (n_e) de acordo com a quantidade adicionada à descarga.

Quanto ao campo elétrico reduzido ($\frac{E}{N}$), determinante na obtenção da f.d.e. na descarga, como era esperado de acordo com a teoria da coluna positiva se mantém constante quando variamos a corrente da descarga, mas apresenta variações ao adicionarmos oxigênio. Este fato deve estar ligado as propriedades químicas do gas e exige um estudo mais aprofundado passando pela modelação da coluna positiva em descargas deste tipo.

A temperatura no centro da descarga, determinada através de espectro rotacional, mostra-se sensível a presença de oxigênio decrescendo a medida que cresce a concentração relativa deste gas na descarga. Tal fato pode estar ligado as reações de formação de óxido de nitrogênio, através de canais endotérmicos. Esta hipótese

não foi comprovada de forma definitiva neste trabalho, uma vez que na maior parte nossos resultados são somente qualitativos. Desta forma, necessitamos de resultados quantitativos da concentração de moléculas de NO na descarga, para que possamos relacionar estes dados com as variações observadas para a temperatura através de uma equação semelhante a equação (18) apresentada no capítulo III deste trabalho.

Como em descargas deste tipo a quantidade de fenômenos envolvidos é muito grande, pensamos que processos de relaxação vibracional via transferência de energia (V-V) e/ou (V-T), seja levados em conta de forma não menos importante que a formação do NO, na tentativa de explicar o resfriamento da descarga, observado quando da adição de O_2 .

O estudo espectroscópico de bandas e raias, nos forneceu informações importantes sobre a presença dos estados excitados de espécies moleculares e atômicas. Esta primeira prospecção para descargas em N_2/O_2 , nos mostra que:

- A formação do estado $N_2(C)$, estudado através da transição $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$, em nossas condições de descarga é devida principalmente ao impacto eletrônico direto.

- O coeficiente $C_{X,v}^{C,v'}$ é fortemente influenciado pela f.d.v. do $N_2(X, v)$.

- A formação do estado iônico excitado $N_2^+(B)$, é devida essencialmente a dois mecanismos, 1) impacto eletrônico direto; 2) transferência colisional de energia entre moléculas vibracionalmente excitadas. A densidade de moléculas neste estado iônico pode em primeira aproximação ser expressa por:

$$[N_2^+(B)] = \alpha_v \cdot n_e + \beta_v \cdot n_e^2$$

- Consideramos a formação do óxido de nitrogênio como efetiva através da interação de átomos de oxigênio com moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas, sendo a taxa de formação destas moléculas máxima para $\delta = 0.20$.

- Quanto ao estado atômico $O(^3p^3P)$, observamos que a taxa de formação deste é máxima para pequenas quantidades de N_2 presentes na descarga, isto pode ser uma indicação de que a dissociação de O_2 numa descarga é tanto maior quanto menor for a quantidade de impurezas presentes (no caso N_2).

Bibliografia

1 - Study of ion-nitriding

Martin Hudis, J. Appl. Phys. Vol 44, n. 4 april 1973.

2 - Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching.

B. Chapmann. New York, John-Willey & Sons (1980).;

3 - F. Kaufman; and J.R. Kelso. J. Chem. Phys. 32, (1960)pp 301.

4 - E.A. Andreev; and E.E. Nikitin. Plasma Chemistry [in Russian n. 3, Atomizdat - Moscow (1976).

5 - Nonequilibrium Plasma Chemical Synthesis of Nitrogen Oxide

S.O. Macharet; V.L. Rusanov; A.A. Fridman; and G.V. Sholim. Sov. Phys. Tech. Phys. 25(4), April 1980 pp 421.

6 - Experimental Study of a D.C. Oxygen Glow Discharge by V.U.V. Absortion Spectroscopy

G. Gousset; P. Panafieu; M. Touzeau; and M. Vialle. Plasma Chemestry and Plasma Processing, Vol.7, n.4 (1987).

7 - Les Sondes Électrostatiques

A.M. Pointu. Rapport L.P.G.P. 151 (1974) Orsay.

8 - J. Muzart - Thèse de 3^{eme} cycle, Toulouse (1970).

9 - J.L. Jorda - Thèse de 3^{eme} cycle, Toulouse (1972).

10 - M.P. Hofmann - These Mestrado UFSC (1983).

11 - K.B. Person. Physical Review, 106 (1957)pp 191.

12 - M.A. Biondi. The Review of Scientific Instruments, 22 (1950)pp 500.

