

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, na Área de Física dos Plasmas.

Marcos Adriano Okamura

**MODELO COLISIONAL RADIATIVO APLICADO EM
PLASMA GERADO EM MICROCATODO OCO ABERTO**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu
Orientador



Prof. Dr. Marcelo Pego Gomes
Coorientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Okamura, Marcos Adriano

Modelo colisional radiativo aplicado em plasma gerado em microcatodo oco aberto / Marcos Adriano Okamura

São José dos Campos, 2016.
134f.

Dissertação de Mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016. Orientador: Prof. Dr. Bogos Nubar Sismanoglu; Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Pego Gomes.

1. Equilíbrio de plasmas. 2. Catodos ocos. 3. Argônio. I. Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ciências Fundamentais. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OKAMURA, Marcos Adriano **Modelo colisional radiativo aplicado em plasma gerado em microcatodo oco aberto**. 2016. 134f. Dissertação de Mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Marcos Adriano Okamura

TÍTULO DO TRABALHO: Modelo colisional radiativo aplicado em plasma gerado em microcatodo oco aberto

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a sua autorização.

Marcos Adriano Okamura

Rua Jesus Garcia, 112 Apto 253, Bloco 4

Jardim Aquarius – São José dos Campos – SP

CEP: 12246-875

MODELO COLISIONAL RADIATIVO APLICADO EM PLASMA GERADO EM MICROCATODO OCO ABERTO

Marcos Adriano Okamura

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Gilberto Petraconi	Presidente	–	ITA
Prof. Dr.	Bogos Nubar Sismanoglu	Orientador	–	ITA
Prof. Dr.	Marcelo Pego Gomes	Coorientador	-	ITA
Prof. Dr.	Inácio Martin Malmonge	Membro Interno	–	ITA
Prof. Dr.	Roberto Koji Onmori	Membro Externo	–	USP/POLI

ITA

Dedico este trabalho especialmente aos meus pais, à minha noiva, Renata Reed Rocha, à minha querida filha Beatriz Okamura e aos meus grandes amigos Marcelo P. Gomes, Armando José Pinto e Kallaran Barros. Vocês são a razão, força e luz para que eu pudesse chegar até o fim.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela sua presença e pelo grande presente que me proporcionou chamado VIDA. Por meio deste presente, rodeou-me de força nos momentos críticos, foco para sair das marés turbulentas e de uma fé gigantesca quando problemas clamavam por soluções. Nesta caminhada, banhada por força, foco e fé, permitiu que minha vida estivesse cercada de ilustres mestres, amigos verdadeiros e de uma linda família.

Aos ilustres mestres, detentores de um conhecimento ímpar, meu profundo agradecimento pela doação de tempo, dedicação, compreensão e humanidade, além de provimento de matérias e orientações que conduziram à conclusão final desta etapa. Obrigado queridos mestres Dr. Gilberto Petraconi Filho, Dr. Marcos Massi, Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Dr. José Elias Matieli, Dr. Ivan Hong Jun Koh (UNIFESP), Dra Ana Maria Alvim Liberatore (UNIFESP), Dr. Choyu Otani, Dr. Nicolau André Silveira Rodrigues e Dr. Manuel Máximo Bastos Malheiro de Oliveira. Em especial, uma dedicatória aos Dr. Bogos Nubar Sismanoglu e Dr. Marcelo Pego Gomes, cujo brilhantismo, humildade e explicações técnicas foram o cimento para pavimentar este trabalho, além das orientações que transmitiram sempre de coração. Os momentos de dedicação e empenho destes mestres foram a mola propulsora para seguir adiante.

Aos amigos verdadeiros que conheci dentro do âmbito acadêmico que participaram e discutiram diversos aspectos deste projeto e do apoio incondicional. Agradeço profundamente aos mestres Armando José Pinto, Kallaran Barroso Cavalcante, Jhonatha Ricardo dos Santos e Júlio Cezar Faria da Silva, além de todos que estiveram presentes no curso desta importante etapa.

Por fim, à família que esteve sempre ao meu lado, especialmente nos momentos mais críticos. Sem o amor familiar, nada seria possível.

À secretaria de Pós-Graduação, ao Departamento de Física e de todos que colaboram de modo direto ou indireto.

Por fim, agradeço à Deus novamente: é Dele todas as vitórias alcançadas em minha vida. Toda honra e toda Glória. Sempre.

Resumo

O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo teórico sobre plasmas de argônio confinados em um microcatodo oco aberto (MCO aberto), analisando as influências de vários fatores como a importância dos metaestáveis, dos radiativos, a situação de equilíbrio e/ou saída de equilíbrio e a variação de pressão em outras situações experimentais. Primeiro, foi utilizado um modelo colisional radiativo (CRModel) e preenchido o arquivo de entrada com todos os parâmetros do átomo de argônio, bem como as transições radiativas e seções de choque colisionais, adicionando os parâmetros de densidade eletrônica e densidade atômica de uma situação experimental em microcatodo oco com plasma de argônio com furo de $500 \mu\text{m}$, pressão de 800 Torr , densidade atômica de $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e densidade eletrônica de $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ cujo experimento apresentava uma situação de equilíbrio parcial local, porém com duas temperaturas de excitação. Com programa executável CRModel, processou o arquivo de entrada e determinou a provável temperatura eletrônica ($0,7 \text{ eV}$) que ficou muito próxima da temperatura eletrônica obtida experimentalmente em equilíbrio de Saha parcial local ($0,58 \text{ eV}$). Segundo, mantendo essa temperatura eletrônica determinada e os parâmetros deste experimento, foram retiradas do arquivo de entrada todas as gerações de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$, assim como as influências geradas por essas espécies e obtidas as curvas de função de distribuição de estados atômicos (FDEA) para cada metaestável, isoladamente e em conjunto. Compararam-se as FDEA's feitas com a FDEA sem a retirada destes metaestáveis e foram analisados os resultados obtidos. Terceiro, foram mantidos os metaestáveis e retiradas do arquivo de entrada as gerações dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ e, de modo análogo, suprimidas as influências causadas pelos mesmos. Foram feitas as curvas de função de distribuição de estados atômicos (FDEA's) para cada radiativo e em conjunto e estudados os resultados obtidos. Quarto, analisou-se a situação de equilíbrio do experimento através do parâmetro $b(p)$ e, pela retirada dos metaestáveis do arquivo, foram determinados os novos parâmetros $b(p)$ e comparados com os valores anteriores. Há a evidência da influência destas espécies que é determinante para o equilíbrio de um plasma. Por fim, foram estudados outros experimentos realizados em plasma de argônio em microcatodo oco com pressões e densidades diferentes. Foram retirados primeiramente os metaestáveis, analisadas as influências dos mesmos e estudadas quais transições foram afetadas bem como em qual argônio estavam sendo afetadas (sistema principal ou sistema não principal). Foram retirados os radiativos e verificados se causavam alguma alteração nas FDEA's. Os resultados apresentados demonstram que há uma

influência dos metaestáveis em qualquer pressão e que o sistema principal do argônio é o que está mais sujeito aos impactos dos metaestáveis, sobretudo pelo metaestável $1s_5$.

Abstract

The objective of this present work is a theoretical research of experiment in an argon plasma in an open microhollow cathode (open MHC) and studying all influences of some factors like metastables, radiatives, equilibrium situation and pressure variation in other experiments. First, a collisional radiative modeling code was selected (CRModel) and an input file with all relevant aspects was described like argon plasma region, radiative decay transitions and collisional cross sections. Parameters like electron density ($7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) and atom density ($9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) of a real experiment of open MHC (hole of $500 \mu\text{m}$, pressure of 800 Torr) were completed in this input file. This experiment was chosen because it presented a local partial Saha equilibrium when tested but there were two excitation temperature. With CRModel, a probable excitation temperature in an equilibrium was selected ($0,7 \text{ eV}$) after simulation of some values and it was close to the temperature discovered in the experiment ($0,58 \text{ eV}$). Second, with this equilibrium temperature and keeping all other parameters values, all generation of metastables $1s_3$ and $1s_5$ and their influences were deleted from the input file. All distribution function of atomic state (DFAS) of each metastable and all of them together were analyzed. Third, radiatives species $1s_2$ and $1s_4$ were suppressed from input file and, like metastables, all influences of them were studied. Fourth, by using parameter $b(p)$ all levels of transitions of this experiment were determined. All metastables were taken out of the input file and new values of $b(p)$ were found and compared to old values of $b(p)$. There is a significant influence of metastable to keep the equilibrium in an argon plasma. Finally, other experiments were chosen with different pressures and densities. In the same direction, metastables were deleted from the input file and all energy levels were checked in order to verify which argon was affected (main system or non main system). Indeed, radiatives were deleted and checked again by studying all graphics of DFAS's. All results present that metastables play a main role in any pressure and the main system of argon is the one that is most affected. Metastable $1s_5$ is the most important specie that causes the majority of changes.

Lista de Figuras

Figura 1 - Blindagem de Debye num plasma.	20
Figura 2 - Distribuição eletrônica do nível de energia $3p^5$ do átomo de argônio excitado.....	25
Figura 3 - Diagrama dos níveis de energia do átomo de argônio do sistema principal e do sistema não principal.	26
Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia e os orbitais de uma espécie química.	33
Figura 5 - Diagrama dos níveis de energia do átomo de argônio do sistema principal e do sistema não principal.	34
Figura 6 - Linhas de emissão do <i>Ar I</i> devido às transições entre os níveis de energia.....	36
Figura 7 - Taxas relativas de diferentes reações na produção dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$	42
Figura 8 - Taxas relativas de diferentes reações na destruição dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$	44
Figura 9 - Colisão elástica entre duas partículas	45
Figura 10 - Distribuição eletrônica em função da energia.....	48
Figura 11 - Seções de choque para colisões elásticas, ionizantes e de excitação em colisões elétron-átomo de argônio.....	50
Figura 12 - Aparato experimental para estudos de uma descarga de eletrodos planos convencionais. Laboratório de Plasmas e Processos do ITA.	55
Figura 13 - Descarga operando em regime de catodo oco em baixa pressão de argônio Laboratório de Plasmas e Processos do ITA.	56
Figura 14 - Representação típica para uma descarga num gás.....	56
Figura 15 - Curvas de Paschen para diferentes gases ($V_{breakdown}$ x Pressão. Distância (pd))..	59
Figura 16 - Catodo oco com placas planas.....	61
Figura 17 - Configuração estável do microcatodo oco aberto.....	62
Figura 18 - Curva de Função de distribuição Maxwell Boltzmann.....	64
Figura 19 - Indicação das velocidades na função de distribuição Maxwell Boltzmann.....	65
Figura 20 - Total de moléculas de um gás pela integral da curva de distribuição.....	65
Figura 21 - Deslocamento da Função de Distribuição em função da variação de temperatura do gás.....	66
Figura 22 - Densidade de átomos excitados e as funções de distribuição de Boltzmann e Saha	69

Figura 23 - Estágios de perdas do equilíbrio termodinâmico (T_{hv} (temperatura da radiação), T_H (temperatura das partículas pesadas), T_{ion} (temperatura dos íons), T_e (temperatura de elétrons)).....	73
Figura 24 - Função de Distribuição de Energia Eletrônica com divisão em corpo e cauda. A separação ocorre no nível E_{12} , separando os níveis de energia do átomo em duas partes (inferior e superior).....	74
Figura 25 - Comparação entre os balanços próprios e impróprios. exc./des. (excitação/desexcitação); ion./rec. (ionização/recombinação); e. esp. (emissão espontânea); e. est. (emissão estimulada), abs. (absorção); capt. (captura); casc. (cascata).....	75
Figura 26 - Analogia de um sistema de vasos comunicantes com dois reservatórios e uma estrutura atômica com níveis de energia a serem preenchidos com a contribuição dos dois reservatórios	85
Figura 27 - Comparação entre a superposição das contribuições para os níveis excitados usando um sistema de vasos comunicantes. (a) contribuição do nível fundamental, (b) contribuição do nível iônico, (c) superposição	89
Figura 28 - Estrutura do programa CRModel.....	91
Figura 29 - Funções de Distribuição de Estados Atômicos (FDEA) para argônio com diferentes temperaturas de excitação.....	98
Figura 30 - Ampliação da FDEA para argônio na temperatura de excitação de 0,7 eV.	99
Figura 31 - FDEA do $Ar I$ para o MCO de cobre com furo de 500 μm e pressão de 800 Torr.99	
Figura 32 - FDEAs e a influência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. Dados do Experimento 1: (Densidade atômica = $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, densidade eletrônica = $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e temperatura de excitação = 0,7 eV).	100
Figura 33 - FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$	102
Figura 34 - Reservatórios com a participação de cada no preenchimento de partículas nos diversos níveis de energia. Analogia com sistema de vasos comunicantes.....	103
Figura 35 - FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$. Dados do Experimento 1: (Densidade atômica = $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, densidade eletrônica = $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e temperatura de excitação = 0,7 eV).	104
Figura 36 - FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$	104
Figura 37 - Parâmetro $b(p)$ e os diversos estados de energia (N.E) no <i>Experimento 1</i>	105
Figura 38 - Parâmetro $b(p)$ e os diversos estados de energia (N.E) no <i>Experimento 1</i> e o modo simulado sem a presença dos metaestáveis. Há uma considerável queda nos valores de $b(p)$ em alguns estados	107

Figura 39 - Esquemático da FDEA típica para plasma de ionização de argônio na presença de metaestáveis.....	108
Figura 40 - Esquemático da FDEA para plasma de ionização de argônio na retirada de metaestáveis. Há uma significativa alteração na região de níveis de mais alta energia, com poucos pontos em Equilíbrio de Saha Parcial Local.	108
Figura 41 - FDEA de uma descarga em argônio (P = 400 miliBar) com a presença de metaestáveis e a retirada destas espécies. Há uma queda dos valores em determinados estados de energia.....	110
Figura 42 - FDEA de uma descarga em argônio (P = 200 miliBar) com a presença de metaestáveis e a retirada destas espécies. Há uma queda dos valores em determinados estados de energia.....	111
Figura 43 - Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 12 do <i>Ar I</i> é apresenta uma grande queda de valor.	112
Figura 44 - Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 13 do <i>Ar I</i> é apresenta uma grande queda de valor.	112
Figura 45 - Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 14 do <i>Ar I</i> é apresenta uma grande queda de valor.	113
Figura 46 - Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 26 do <i>Ar I</i> é apresenta uma grande queda de valor.	113
Figura 47 - Estados de energia que são fortemente influenciados pela retirada de metaestáveis..	115
Figura 48 - FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ na pressão de 400 milibar (300 Torr).....	116
Figura 49 - FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ na pressão de 200 milibar (150 Torr).	117
Figura 50 - Exemplo de medida de discrepância para o estado 14 (13,328 eV) do <i>Experimento 2</i>	117
Figura 51 - Sistema de vasos comunicantes e reservatórios com rendimento nulo na produção de metaestáveis. Deve ser evitado para não desperdiçar energia sem produzir as espécies desejadas.....	122
Figura 52 - FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ para a pressão de 400 milibar (300 Torr).	123
Figura 53 - FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ para a pressão de 200 milibar (150 Torr).....	123

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dados básicos do elemento químico Argônio.....	24
Tabela 2 - Lista dos níveis de energia do <i>Ar I</i> . Estes valores de energia serão usados no modelo colisional radiativos. "N.E." refere-se ao número do estado, "E" e "g" são a energia e o peso estatístico do nível respectivamente.	27
Tabela 3 – Probabilidades de transição atômica (A) entre os níveis 4p e 4s do átomo de argônio neutro.	37
Tabela 4 - Probabilidades de transição atômica entre os níveis 5p e 4s do átomo de argônio neutro.	38
Tabela 5 - Principais reações com o átomo de argônio neutro.....	40
Tabela 6 - Geração de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$	41
Tabela 7 - Taxa relativa para geração de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ com diferentes pressões	41
Tabela 8 - Destruição de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. X é um átomo e X_2 é uma molécula.	43
Tabela 9 - Taxa relativa para destruição de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ com diferentes pressões..	43
Tabela 10 - Seção de choque para diferentes níveis de transição do átomo de argônio. Essas emissões são originadas pelo estado fundamental.....	52
Tabela 11 - Valores para os coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 para emissão a partir do estado fundamental no átomo de argônio.	53
Tabela 12 - Seção de choque para diferentes níveis de transição. Essas emissões são originadas pelos metaestáveis do átomo de argônio.	54
Tabela 13 - Valores para os coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 para emissão a partir do metaestável $1s_5$	54
Tabela 14 - Valores para os coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 para emissão a partir do metaestável $1s_3$	55
Tabela 15 - Potencial de ionização para diversos gases (NIST).....	57
Tabela 16 - Balanços próprios em equilíbrio termodinâmico	70
Tabela 17 - Características dos balanços impróprios (BI).....	76
Tabela 18 - Conjunto de termos lineares referentes aos processos de produção e destruição do estado p , onde $K(q, p)$ é o coeficiente de excitação de um estado q para um estado p , $S(p)$ é o coeficiente de ionização, A é a probabilidade de produção radiativa de um nível inferior q para um nível superior p	84

Tabela 19 - Dados do <i>Experimento 2</i> para descarga em argônio em microcatodo oco. A pressão é menor (300 Torr) do que o <i>Experimento 1</i> (800 Torr).....	109
Tabela 20 - Dados do <i>Experimento 3</i> para descarga em argônio em microcatodo oco. A pressão é menor ainda (150 Torr) do que os outros experimentos.....	109
Tabela 21 - Transições afetadas pela retirada dos metaestáveis no <i>Ar I</i>	114
Tabela 22 - Variação percentual relativa pela retirada de cada metaestável para a pressão de 300 Torr.....	118
Tabela 23 - Variação percentual relativa pela retirada de cada metaestável para a pressão de 150 Torr.....	120
Tabela 24 - Variação percentual relativa pela retirada de cada radiativo para a pressão de 300 Torr.....	124
Tabela 25 - Variação percentual relativa pela retirada de cada radiativo para a pressão de 150 Torr.....	126

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Plasmas	19
2.2	Argônio	23
2.2.1	Características	23
2.2.2	Transições Radiativas e Geração de Metaestáveis	30
2.2.3	Colisões e Seções de Choque	44
2.3	Descargas Elétricas	55
2.3.1	As Microdescargas ou microplasmas	60
2.3.2	Descarga em catodo oco e microcatodo oco	61
2.4	Função de Distribuição.....	63
2.4.1	Função de Distribuição de Maxwell-Boltzmann.....	63
2.4.2	Função de Distribuição de Boltzmann	66
2.4.3	Função de Distribuição de Saha.....	67
2.4.4	Relação entre densidade atômica de espécie excitada e funções de distribuição de Saha e Boltzmann	68
2.5	Plasma em equilíbrio e fora de equilíbrio termodinâmico	69
2.5.1	Equilíbrio Termodinâmico	69
2.5.2	Saída do Equilíbrio Termodinâmico	71
2.5.3	Análise quantitativa e coeficientes de transporte para plasma fora do equilíbrio	76
2.5.4	O parâmetro $b(p)$	77
2.5.5	O parâmetro Θ	78
2.5.6	Escape de Radiação.....	78
2.5.7	Radiação e as probabilidades	79
2.5.8	Colisões	80
3	CÓDIGO DE MODELAGEM COLISIONAL RADIATIVO APLICADO EM PLASMA DE ARGÔNIO	83
3.1	A Equação da Continuidade	83
3.2	Solução no Estado Quase Estacionário (SEQE).....	84
3.3	Solução do Modelo Numérico das Equações Lineares	86
3.4	Coefficientes para a Ionização e Recombinação Total.....	90
3.5	Descrição dos Parâmetros de Entrada e Saída.....	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	97

4.1	Determinação de temperatura de excitação eletrônica para microcatodo oco	97
4.2	Influência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ sobre a FDEA	100
4.3	Influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ sobre a FDEA.....	103
4.4	O parâmetro $b(p)$	105
4.5	A influência da pressão.....	109
5	CONCLUSÕES.....	128
6	REFERÊNCIAS.....	130

1 Introdução

Plasmas tem aplicações cada vez mais destacadas no curso da humanidade. Plasmas não térmicos e plasmas com baixa temperatura tem sido alvo de grande interesse, sendo usado para tratamento de polímeros, limpeza de substratos e deposição para obter resistores de filmes finos (FÖRSTER, 2005), (RAUL, 1997). No caso de processamento de plasma, gases são misturados com o objetivo de melhorar a seletividade para obter coeficientes com melhores rendimentos para criação de determinadas espécies reativas. Dentre as diversas espécies reativas, o oxigênio tem um papel de destaque: descargas em oxigênio são usadas amplamente pela indústria de processamento de materiais para a remoção de fotorresistores, síntese de filmes de óxidos, etc (CHUNG, 2012). Descargas envolvendo misturas de gases com o oxigênio encontram interesses tanto do ponto de vista da indústria como da Física, seja experimental ou teórica. A microeletrônica utiliza muitos materiais advindo das deposições de Si e SiO_2 e essas deposições são feitas com misturas de O_2 , Ar e fluorocarbono. As descargas de $O_2 - Ar$ produzem uma alta concentração de oxigênio atômico, além de diversas outras espécies como moléculas de oxigênio metaestáveis, ozônio, átomos de argônio em estados radiativos e metaestáveis.

Destas espécies, os átomos metaestáveis de argônio têm um papel importante no equilíbrio da ionização nas descargas de gás (PINTO, 2014). Os átomos metaestáveis de argônio possuem um tempo de vida longo e contribuem para a geração de elétrons no plasma, porém não são visíveis e nem detectados por espectroscopia, uma vez que são opticamente proibidos e a sua destruição se dá por processos colisionais.

