

PERFIS RADIAIS DO $N_2(C^3\Pi_u)$ E $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ NUMA DESCARGA
DE N_2 GERADA POR ONDAS DE SUPERFÍCIE

A.R. de SOUZA, D. PAGNON* e J.L.R. MUZART

Depto. de Física - UFSC

As distribuições radiais dos estados excitados $N_2^+(B)$ e $N_2^+(C)$ são determinadas experimentalmente numa descarga HF de nitrogênio molecular, num intervalo de pressão de 0,03 a 1 torr. As medidas são realizadas a partir de emissões do primeiro sistema negativo ($N_2^+(B) - N_2^+(X)$) e segundo sistema positivo ($N_2(C) - N_2(B)$) do nitrogênio. Os perfis de densidades apresentam uma forte dependência da pressão e são significativamente diferentes daqueles apresentados pela clássica colu na positiva.

Os resultados evidenciam uma grande diferença entre os perfis de densidades correspondentes aos íons $N_2^+(B)$ e às moléculas $N_2(C)$. Uma interpretação preliminar é feita em termos de excitações por impacto eletrônico direto e por etapas envolvendo as moléculas e os íons no estado fundamental.

* Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas - Orsay-França.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de geração de plasma por ondas de superfície, desenvolvida em 1974, tem sido largamente estudada tanto do ponto de vista teórico como experimental [1-5]. Estes estudos tem demonstrado que esta técnica pode ser utilizada com eficiência, para substituir fontes convencionais tipo descarga corrente contínua em aplicações na química de plasma, excitação de lasers ou ainda em fontes espectroscópicas. Dentre as vantagens, destaca-se a não utilização de eletrodos em contato com o plasma evitando problemas de corrosão e contaminação, comuns em descargas com eletrodos. A maior parte destes estudos tem se limitado à modelização do plasma de modo que poucos estudos espectroscópicos foram realizados. Entre estes, podemos citar os realizados por MOISAN et al [5] e MAREC et al [6]. No primeiro, medidas de perfis radiais de estados excitados (radiativos e metaestáveis) do ar-

gônio numa descarga de alta frequência (H.F.) foram realizados em função de parâmetros da descarga (pressão, potência e frequência da fonte). No segundo, é feita uma análise transversal ao longo da coluna, das intensidades de raias do argônio ionizado e neutro, com o objetivo de relacioná-las com os valores de densidade eletrônica e campo elétrico.

Em nosso trabalho, retomamos estes estudos, realizando uma prospecção radial de estados excitados, porém, em gases moleculares. Apresentamos os perfis radiais dos estados excitados $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u)$ em função de diversos parâmetros da descarga. Mostramos que uma análise de excitação por impacto direto a partir do fundamental, explica os perfis encontrados para o estado $N_2(C^3\Pi)$ utilizando um modelo semelhante ao de MOISAN et al [5] para o argônio. Porém, para $N_2^+(B^2\Sigma)$, somente um modelo que considere excitação em duas etapas pode dar uma explicação dos perfis encontrados no domínio de pressões utilizadas.

2. EXPERIMENTAL

O dispositivo experimental é mostrado na figura 1. Ele é constituído de um tubo à descarga de 26 mm de diâmetro interno e 30 mm de diâmetro externo. A descarga é alimentada por um gerador HF de frequência variável (MGL Inc. 6050; 400-1000 MHz) e potência variável de 0-100 W. Em nossas medidas a estrutura surfatron cujo esquema detalhado é apresentado na referência 7, foi concebida para funcionar a 1000 MHz e a potência utilizada foi de 40 W, suficiente para que a coluna de plasma não alcance as janelas evitando assim reflexões indesejáveis. O sistema é bombeado por uma bomba de difusão 40 l/s Leybold-Heraeus até pressões da ordem de 10^{-5} torr antes de cada experiência. Para evitar contaminação do gás que ocasionam variações na intensidade durante as medidas, as experiências são realizadas em pequeno fluxo de modo que o gás é sempre renovado. A pressão é medida por um medidor pirani,