- 13 - F. Kaufman; and J.R. Kelso.
- 14 - Model for a Glow Discharge in Flowing Nitrogen
H. Brunet; and J. R. Serra. J. appl. Phys. 57(5), (1985) pp.1574.
- 15 - Ionization Mechanism in a Nitrogen Glow Discharge
H. Brunet; P. Vincent; and J. R. Serra. J. Appl. Phys. 59(9), (1983).
- 16 - Temperature Measurements in a Glow Discharge from the Rotational Spectra of Excited N_2 Molecules.
A.R. de Souza; M. Touzeau; and J.R.L. Muzart. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, Vol. 3, n.1 (1988) pp. 53.
- 17 - Note on the Temperature Measurements in Surface Treatment Reactors Using the Spectroscopic Method.
A. Brand; J.L.R. Muzart; and A.R. de Souza; Aceito para publicação "J. of Phys. D (1990).
- 18 - G. Cernogora - Thèse 3^{eme} cycle, Orsay (1980).
- 19 - M.H.S. Souza - These mestrado UFSC (1989).
- 20 - Vibrational Populations of $N_2(B^3\pi_g)$ in a pure Nitrogen Glow Discharge.
C.M. Ferreira; M. Touzeau; L. Hochard; and G. Cernogora. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 17(1984) pp 4439.
- 21 - Excitation of ($C^3\pi_u$) State of N_2 by Low Energy Electrons.
K. Tachibana; A.V. Phelps. J. Chem. Phys. 71(8) (1979) pp 3544.
- 22 - D.J. Burns; D.E. Golden; D.W. Galhiadt. J. Chem. Phys. 65, pp 2616 (1976).
- 23 - J.M.A.H. Loureiro - These Doutorado Portugal (19).

24 - L.G. Piper, and G.E. Caledonia. Bull. A.P.S. 31 (1986)pp 827.

25 - Nonequilibrium Vibrational Populations of Diatomic Species in Electrical Discharges: Effects on the Dissociation Rates.

M. Capitelli; and M. Dilonardo. Chem. Phys. 24 (1977) pp 417.

26 - Statistical Physics, F. Mandl. John Wiley & Sons Ltd.

27 - K.L. Wray; E.V. Feldman; and P.F. Lewis. The Journal of Chem. Phys. Vol. 11 (53) (Dec. 1970) pp 4131.

28 - The Herzberg Bands of O_2 in a Oxygen After Glow end in the Night-Sky Spectrum.

H.B. Broida; and A.G. Gaydon. F.R.S. Chem. Eng. Depart. Imperial College, London.

29 - Reactions of Vibrationally Excited Nitrogen Molecules in Nonequilibrium Plasmochemical Systems.

V.D. Rusanov; and A.A. Fridman. Sov. Phys. Dokl. Vol.21 n.12 (Dez 1976).

30 - C.M. Ferreira; M. Touzeau; L. Hochard; and G. Cernogora. J. Phys. B 17(1984) pp 4439.

31 - A. Plain; C. Gorse; M. Cacciatore; M. Capitelli; B. Massabieux; and A. Ricard. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 18(1985) pp 843.

32 - Spectroscopy and Kinetics of an Oxygen Glow Discharge.

M. Touzeau; G. Gousset; J. Jolly; D. Pagnon; and M. Vialle. NATO-ASI, Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases (1989).

33 - R.E. Walkup; K.L. Saenger; and G.S. Selwyn. J. Chem. Phys. 84(5) (1986) pp 2668.

34 - Gaseous Electronics and Gas Lasers

B.E. Cherrington. Pergamon Press (1979) Int. Ser. in Nat. Philos. Vol. 94.

35 - Electron Energy Distribution in Plasmas. IV Oxygen and Nitrogen.

J.B. Thompson. Proc. Royal Soc. of London Série A, 262 (1961) pp 503.

36 - Principles of LASERS Plasmas.

M.A. Biondi. edited by G. Bekefi (Wiley N.Y., 1976) Chap. 4.

37 - K. Henriksen. Planet. Space Sci. (1973) Vol.21 pp 863.

38 - Nonequilibrium Vibrational Populations and Dissociation Rates of Oxygen in Electrical Discharges.

M. Capitelli; and M. Dilonardo. Chemical Physics 30 (1978)pp 95.

39 - V-V Pumping up in Non-Equilibrium Nitrogen: Effects on the Dissociation Rate.

M. Capitelli; C. Gorse; and G.D. Billing. Chem. Phys. 52 (1980)pp 299.

40 - G. Cerogora; L. Hochard; M. Touzeau; and C.M. Ferreira. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 14 (1981)pp 2977.