Existem diversos modelos elaborados para estudos, especialmente para a detecção de parâmetros de plasma. Eles são importantes por permitirem estudos e compreensão das observações experimentais e estabelecer relacionamentos que servirão de referências técnicas em futuros experimentos, gerando economia de recursos e ganho de tempo. Os modelos colisionais radiativos são modelos de plasma 0-dimensionais (HARTGERS, 2001) e utilizam como premissa que dois tipos de processos causam mudanças no átomo em estado excitado que são processos radiativos e colisões eletrônicas. Apresentam como resultado a população de átomos distribuídos em função da energia (Função de Distribuição de Estados Atômicos). Assim sendo, é possível correlacionar um determinado espectro observado com uma função de distribuição de estado atômico rapidamente e também a densidade eletrônica e temperatura. Os modelos colisionais radiativos podem servir para calcular taxas de ionização

e recombinação, a emissividade efetiva como funções da temperatura eletrônica e densidades (atômica e eletrônica). Estes resultados podem ser utilizados em modelos de transporte de plasma para calcular os efeitos de ionização local, recombinação e radiação. O código do programa CRModel, feito em linguagem C++, permite processar e simular uma grande variedade de plasmas através de um arquivo de entrada que deve ser lido. O arquivo de entrada consiste na discriminação de uma espécie atômica com qualquer quantidade de estados excitados entre o estado fundamental e o estado de ionização. Tem algumas poucas restrições como a de não permitir a interação átomo-átomo e que as densidades dos estados excitados sejam pequenas em comparação com as densidades do estado fundamental e a do estado de ionização. É um arquivo de fácil entendimento e flexível que permite definir os vários estados atômicos, a probabilidades de radiações, as seções de choque colisionais, de tal modo a especificar detalhadamente qualquer espécie atômica e investigar os efeitos causados pelas colisões, radiações e outros parâmetros.

Esse trabalho visa, pela modificação do arquivo de entrada do modelo colisional radiativo (CRModel versão 1.0), simular um plasma de argônio em microcatodo oco aberto realizado experimentalmente para investigar pontos importantes como a presença dos metaestáveis do argônio para a situação de equilíbrio e a saída desse equilíbrio, influência dos radiativos no equilíbrio, variação de pressão e o relacionamento com os metaestáveis bem como a busca de otimizações das reações.

No Capítulo 1 foi feita a introdução sobre o plasma e a utilização em diversos setores, especialmente na indústria de materiais e microeletrônica, a existência de metaestáveis e a proposta de estudar o comportamento do plasma de argônio experimental gerado em microcatodo oco aberto com as devidas simulações para propor melhorias no processo.

No Capítulo 2 há toda a fundamentação teórica, base importante para entendimento do projeto, descrição de plasma, das propriedades do argônio, as colisões e as transições radiativas e os estudos de descarga em microcatodo oco.

No Capítulo 3 há o estudo do modelo colisional radiativo aplicado ao plasma de argônio com a apresentação da equação da continuidade e a solução no estado quase estacionário (SEQE) bem como a solução das equações lineares do modelo numérico. Há a descrição dos coeficientes para ionização e recombinação e a explicação do funcionamento do programa de simulação colisional radiativo CRModel, com os parâmetros de entrada e saída do simulador já validado em teses anteriores.

No Capítulo 4, são apresentadas as diversas simulações com a presença e retirada de metaestáveis, a influência e participação, a análise da situação de equilíbrio para um plasma realizado experimentalmente, bem como o estudo da influência da pressão, diminuindo de 800 *Torr* para 300 *Torr* e para 150 *Torr*, todos feitos experimentalmente em artigos passados.

No Capítulo 5, as conclusões obtidas pelos resultados e discussões permitem entendimentos no sentido de otimizar o uso do plasma de argônio.

No Capítulo 6 há toda a referência bibliográfica que norteou todo o conhecimento aplicado para o desenvolvimento do trabalho.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Plasmas

Boa parte do Universo é formado por plasma: cerca de 99% da matéria existente no Universo está nessa forma e o planeta Terra encontra-se curiosamente na pequena parcela remanescente de 1% aonde o plasma é mais raro de se encontrar (NASSER, 1971), (FRIDMAN, 2004). Do interior e da atmosfera das estrelas, passando pelas nebulosas gasosas, pelo hidrogênio interestelar, praticamente quase tudo no Universo é plasma. Plasma pode ser entendido como um gás parcialmente ou totalmente ionizado: uma coleção de átomos neutros, elétrons e íons positivos, de modo que, do ponto de vista macroscópico, tem carga neutra (NASSER, 1971). O plasma não possui forma ou volume definido.

O plasma não está presente naturalmente em abundância na Terra e seu comportamento gera curiosidade. Por este motivo, o homem consegue gerar plasmas artificiais para aprofundar nos estudos sobre seu comportamento. Para tanto, basta fornecer energia via campo elétrico, magnético, fonte luminosa (no caso de laser) entre outras a um volume de gás neutro.

Apesar de existirem inúmeras outras definições sobre o que é plasma, incluindo até mesmo a discussão se o plasma é ou não é o quarto estado da matéria por causa das controvérsias do ponto de vista termodinâmico, é importante notar que, embora o plasma é um gás quase que totalmente ionizado, nem todo gás ionizado é um plasma (FRIDMAN, 2004). O plasma tem a característica de quase-neutralidade e tanto as partículas carregadas como as neutras apresentam um comportamento coletivo. Normalmente, quatro características estão presentes num plasma (LIEBERMAN, 1994):

- a) *Neutralidade Macroscópica de Carga*: quando não existe campo externo aplicado, o plasma, no estado de equilíbrio e dentro de um volume considerado suficientemente grande (quantidade de partículas é muito grande e o tamanho dessas partículas é muito pequeno), tem a carga líquida total igual a zero;
- b) *Comprimento de Debye*: ao inserir uma carga no plasma, partículas de sinais opostos formarão uma "nuvem" ao redor dessa carga de modo a blindar o potencial elétrico que foi inserido localmente. Quando uma carga esférica carregada positivamente com potencial V_0 é inserida num plasma como ilustra a Figura 1, elétrons formarão uma

espécie de camada ao redor dessa carga com o objetivo de anular todo o potencial V_0 inserido;

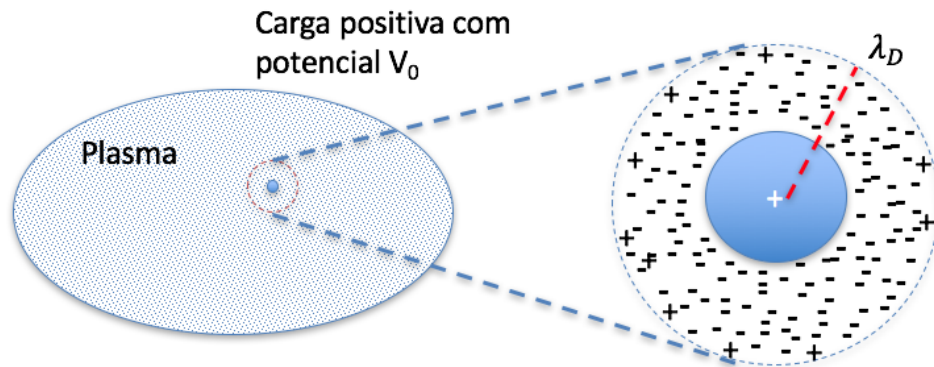


Figura 1 – Blindagem de Debye num plasma.

A medida da espessura da camada gerada é denominada de comprimento de Debye (λ_D) (LIEBERMAN, 1994), (NASSER, 1971). Determina-se o valor do comprimento de Debye pela equação da densidade eletrônica que segue a lei exponencial decrescente de Poisson (LIEBERMAN, 1994), (FRIDMAN, 2004):

$$n_e(r) = n_0 \exp\left(\frac{e \varphi(r)}{k_B T_e}\right) \quad (2.1)$$

onde $n_e(r)$ é a densidade eletrônica na esfera de raio r , com potencial aplicado $\varphi(r)$ e potencial máximo em $\varphi(r = 0)$, n_0 é o valor médio da densidade de íons e elétrons no plasma, e é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann e T_e é a temperatura eletrônica. Caso seja inserida uma carga esférica, para essa simetria, a Equação (2.1) fica:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \left(\frac{e}{\varepsilon_0}\right) n_0 \left[\exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T_e}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

Se $e\varphi \ll k_B T_e$ e que, de fato acontece quanto maior for o afastamento do centro da esfera carregada em $r = 0$, a função exponencial é expandida em série de Taylor em torno de $e\varphi \simeq 0$, de modo que:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \left(\frac{e}{\varepsilon_0}\right) n_0 \left[\left(\frac{e\varphi}{k_B T_e}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{e\varphi}{k_B T_e}\right)^2 + \dots \right] \quad (2.3)$$

Considerando apenas a parte linear da expansão, a Equação (2.3) pode ser reduzida a:

$$\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \frac{r\varphi}{\lambda_D^2} \quad (2.4)$$

com:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Como solução possível da equação diferencial de segundo grau (2.4), tem-se:

$$r\varphi(r) = C_1 e^{r/\lambda_D} + C_2 e^{-r/\lambda_D} \quad (2.6)$$

sendo C_1 e C_2 duas constantes. Os valores dessas constantes podem ser encontrados através das condições de contorno:

$$\bullet \quad \varphi(r \rightarrow \infty) = 0 \Rightarrow C_1 = 0 \quad (2.7)$$

$$\bullet \quad \varphi(r \rightarrow R_0) = \varphi_0 \Rightarrow C_2 = \varphi_0 R_0 e^{R_0/\lambda_D} \quad (2.8)$$

onde R_0 é o raio da esfera carregada negativamente e φ_0 é o seu potencial.

Substituindo na Equação (2.6) as constantes obtidas em (2.7) e (2.8):

$$\varphi(r) = \varphi_0 \frac{R_0}{r} e^{-(r-R_0)/\lambda_D} = \frac{K}{r} e^{-r/\lambda_D} \quad (2.9)$$

O valor de λ_D definido na Equação (2.5) é chamado de comprimento de Debye e é uma medida da distância de blindagem devido à ação das partículas carregadas no plasma, atenuando fortemente o potencial introduzido de forma exponencial.

Quando n_0 aumenta ou T_e diminui, diminui-se o valor do comprimento de Debye. Isso ocorre porque, no primeiro caso, o aumento na densidade implica em maior quantidade de elétrons e que, por isso, intensifica o efeito de blindagem. Quanto à diminuição de temperatura dos elétrons, há uma menor agitação térmica, o que implica em menor redução da blindagem. Para que um gás ionizado seja considerado como plasma, é fundamental que ele seja denso o bastante para que a sua dimensão L obedeça à relação:

$$\lambda_D \ll L \quad (2.10)$$

A quantidade de partículas dentro da esfera de Debye pode ser calculada por meio do cálculo do volume de uma esfera e assumindo como raio da esfera o comprimento de Debye:

$$N_D = \frac{4}{3} n_e \pi \lambda_D^3 \quad (2.11)$$

O comportamento coletivo requer que:

$$N_D \gg 1 \quad (2.12)$$

ou seja, mesmo que o comprimento de Debye seja pequeno, o valor de n_e tem que ser muito grande, de modo que seja possível afirmar que há a presença de cargas neutralizando uma determinada carga inserida no plasma;

c) *Parâmetro de Plasma*: o parâmetro de plasma tem relação direta com a quantidade de partículas carregadas do plasma dentro da esfera de Debye. Sua relação é dada por:

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_D^3} \quad (2.13)$$

onde g é denominado parâmetro de plasma.

Para ser válido o conceito da esfera de Debye, é fundamental que o plasma seja denso, ou seja, que a quantidade de partículas carregadas dentro da esfera de Debye seja grande. Disso, resulta que $g \ll 1$ para satisfazer essa condição. Em muitos casos, o parâmetro de plasma é uma medida que relaciona a energia potencial média entre partículas com a energia cinética média do plasma;

d) *Frequência de Plasma*: quando uma carga é inserida, há um movimento coletivo das partículas para restabelecer a neutralidade original. Esse movimento coletivo das partículas gera uma oscilação denominada de frequência de plasma e pode ser expressa por:

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

sendo ω_p a frequência do plasma, n_e a densidade de elétrons, e é a carga do elétron, m_e a massa do elétron e ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica.

Essa frequência pode ser usada como medida de densidade do plasma. Supondo que τ é o tempo médio para colisão de uma partícula neutra com o elétron, se houver uma grande densidade de partículas neutras, o tempo médio de colisão será muito baixo

e, conseqüentemente, haverá o fim da frequência de oscilação do plasma. Logo, para que tenha a existência de plasma, é fundamental também que a relação:

$$\omega_p \tau > 1 \quad (2.15)$$

seja mantida. A frequência do plasma depende apenas da densidade eletrônica: se o valor da densidade eletrônica for muito alto, compensará o valor baixo de tempo médio para colisão de um elétron com uma partícula neutra no caso de plasma com grande densidade de partículas neutras.

2.2 Argônio

2.2.1 Características

O argônio é um elemento químico que se destaca por ser o gás nobre mais abundante na atmosfera terrestre, sendo o terceiro maior componente do volume de ar atmosférico (SISMANOGLU, 2013). Apresenta-se como gás em temperatura ambiente, é incolor, inodoro, não tóxico, insípido e inerte. Possui ponto de fusão em $-189,35^{\circ}\text{C}$, ponto de ebulição em $-185,35^{\circ}\text{C}$, número atômico 18 e massa atômica relativa de $39,95 \text{ u.m.a.}$. Dados adicionais do argônio estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados básicos do elemento químico Argônio (NIST, 2016).

Propriedade	Valor
Número Atômico (Z)	18
Massa Atômica (u.m.a.)	39,95
Tabela Periódica	Gás nobre, grupo 8, período 3
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Raio Atômico (Å)	0,88
Volume Atômico (cm ³ /mol)	28,5
Número de elétrons/prótons	18
Número de nêutrons	22
Estrutura cristalina	Cúbico de Face Centrada (CFC)
Calor de fusão (kJ/mol)	1,188
Energia Potencial de ionização (eV)	15,76
Ponto de Fusão (°C)	-189,35
Ponto de Ebulição (°C)	-185,35
Condutividade Térmica a 273K (W/mK)	0,0165
Densidade (kg/m ³)	1,784
Coloração	Incolor

No estado fundamental, o átomo de argônio tem a camada fechada $3p^6$ e momento de spin igual a zero (KATSONIS, 1980). No estado excitado, o argônio tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 nls$, onde n é o número quântico principal, l é o número quântico angular e s é spin do elétron externo (GOMES, 2011). Neste estado, os elétrons que estão no caroço atômico $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ acoplam-se primeiro e dão origem aos vetores spin \vec{s}_c e momento angular \vec{l}_c . Os spins são acoplados de um modo muito especial, como se fossem vetores paralelos ou antiparalelos. Dois spins paralelos de valor 1/2 somam para dar o valor de spin 1 e dois spins antiparalelos de 1/2 cada dará spin 0. O acoplamento dos

elétrons no caroço do argônio excitado resulta o vetor momento angular total \vec{J}_c . Este vetor não será igual a zero, pois o nível de energia $3p$ contém 5 elétrons remanescentes. Estes 5 elétrons no caroço terão um momento angular nível de energia \vec{l}_c e um momento de spin angular \vec{s}_c . Sendo um nível de energia $3p$ com 5 elétrons, o valor de vetor momento angular \vec{l}_c será 1 e vetor spin \vec{s}_c será $1/2$ conforme apresentado na Figura 2:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
$m_{l_c} = -1$	$m_{l_c} = 0$	$m_{l_c} = 1$

Figura 2 – Distribuição eletrônica do nível de energia $3p^5$ do átomo de argônio excitado.

O valor do vetor momento angular total do caroço $\vec{J}_c = \vec{l}_c + \vec{s}_c$ dependerá dos valores e da combinação paralela ou antiparalela de \vec{l}_c e \vec{s}_c , resultando apenas em dois valores possíveis que são $1/2$ ou $3/2$.

No argônio excitado, o elétron que irá acoplar terá o valor oposto do momento angular total do caroço eletrônico, ou seja, só poderá ser $1/2$ ou $3/2$. Isso é necessário para manter a estabilidade e conservação dos momentos, de forma que este elétron fará um acoplamento pareando as condições encontradas no caroço e neutralizando o vetor do momento angular total do caroço.

O vetor momento angular total \vec{j} do átomo quando estiver excitado é a soma do vetor momento angular total do caroço \vec{J}_c com o vetor spin \vec{s} e o vetor momento angular \vec{l} do elétron excitado:

$$\vec{j} = \vec{J}_c + \vec{s} + \vec{l} \quad (2.16)$$

Devido aos acoplamentos verificados, os níveis de energia do argônio são divididos em duas espécies com diferentes limites de energia de ionização (GOMES, 2011). Uma espécie é chamada de “sistema principal” com o momento angular do caroço $\vec{J}_c = 1/2$ com limite de ionização de $15,937 \text{ eV}$ e outra espécie é chamada de “sistema não principal” com o momento angular do caroço $\vec{J}_c = 3/2$ com limite de ionização de $15,759 \text{ eV}$. A Figura 3 apresenta o diagrama de níveis de energia para os dois sistemas do argônio, com os dois momentos angulares possíveis do caroço $\vec{J}_c = 1/2$ e $\vec{J}_c = 3/2$ e a Tabela 2 exhibe todos os

valores de níveis de energia necessários para que um elétron possa sair do nível $3p$ para outros níveis mais energéticos, seja do sistema principal ou do sistema não principal. Estes valores serão usados no modelo colisional radiativo simulando as condições estudadas.

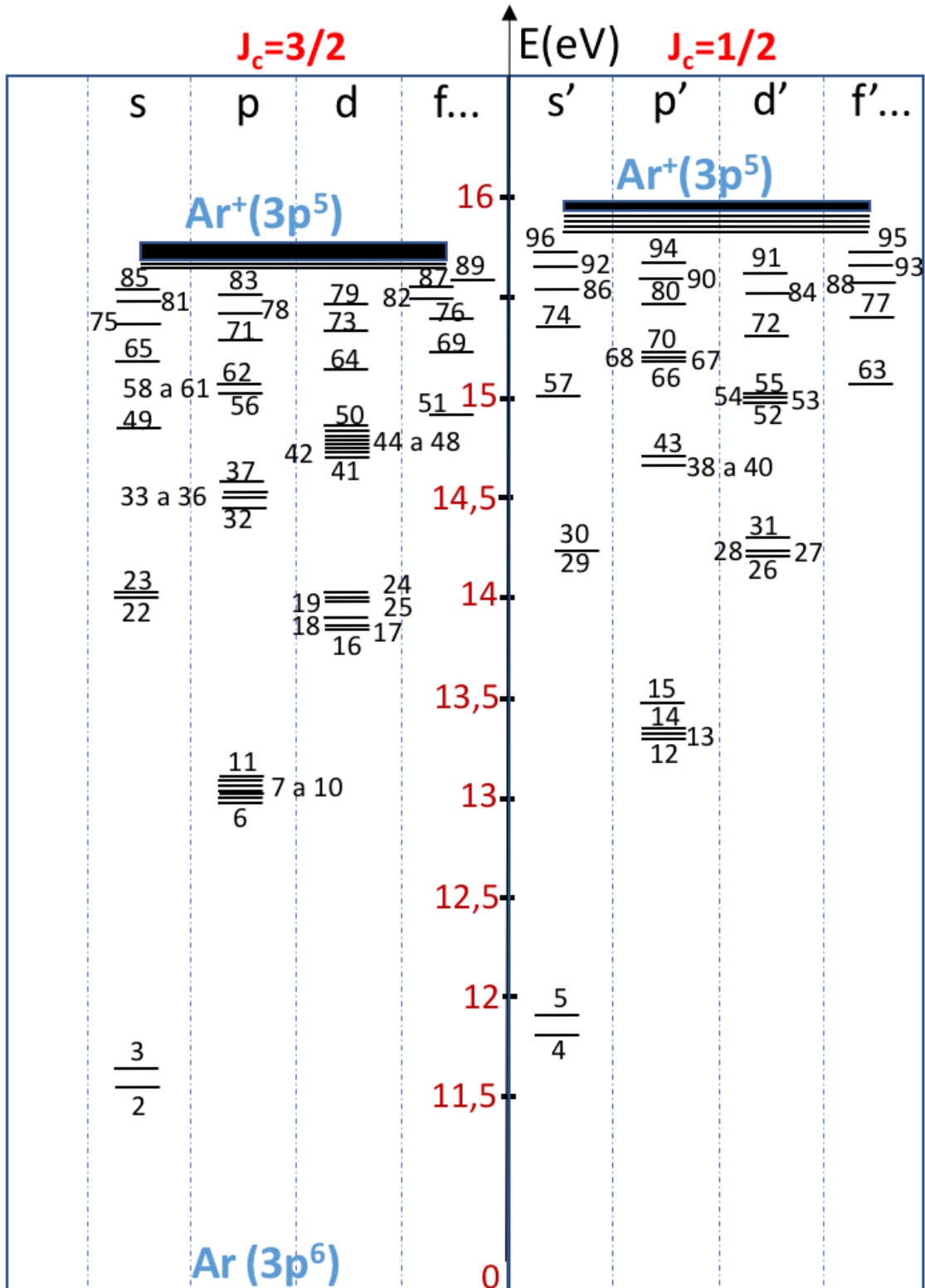


Figura 3 – Diagrama dos níveis de energia do átomo de argônio do sistema principal e do sistema não principal.

Tabela 2 – Lista dos níveis de energia do *Ar I*. Estes valores de energia serão usados no modelo colisional radiativos. "N.E." refere-se ao número do estado, "E" e "g" são a energia e o peso estatístico do nível respectivamente.