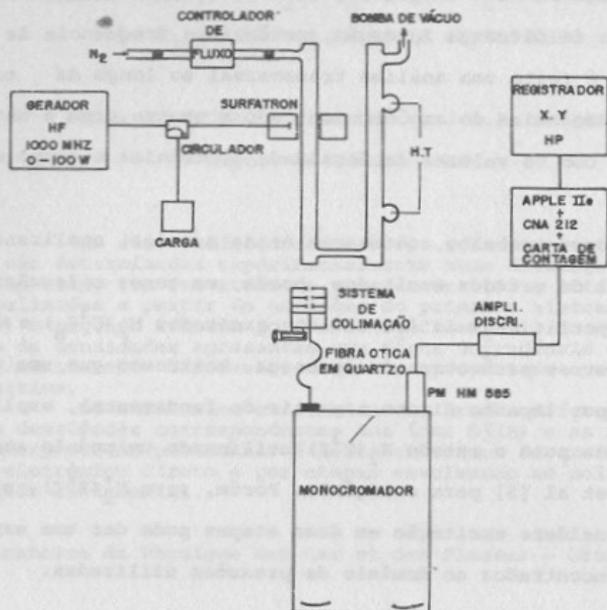


FIG.1: MONTAGEM EXPERIMENTAL

previamente calibrado com um McLeod e as medidas de intensidade são realizadas com a ajuda de um monocromador a rede plana construído no nosso laboratório [8], onde a resolução máxima é da ordem de -1 \AA na faixa de 300 a 900 nm. A detecção do sinal é feita com um sistema de contagem de fótons usando um microcomputador APPLE IIe, e uma fotomultiplicadora de contagem Hamamatsu R 585. O sinal da descarga é colimado com uma resolução da ordem de 1 mm e é transportado ao monocromador com a ajuda de uma fibra ótica em quartzo de 0,5 mm de diâmetro.

3. RESULTADOS

A figura 2 mostra a variação radial da emissão da banda $(0-0); N_2(C) + N_2(B)$, representativa do segundo sistema positivo do nitrogênio, para diferentes pressões entre 0.03 e 1 torr. Podemos constatar que o perfil, a partir de $r = 6$ mm da parede, é praticamente plano a baixas pressões. Porém a medida que a pressão aumenta, ele varia enormemente formando máximos cada vez mais acentuados e mais próximos da parede do tubo ($r = 0$).

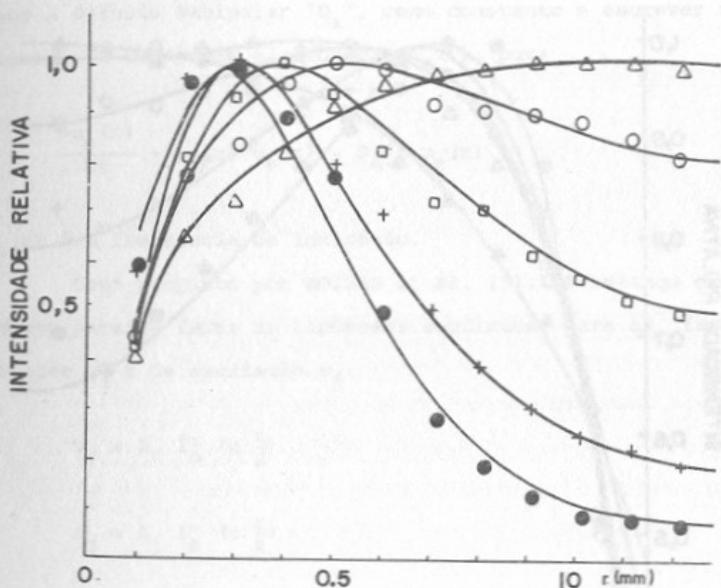


Fig. 2: Perfil radial do $N_2(C)$ em função da pressão.

● 1 torr; + 0,46 torr; □ 0,20 torr;
○ 0,08 torr; △ 0,03 torr.

A figura 3 representa os perfis radiais para a banda O-O; $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ a $\lambda = 391,4$ nm. Podemos notar que o perfil são menos dependente da pressão. Além disso a diminuição de intensidade ao centro do tubo é menos acentuada.

Estes perfis de emissões correspondem também aos perfis de população dos níveis emissores, pois em nossas condições as raias não são auto-absorvidas. De fato medidas feitas para bandas de probabilidades de transições diferentes apresentaram o mesmo perfil radial.