N. E.	Notação Paschen	Notação Racah $nl(K)_J$	$E (cm^{-1})$	$E (eV)$	g
1	1p0	3p6	0	0	1
2 (metaestável)	1s5	4s(3/2)2	93144	11,548	5
3 (radiativo)	1s4	4s(3/2)1	93751	11,624	3
4 (metaestável)	1s3	4s'(1/2)0	94554	11,723	1
5 (radiativo)	1s2	4s'(1/2)1	95400	11,828	3
6	2p10	4p(1/2)1	104102	12,907	3
7	2p9	4p(5/2)3	105463	13,076	7
8	2p8	4p(5/2)2	105617	13,095	5
9	2p7	4p(3/2)1	106087	13,153	3
10	2p6	4p(3/2)2	106238	13,172	5
11	2p5	4p(1/2)0	107054	13,273	1
12	2p4	4p'(3/2)1	107132	13,283	3
13	2p3	4p'(3/2)2	107290	13,302	5
14	2p2	4p'(1/2)1	107496	13,328	3
15	2p1	4p'(1/2)0	108723	13,480	1
16	3d6	3d(1/2)0	111668	13,845	1
17	3d5	3d(1/2)1	111818	13,864	3
18	3d'4	3d(3/2)2	112139	13,903	5
19	3d4	3d(7/2)4	112750	13,979	9
20	3d3	3d(7/2)3	113020	14,013	7
21	3d2	3d(5/2)2	113426	14,063	5
22	2s5	5s(3/2)2	113469	14,068	5
23	2s4	5s(3/2)1	113643	14,0899	3

24	3d ¹	3d(5/2) ₃	113717	14,099	7
25	3d ¹	3d(3/2) ₁	114148	14,153	3
26	3s ¹	3d(5/2) ₂	114641	14,214	5
27	3s ¹	3d(3/2) ₂	114805	14,234	5
28	3s ¹	3d(5/2) ₃	114822	14,236	7
29	2s ₃	5s(1/2) ₀	114862	14,241	1
30	2s ₂	5s(1/2) ₁	114975	14,255	3
31	3s ¹	3d(3/2) ₁	115367	14,304	3
32	3p ₁₀	5p(1/2) ₁	116660	14,464	3
33	3p ₉	5p(5/2) ₃	116943	14,499	7
34	3p ₈	5p(5/2) ₂	116999	14,506	5
35	3p ₇	5p(3/2) ₁	117151	14,525	3
36	3p ₆	5p(3/2) ₂	117184	14,529	5
37	3p ₅	5p(1/2) ₀	117563	14,576	1
38	3p ₄	5p'(3/2) ₁	118407	14,681	3
39	3p ₃	5p'(3/2) ₁	118460	14,687	3
40	3p ₂	5p'(1/2) ₂	118469	14,688	5
41	4d ₆	4d(1/2) ₀	118512	14,694	1
42	4d ₅	4d(1/2) ₁	118651	14,711	3
43	3p ₁	5p'(1/2) ₀	118871	14,738	1
44	4d ₄	4d(3/2) ₂	118907	14,743	5
45	4d ₄	4d(7/2) ₄	119024	14,757	9
46	4d ₃	4d(7/2) ₃	119213	14,781	7
47	4d ₂	4d(5/2) ₂	119445	14,809	5
48	4d ¹	4d(5/2) ₃	119645	14,834	7
49		6s	119711,8	14,842	8
50	4d ₁	4d(1/2) ₀	119848	14,859	3
51		4f	120225	14,906	56
52	4s ¹	4d(3/2) ₂	120601	14,953	5

53	4s ^{'''} 1	4d(5/2)2	120619	14,955	5
54	4s''1	4d(5/2)3	120754	14,972	7
55	4s'1	4d(3/2)1	121012	15,004	3
56	4p10	6p(1/2)1	121069	15,011	3
57		6s'	121145	15,020	4
58	4p9	6p(5/2)3	121165	15,023	7
59	4p8	6p(5/2)2	121192	15,026	5
60	4p7	6p(3/2)1	121257	15,034	3
61	4p6	6p(3/2)2	121271	15,036	5
62	4p5	6p(1/2)0	121470	15,060	1
63		4f'	121652,6	15,083	28
64		5d	122168	15,147	40
65		7s	122454,6	15,182	8
66	4p4	6p'(1/2)1	122601	15,201	3
67	4p3	6p'(3/2)1	122610	15,202	3
68	4p2	6p'(3/2)2	122635	15,205	5
69		5f	122708	15,214	56
70	4p1	6p'(1/2)0	122791	15,224	1
71		7p	123256,6	15,282	24
72		5d'	123537	15,317	20
73		6d	123753,7	15,344	40
74		7s'	123879,7	15,359	4
75		8s	123915	15,364	8
76		6f	124055	15,381	56
77		5f'	124140	15,391	28
78		8p	124390	15,422	24
79		7d	124652	15,455	40
80		7p'	124698,7	15,461	12
81		9s	124776	15,470	8

82		7f	124868	15,482	56
83		9p	125090	15,509	24
84		6d'	125142	15,516	20
85		10s	125330,7	15,539	8
86		8s'	125348,5	15,541	4
87		8f	125395	15,547	56
88		6f'	125487	15,558	28
89		9f	125756	15,592	56
90		8p'	125823,3	15,600	12
91		7d'	126096,7	15,634	20
92		9s'	126280	15,657	4
93		7f'	126300	15,659	28
94		9p'	126520	15,686	12
95		8f'	126827	15,724	28
96		10s'	126831	15,725	4
97		ion	127105	15,759	6

2.2.2 Transições Radiativas e Geração de Metaestáveis

Este trabalho tem, como pilar central, estudar o plasma de argônio pelo modelo colisional radiativo. Logo, as transições radiativas têm papel importante, sobretudo pela geração de metaestáveis. Transições são possíveis entre os estados de energia devido à absorção de energia na forma de radiação eletromagnética por um átomo. Pela relação de Bohr, a energia do fóton absorvida pelo átomo é dada pela Equação (2.17) (MILES, 2010):

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \quad (2.17)$$

onde h é a constante de Planck, ν_{nm} é a frequência da radiação correspondente entre a transição dos estados n e m , E_n é a energia do estado superior n e E_m é a energia do estado inferior m . O tratamento teórico da transição radiativa deve começar com a interação do campo elétrico da radiação com o total da distribuição da carga eletrônica dentro do átomo.

Como uma aproximação de primeira ordem, a influência da onda eletromagnética num sistema atômico é a interação do campo elétrico radiativo com o momento do dipolo elétrico M do átomo. Para o caso de campo elétrico de radiação na direção x , o componente de interação do momento de dipolo elétrico será:

$$M_x = \sum e_k x_k \quad (2.18)$$

sendo M_x o momento na direção x , e_k é a carga dos elétrons na direção da coordenada x_k .

Introduzindo esse termo da Equação (2.18) na equação de onda de Schrödinger, pode ser mostrado que a probabilidade de transição de um estado para outro é proporcional à transição do momento do dipolo R^{mn} (HEZBERG, 1950). A componente dessa transição do momento do dipolo será:

$$R_x^{mn} = \int \Psi_m^* M_x \Psi_n dx dy dz \quad (2.19)$$

com Ψ_m^* e Ψ_n sendo funções de onda dos estados m e n . Se R_x^{mn} é diferente de zero, então há a possibilidade de absorção entre dois estados m e n e esta transição é denominada como transição permitida. Se R_x^{mn} é igual a zero, a transição é considerada como proibida e não haverá a transição do dipolo. No caso do átomo de hidrogênio, a componente R_x^{mn} pode ser resolvida por:

$$R_x^{mn} \propto \int \Psi_m^* x \Psi_n dx dy dz \quad (2.20)$$

Examinando as soluções acima, nota-se que quase todos as R_x^{mn} do átomo de hidrogênio são zero, exceto mudanças específicas nos números quânticos entre ocorrências de mudanças de estados. Na ocorrência de R_x^{mn} diferente de zero que é uma transição permitida denomina-se regra de seleção. A regra de seleção primária é determinada pela diferença no número quântico l entre dois estados (Δl) e tem que ser:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.21)$$

Para o átomo com múltiplos elétrons como o argônio, o acoplamento do momento angular nível de energia e do momento angular spin apresenta a regra de seleção do momento de dipolo:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad J = 0 \rightarrow J = 0 \quad (2.22)$$

onde ΔJ é a variação do vetor momento angular total e a restrição $J = 0 \rightarrow J = 0$ indica que a transição entre o estado $J = 0$ para outro estado com $J = 0$ é proibida. Se o acoplamento $L - S$ é uma boa aproximação, então as regras de seleção aproximadas serão:

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0 \quad (2.23)$$

sendo ΔL a variação do vetor momento angular orbital total e ΔS a variação do vetor momento angular spin total.

O decaimento típico de um átomo excitado eletronicamente do estado n para o estado m é dado pela emissão de radiação de um fóton com a energia $h\nu_{nm}$. Este valor de decaimento de energia de transição equivale à diferença de energia $E_n - E_m$. A probabilidade desta emissão espontânea é proporcional à transição correspondente ao momento do dipolo R^{nm} e, desta forma, estados excitados do argônio terão emissões espontâneas de acordo com as mesmas regras de seleção derivadas da absorção.

A intensidade de emissão (I_{em}) que é a densidade da energia de radiação emitida por segundo de átomos de argônio excitados com uma concentração N é dada por:

$$I_{em}^{nm} = Nh\nu_{nm}A_{nm} \quad (2.24)$$

onde A_{nm} é a probabilidade de Einstein da emissão espontânea com unidade s^{-1} . No caso de radiação do dipolo, o valor de A_{nm} está relacionado com o momento de transição do dipolo e dado por:

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4\nu_{nm}^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2 \quad (2.25)$$

O tempo de decaimento de um estado excitado n de um átomo relacionando com o coeficiente de Einstein A_{nm} pode ser dado pela equação diferencial:

$$-\frac{dN}{dt} = \sum_m A_{nm} \quad (2.26)$$

com o somatório representando todas as possíveis transições para n . Esta equação resolvida apresenta o tempo de vida médio da radiação ζ para o estado excitado n que será:

$$\zeta = \frac{1}{\sum_m A_{nm}} \quad (2.27)$$

Para as transições de dipolo elétrico permitidas, ζ apresenta valores da ordem de 10^{-8} s (MILES, 2010). Estados que não são acoplados com nenhum estado de energia mais baixo pela transição permitida de dipolo elétrico podem ter um acoplamento mais fraco e terão um acoplamento de ordem eletromagnética mais alta. Isto resultará em um tempo de vida maior. Estes estados excitados com tempo de vida ζ mais longo produzem uma

característica de relativa estabilidade. Estes estados são chamados de metaestáveis (HEZBERG, 1950). Logo, metaestáveis são átomos excitados eletronicamente que, por regras de seleção da Mecânica Quântica, não emitem radiação imediatamente, indo para estados de energias mais baixas e são caracterizados por terem um tempo de vida médio maior do que o tempo de vida típico dos átomos excitados.

O átomo de argônio, no estado neutro, tem um caroço fechado com 18 elétrons distribuídos e sua configuração, neste modo, é muito estável e resistente a estabelecer ligações com outros elementos. A Figura 4 apresenta os orbitais e as transições de um nível de energia para outro em função da energia e do número atômico para qualquer espécie química.

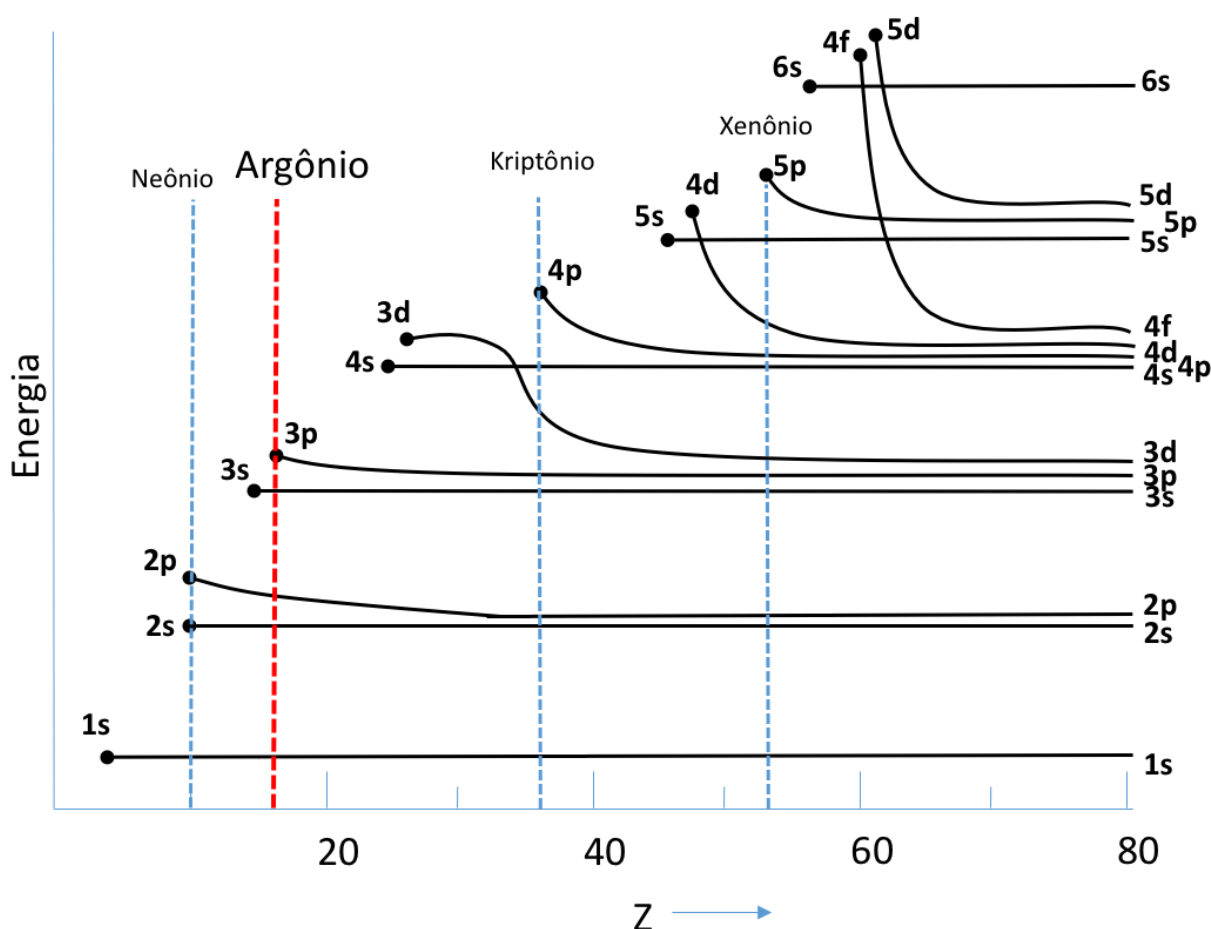


Figura 4 – Diagrama dos níveis de energia e os orbitais de uma espécie química.

Existem trocas de configuração entre os níveis de energia $3d$ e $4s$, entre $4d$ e $5s$ e entre $5d$ e $6s$. Isto acontece porque as diferenças de energia são tão pequenas que fatores como spin-órbita acabam gerando influência e ocasionando esta troca de ordem. O que se percebe na Figura 2.4 é que existe uma diferença muito grande entre os orbitais s e p nos elementos Neônio ($Z = 10$), Argônio ($Z = 18$), Kriptônio ($Z = 36$), Xenônio ($Z = 54$) e

Radônio ($Z = 86$). Esse fato decorre do nível de energia p que acaba de se fechar no caroço e que, desta forma, exige uma energia muito alta para a primeira excitação. Além disto, o orbital p completo tem uma simetria esférica, não produzindo campo elétrico fora do átomo e nem produz campo magnético para fora do caroço, pois todos os momentos angulares e de spin se anulam. Por causa dessas particularidades, estes elementos interagem muito pouco com outros átomos, apresentando pontos de fusão e ebulição muito baixos, recebendo o nome de gases nobres.

A distribuição eletrônica do argônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Numa excitação do átomo de argônio, provavelmente algum elétron advindo do nível de energia $3p$ foi quem absorveu o fóton com energia suficiente para ocupar um nível mais energético. Como pode ser visto na Figura 5, o nível $4s$ tem energia total menor do que o nível $3d$. Deste modo, um átomo de argônio com um elétron excitado do nível de energia $3p$ para $4s$ teria uma configuração eletrônica na forma $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$.

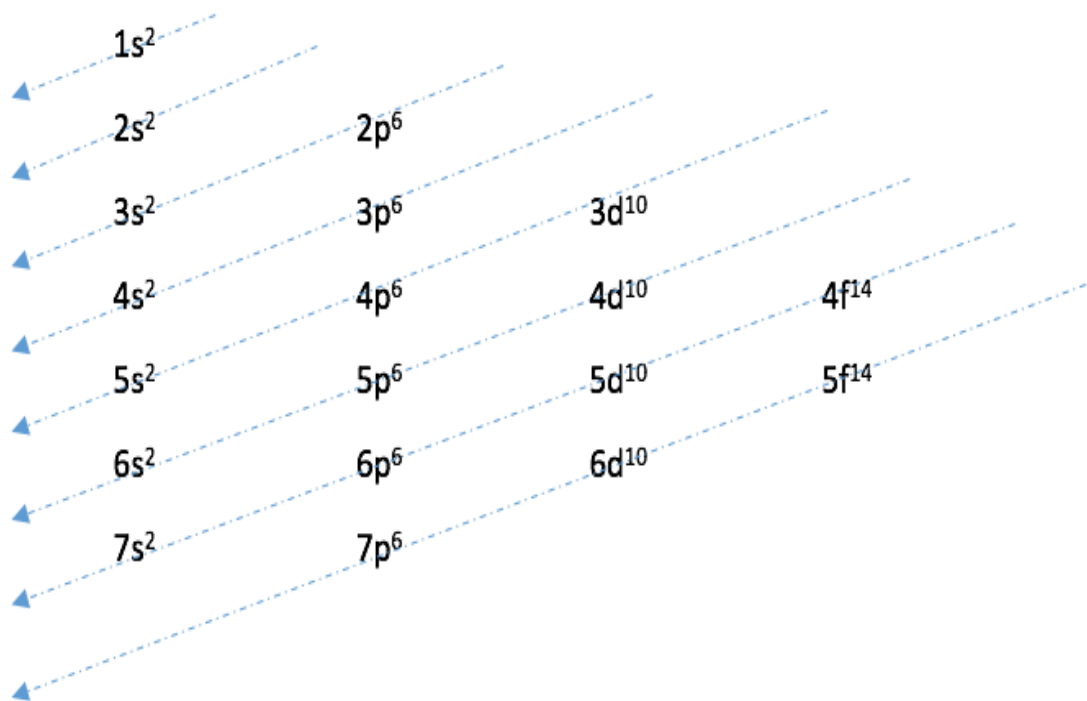


Figura 5 – Diagrama dos níveis de energia do átomo de argônio do sistema principal e do sistema não principal.

No caso do argônio, as transições do dipolo do argônio excitado geram quatro estados no nível de energia $4s$ que são denominados $1s_5$, $1s_4$, $1s_3$ e $1s_2$ pela notação de Paschen. Os valores de J serão $J = 2, 1, 0$ e 1 respectivamente, sendo que o argônio, no estado fundamental, apresenta $J = 0$. Pela aplicação direta das regras de seleção para a variação do

momento angular total (ΔJ), apenas os radiativos $1s_4$ e $1s_2$ podem emitir fóton para o estado fundamental, pois $\Delta J = 1$. O metaestável $1s_5$ apresenta $\Delta J = 2$ que é uma transição proibida e o metastável $1s_3$ apresenta a situação de transição proibida $J = 0 \rightarrow J = 0$. Estas transições proibidas dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ explicam o longo tempo de vida com valores típicos da ordem de 45 e 56 segundos respectivamente (DOW, 1966). Comparando com os outros dois radiativos $1s_2$ e $1s_4$, os tempos de vida determinados semiempiricamente tem ordem de magnitude nove vezes menor do que os outros dois metaestáveis, com tempos de vida típicos em torno de 3 e 10ns respectivamente (SMALL-WARREN, 1975).

O tempo de vida longo dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ resulta numa taxa de decaimento lenta numa análise cinética mais detalhada (MILES, 2010). Se numa descarga de gás argônio os vários estados estão sendo preenchidos uniformemente pela excitação direta do estado fundamental ou por cascadeamento de estados excitados de mais alta energia, a concentração de metaestáveis tenderá a aumentar cada vez mais por causa desta taxa de decaimento lenta. Como resultado, numa descarga de argônio sustentada, a concentração de metaestáveis é alta. Apesar de que a energia para geração destes metaestáveis é alta, considerando o impacto advindo do estado fundamental, uma alta concentração indica a presença de uma significativa energia interna contida e armazenada internamente na população destes, o que pode ser interessante para os processos de transferência de energia, de cinética química e de produção de outras espécies reativas ou atômicas.

No átomo de argônio excitado, os metaestáveis e os radiativos encontram-se no nível $4s$. Caso um átomo absorva a energia da radiação de um fóton, é possível que a energia absorvida seja suficiente para que o átomo “salte” para níveis mais energéticos como $4p$, $4d$, $5s$, $5p$ e $5d$. Não serão formados átomos metaestáveis neste caso diretamente. Entretanto, haverá uma desexcitação emissiva destes orbitais mais energéticos para o $4s$, na forma de um cascadeamento. Os decaimentos radiativos permitidos destes níveis para o $4s$ seguem uma ordem: os níveis $4d$, $5s$ e $5d$ decaem para o $4p$ e este nível de energia decai radiativamente para o $4s$. O nível $5p$ decai diretamente para o nível $4s$. Entende-se que os metaestáveis e os radiativos existentes em $4s$ ($1s_5$, $1s_4$, $1s_3$ e $1s_2$) vêm diretamente de duas possíveis fontes: $3p^5 4p$ e $3p^5 5p$. No decaimento radiativo $3p^5 4p \rightarrow 3p^5 4s$ há a emissão de fóton de comprimento de onda λ de 3.949 a 4.702 Å (emissão de radiação na frequência da cor azul) e no decaimento radiativo $3p^5 5p \rightarrow 3p^5 4s$ há a emissão de fóton de comprimento de onda λ de 6.677 a 11.488 Å (emissão de radiação na frequência da cor vermelha). Todos os comprimentos de onda de decaimentos radiativos de todos os níveis citados para o $4s$ estão

descritos na Figura 6 e as probabilidades de transições constam nas Tabelas 3 e 4 a seguir (GOMES, 2011):

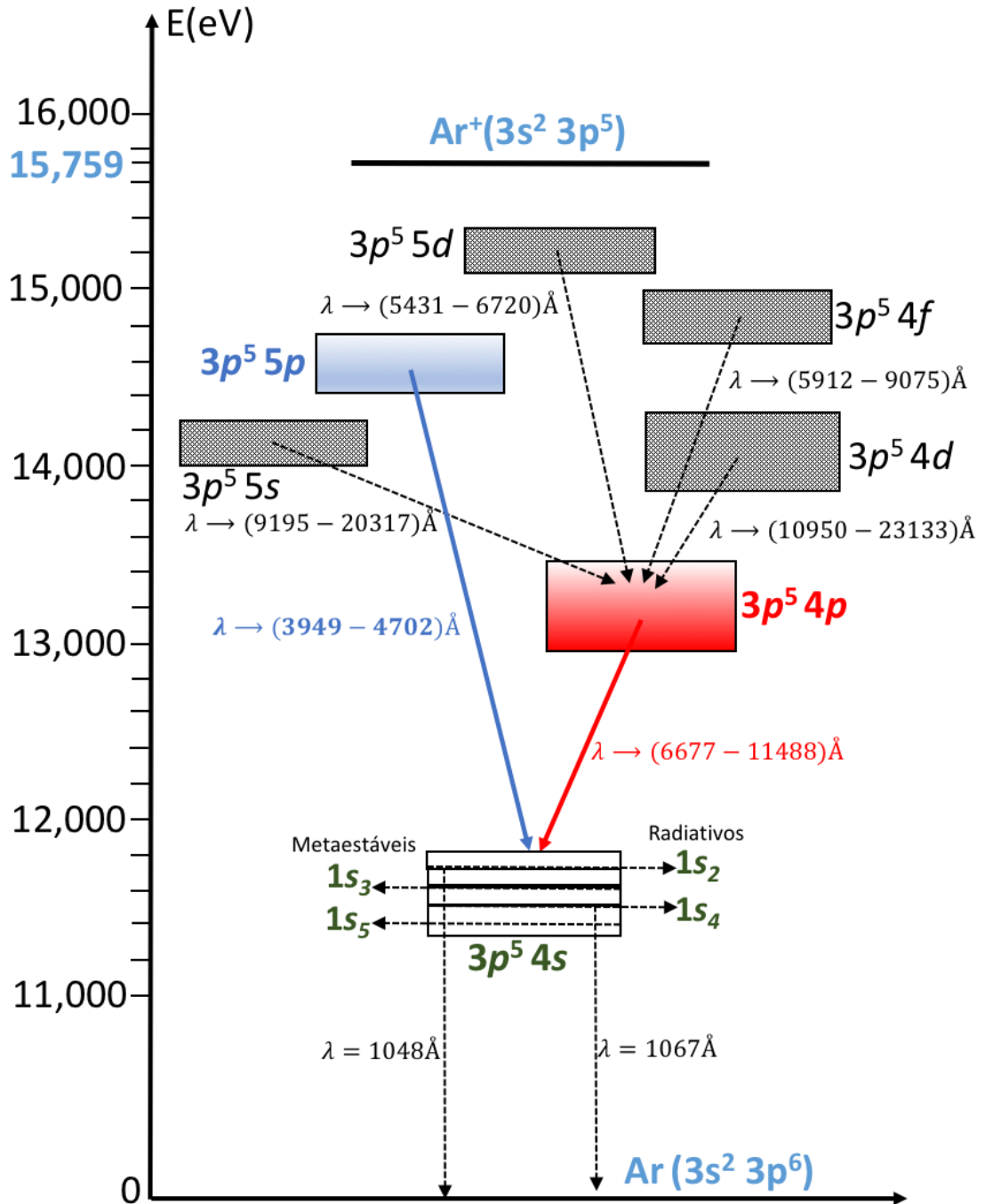


Figura 6 – Linhas de emissão do Ar I devido às transições entre os níveis de energia.

Tabela 3 – Probabilidades de transição atômica (A) entre os níveis 4p e 4s do átomo de argônio neutro.

4p		4s	Dados		
N. Racah	N. Paschen	N. Racah e Paschen	$\lambda(\text{nm})$	$A(10^6\text{s}^{-1})$	Incerteza (%)
$4p'(1/2)_0$	2p1	$4s'(1/2)_1, 1s2$	750,358	44,5	± 8
$4p'(1/2)_1$	2p2		826,452	13,3	± 6
$4p'(3/2)_2$	2p3		840,821	22,3	± 5
$4p'(3/2)_1$	2p4		852,144	13,9	± 8
$4p(1/2)_0$	2p5		857,806	< 0,001	-
$4p(3/2)_2$	2p6		922,450	5,03	± 10
$4p(3/2)_1$	2p7		935,422	1,06	± 8
$4p(5/2)_2$	2p8		978,450	1,47	± 8
$4p(1/2)_1$	2p10		1148,811	0,19	± 30
$4p'(1/2)_1$	2p3	$4s'(1/2)_0, 1s3$	772,421	5,03	± 5
$4p'(3/2)_1$	2p4		794,818	1,06	± 8
$4p(3/2)_1$	2p7		866,794	1,47	± 8
$4p(1/2)_1$	2p10		1047,005	0,19	± 15
$4p'(1/2)_0$	2p1	$4s(3/2)_1, 1s4$	667,728	0,236	± 15
$4p'(1/2)_1$	2p2		727,293	1,83	± 5
$4p'(3/2)_2$	2p3		738,398	8,47	± 8
$4p'(3/2)_1$	2p4		747,117	0,022	± 8
$4p(1/2)_0$	2p5		751,465	40,2	± 8
$4p(3/2)_2$	2p6		800,616	4,90	± 15
$4p(3/2)_1$	2p7		810,369	25,0	± 5

$4p(5/2)_2$	$2p8$		842,465	21,5	± 5
$4p(1/2)_1$	$2p10$		965,778	5,43	± 8
$2p'(1/2)_1$	$2p1$	$4s(3/2)_2, 1s5$	694,543	6,39	± 5
$2p'(3/2)_2$	$2p2$		706,722	3,80	± 8
$2p'(3/2)_1$	$2p4$		714,704	0,625	± 8
$2p(3/2)_2$	$2p6$		763,511	24,5	± 8
$2p(3/2)_1$	$2p7$		772,376	5,18	± 5
$2p(5/2)_2$	$2p8$		801,479	9,28	± 8
$2p(5/2)_3$	$2p9$		811,531	33,1	± 8
$2p(1/2)_1$	$2p10$		912,297	18,9	± 8

Tabela 4 – Probabilidades de transição atômica entre os níveis $5p$ e $4s$ do átomo de argônio neutro.

5p		4s	Dados		
N. Racah	N. Paschen	N. Racah e Paschen	λ(nm)	$A(s^{-1})$	Incerteza (%)
$5p'(1/2)_0$	$3p1$	$4s'(1/2)_1, 1s2$	425,936	3,98	± 6
$5p'(1/2)_1$	$3p2$		433,534	0,387	± 12
$5p'(3/2)_2$	$3p3$		433,356	0,568	± 7
$5p'(3/2)_1$	$3p4$		434,517	0,297	± 10
$5p(1/2)_0$	$3p5$		451,073	1,18	± 7
$5p(3/2)_2$	$3p6$		458,929	0,0062	± 20
$5p(3/2)_1$	$3p7$		459,610	0,0947	± 9
$5p(5/2)_2$	$3p8$		462,844	0,0383	± 6
$5p(1/2)_1$	$3p10$		470,232	0,109	± 9

$5p'(1/2)_1$	$3p2$	$4s'(1/2)_0, 1s3$	418,188	0,561	± 9
$5p'(3/2)_1$	$3p4$		419,103	0,539	± 15
$5p(3/2)_1$	$3p7$		442,400	0,0073	± 15
$5p(1/2)_1$	$3p10$		452,232	0,0898	± 8
$5p'(1/2)_0$	$3p1$	$4s(3/2)_1, 1s4$	397,972	-	-
$5p'(1/2)_1$	$3p2$		404,596	0,041	± 10
$5p'(3/2)_2$	$3p3$		404,442	0,333	± 9
$5p'(3/2)_1$	$3p4$		405,453	0,027	± 15
$5p(1/2)_0$	$3p5$		419,832	2,57	± 8
$5p(3/2)_2$	$3p6$		426,629	0,312	± 12
$5p(3/2)_1$	$3p7$		427,217	0,797	± 8
$5p(5/2)_2$	$3p8$		430,010	0,377	± 5
$5p(1/2)_1$	$3p10$		436,379	0,012	± 10
$5p(1/2)_1$	$3p10$	$4s(3/2)_2, 1s5$	394,898	0,455	± 9
$5p'(3/2)_2$	$3p3$		394,750	0,056	± 15
$5p'(3/2)_1$	$3p4$		395,7	-	-
$5p(3/2)_2$	$3p6$		415,859	1,40	± 9
$5p(3/2)_1$	$3p7$		416,418	0,288	± 9
$5p(5/2)_2$	$3p8$		419,071	0,280	± 8
$5p(5/2)_3$	$3p9$		420,067	0,967	± 7
$5p(1/2)_1$	$3p10$		425,118	0,111	± 15

Numa descarga, há diversas reações entre as espécies átomos e elétrons podendo gerar como resultados outras espécies. As principais reações com o argônio dentro de uma descarga estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais reações com o átomo de argônio neutro.

<i>Número da reação</i>	<i>Reação</i>	<i>Tipo</i>
1	$e + Ar \rightarrow e + Ar$	Espalhamento elástico
2	$e + Ar \rightarrow e + Ar^*$	Excitação (E = 11,83 eV)
3	$e + Ar \rightarrow e + Ar^m$	Excitação ao nível metaestável (E = 11,55 eV)
4	$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$	Ionização (E = 15,76 eV)
5	$e + Ar^m \rightarrow 2e + Ar^+$	Ionização de metaestável (E = 4,21 eV)
6	$Ar^m + Ar^m \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	Colisão entre metaestáveis
7	$Ar^m + e \rightarrow Ar^r + e$	Extinção de metaestável (estado ressonante radiativo)
8	$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$	Troca de cargas
9	$Ar^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar$	Espalhamento elástico

Dentre as reações, Tabela 5, há a excitação ao nível metaestável (reação 3), ionização de metaestável (reação 5), colisões de metaestável (reação 6) e extinção desta espécie (reação 7). GUDMUNDSSON *et. al.* utilizou o modelo global para uma descarga num cilindro de aço inoxidável com raio de 10cm e comprimento de 10cm, potência de 500W, com entrada de argônio e oxigênio (50% – 50%) e temperatura de 600K para o gás neutro, com fluxo de 50sccm para estudar as principais fontes de criação e extinção dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ (GUDMUNDSSON, 2007). Aplicou experimentalmente a descarga elétrica numa amostra de gás argônio e verificou durante a descarga a presença de átomos de argônio no estado fundamental ($3s^2 3p^6$), argônio metaestável Ar^m (metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$), argônio

acoplado radiativamente Ar^r ($1s_2$ e $1s_4$), argônio no nível $4p$ e íons positivos Ar^+ . Nesta descarga, três fontes foram importantes para a geração de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$, apresentadas na Tabela 6 assim como as participações percentuais de cada fonte descritas na Tabela 7.

Tabela 6 – Geração de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$.

<i>Número da reação</i>	<i>Reação</i>	<i>Tipo</i>
1	$Ar(4p) \rightarrow hv + Ar^m$	Desexcitação emissiva do Ar ($4p \rightarrow 4s$)
2	$e + Ar(4p) \rightarrow e + hv + Ar^m$ $e + Ar^r \rightarrow e + Ar^m$	Desexcitação por impacto eletrônico (Ar ($4p$) e Ar^r)
3	$e + Ar \rightarrow e + Ar^m$	Excitação por impacto eletrônico

Tabela 7 – Taxa relativa para geração de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ com diferentes pressões.

Tipo	Taxa de relativa de reação para criação em 1 <i>mTorr</i>	Taxa de relativa de reação para criação em 100 <i>mTorr</i>
Desexcitação emissiva do Ar ($4p$)	57%	40%
Desexcitação por impacto eletrônico (Ar^r e $Ar(4p)$)	25%	28%
Excitação por impacto eletrônico	18%	32%

O resultado obtido demonstra que, para uma pressão muito baixa ($1mTorr$), a maior fonte de contribuição é a desexcitação emissiva do argônio ($4p$) devido ao fato de que, numa pressão tão baixa, a concentração atômica também é baixa. Permite aos elétrons ter uma grande energia cinética porque há um maior caminho livre médio e colidir com alta energia,

propiciando excitações para níveis energéticos superiores. Por cascadeamento (desexcitação emissiva), há a emissão de fótons até atingir o estado metaestável. Quando há um aumento de pressão, há a diminuição do caminho livre médio e diminui a contribuição por desexcitação emissiva (40% para 100 *mTorr*), aumentando, porém, a participação de excitação por impacto eletrônico a partir do fundamental (de 18% para 32% pelo aumento de pressão). O gráfico da Figura 7 demonstra as taxas relativas de cada reação na formação destes metaestáveis:

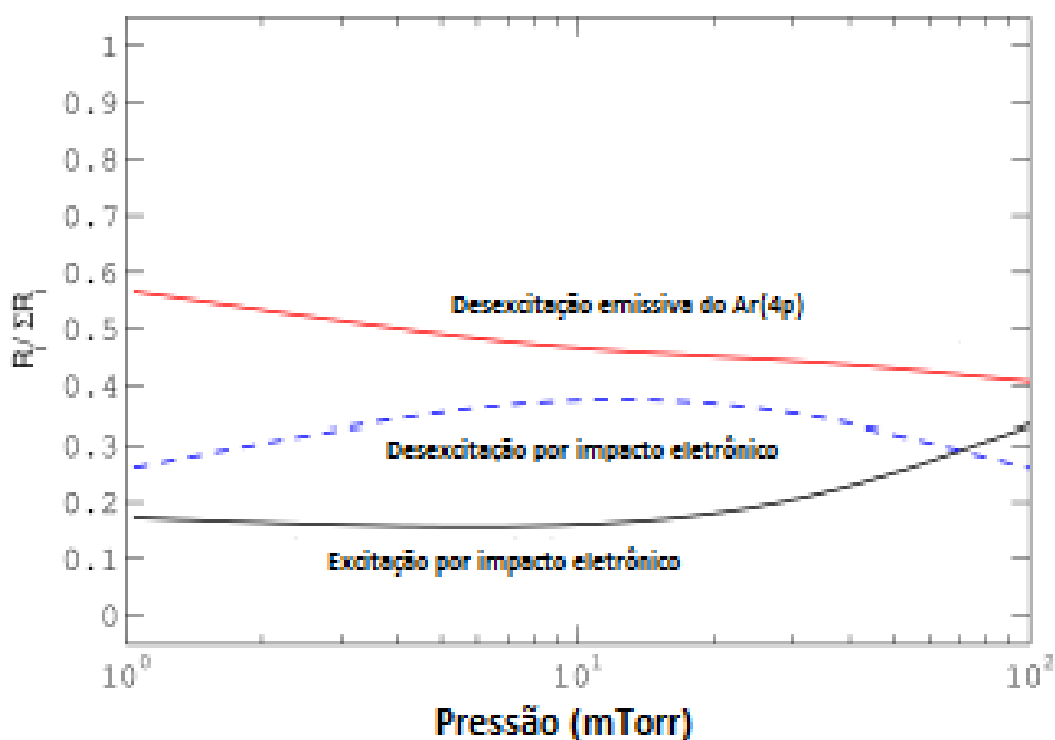


Figura 7 – Taxas relativas de diferentes reações na produção dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. (GUDMUNDSSON, 2007).

No mesmo trabalho, foram estudadas as fontes de destruição dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$, sendo três fontes majoritárias descritas na Tabela 8 e as contribuições de cada fonte descritas na Tabela 9.

Tabela 8 – Destruição de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. X é um átomo e X_2 é uma molécula.

<i>Número da reação</i>	<i>Reação</i>	<i>Tipo</i>
1	$Ar^m + e \rightarrow Ar^r + e$ $Ar^m + e \rightarrow Ar(4p)$	Excitação por impacto eletrônico para Ar^r e $Ar(4p)$
2	$Ar^m + X_2 \rightarrow 2X + Ar$	Dissociação Penning
3	$Ar^m + Ar^m \rightarrow Ar^+ + Ar + e$ $Ar^m + Ar^r \rightarrow Ar^+ + Ar + e$	Colisão entre metaestáveis e entre metaestáveis e radiativos

Tabela 9 – Taxa relativa para destruição de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ com diferentes pressões.

Tipo	Taxa de relativa de reação para destruição em $1mTorr$	Taxa de relativa de reação para destruição em $100mTorr$
Excitação por impacto eletrônico para Ar^r e $Ar(4p)$	95%	42%
Dissociação Penning	0%	52%
Colisão entre metaestáveis e entre metaestáveis e radiativos	5%	6%

Numa mistura de gases como o do experimento que consistia na utilização de argônio e moléculas de oxigênio, o aumento da pressão gerou uma taxa maior de colisão dos metaestáveis do argônio com essas moléculas, gerando átomos de oxigênio (dissociação Penning). O gráfico da Figura 8 demonstra as taxas relativas de cada reação na formação destes metaestáveis:

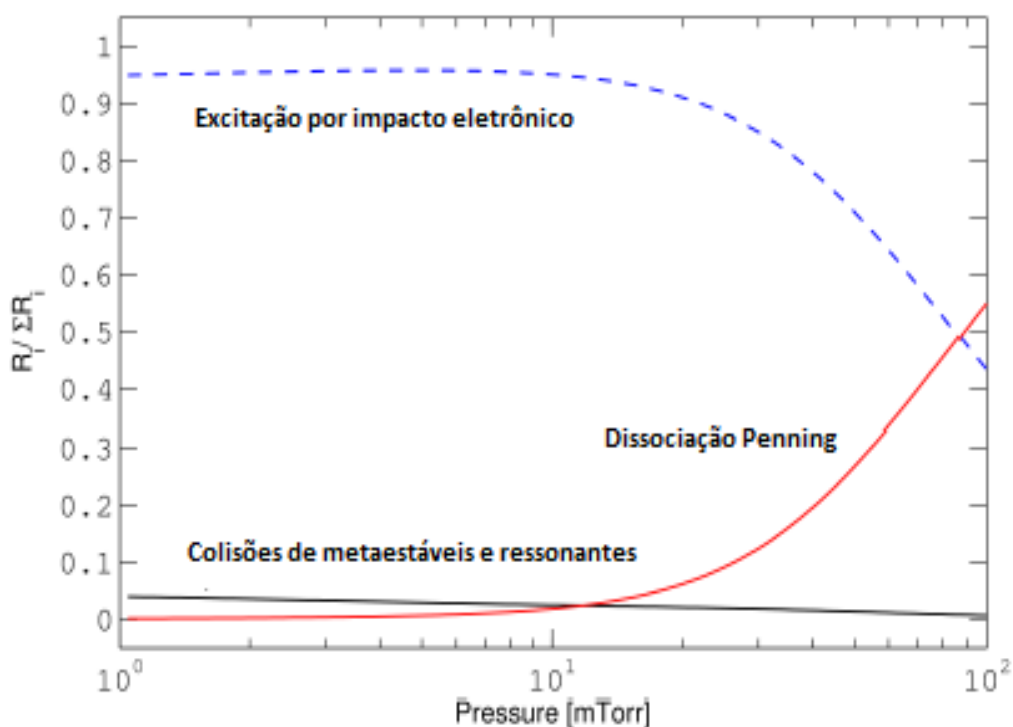


Figura 8 – Taxas relativas de diferentes reações na destruição dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. (GUDMUNDSSON, 2007).

2.2.3 Colisões e Seções de Choque

Além da absorção de radiação, outro importante mecanismo de excitação dos átomos para estados de mais alta energia é a excitação por impacto eletrônico direto. Numa descarga, onde o gás ionizado contém elétrons livres que são acelerados obtendo energias cinéticas mais elevadas pela presença de um campo elétrico, o impacto eletrônico é uma fonte importante para a excitação e a ionização. O processo de impacto eletrônico pode ser entendido através do estudo das colisões.

Numa descarga elétrica existem mecanismos primários que fornecem suas características principais e que são chamados de processos colisionais. Diferentes espécies podem se envolver nas colisões dentro de uma descarga, gerando colisões elásticas e inelásticas. Colisões elásticas são aquelas na qual a energia cinética se conserva dentro do sistema ao passo que as colisões inelásticas são aquelas que parte da energia cinética envolvida na colisão é transformada em outra forma de energia (potencial, térmica, eletromagnética). Os fatores determinantes para que uma colisão seja elástica ou inelástica são a massa e a energia envolvida das partículas.