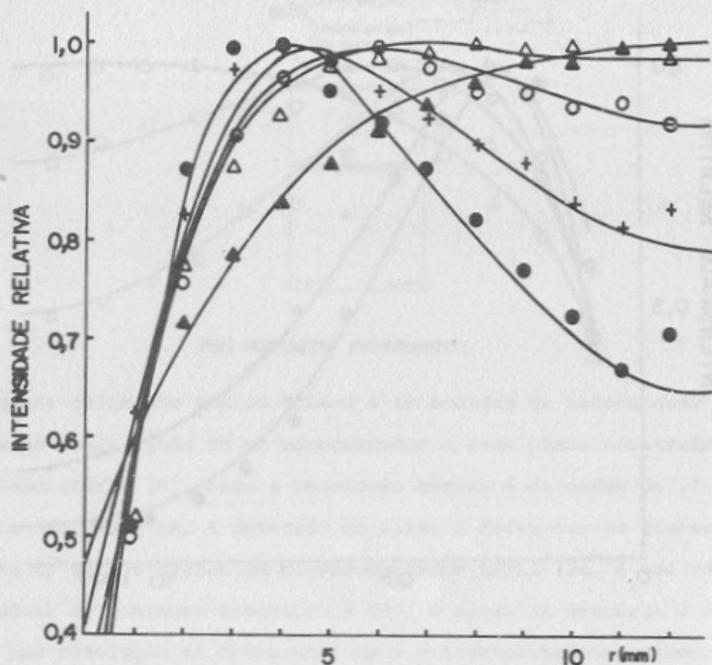


Fig. 3: Perfil radial do íon $N_2^+(B)$.

- 1,0 torr; + 0,46 torr; ○ 0,2 torr;
- Δ 0,08 torr; ▲ 0,03 torr.

4. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃOa) Distribuição Radial de Moléculas Excitadas

No domínio de pressão estudado (0,03 à 1 torr), o livre percurso médio para uma colisão eletrôn-neutro é pequeno frente ao raio do tubo de descarga. Logo os íons e os elétrons se difundem em direção a parede de forma ambipolar. Se supormos a temperatura eletrônica " T_e " constante ao longo do raio ou que ela varie pouco, então podemos supor a difusão ambipolar " D_a ", como constante e escrever a evolução temporal da densidade eletrônica, $n_e(r)$, por:

$$\frac{\partial n_e(r)}{\partial t} = \nu_i(r) n_e(r) + D_a \nabla^2 n_e(r) \quad (1)$$

onde $\nu_i(r)$ é a frequência de ionização.

Como proposto por MOISAN et al. [5], um balanço energético da descarga permite fazer as hipóteses seguintes, para as frequências de ionização ν_i e de excitação ν_j :

$$\nu_i = A_i I_O^2 \left(\sigma \frac{r}{R} \right) \quad (2)$$

$$\nu_j = A_j I_O^2 \left(\sigma \frac{r}{R} \right) \quad (3)$$

onde A_i e A_j são constantes independentes do raio r e $I_O \left(\sigma \frac{r}{R} \right)$ é função de Bessel modificada de primeira ordem com σ como parâmetro do ajustamento para a curvatura do campo radial.

No equilíbrio $\frac{\partial n_e}{\partial t} = 0$, a equação 1 pode ser escrita:

$$\frac{\partial^2 n_e(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_e(r)}{\partial r} + \frac{A_i}{D_a} I_O^2 \left(\sigma \frac{r}{R} \right) n_e(r) = 0 \quad (4)$$

A evolução da população $n_j(r)$ de um nível excitado radiativo j é expressa, no equilíbrio como:

$$\frac{\partial n_j(r)}{\partial t} = v_j n_e(r) - v_j^* n_j(r) = 0 \quad (5)$$

onde o termo $v_j n_e$ representa o nº de moléculas criadas no estado j por colisões eletrônicas e $v_j^* n_j$, o nº de moléculas destruídas por emissão radiativa.

Tendo-se em conta a relação 3 podemos exprimir a intensidade de $I_j(r) \propto n_j(r)$ por:

$$I_j(r) \propto n_e(r) I_0^2 \left(\sigma \frac{r}{R} \right) \quad (6)$$

A equação 4 é solucionada numericamente pelo método de RUNGE-KUTTA com $\left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{r=0} = 0$, como condição limite e $n_e(r=0) = 1$ como condição de normalização. Deste modo obtemos um perfil radial de densidade $n_e(r)$ e comparamos o produto $n_e(r) I_0^2 \left(\sigma \frac{r}{R} \right)$ com o perfil de emissão obtido experimentalmente por espectroscopia. Os dois parâmetros $\frac{A_1}{D_a}$ e σ são ajustados de modo a fornecer a melhor imagem dos perfis obtidos experimentalmente. Os valores de A_1/D_a e σ variam de 0,8 e 3,7 para 1 torr a 3,5 e 1,2 para 0,03 torr respectivamente.