Com efeito, numa colisão elástica, uma determinada partícula com massa m_1 e velocidade v_0 , ao se chocar com outra partícula em repouso ($v_2 = 0$) e massa m_2 , fará com que essa segunda partícula adquira uma nova velocidade v_{2y} e a partícula 1 seguirá adiante, agora com velocidade v_1 . Aplicando a Lei de Conservação de Momento Linear e a Lei de Conservação da Energia Mecânica ao sistema e resolvendo, tem-se que a relação de energia da partícula 2 sobre a partícula 1 será:

$$\frac{E_2}{E_1} = \left(\frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \right) \cos^2\theta \quad (2.28)$$

onde E_1 e E_2 são as energias cinéticas das partículas 1 e 2 respectivamente e θ é o ângulo de incidência da partícula 1 com o eixo vertical y conforme Figura 9:

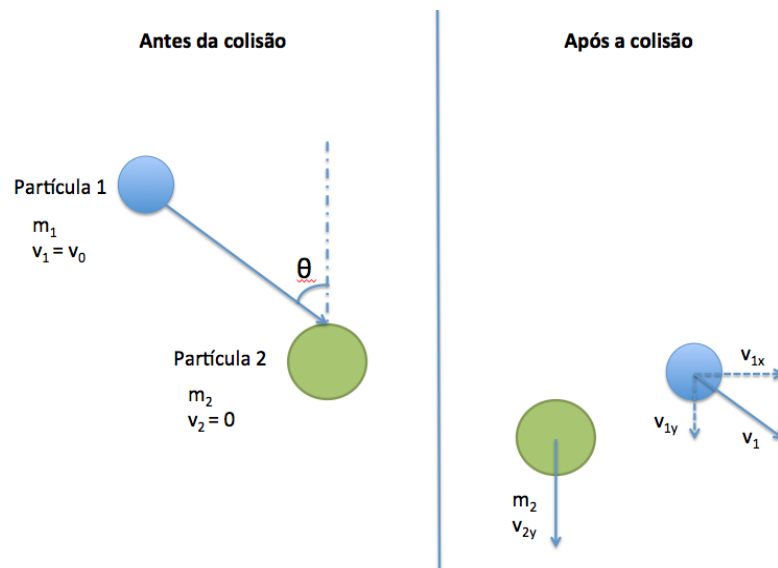


Figura 9 – Colisão elástica entre duas partículas

Fazendo uma média sobre todos os possíveis ângulos de incidência θ , a média do termo $\cos^2\theta$ é $1/2$. Logo:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{2m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (2.29)$$

Nas colisões de partículas com massas semelhantes (íon/átomo, elétron/elétron, etc), as massas são semelhantes de forma que a Equação (2.29) resulta em:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1}{2} \quad (2.30)$$

Como resultado, em média, o choque de um íon com átomo neutro ou de um elétron com outro elétron transfere metade de sua energia cinética numa colisão elástica. A troca de energia entre essas partículas de massas semelhantes é intensa e faz com que ambas as espécies fiquem rapidamente em equilíbrio térmico. Esse processo é conhecido como termalização.

Porém, numa colisão elétron-átomo, supondo a partícula 1 sendo o elétron e a partícula 2 sendo o átomo, as massas são muito diferentes de modo que $m_1 \ll m_2$. Nesse caso, a Equação (2.29) resultará em:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{2m_1}{m_2} \quad (2.31)$$

Como a massa do elétron é muito menor que a massa do átomo, a razão $2m_1/m_2$ é muito pequena, o que implica dizer que não há troca de energia considerável entre partículas com massas tão diferentes. O elétron praticamente conserva sua energia cinética, fazendo com que não haja o equilíbrio térmico e resultando na presença de diferentes temperaturas, uma para os elétrons e outra para as partículas pesadas que constituem o gás.

Nas colisões inelásticas, a partícula 2 terá uma variação na energia potencial, no caso de descarga. Logo, conforme a Figura 2.9, a Lei de Conservação de energia será:

$$\frac{1}{2} m_1 v_0^2 = \frac{1}{2} m_1 (v_{1y}^2 + v_0^2 \text{sen}^2 \theta) + \frac{1}{2} m_2 v_{2y}^2 + \Delta U \quad (2.32)$$

Pela a Lei de Conservação do Momento Linear, tem-se que:

$$v_{1y} = \left(\frac{1}{m_1} \right) (m_1 v_0 \cos \theta - m_2 v_{2y}) \quad (2.33)$$

e, fazendo a substituição da relação (2.33) em (2.32), tem-se:

$$\Delta U = m_2 v_{2y} v_0 \cos \theta - \left(\frac{m_2}{2m_1} \right) (m_1 - m_2) v_{2y}^2 \quad (2.34)$$

Num choque inelástico, a variação da energia potencial ΔU com relação à velocidade da partícula 2 será zero, pois está sendo considerado que a máxima transformação da energia cinética da partícula 1 em potencial da partícula 2 de modo que:

$$\frac{d}{d v_{2y}} (\Delta U) = 0 \quad (2.35)$$

Resolvendo esta equação diferencial para v_{2y} e substituindo o resultado em (2.34), tem-se que:

$$\Delta U = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} v_0^2 \cos^2 \theta \quad (2.36)$$

Para analisar a conversão da energia cinética E_1 para energia potencial, temos:

$$\frac{\Delta U}{E_1} = \frac{\Delta U}{\frac{1}{2} m_1 v_0^2} = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \cos^2 \theta \quad (2.37)$$

e, analogamente, numa colisão de partículas com massas semelhantes (íon/átomo, elétron/elétron), a Equação (2.37) resulta em:

$$\frac{\Delta U}{E_1} = \frac{1}{2} \cos^2 \theta \quad (2.38)$$

de modo que, para todos os possíveis ângulos de incidência θ , na média, a partícula 1 transfere um quarto de sua energia cinética para a partícula 2 que será convertida em energia potencial. No caso de partículas com massas diferentes, como elétron/átomo, considerando a partícula 1 sendo o elétron e a partícula 2 sendo o átomo, as massas são muito diferentes de modo que $m_1 \ll m_2$, tem-se da Equação (2.37):

$$\frac{\Delta U}{E_1} = \cos^2 \theta \quad (2.39)$$

de onde se conclui que, em média, um elétron pode converter metade de sua energia cinética em energia potencial da partícula 2, o que demonstra que o elétron tem maior eficiência em causar variações na energia potencial em um átomo do que um íon colidindo com esse átomo.

Numa descarga elétrica, íons e elétrons recebem a mesma energia do campo elétrico, mas os íons trocam energia de forma eficiente com os átomos neutros, entrando rapidamente em equilíbrio térmico; afinal, um íon acelerado perde metade de sua energia para uma espécie neutra e, dessa forma, não tem como atingir altas energias. Os elétrons, por sua vez, não perdem energia de forma substancial, ganhando altas energias com o campo elétrico e isso permite aos elétrons adquirir altas temperaturas. Desse modo, os elétrons são os responsáveis por governar a descarga, fazendo com que a função de distribuição dependa fundamentalmente das colisões geradas por essas partículas como apresentado na Figura 10:

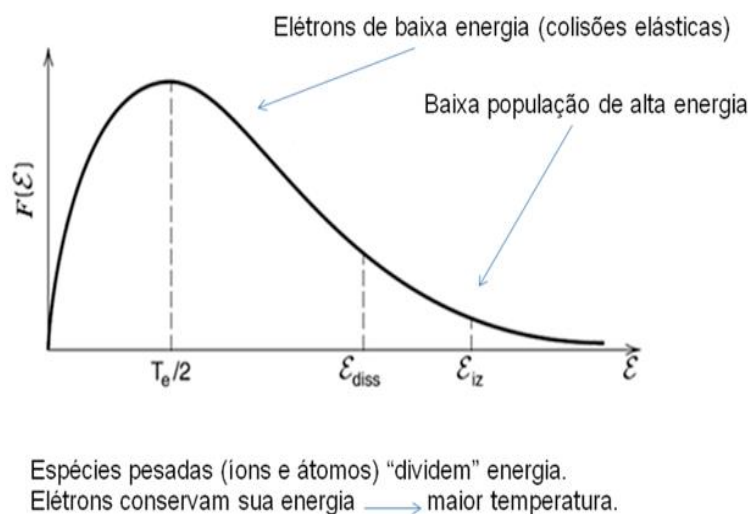


Figura 10 – Distribuição eletrônica em função da energia (GOMES, 2011).

Os elétrons envolvidos geram processos colisionais importantes, dentre os quais a excitação e a ionização. A excitação é um caso geral e a ionização é um caso particular. Na excitação, a energia cinética do elétron incidente causa uma mudança no nível de energia do elétron mais externo de um átomo (necessidade de uma energia mínima para causar essa transição) e esse processo resulta na geração de fóton de descarga quando o elétron mais externo retorna ao estado anterior. Esse mecanismo é o gerador de espécies metaestáveis. Mas se a energia do elétron incidente for suficiente para libertar o elétron mais externo de um átomo, ou seja, a energia cinética do elétron incidente é igual ou maior do que o potencial de ionização, há a liberação desse elétron e a formação de um íon.

O caminho livre, conceito introduzido por Rudolf Clausius no fim do século XIX, é a distância que uma partícula percorre entre duas colisões sucessivas. Num gás ideal, quanto maior a densidade (maior pressão), menores serão os caminhos livres e, quanto menores forem as partículas, maiores serão os caminhos livres. Devido ao movimento altamente randômico das partículas, usa-se a mecânica estatística para definir um caminho livre médio, sendo que os vários caminhos livres estarão distribuídos em torno deste valor médio. O valor do caminho livre médio é dado pela expressão:

$$\lambda = \frac{1}{(\pi(r_1 + r_2)^2 N)} \quad (2.40)$$

sendo λ o valor do caminho livre médio da partícula de raio r_2 , r_1 e r_2 são os raios de duas partículas em meio gasoso e N é a densidade de partículas de raio r_1 . No caso de haver apenas um tipo de partícula, a expressão (2.40) pode ser reescrita como:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 N} \quad (2.41)$$

ou, em termos de pressão:

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 N} \quad (2.42)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do gás, r é o raio da partícula do gás e p é a pressão do gás. Essas definições aplicam-se aos conceitos de esferas sólidas; em Física de Plasmas, a área “física” das partículas não corresponde a esse conceito de esferas devido à presença de diversos fatores como forças de longo alcance que atuam, dando a impressão de que ocorre um aumento no tamanho das partículas e, conseqüentemente, na área de seção transversal. A presença de forças de Van de Waals, interações entre nuvens eletrônicas, forças eletromagnéticas, momentos de dipolos entre outras faz com que seja definida a seção de choque como uma área na qual efetivamente ocorre colisões. O valor da seção de choque pode ser dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma N}$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda N} \quad (2.43)$$

onde σ é a seção de choque. A seção de choque depende das espécies e das condições envolvidas: numa colisão elétron-átomo, a colisão será elástica caso a energia do elétron seja menor que a energia de excitação do átomo. Caso a energia do elétron for maior do que a energia de excitação, mas menor do que o potencial de ionização, a colisão pode resultar tanto numa excitação como numa colisão elástica. Caso a energia do elétron seja maior do que a energia de ionização, é possível ocorrer tanto uma ionização, excitação e/ou espalhamento elástico. A seção de choque tem influência da energia, do caminho livre médio e tem grande aplicabilidade. A Figura 11 apresenta as seções de choque para colisões elásticas, ionizantes e de excitação em colisões elétron-átomo de argônio:

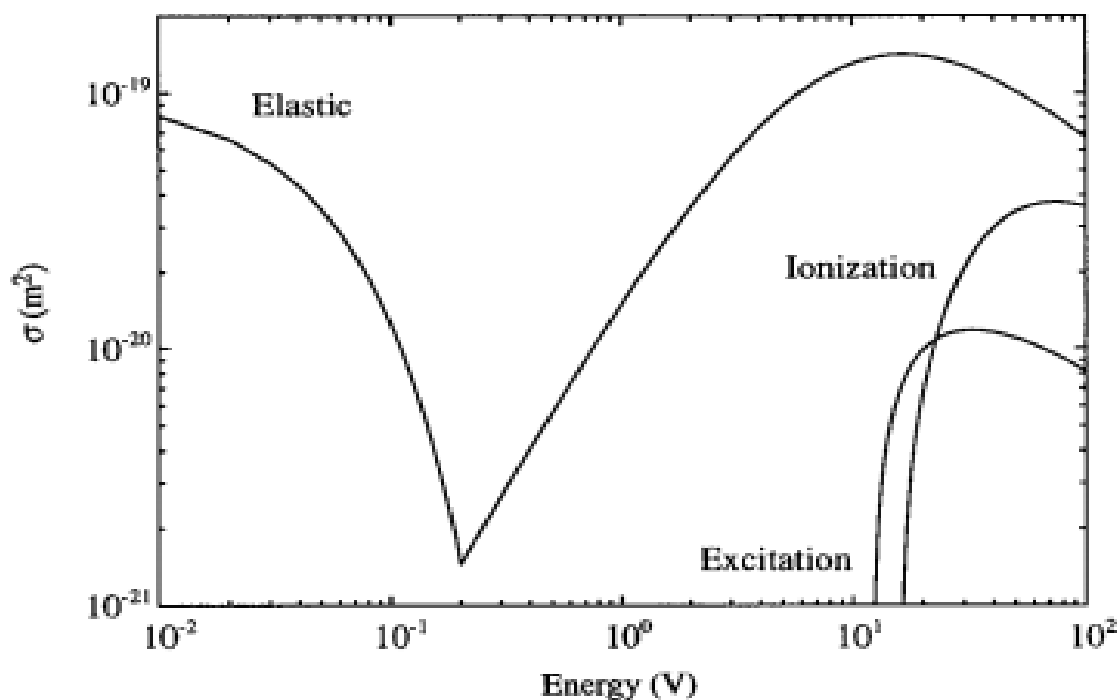


Figura 11 – Seções de choque para colisões elásticas, ionizantes e de excitação em colisões elétron-átomo de argônio.

Praticamente as colisões elásticas predominam em toda a faixa de energia, com um mínimo em torno de $0,2$ eV (conhecido como mínimo de Ramsauer) e, para as colisões de excitação e ionização, o limiar de energia ocorre por volta de valores acima de 10 eV. Nota-se também que as seções de choque variam de $0,1 \times 10^{-20} m^2$ a $10 \times 10^{-20} m^2$ (aproximadamente, a ordem da área física do átomo).

A seção de choque por impacto eletrônico, usualmente expressa em cm^2 , é proporcional à probabilidade de excitação de um átomo por este impacto eletrônico para um nível de energia mais alto. Vários trabalhos publicados com dados das medidas de seção de choque do argônio serviram de referências como os artigos (CHRISTOPHOROU, 2001), (HEDDLE, 1989), (CHILTON; et al, 1998), (BALLOU, 1973), (TSURUBUCHI, 1996), (WEBER, 2003) e (PIECH; et al, 1998). Destes artigos, foram obtidas as seguintes informações:

- a excitação por impacto eletrônico do estado $2p$ (notação de Paschen) ou do estado $3p^5 4p$ para $3p^5 4s$ (denominada transição $2p \rightarrow 1s$) apresenta uma seção de choque que é relativamente grande ($\sim 10^{-17} - 10^{-18} cm^2$) com um tempo de vida médio curto ($22 - 39 ns$). Nesta transição há uma grande

contribuição também do cascadeamento de outros estados de energia para o estado $2p$ e destes para o $1p0$.

- a excitação por impacto eletrônico do estado $3p$ (notação de Paschen) ou do estado $3p^5 4p$ para $3p^5 4s$ (denominada transição $3p \rightarrow 1s$), há uma seção de choque menor (cerca de um terço menor) e tempo de vida médio maior (75–170 ns). Entretanto, a contribuição por cascadeamento é muito menor.
- a seção de choque para os metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ são maiores ($\sim 10^{-15} - 10^{-16} \text{ cm}^2$).

A seção de choque é uma variável que depende da energia. Em energias altas, a seção de choque entre duas partículas é pequena porque o tempo de contato é muito menor e quase não causa impacto: assemelha-se fisicamente a ter uma área pequena de contato. Em determinadas velocidades, a seção de choque pode aumentar ou diminuir. Dados experimentais já foram coletados e listados para as seções de choque no argônio $\sigma_{nm}(\epsilon)$ e $\sigma_{nm}^*(\epsilon)$, onde σ_{nm} é a seção de choque de emissão causada pela excitação no estado fundamental, σ_{nm}^* é a seção de choque de emissão causada pela excitação do metaestável e ϵ é a energia considerada (MILES, 2010). A seção de choque para ambos os casos é dada genericamente por:

$$\sigma_{nm}(\epsilon) = \sigma_{nm}(\epsilon_{Ref})(q^C(\epsilon) + q^D(\epsilon)) \quad (2.44)$$

onde, para o átomo de argônio, ϵ_{Ref} é 50 eV para a excitação a partir do estado fundamental e 10 eV para excitação vinda do estado metaestável e os valores de $q^C(\epsilon)$ e $q^D(\epsilon)$ são:

$$q^C(\epsilon) = \frac{C_1 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{th}}{\epsilon_R} \right)^{C_2}}{1 + (\epsilon - \epsilon_{th}/C_3)^{C_2+C_4}} \quad q^D(\epsilon) = \frac{D_1 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{th}}{\epsilon_R} \right)^{D_2}}{1 + \left(\frac{\epsilon - \epsilon_{th}}{D_3} \right)^{D_2+D_4}} \quad (2.45)$$

com ϵ_{th} sendo a energia de *threshold*, ϵ_R é a energia de Rydberg (13,6 eV) e os coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 dependem de cada caso. Para a seção de choque de emissão causada pela excitação no estado fundamental (σ_{nm}), a energia de *threshold* e os coeficientes estão listadas nas Tabelas 10 e 11. Para a seção de choque de emissão causada pela excitação

do metaestável (σ_{nm}^*), os coeficientes podem ser obtidos através das Tabelas 12, 13 e 14 (MILES, 2010):

Tabela 10 – Seção de choque para diferentes níveis de transição do átomo de argônio. Essas emissões são originadas pelo estado fundamental.

Comprimento de onda (nm)	Nível de transição	$\epsilon_{th}(eV)$	$\sigma_{nm} \text{ (cm}^{-20}\text{)}$		
			25 eV	50 eV	100 eV
413,17	$4p' \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 4s' \ ^2D_{3/2} \text{ (Ar}^+)$	37,19	-	14	20
415,86	$3p_6 \rightarrow 1s_5$	14,53	19	13	8,5
416,42	$3p_7 \rightarrow 1s_5$	14,52	5,1	5,1	4,8
418,19	$3p_2 \rightarrow 1s_3$	14,69	5,3	2,8	2,1
419,07	$3p_8 \rightarrow 1s_5$	14,51	8,6	5	3,6
419,1	$3p_4 \rightarrow 1s_3$	14,58	6,2	3	1,9
419,83	$3p_5 \rightarrow 1s_4$	14,58	26	23	20
420,07	$3p_9 \rightarrow 1s_5$	14,5	26	10	4,4
422,26	$5s^2P_{1/2} \rightarrow 4p^2P_{3/2}^0 \text{ (Ar}^+)$	38,56	-	0,95	1,6
422,82	$4p^2D_{5/2}^0 \rightarrow 4s^4P_{3/2} \text{ (Ar}^+)$	35,44	-	7,1	4,9
423,72	$4p' \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 4s' \ ^2D_{3/2} \text{ (Ar}^+)$	37,11	-	3,7	5,4
425,12	$3p_{10} \rightarrow 1s_5$	14,46	2,1	0,91	0,55
425,94	$3p_1 \rightarrow 1s_2$	14,74	29	23	21
426,63	$3p_6 \rightarrow 1s_4$	14,53	4,3	2,9	1,9
426,65	$4p^4D_{5/2}^0 \rightarrow 4s^4P_5 \text{ (Ar}^+)$	35,31	-	5,1	2,8
427,22	$3p_7 \rightarrow 1s_4$	14,52	15	14	13
427,75	$4p' \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 4s' \ ^2D_{5/2} \text{ (Ar}^+)$	37,11	-	25	36

Tabela 11 – Valores para os coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, D_1, D_2, D_3$ e D_4 para emissão a partir do estado fundamental no átomo de argônio.

Nível	$\epsilon_{th}(eV)$	C_1	C_2	C_3	C_4	D_1	D_2	D_3	D_4
$3p_1$	14,74	9,91	1,33	4,95	1,27	0,534	1,03	40,17	0,593
$3p_2$	14,69	29,02	1,61	3,86	1,03	0,810	0,88	19,74	0,351
$3p_3$	14,69	12,94	1,22	4,48	1,61	1,125	1,06	20,06	0,571
$3p_4$	14,66	4,66	0,83	8,47	1,96	1,102	0,29	44,99	0,741
$3p_5$	14,58	6,87	1,14	4,96	1,26	0,479	1,03	50,16	0,633
$3p_6$	14,53	6,51	0,89	4,32	1,38	1,468	0,67	19,66	0,658
$3p_7$	14,52	7,46	1,25	5,00	1,70	0,910	1,35	20,05	0,312
$3p_8$	14,51	14,57	1,22	4,71	1,14	0,390	2,30	19,91	0,437
$3p_9$	14,50	26,95	1,31	4,68	0,93	2,292	-0,73	730,72	1,046
$3p_{10}$	14,46	5,24	0,70	9,19	2,16	1,115	0,90	20,36	0,628
$Ar^+ 4p' \ ^2P_{1/2}^0$	37,19	1,22	0,97	21,10	1,88	0,090	2,65	43,06	0,491
$Ar^+ 5s \ ^2P_{1/2}$	38,56	1,39	1,62	17,96	2,19	0,176	2,44	43,04	0,526
$Ar^+ 4p \ ^2D_{5/2}^0$	35,44	1,76	1,20	9,43	0,42	0,607	2,81	14,68	0,845
$Ar^+ 4p' \ ^2P_{3/2}^0$	37,11	1,11	0,93	21,11	2,26	0,152	2,35	43,05	0,587
$Ar^+ 4p \ ^4D_{5/2}^0$	35,31	1,09	1,06	20,48	2,17	0,110	1,72	46,54	0,866

Tabela 12 – Seção de choque para diferentes níveis de transição. Essas emissões são originadas pelos metaestáveis do átomo de argônio.

Comprimento de onda (nm)	Nível de transição	σ_{nm} (cm ⁻²⁰)	
		1s ₃	1s ₅
415,86	3p ₆ → 1s ₅	0	7,7
416,42	3p ₇ → 1s ₅	0,41	0,41
418,19	3p ₂ → 1s ₃	5,3	0,14
419,07	3p ₈ → 1s ₅	0	1,90
419,1	3p ₄ → 1s ₃	6,4	0,07
419,83	3p ₅ → 1s ₄	0	1,08
420,07	3p ₉ → 1s ₅	0	9,7
425,12	3p ₁₀ → 1s ₅	0,52	0,9
425,94	3p ₁ → 1s ₂	0,89	0,21
426,63	3p ₆ → 1s ₄	0	1,73
427,22	3p ₇ → 1s ₄	1,14	1,14

Tabela 13 – Valores para os coeficientes C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , D_1 , D_2 , D_3 e D_4 para emissão a partir do metaestável 1s₅.

Nível	$\epsilon_{th}(eV)$	C1	C2	C3	C4	D1	D2	D3	D4
3p ₁	3,19	266,00	1,68	1,43	1,21	1,535	2,85	5,78	0,198
3p ₂	3,14	9546,70	2,83	1,08	1,62	1,889	0,18	4,01	0,784
3p ₄	3,11	948,84	1,84	0,92	1,18	0,909	0,194	6,41	0,850
3p ₅	3,03	348,08	1,45	0,792	1,07	16,584	3,99	6,32	0,314
3p ₆	2,98	71,99	1,10	0,661	0,068	2,195	0,769	4,87	0,596
3p ₇	2,97	33,31	0,83	1,154	1,098	0,608	-0,73	8,57	-0,638
3p ₈	2,96	82,90	1,14	0,665	0,676	2,101	0,84	5,12	0,612
3p ₉	2,95	192,53	1,56	0,825	0,76	3,331	1,32	5,46	0,630
3p ₁₀	2,91	15,38	1,12	1,60	0,76	17,75	1,80	2,82	0,531

Tabela 14 – Valores para os coeficientes C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , D_1 , D_2 , D_3 e D_4 para emissão a partir do metaestável $1s_3$.

Nível	$\epsilon_{th}(eV)$	C_1	C_2	C_3	C_4	D_1	D_2	D_3	D_4
$3p_1$	3,02	78,37	1,42	1,76	1,49	0,345	-0,768	3,76	-1,502
$3p_2$	2,97	569,60	2,44	1,15	1,41	7,042	1,10	3,92	0,667
$3p_4$	2,94	133,04	1,42	0,684	0,554	6,165	2,11	5,15	0,449
$3p_7$	2,80	45,05	1,57	1,97	4,37	3,597	0,598	5,50	0,845
$3p_{10}$	2,74	186,41	2,13	1,74	1,95	4,338	1,19	6,10	0,745

2.3 Descargas Eléctricas

Descarga eléctrica se refere à passagem de corrente eléctrica por um meio. Descarga eléctrica em gases é a passagem de corrente eléctrica num gás, podendo ou não causar ionização do meio durante sua passagem. Uma montagem típica laboratorial é apresentada na Figura 12 assim como o plasma de argônio produzido pode ser visto na Figura 13.



Figura 12 – Aparato experimental para estudos de uma descarga de eletrodos planos convencionais. Laboratório de Plasmas e Processos do ITA.

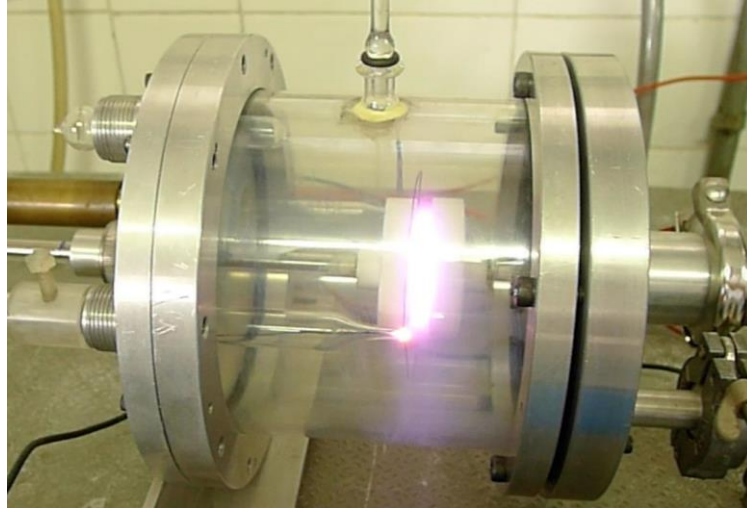


Figura 13 – Descarga operando em regime de catodo oco em baixa pressão de argônio.
Laboratório de Plasmas e Processos do ITA.

A representação típica para ensaios laboratoriais e estudos num dispositivo simples está apresentada na Figura 14. É composto de um tubo com vácuo, dois eletrodos metálicos internos e alimentados por uma fonte de tensão externa. É dotado de uma resistência de carga para limitar a corrente do sistema. O tubo é preenchido com um determinado gás e uma certa pressão. Aplica-se tensão elétrica por meio de um gerador externo onde, numa faixa de tensão suficiente, elétrons são acelerados pelo campo elétrico e realizam colisões ionizantes, gerando a ruptura elétrica do gás. Nesse momento, há a descarga elétrica no gás notada pelo estabelecimento de corrente elétrica no circuito.

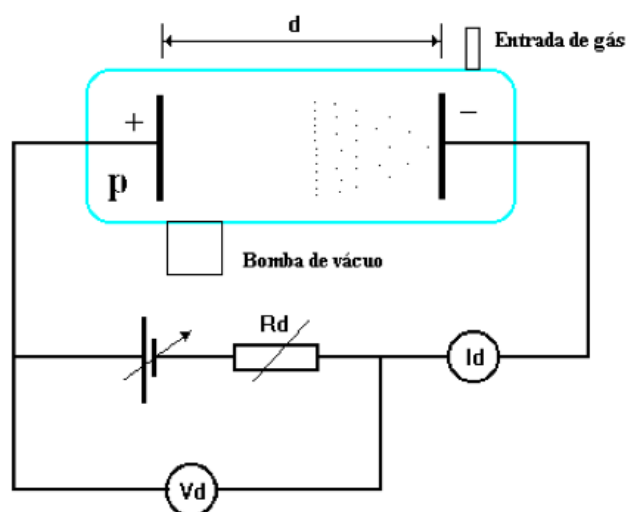


Figura 14 – Representação típica para uma descarga num gás.

O valor de pressão, a tensão elétrica, resistor e demais condições dependem do tipo de gás que está sendo usado. Cada gás possui uma quantidade de energia para desencadear o processo de ionização: esta energia de ionização é convenientemente expressa em elétron-volt (eV), denominada de Potencial de Ionização. A Tabela 15 apresenta alguns valores de potenciais de ionização para vários gases:

Tabela 15 – Potencial de ionização para diversos gases (NIST).

<i>Elemento</i>	<i>U (eV)</i>
Hélio	24,59
Argônio	15,76
Nitrogênio	14,53
Oxigênio	13,62
Hidrogênio	13,60
Mercúrio	10,44
Ferro	7,87
Sódio	5,14
Potássio	4,34
Césio	3,89

É possível atingir o grau de ionização mesmo que a energia térmica das partículas esteja abaixo da energia de ionização: basta que algumas destas partículas tenham energia suficiente para produzir ionizações por meio de colisões.

Ao aplicar uma pequena tensão nos eletrodos, os elétrons presentes no gás dentro do reator começam a deslocar para o anodo. Numa tensão baixa aplicada, a descarga é considerada como descarga não sustentável: existe uma pequena corrente sem, contudo, causar ionização pelo impacto eletrônico nos átomos presentes. Considera-se como descarga não sustentável porque a descarga necessita de fonte externa para criar a corrente elétrica e, caso a fonte cesse, a corrente de elétrons desaparece imediatamente. Aumentando gradativamente o campo elétrico, os elétrons ganham energia e, por ter maior mobilidade e menor massa, adquirem uma grande velocidade, causando colisões. Essas colisões podem gerar energia acima do potencial de ionização do gás que gerará novos íons e elétrons. Esses elétrons gerados também podem ganhar energia no campo elétrico presente, realizar novas colisões e criar outros íons e elétrons. Essa constante geração/colisão num processo

exponencial é conhecida como processo avalanche e ocorre antes que haja absorção pelo anodo ou que sejam recombinados. Cada elétron na descarga com energia suficiente para ionizar um átomo do gás gera $e^{\alpha x}$ elétrons, sendo α o grau de ionização de um gás e x a direção de deslocamento dos elétrons, aumentando exponencialmente entre os eletrodos quando há a presença do campo elétrico. Esse efeito ocorre quando a tensão da descarga atinge a chamada tensão de ruptura. Verifica-se ainda que os elétrons produzidos no processo de ruptura não são suficientes para manter a descarga, necessitando de uma fonte de elétrons para manter a descarga. Entretanto, os íons gerados dirigem-se ao cátodo, produzindo novas colisões íons/cátodo e liberam elétrons secundários. Quando o processo de geração de elétrons é iniciado com uma pequena diferença de potencial aplicada aos eletrodos, a contribuição de emissões desses elétrons secundários é pequena para pequenos potenciais. À medida que a tensão aumenta, essa corrente cresce rapidamente e será responsável por manter a descarga autossustentável.

Nesse momento, a tensão de ruptura Vb é dada por:

$$Vb = \frac{B(pd)}{C + \ln(pd)} \quad (2.46)$$

onde B e C são constantes obtidas experimentalmente para cada tipo de gás, p é a pressão e d é a distância intercatódica. O valor de Vb é uma função do produto (pd) .

Essa relação é conhecida como Lei de Paschen e mostra a transição da descarga escura para a descarga luminescente. A influência do produto (pd) vem desde os experimentos de Paschen (1889) aonde os experimentos e investigações de descargas conduziram para certas conclusões: a tensão de ruptura (*Breakdown Voltage*) é uma função dependente da pressão e da distância que separa os eletrodos. Isso fez com que se criassem as curvas de Paschen, relacionando as tensões de ruptura (Vb) com o produto das variáveis pressão e distância. A Figura 15 demonstra que as curvas assumem um formato aproximado de U com um ponto de mínimo no produto (pd) .

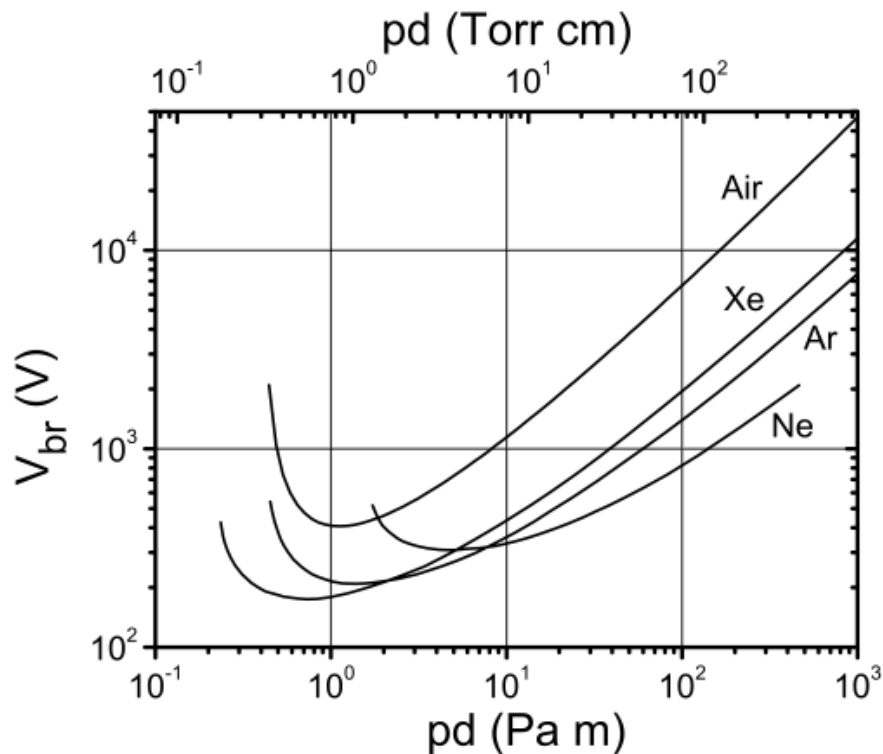


Figura 15 – Curvas de Paschen para diferentes gases ($V_{breakdown} \times Press\tilde{a}o \cdot Dist\tilde{a}ncia (pd)$).

A presença de uma densidade N maior faz com que a mobilidade dos elétrons seja reduzida, sendo mobilidade de elétrons e pressão duas grandezas inversamente proporcionais. Ao mesmo tempo, a mobilidade dos elétrons é diretamente proporcional ao campo elétrico presente.

Durante as colisões dos elétrons com os átomos,  possível gerar átomos metaestáveis. Estas espécies possuem tempo de vida superior às espécies em estados excitados, porém não possuem carga elétrica como os íons. Os metaestáveis não conseguem atingir o cátodo com a ajuda do campo elétrico, sendo possível apenas atingi-lo por difusão térmica.

As descargas luminescentes de baixa pressão têm operaoes típicas na faixa de 10^{-3} a $1 Torr$, temperatura eletrônica entre 1 a $10 eV$ e densidade atômica entre 10^8 a $10^{13} cm^{-3}$ (SISMANOGLU, 2005).

No plasma, um parâmetro importante é o campo elétrico reduzido (E/N) que  o campo elétrico dividido pela densidade N de partículas. Esse parâmetro é importante porque leva em conta o efeito do campo elétrico para aceleraao de partículas e também a concentraao de partículas que reduziriam o efeito do campo pela diminuiao do caminho livre médio. A energia média ganha pelo elétron entre duas colisões sucessivas é proporcional

a esse campo elétrico reduzido. Para uma certa situação, o fenômeno de aumento de temperatura do gás, por exemplo, causa uma diminuição na densidade N , o que reduz com campo elétrico reduzido E/N que, por isso, aumenta a aceleração e os choques colisionais, aumentando a temperatura do gás e, desta forma cíclica, determina o aquecimento do gás.

2.3.1 As Microdescargas ou Microplasmas

Por definição, microdescargas ou microplasmas são os plasmas gerados em dimensões espaciais iguais ou inferiores a 1 milímetro e podem ser obtidos numa ampla faixa de pressão (CORRÊA, 2009).

Pela regra de Paschen, há uma forte influência do produto (pd) para a manutenção da descarga sustentável. Para produzir plasmas frios na pressão atmosférica, pode-se reduzir a distância intercatódica (ou distância intereletrodos) de modo a conseguir tensão elétrica de descarga de pequeno valor, o que permite a miniaturização de dispositivos. As propriedades mais importantes observadas nas descargas elétricas convencionais de baixa pressão serão preservadas (baixa temperatura do gás, não equilíbrio termodinâmico, etc). Com uma menor distância intercatódica é possível operar em pressões maiores, até mesmo em pressões atmosféricas pela regra de Paschen. Assim, as microdescargas não precisam de equipamentos caros como bomba de vácuo e geradores potentes. As microdescargas apresentam operações estáveis em pressões baixas e também em pressões atmosféricas, estado de não equilíbrio termodinâmico ($T_e \approx T_{exc} > T_{vib} > T_g$) onde T_e é a temperatura eletrônica, T_{exc} é a temperatura de excitação, T_{vib} é a temperatura vibracional e T_g é a temperatura do gás, baixo grau de ionização, pequena densidade de partículas carregadas e os elétrons e os íons nunca atingem equilíbrio termodinâmico local, o que faz com que a temperatura do gás não seja elevada. Não há termalização das duas espécies e a manutenção do microplasma é governada pela presença dos elétrons. A densidade eletrônica nas microdescargas é muito maior do que a densidade eletrônica encontrada nas descargas de baixa pressão, normalmente na faixa de 10^{14} a 10^{16} cm^{-3} em pressão atmosférica (CAETANO, 2014)

Nos últimos anos, há um interesse crescente em microplasmas por causa das várias aplicações possíveis como esterilização, espectrometria analítica e fontes luminosas (ROUSSEAU, 2006). Por causa das pequenas dimensões, o microplasma pode ser operado em pressões atmosféricas com relativa baixa tensão quando comparado com outros plasmas como descarga corona ou barreira dielétrica. Das várias configurações possíveis, o

microcatodo oco é a configuração mais estável possível. Uma de suas grandes vantagens está no fato de ser gerado e mantido em altas pressões com uma pequena tensão aplicada (XIA, 2009).

2.3.2 Descarga em Catodo Oco e Microcatodo Oco

Um catodo oco plano consiste em dois eletrodos polarizados negativamente (catodos), colocados um frontalmente ao outro e um anodo disposto, normalmente, em uma posição lateral aos dois catodos como visto na Figura 16:

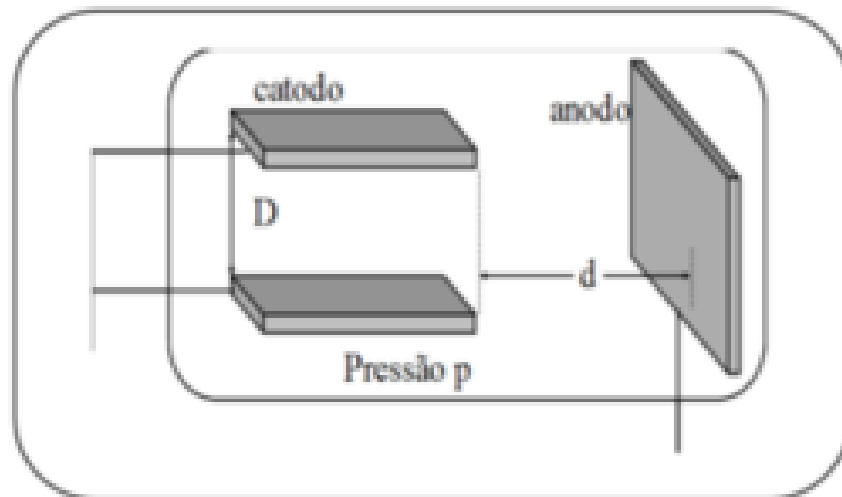


Figura 16 – Catodo oco com placas planas (SISMANOGLU, 2005).

Nesta disposição, há o confinamento de elétrons e do plasma na região entre os catodos que leva a um aumento na densidade do plasma, gerando uma corrente de descarga maior. Os catodos ocos geram plasmas mais estáveis, havendo poucas flutuações de corrente, não exigem pressões baixas para sua operação (o que é ideal para microdescargas), não exigem campos magnéticos externos. Apresentam alguns efeitos que são típicos:

- Efeito pêndulo: os elétrons ficam confinados eletrostaticamente entre as paredes da cavidade criadas pelos catodos e tem um tempo de vida maior no volume do plasma, o que gera maiores colisões ionizantes com as partículas neutras do gás.
- Dependência do material dos catodos: boa parte da diferença de potencial da descarga está na bainha catódica. Os íons gerados são acelerados com altas energias em direção

às paredes, liberando átomos e elétrons e, devido à sua massa, transfere energia nestas colisões, aquecendo as paredes. Logo, os catodos aquecem intensamente.

Numa descarga de catodo oco, duas leis são determinantes para as propriedades do plasma: a lei de Paschen e a lei de similaridade de Allis-White (SISMANOGLU, 2005). Pela lei de Paschen, há a influência do produto pressão p pela distância d entre os eletrodos (anodo e catodo). Pela lei de similaridade de Allis-White, aplicada unicamente ao catodo oco (SISMANOGLU, 2005), há o envolvimento do produto (pd) com a pressão e o diâmetro da abertura catódica (PENASCHE, 2002b). Pela lei de similaridade, para que aconteça o efeito pêndulo, o produto (pd) deverá estar na faixa de 0,1 a 10 *Torr. cm* para descargas com gases nobres (SCHOENBACH, 2003) e para gases moleculares, o valores estão em faixas menores (PENASCHE, 2002,b), (SCHOENBACH, 2003) e (GOMES, 2011).

Para as microdescargas, a geometria do microcatodo oco é a mais estável (ROUSSEAU, 2006), (GOMES, 2011), (CAETANO, 2014). Por causa da influência da geometria na operação, um capacitor de placas planas e paralelas, com um furo central e com um dielétrico entre elas é uma configuração estável como demonstrado na Figura 17:



Figura 17 – Configuração estável do microcatodo oco aberto (SISMANOGLU, 2005).

Para maiores referências de mecanismos de ruptura das descargas em microcatodo oco, os trabalhos das referências (SISMANOGLU, 2005); (GOMES, 2011); (CAETANO, 2014) são fontes de informações mais detalhadas.

2.4 Função de Distribuição

As funções de distribuição são instrumentos matemáticos importantes porque descrevem uma quantidade de ocorrências de um certo elemento distribuído em função de uma outra variável. Dentro da Física, as funções de distribuição ocupam uma posição de grande importância porque, pela representação gráfica e pela equação matemática, é possível estudar e simular várias situações, relacionando o número de partículas de uma população em função de uma certa grandeza física. Normalmente, utiliza-se a grandeza energia para verificar as ocorrências de determinada partícula. Essencialmente, a função de distribuição depende diretamente de interações entre as partículas e de outras regras. Na Física de Plasmas as funções de distribuição são usadas principalmente para descrever elétrons e íons, mas também podem ser utilizadas para descrever níveis vibracionalmente excitados de moléculas, sendo as mais importantes as distribuições de Maxwell-Boltzmann, Boltzmann e Saha.

2.4.1 Função de Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Num gás, as moléculas presentes não estão deslocando à mesma velocidade, mesmo que o gás apresente uma certa temperatura constante. As moléculas estão colidindo constantemente, trocando energia cinética. Esta é a interação presente em grandes proporções no caso de gases ideais. Entretanto, não é relevante determinar a velocidade de uma única molécula desse gás porque, dentro dele, existem diversos comportamentos possíveis: algumas moléculas podem estar se deslocando a uma alta velocidade, outras podem estar se deslocando a uma velocidade média menor e outras ainda podem estar praticamente imóveis. Não há uma unicidade comportamental. O que é relevante, no caso dos gases, é determinar a distribuição da velocidade das moléculas do gás para uma certa temperatura. Essa distribuição de velocidades pode fornecer as quantidades de moléculas do gás em cada variação de velocidade, considerando uma determinada temperatura.