b) Distribuição Radial dos Ions Excitados

A baixa pressão, os perfis radiais de emissão dos níveis $N_2^+(B^2E)$ e $N_2^+(C^3\Pi)$ possuem aproximadamente a mesma variação, $N_2^{+*}(r)/N_2^+(r) = \text{cte}$. Mas quando a pressão aumenta, constatamos que os ions se comportam diferentemente. De fato, podemos exprimir a relação $N_2^{+*}(r)/N_2^+(r)$ como:

$$N_2^{+*}(r)/N_2^*(r) = \text{Cte} + F(r)$$

ou

$$N_2^{+*}(r) \propto N_2^*(r) + F(r)$$

Deste modo, podemos interpretar a excitação do $N_2^+(B)$ como sendo efetuada em duas etapas:

1. Uma excitação eletrônica direta; termo $N_2^+(r)$.
2. Um processo em duas etapas; termo em $F(r)$.

Com os mesmos valores de $\frac{A_i}{D_a}$ e σ obtidos anteriormente e para cada valor de pressão, podemos encontrar a solução para a repartição radial da emissão iônica. Esta pode ser escrita como:

$$N_2^{+*}(r) \propto n_e(r) I_0^2\left(\sigma \frac{r}{R}\right) + a[n_e(r)]^b \cdot [I_0\left(\sigma \frac{r}{R}\right)]^c \quad (7)$$

O parâmetro "b" é muito sensível para o ajuste aos pontos experimentais. Para qualquer pressão seu valor é 2. O parâmetro "c" é pouco sensível, entretanto um valor médio de 0,3 independente da pressão foi o melhor valor encontrado.

Quanto ao parâmetro "a" os valores encontrados variam de 0 para 0,03 torr a 1 para 1 torr.

Desta forma podemos escrever a excitação do $N_2^+(B)$ pela reação:

$$N_2^{+*}(r) \propto n_e(r) I_0^2\left(\sigma \frac{r}{R}\right) + a n_e^2(r) I_0^{0,3}\left(\sigma \frac{r}{R}\right) \quad (8)$$

onde o primeiro termo do segundo membro corresponde a excitação direta e o segundo a uma excitação em duas etapas a partir do íon $N_2^+(X)$.

5. CONCLUSÃO

O modelo proposto por MOISAN et al. de distribuição radial de estados radiativos da forma $n_e(r)E^2(r)$ foi verificado experimentalmente, como válido também para gases moleculares. Mostramos que os estados excitados radiativos do íon N_2^+ são populados por duas vias possíveis: uma excitação direta da forma $n_e(r)E^2(r)$ pelos elétrons "rápidos" e uma excitação em duas etapas; ionização no estado fundamental $N_2^+(X)$ pelos elétrons "rápidos" seguida de uma excitação pelos elétrons "lentos" pertencentes ao corpo da função distribuição pouco dependente do campo elétrico em $n_e^2(r)E^{0,3}(r)$. Estas duas vias são equiprováveis a "altas pressões" (0,46 e 1 torr) enquanto que a "baixas pressões" (0,03 torr), a via direta é preponderante. Isto pode ser facilmente justificado pelo fato que a temperatura eletrônica é maior a baixa pressão, isto é, a descarga possui um maior número relativo de elétrons "rápidos". Nosso trabalho deve continuar no sentido de medir a densidade, e temperatura eletrônica de modo a confirmar o nosso modelo. Um estudo teórico, que leve a solução da equação de Boltzmann para este tipo de descarga forneceria informações importantes permitindo a confirmação de nossos resultados.

BIBLIOGRAFIA

1. MOISAN, M.; ZAKRZEWSKI, Z and PANTEL, R. J. Phys. D 12 (1979) 219.
2. FERREIRA, C.M. J. Phys. D 16 (1983) 1673.
3. BOISSE-LAPORTE, C.; GRANIER, A.; DERSEVIC, E.; LEPRINCE, P. and MAREC, J. A ser publicado no J. Phys. D (1986).
4. GRANIER, A.; BOISSE-LAPORTE, C.; LEPRINCE, P.; MAREC, J. and NGHIEM, P. A ser publicado no J. Phys. D (1986).
5. MOISAN, M.; PANTEL, R.; RICARD, A.; GLAUDE, V.M.; LEPRINCE, P. and ALLIS, W.P. Revue Phys. App. 15 (1980) 1383.
6. MAREC, J.; LEPRINCE, P. and BOISSE-LAPORTE, C. A ser publicado.
7. MOISAN, M.; BOUDRY, C. and LEPRINCE, P. Phys. Lett. 50A (1974) 2.
8. MUZART, J.L.R. Relatório interno. Depto. de Física-UFSC (1980).