Essa é a utilidade da função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, descoberta no final de 1800. Maxwell descobriu a função de distribuição de velocidades de uma população de moléculas em um gás para uma dada temperatura enquanto Boltzmann mostrou que para uma dada temperatura só há uma função de distribuição de energia possível. As funções de Maxwell e Boltzmann são as mesmas que podem ser escritas ou em função das velocidades ou das energias das moléculas. Essa distribuição pode ser representada pelo gráfico da Figura 18 abaixo:

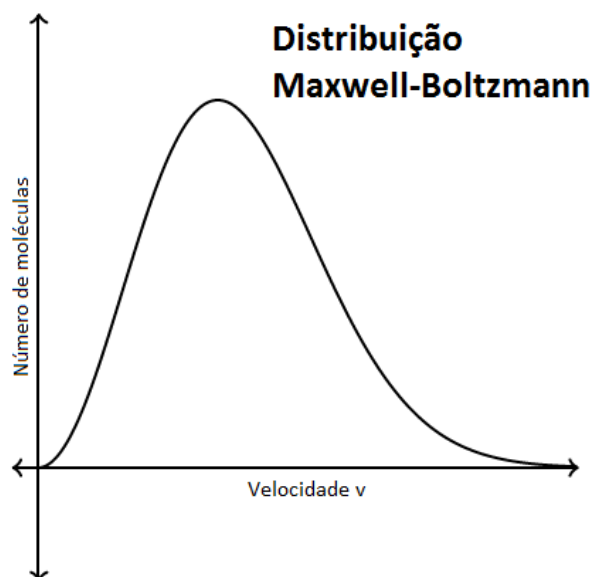


Figura 18 – Curva de Função de distribuição Maxwell Boltzmann.

A princípio, uma molécula pode ter qualquer velocidade possível, indo de zero a infinito. No entanto, de acordo com a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann, existem pouquíssimas moléculas com alta velocidade (energia).

Outro ponto relevante é que o gráfico da Figura 18 apresentado não é simétrico: na região localizada à direita, há uma “cauda” mais alongada, denotando que existem moléculas com altas velocidades, mesmo que seja em pequenas quantidades. Entretanto, à esquerda, o gráfico termina necessariamente em zero, pois uma molécula não pode ter velocidade menor do que zero.

O gráfico pode induzir a uma possível interpretação errônea: deduzir que a velocidade média das moléculas do gás é a velocidade localizada exatamente no pico do gráfico da maxwelliana. O erro advém do fato de que o gráfico não é simétrico. O ponto V_p indicado na Figura 19 é a velocidade mais provável que podemos deparar nesse gás e não a velocidade média das moléculas no gás. Essa velocidade mais provável é o ponto aonde concentra o maior número de moléculas, o que aumenta a probabilidade de encontrar uma molécula nesta velocidade. Por causa da assimetria (uma cauda maior existente no lado direito do gráfico), a velocidade média (V_p) está deslocada para a direita também e abaixo da velocidade mais provável: a cauda alongada “desloca” o valor da velocidade média para a direita. Já a velocidade quadrática média (V_{rms}) é utilizada porque, sendo a velocidade uma grandeza vetorial, moléculas deslocando para a direita teriam uma velocidade com o sinal oposto de

moléculas deslocando para a esquerda. Elevar as velocidades ao quadrado evitaria uma falsa compensação de valores e isso permite determinar a velocidade média com mais acurácia.

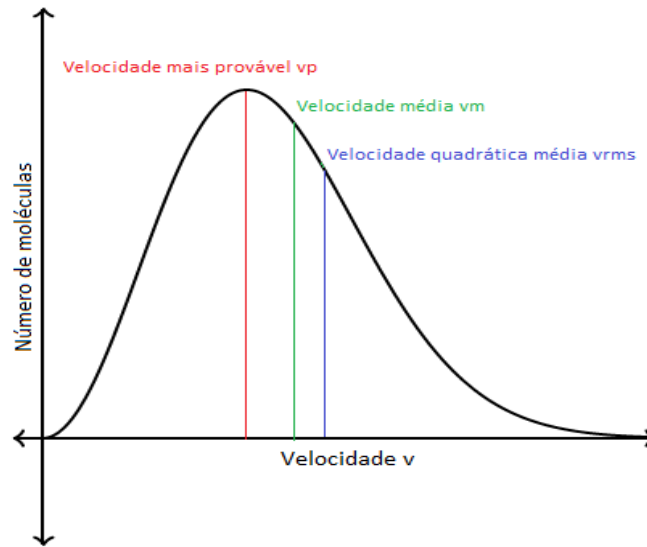


Figura 19 – Indicação das velocidades na Função de distribuição Maxwell Boltzmann.

A área debaixo da maxwelliana (integral da função de distribuição) fornece o valor do total de moléculas presentes no gás de acordo com o exposto no gráfico da Figura 20:

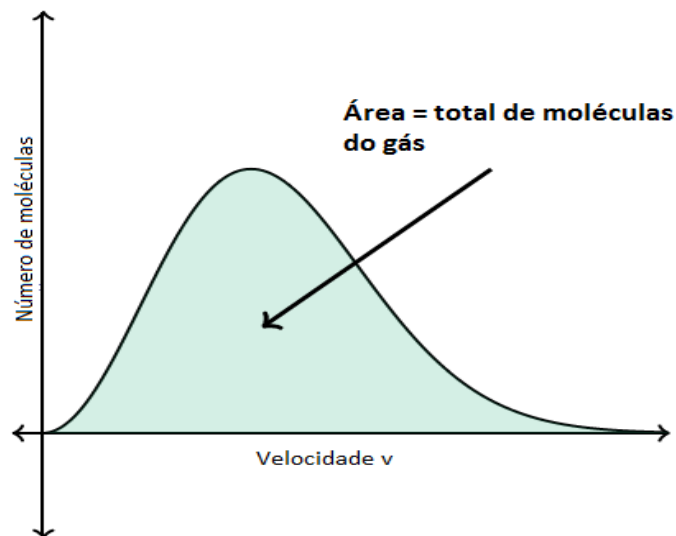


Figura 20 – Total de moléculas de um gás pela integral da curva de distribuição.

Sendo N o número de moléculas com velocidade v ou maior, dN o número de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$, a função distribuição de velocidade é a curva dN/dv em função de v ou dN/dE em função de E (sendo E a energia cinética da molécula).

A função distribuição encontrada por Maxwell e Boltzmann é dada por:

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2} \quad (2.47)$$

O gráfico da Figura 19 foi concebido a partir de uma dada temperatura. Se variar essa temperatura, como se aquecesse o gás, haverá um deslocamento para a direita (pois há um aumento da velocidade mais provável, da velocidade média e da velocidade quadrática média), mas também haverá um achatamento do gráfico. Isso ocorre naturalmente porque a área tem que se manter constante: o aquecimento do gás não alterou o número de moléculas do gás. Da mesma forma, ao diminuir a temperatura, ocorre um deslocamento para a esquerda e uma elevação no pico da função de distribuição da maxwelliana como apresentado na Figura 21 a seguir.

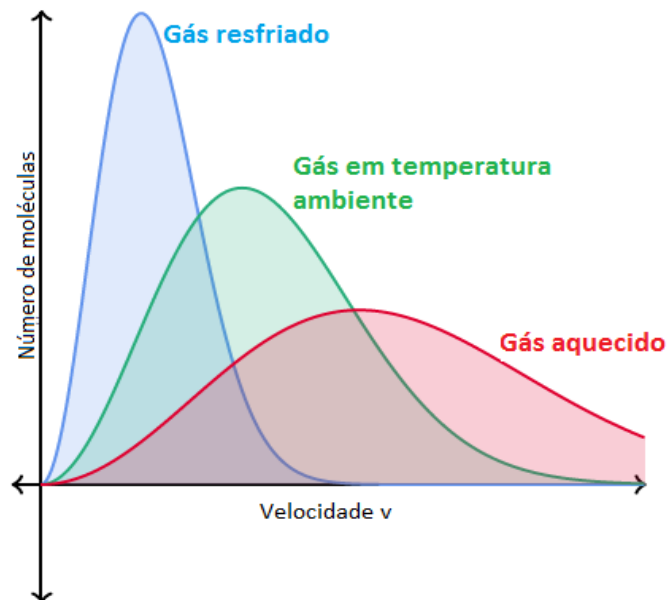


Figura 21 – Deslocamento da Função de Distribuição em função da variação de temperatura do gás.

2.4.2 Função de Distribuição de Boltzmann

A função de distribuição de Boltzmann determina a população de uma espécie dos níveis excitados numa condição de equilíbrio (local ou não) de acordo com a seguinte equação:

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-E_i/k_B T} \quad (2.48)$$

onde n_i^s é a população da espécie s no estado i , g_i é o peso estatístico (degenerescência) do estado i , dada pela cálculo do momento angular nível de energia J através da equação:

$$g_i = 2J_i + 1 \quad (2.49)$$

onde T é a temperatura considerada, n^s é a densidade total da espécie s no plasma, E_i é a energia de excitação da espécie s no estado i , k_B é a constante de Boltzmann e $U^s(T)$ é a função partição dada por:

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.50)$$

A função partição, por ser um somatório, em altas temperaturas acaba divergindo, pois existem inúmeros níveis de energia após o limite de ionização, sendo que o valor da densidade n^s será nulo. Entretanto, níveis muito próximos do limite de ionização inexistem, pois a órbita dos estados de energia altamente excitados são perturbados pela vizinhança. Os elétrons são atraídos pelo núcleo numa distância determinada e finita que é o raio da esfera de Debye. Dessa forma, o valor da função partição pode ser determinado e obtido os vários valores de n^s . Para cada estado de ionização da espécie s , há uma densidade n^s e que segue uma distribuição de Boltzmann.

2.4.3 Função de Distribuição de Saha

A Distribuição de Boltzmann apresenta a população de determinada espécie nos níveis de energia de um átomo, mas considera dada uma certa temperatura de excitação. Esta ferramenta não apresenta a distribuição de átomos da mesma espécie em diferentes estados de ionização cuja determinação é feita pela distribuição de Saha. A função de Saha é dada por:

$$n_e \frac{n_z}{n_{z-1}} = 2 \frac{U_z(T)}{U_{z-1}} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{\hbar^3} e^{\left(\frac{E_{ion}}{k_B T}\right)} \quad (2.51)$$

onde n_e é a densidade de elétrons do plasma, n_z e n_{z-1} são as densidades das partículas às ionizações z e $z - 1$, U_z e U_{z-1} são as funções partição para os mesmos graus de ionização z e $z - 1$, m_e é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck, E_{ion} é a energia de ionização.

2.4.4 Relação entre Densidade Atômica de Espécie Excitada e Funções de Distribuição de Saha e Boltzmann

Para descrever a densidade atômica da espécie excitada (íons) num certo nível p , duas funções de distribuição tem que ser usadas:

- Função de Distribuição de Boltzmann que relaciona a densidade de um certo nível p com a densidade no estado fundamental:

$$n(p) = n_0 \exp\left(-\frac{E_{p0}}{kT_e}\right) \quad (2.52)$$

com E_{p0} sendo a energia de excitação no nível p .

- Função de Distribuição de Saha que relaciona a densidade de um certo nível p com a densidade no nível iônico n_+ e a densidade eletrônica n_e :

$$n(p) = n_+ n_e \left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT_e}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{p+}}{kT_e}\right) \quad (2.53)$$

com E_{p+} sendo a energia de ionização no nível p .

Claramente, entre as duas funções de distribuição, há um salto na densidade no nível de ionização de um fator $(h^2/2\pi m_e kT_e)^{3/2}$ que é um salto dependente de apenas da temperatura de elétron.

A Figura 22 representa as distribuições da densidade atômica num único gráfico em escala vertical na forma logarítmica com $n(1)$ sendo a densidade no estado fundamental que é igual à densidade de Boltzmann. A densidade no contínuo $p = \infty$, tem-se a densidade de Saha. As duas linhas são paralelas e separadas por um “salto” de valor $(h^2/2\pi m_e kT_e)^{3/2}$.

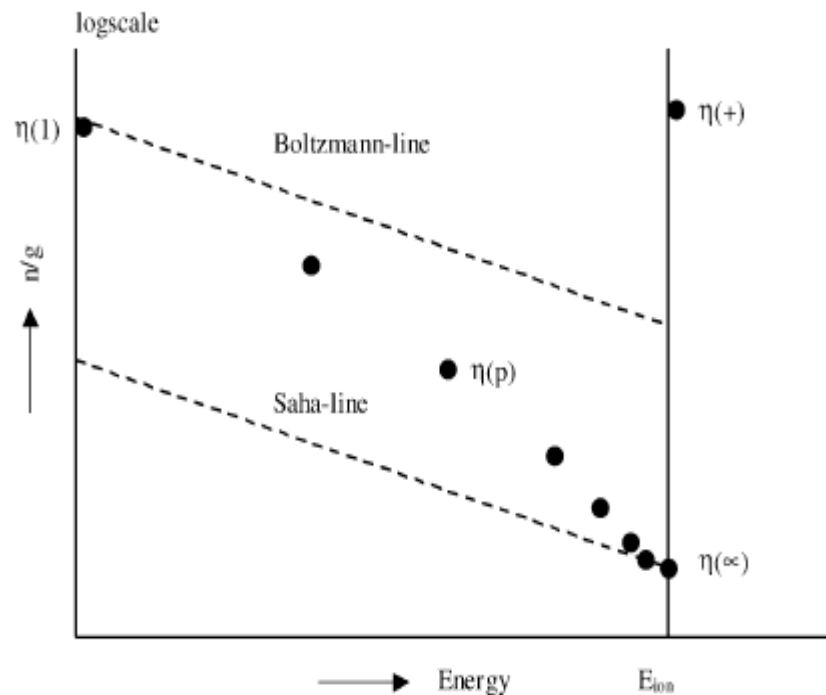


Figura 22 – Densidade de átomos excitados e as funções de distribuição de Boltzmann e Saha.

2.5 Plasma em Equilíbrio e Fora de Equilíbrio Termodinâmico

Para entender como os átomos neutros e íons estão distribuídos de acordo com os seus estados quânticos num plasma, uma ferramenta adequada é a Função de Distribuição dos Estados Atômicos (FDEA). Esta função permite uma compreensão maior sobre a estrutura do plasma já que suas informações derivam das combinações de processos microscópicos. Dentre as informações importantes presentes tem-se a densidade de elétrons, temperatura eletrônica, densidade de átomos no estado fundamental, íons e demais. Para analisar uma FDEA, importa conhecer a situação de equilíbrio termodinâmico e quando o plasma começa a sair desse equilíbrio. As FDEA's geradas a partir desse entendimento podem dar uma visão analítica do que ocorre num plasma nos seus níveis internos.

2.5.1 Equilíbrio Termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico (denominado como equilíbrio termostático) é um dos conceitos mais úteis na Termodinâmica, seja na teoria cinética, seja na teoria da radiação. O equilíbrio termodinâmico num plasma pode ser entendido como uma coletânea de "balanços

próprios". Balanço próprio é aquele no qual a reação que ocorre num sentido e a reação inversa a esse sentido são proporcionais. É a reação aonde vale o princípio da reversibilidade. Tratando-se de equilíbrio termodinâmico, há a prevalência de quatro balanços próprios: o "balanço de Maxwell" para a cinética de transferência de energia, o "balanço de Boltzmann" para o processo de excitação/desexcitação, o "balanço de Saha" para a ionização/recombinação e o "balanço de Planck" para a interação matéria e radiação.

No equilíbrio termodinâmico, a descrição do plasma é feita totalmente pelos parâmetros conhecidos que são densidade de massa, temperatura e composição química. As equações da Mecânica Estatística descrevem totalmente as informações sobre os estados das partículas do plasma de acordo com os balanços próprios descritos (MULLEN, 1990). Considerando um plasma altamente ionizado, é importante notar que em um sistema em equilíbrio termodinâmico, todas as funções dos balanços próprios utilizam a mesma temperatura que é a temperatura de excitação dos elétrons. A Tabela 16 descreve os balanços próprios e as reações em cada equilíbrio.

Tabela 16 – Balanços próprios em equilíbrio termodinâmico (GOMES, 2011).

Nome do Balanço	Símbolo	Reação de Equilíbrio
<i>Maxwell</i>	\mathcal{M}	$X + Y \overset{\mathcal{M}}{\leftrightarrow} X + Y$ $E_X + E_Y = (E_X + \Delta E) + (E_Y - \Delta E)$ Troca (ΔE) e conservação de energia cinética
<i>Boltzmann</i>	\mathfrak{B}	$X + A_p + E_p \overset{\mathfrak{B}}{\leftrightarrow} X + A_u$ desexcitação \leftrightarrow excitação
<i>Saha</i>	\mathcal{S}	$X + A_l + E_{ul} \overset{\mathcal{S}}{\leftrightarrow} X + A_1^+ + e$ recombinação \leftrightarrow ionização
<i>Planck</i>	\mathcal{W}	$A_u \overset{\mathcal{W}}{\leftrightarrow} A_l + h\nu$ absorção \leftrightarrow emissão espontânea $A_u + h\nu \rightarrow A_l + 2h\nu$ \rightarrow emissão estimulada

No nível microscópico, há uma grande interação de partículas materiais e outras relações decorrentes dessas interações. Embora haja essas interações internas, o comportamento observado no nível macroscópico é totalmente diferente: há um aparente nível estático, o que não é verdade, pois o que existe é a presença de uma alta interação microscópica. Entretanto, mesmo com toda a vivacidade existente no âmbito microscópico, o processo é balanceado pelo processo inverso, ou seja, apresentam reversibilidade.

2.5.2 Saída do Equilíbrio Termodinâmico

Num sistema físico real, o equilíbrio termodinâmico é raramente atingido. É muito frequente que, em determinadas situações, ocorra a saída do equilíbrio termodinâmico. O início da saída do equilíbrio termodinâmico é verificado quando os balanços próprios tornam-se balanços impróprios, ou seja, aonde o princípio da reversibilidade não é mais válido. Essa perda está intimamente relacionada aos fenômenos de transporte dentro do plasma e afeta diretamente determinadas funções como a Função de Distribuição dos Estados Atômicos (FDEA).

Existem quatro causas que podem afetar a FDEA:

- *Causa A* - Diferentes forças aplicadas à diferentes partículas;
- *Causa B* - Transporte de radiação;
- *Causa C* - Transporte de partículas;
- *Causa D* - Comportamento dependente do tempo.

Considerando um plasma com um alto grau de ionização, os elétrons são determinantes e dominantes nos processos de colisões, sendo a sua cinética governada pela excitação desses portadores de carga. Com isso, os efeitos do tipo *Causa A* tornam-se muito limitados e não afetam de sobremaneira o comportamento da FDEA.

Já o aparecimento de *Causa B* que é a perda de radiação ou uma radiação que escapa do plasma pode afetar os balanços próprios. O primeiro balanço que pode ser atingido é o "balanço de Planck". A perda de radiação implica em perda de energia e essa perda pode afetar os demais balanços. Porém, se a perda de energia por radiação for muito pequena quando comparada às trocas de energia entre partículas materiais, apenas o balanço de Planck poderá ser afetado, mantendo os outros balanços (Maxwell, Boltzmann e Saha) em equilíbrio, de modo que as partículas (átomos, nêutrons, elétrons, íons) estarão ainda na mesma temperatura. Esse efeito que é um estágio de equilíbrio instantâneo é denominado Equilíbrio

Termodinâmico Local (ETL) e as propriedades termodinâmicas, nesse caso, tem que ser especificadas localmente e no instante que ocorrem. A temperatura do material (associada à energia cinética média das partículas) continua sendo o valor da temperatura de excitação (associada à energia cinética média para excitar um átomo ou molécula de um estado quântico a outro), mas essa temperatura não é a mesma para o "balanço de Planck". De fato, a temperatura do material é o mesmo valor de temperatura nos balanços de Maxwell, Boltzmann e Saha. Normalmente, o estado de plasma está próximo do equilíbrio termodinâmico e é comum encontrar regiões de equilíbrio local (ETL): afinal, basta que ocorra equilíbrio em uma pequena região do plasma para considerarmos essa condição de equilíbrio local, embora possa variar para cada ponto do espaço.

Mesmo que existam forças (*Causas A e B*), os plasmas apresentam duas situações: um aquecimento eletromagnético de elétrons e um resfriamento dos átomos por colisões com as paredes do sistema que estão retidos. Como a diferença de massa entre átomo e elétron é muito grande, há a geração de maxwellização das funções de distribuição das partículas com massas semelhantes, formando duas funções por decorrência dessa termalização. Recebem o nome de plasma a duas-temperaturas ($2 - T$) e o FDEA resultante é a somatória dos balanços de Boltzmann e Saha, já que os elétrons tendem a uma função de distribuição de Boltzmann e as partículas tendem a uma função de distribuição de Saha. Embora existam duas temperaturas (uma para elétrons e outra para partículas), o plasma tem alto grau de ionização. Desse modo, a FDEA é uma função de Boltzmann-Saha com o valor da temperatura sendo a temperatura de elétrons.

Já o aparecimento da *Causa C* que é o transporte de partículas (intensificação do fenômeno de transporte), os gradientes aumentam e a saída de partículas carregadas para fora do plasma afetarão diretamente o "balanço de Saha". Os valores de ionização e recombinação não serão reversíveis, mas não significa necessariamente que todos os balanços de Saha estarão fora do equilíbrio. Uma referência desses estágios está descrita na Figura 23:

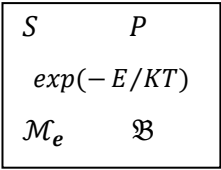
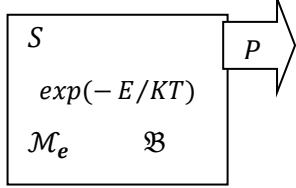
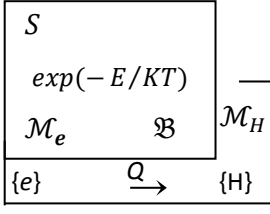
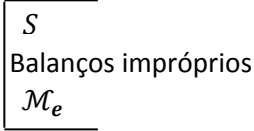
Estágios	Balancos	Desacoplamento	Temperatura
Equilíbrio Termodinâmico $\frac{\partial}{\partial t} = 0 = \nabla$			$T_{hv} = T_H = T_{ion} = T^{exc}$ $= T_e$
Equilíbrio Termodinâmico Local $\frac{\partial}{\partial t} \neq 0 \neq \nabla$		radiação com a matéria	$T_{hv} \neq T_m$ $T_m = T_H = T^{exc} = T_e$
2 - T		elétrons com as partículas pesadas	$T_e = T^{exc}$ $T_H \neq T_e$
ESepL SEQE		superior com inferior	$T_e = T^{exc}$ (superior) $T_e \neq T^{exc}$ (inferior)

Figura 23 – Estágios de perdas do equilíbrio termodinâmico (T_{hv} (temperatura da radiação), T_H (temperatura das partículas pesadas), T_{ion} (temperatura dos íons), T_e (temperatura de elétrons)).

A Função de Distribuição de Energia Eletrônica (FDEE) é uma função maxwelliana. Quando acontece o fenômeno de transporte de partículas num determinado nível de energia E_{12} (energia de excitação do Estado Fundamental), a Função de Distribuição de Energia apresentará duas partes distintas: corpo e cauda. Esse fenômeno é oriundo da formação de duas regiões: do Estado Fundamental até a E_{12} e da E_{12} até o contínuo. Na região do E_{12} /contínuo, entendido como parte superior do diagrama de energia atômica, as taxas de ionização e recombinação são praticamente equivalentes. As diferenças de energia de um estado nessa faixa até o contínuo não demandam uma grande quantidade de energia, de modo que os elétrons que são perdidos nessa área por causa do gradiente não afetam o balanço de Saha. Essa situação é denominada de Equilíbrio de Saha Parcial Local (ESepL) e gera a cauda vista no diagrama de função de distribuição, já que o predominante é a equação de Saha. Na região do estado fundamental/ E_{12} , não há o equilíbrio da reversibilidade, pois as diferenças de

energia para o contínuo são grandes e a perda de elétrons que mantém esse equilíbrio que acabam sendo perdidos com o gradiente não permitem mais o princípio da reversibilidade. Desse modo aparece as regiões distintas de corpo e cauda vistas na Figura 24:

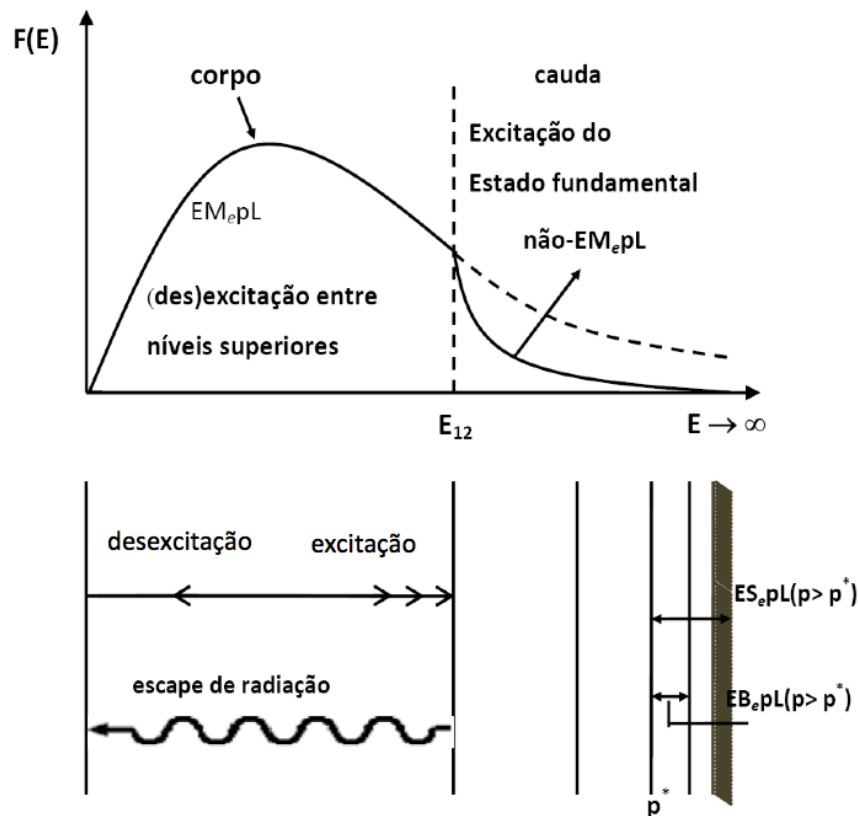


Figura 24 –Função de Distribuição de Energia Eletrônica com divisão em corpo e cauda. A separação ocorre no nível E_{12} , separando os níveis de energia do átomo em duas partes (inferior e superior). (GOMES, 2011).

Nas *Causas C e D* teremos o que se chama de Solução do Estado Quase Estacionário (SEQE): nessa solução, a FDEA é determinada principalmente pelos processos colisionais e radiativos que geram a distribuição das densidades de níveis excitados.

Nesse ponto, há a geração de balanços impróprios. Os balanços impróprios permitem conhecer dois tipos de plasma: plasma de ionização e plasma de recombinação. No primeiro caso, o fluxo líquido dos processos de excitação apresenta a difusão de partículas sendo carregadas para fora do sistema e, no segundo caso, há a difusão de partículas carregadas para dentro do sistema.

Uma importante característica dos balanços impróprios é que eles estão associados com uma atividade macroscópica. Em plasma de ionização os BI (Balanços Impróprios) criam um fluxo “líquido” sobre os níveis atômicos que estão relacionados com a difusão de partículas carregadas para fora do sistema. Em plasma de recombinação eles criam um fluxo líquido nos processos de excitação relacionado com a difusão de partículas carregadas para dentro do sistema (GOMES, 2011). A Figura 25 apresenta os quatro possíveis balanços impróprios (balanço corona (BC) captura e cascata radiativa (CCR), balanço saturação de excitação (BSE), balanço de saturação de desexcitação (BSD)). A Tabela 17 mostra a principal característica de cada um dos balanços impróprios associada com a produção e destruição de um estado qualquer.

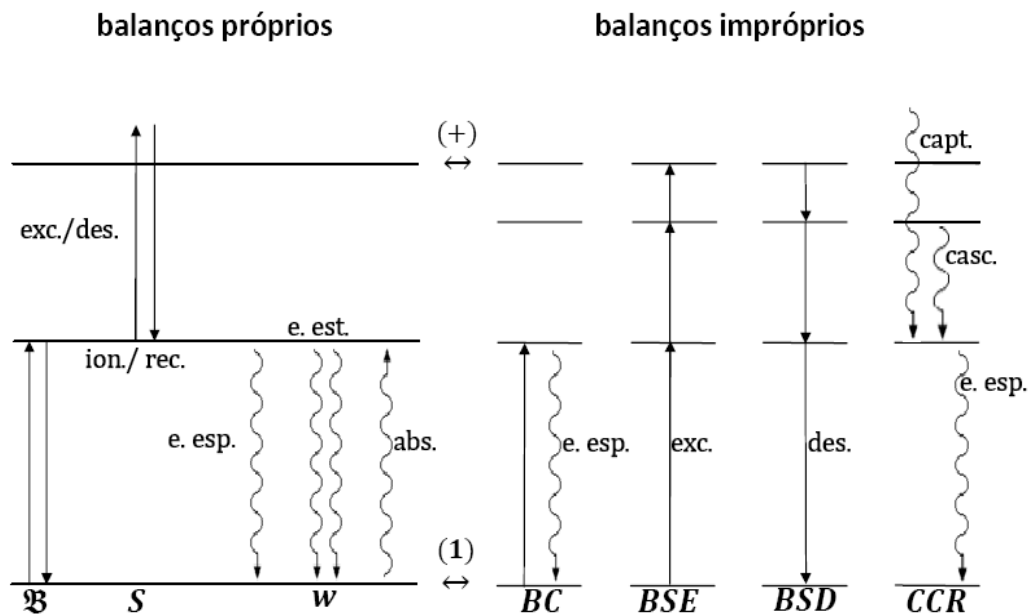


Figura 25 – Comparação entre os balanços próprios e impróprios. exc./des. (excitação/desexcitação); íon./rec. (ionização/recombinação); e. esp. (emissão espontânea); e. est. (emissão estimulada), abs. (absorção); capt. (captura); casc. (cascata) (GOMES, 2011).

Tabela 17 – Características dos balanços impróprios (BI) (GOMES, 2011).

BI	PRODUÇÃO	DESTRUIÇÃO	SITUAÇÃO DO PLASMA	CLAS. PLASMA
BC	excitação do estado fundamental induzida por elétrons	decaimento radiativo	densidade de elétrons é relativamente baixa	Plasma de ionização ($b_1 > 1$)
BSE	excitação de um nível inferior para um nível superior adjacente	excitação para um nível superior adjacente	transporte de partículas carregadas para fora do plasma	
BSD	desexcitação de um nível superior para um nível inferior adjacente	desexcitação para um nível inferior adjacente	transporte de partículas carregadas para dentro do plasma ou o plasma é irradiado.	Plasma de recombinação ($b_1 < 1$)
CCR	captura e cascata radiativa	decaimento radiativo		

2.5.3 Análise Quantitativa e Coeficientes de Transporte para Plasma fora do Equilíbrio

Nos modelos presentes para estudo de saída de equilíbrio nos plasmas, quatro variáveis são utilizadas para descrever um plasma:

- Densidade atômica (N) ou pressão atômica;
- Temperatura das partículas pesadas (átomos e íons T_h);
- Densidade eletrônica (n_e);
- Temperatura de elétrons (T_e).

Para descrever um sistema contendo plasma em equilíbrio termodinâmico local (ETL) para modelamentos e estudos, podem ser usados apenas dois parâmetros como, por exemplo, pressão e temperatura. No ETL, cada espécie (elétrons e íons) tem sua temperatura de equilíbrio e a densidade iônica pode ser descrita pela equação de equilíbrio de Saha.

Entretanto, o uso das temperaturas para a descrição de um plasma apresenta um inconveniente: a amplitude de variação. Exemplifica-se o caso de que as temperaturas, seja de elétrons ou de partículas pesadas, ficam em 1 eV num espaço em que a pressão varia de 10 a 1000 kPa para plasma de argônio. Já as densidades variam muito, pois são altamente sensíveis. Deste modo, é conveniente adotar a possibilidade de usar as variáveis pressão total (p) e a densidade reduzida de elétrons (n_e/\sqrt{p}).

As vantagens dessa adoção são:

- deixar a densidade eletrônica como o segundo parâmetro mais importante, pois a densidade eletrônica é o indicativo do grau de excitação de um plasma e do montante de energia dissipada (BURM, 2004);
- usar o valor da densidade eletrônica que tem valores altíssimos com altas temperaturas.

Porém, para descrever os plasmas fora do equilíbrio termodinâmico local (ETL), dois outros parâmetros serão necessários (chamados de parâmetros fora do equilíbrio) que são $b(p)$ e Θ (BURM, 2004). Esses dois parâmetros estão intrinsecamente relacionados de tal modo que um plasma fora do equilíbrio termodinâmico local pode ser descrito por três variáveis: pressão, densidade eletrônica e um dos dois parâmetros ($b(p)$ ou Θ), ou pressão total, densidade eletrônica reduzida e um dos dois parâmetros ($b(p)$ ou Θ), o que simplifica muito as modelagens sobre o comportamento do plasma tanto num caso como no outro.

2.5.4 O Parâmetro $b(p)$

O parâmetro $b(p)$ tem a finalidade de descrever o estado de equilíbrio de um determinado plasma e como o mesmo aproxima/afasta do equilíbrio termodinâmico. É definido como:

$$b(p) = \frac{n(p)}{n^s(p)} \quad (2.54)$$

onde $n(p)$ é a população do nível p e $n^s(p)$ é a população do nível p em equilíbrio de Saha (MULLEN-1990), (BURM-2004), (CALZADA-2002).

Os valores que $b(p)$ pode assumir são:

- $b(p) = 1$: se for o valor constante para todos os níveis, significa que o plasma está em equilíbrio termodinâmico local;
- $b(p) < 1$: o nível em equilíbrio de Saha tem mais partículas, o que demonstra que há a difusão de partículas carregadas para dentro do sistema e é típico dos plasmas de recombinação;
- $b(p) > 1$: o nível em equilíbrio de Saha tem menos partículas, o que demonstra que há a difusão de partículas carregadas para fora do sistema e é típico dos plasmas de ionização.

2.5.5 O Parâmetro Θ

O parâmetro Θ é utilizado para descrever o desvio existente entre as temperaturas de equilíbrio dos elétrons e dos íons.

$$\Theta = \frac{T_h}{T_e} \quad (2.55)$$

onde T_h é a temperatura das partículas pesadas e T_e é a temperatura dos elétrons.

Como cada espécie terá uma temperatura de equilíbrio, razão pelo qual o sistema é conhecido por $2 - T$ ou equiternal, o valor da diferença das duas temperaturas pode ser usado para caracterizar os plasmas fora do equilíbrio termodinâmico local.

2.5.6 Escape de Radiação

A radiação criada pela excitação (decaimento) pode escapar do plasma. Essa radiação não é absorvida, sendo possível até estimular uma outra emissão ou ser absorvida em outro local. Para gerar um modelo colisional radiativo, é importante introduzir uma variável que é o fator de escape θ . Esse fator é definido como um valor pelo qual todos os processos para e a partir de um certo nível inferior q são entendido como um decaimento do nível superior p . Logo, o "balanço de Planck" para decaimento espontâneo deve ser entendido como:

$$n(p) \cdot \theta_{pq} \cdot A(p, q) = n(p) \cdot A(p, q) - \int [n(q) \cdot B(q, p) - n(p) \cdot B(p, q)] \cdot \rho_\nu d\nu \quad (2.56)$$

em que, $A(p, q)$ é a probabilidade de decaimento espontâneo de um estado superior p para um estado inferior q , $n(p)\theta_{pq}A(p, q)$ representa o decaimento espontâneo considerando o fator

de escape, $n(p)A(p, q)$ é o decaimento espontâneo do "balanço de Planck" sem o fator de escape, $n(q)A(q, p)\rho_\nu$ representa a absorção e $n(p)A(p, q)\rho_\nu$ representa a emissão estimulada. A Equação (2.56) mostra que para $\theta = 1$, o valor da integral tem que ser zero, ou seja, a absorção e a emissão estimulada podem ser negligenciadas. Isso implica que o plasma é considerado opticamente fino para a transição $p \rightarrow q$. Se $\theta < 0$ a absorção da radiação é maior que a emissão total, e se $\theta > 1$ a emissão é estimulada é maior.

2.5.7 Radiação e as Probabilidades

Na ocorrência de uma radiação, é possível ter dois fenômenos: um decaimento de um estado superior para um estado inferior ou uma produção radiativa que é efeito inverso.

A probabilidade de um decaimento espontâneo $A(p, q)$ de um estado superior p para um estado inferior q é dada por (MULLEN, 1990):

$$A(p, q) = 2\gamma Z^4 q^{-5} p^{-3} (q^{-2} - p^{-2})^{-3} \mathcal{H}(q, y) \quad (2.57)$$

em que p é o número quântico principal do nível superior, q é o número quântico principal do nível inferior, $\gamma = 7,87 \cdot 10^9 s^{-1}$, Z é a carga nuclear e $\mathcal{H}(q, y)$ é um fator de correção que depende de q e da razão $y = E_{qp}/E_q$.

De forma análoga, a frequência para um nível inferior receber a população de um nível superior numa condição de equilíbrio de Saha parcial local é chamada de probabilidade de produção radiativa em equilíbrio e dada por (MULLEN, 1990):

$$\tilde{A}(q, p) = A(p, q) \left[\frac{g(p)}{g(q)} \right] \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_e}\right) \quad (2.58)$$

onde $g(p)$ e $g(q)$ são os pesos estatísticos dos níveis p e q , ΔE é a variação de energia e k_B é a constante de Boltzmann.

É interessante notar que a destruição radiativa (decaimento espontâneo) não depende de (T_e) , o que não acontece com a produção radiativa que depende da temperatura.

Já a probabilidade de decaimento total (cascata e captura) pode ser dada pela equação (MULLEN, 1990):

$$A_{eff}(p) = G^a(E_p) \Gamma \left[\ln\left(\frac{\mathcal{L}_p}{E_{p-1,p}}\right) - \int_{\varepsilon_{p,p+1}}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon} \exp(\varepsilon) d\varepsilon \right] \quad (2.59)$$

onde $A_{eff}(p)$ é a probabilidade total efetiva no nível p , G^a é a concentração de estados atômicos por intervalo de energia ($G^a = R^{\frac{3}{2}} Z^3 |E|^{\frac{3}{2}}$), $\Gamma = \gamma Z^2 R^{-1}$, $\gamma = 7,87 \cdot 10^9 s^{-1}$. Essa equação descreve a produção e destruição radiativa de um nível (p) em Equilíbrio de Saha Parcial Local e expressa como a combinação dos processos de decaimento radiativo deve afetar o balanço de Saha da ionização e recombinação colisional.

2.5.8 Colisões

Para colisões relacionadas com excitação dos estados excitados, é importante conhecer os coeficientes de excitação $\mathcal{K}(p, q)$ e ionização $S(p)$. Esses coeficientes são determinados pela equação de seção de choque das transições induzidas por elétrons incidentes de alta energia e o cálculo a ser usado será baseado na Aproximação de Born. A Aproximação de Born é uma teoria que não se vale do tempo e sim da suposição de que a interação átomo/elétron incidente é sutil de modo que o potencial de espalhamento causa apenas uma pequena perturbação na energia cinética do elétron. É utilizado para estudos envolvendo colisões quentes nas quais a energia do elétron ligado ao átomo é muito menor do que a energia do elétron incidente ($(\varepsilon_p = |E_p|/kT) \ll 1$). Pela Aproximação de Born e expandindo a expressão para a seção de choque de excitação, tem-se que (PERCIVAL,1975), (VRIENS, 1980):

$$\sigma_{pq} = \frac{2\pi a_0^2 R}{E} \left[A_{pq} \ln \left(\frac{E}{2RZ^2} \right) + B_{pq} \right] \quad (2.60)$$

onde σ_{pq} é a seção de choque, R é a constante de Rydberg, A_{pq} e B_{pq} são coeficientes adimensionais. No caso da ionização estes dois coeficientes são substituídos por A_p e B_p .

Usando a Equação (2.60) na cauda, pois a seção de choque nessa área é de alta energia e, considerando que a função de distribuição de energia dos elétrons seja uma maxwelliana, tem-se que:

$$\mathcal{K}^{\varepsilon \rightarrow 0}(p, q, T) = \frac{8\pi a_0^2 R}{(2\pi m K T_e)^{1/2}} A_{pq} \exp(-\varepsilon_{pq}) \left[\ln \left(\frac{E_{pq}}{2Z^2 R} \right) - \int_{\varepsilon_{pq}}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon} \exp(-\varepsilon + \varepsilon_{pq}) d\varepsilon + \frac{A_{pq}}{B_{pq}} \right] \quad (2.61)$$

onde $\varepsilon_{pq} = E_{pq}/KT_e$.

Se ε_p tender a zero, ε_{pq} deverá aproximar do zero mais rapidamente ainda, de modo que a integral exponencial na Equação (2.61) pode ser substituída por $-\ln\varepsilon_{pq} - \gamma_e$ (MULLEN,1990). Então:

$$\mathcal{K}^{\varepsilon \rightarrow 0}(p, q, T) = \text{Taxa}(T_e) A_{pq} \psi_{\mathcal{K}}^{\varepsilon \rightarrow 0}(p, q, T) \quad (2.62)$$

sendo a constante de Euler $\gamma_e = 0,57$ e as funções abaixo:

$$\bullet \text{Taxa}(T_e) = 8\pi a_0^2 R (2\pi m K T_e)^{-0,5} = 1.60 \times 10^{-13} \hat{T}_e^{-0,5} m^3 s^{-1} \quad (2.63)$$

$$\bullet \psi_{\mathcal{K}}^{\varepsilon \rightarrow 0}(p, q, T_e) = \ln(0.28 K T_e / 2Z^2 R) + A_{pq} / B_{pq} \quad (2.64)$$

a temperatura de elétrons \hat{T}_e está em eV .

Usando um raciocínio análogo, o valor limite $\varepsilon_p \rightarrow 0$, usado para obter $K(p, q, T)$, obtém-se o seguinte resultado para o coeficiente de ionização:

$$S^{\varepsilon \rightarrow 0}(p) = \text{Taxa}(T_e) B_p \psi_S^{\varepsilon \rightarrow 0}(p) \quad (2.65)$$

com:

$$\bullet \psi_S^{\varepsilon \rightarrow 0}(p) = 1 + (A_p / B_p) \ln(0.28 K T / 2Z^2 R) \quad (2.66)$$

$$\bullet B_p = (2R / |E_p|) [y^{*-1} + (2/3) y^{*-2} + 3^{-1} b_p p^{-1} y^{*-3}] \quad (2.67)$$

O parâmetro y^* está relacionado com a fração de energia fornecida para o átomo que excede o potencial de ionização $|E_p|$.

Para grandes valores de ε_p podemos usar:

$$S(p) = \text{Taxa}(T_e) B_p \psi_s(\varepsilon_p) \quad (2.68)$$

Para facilitar os cálculos, algumas aproximações semi-empíricas foram criadas por diversos estudiosos. Drawin et al (DRAWIN,1977) sugeriu que a constante de reação para excitação fosse dada por:

$$\mathcal{K}^D(p, q, T) = \text{Taxa}(T_e) A_{pq} \exp(-\varepsilon_{pq}) \psi^D \quad (2.69)$$

onde a função ψ^D é denominada de função de forma e:

$$\psi^D = [\phi(\varepsilon_{pq}, \beta_{pq}^D) + 0,1 \alpha_{pq}^D] \quad (2.70)$$

para ϕ sendo uma função tabelada, α_{pq}^D e β_{pq}^D são parâmetros de ajuste da ordem de 1. A representação da Equação (2.67) é baseada numa descrição dipolo.

Drawin ainda propôs três tipos de expressões analíticas para as seções de choque das transições que levam em consideração as regras de seleção (DRAWIN,1967), (DRAWIN, 1977). Estas expressões são as seguintes:

- Para as transições opticamente permitidas ($\Delta l = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$ exceto $J = 0 \rightarrow J = 0$):

$$\sigma_{pq}^a(E) = 4\pi a_o^2 \left(\frac{R}{E_{pq}} \right)^2 f_{pq} g(eE_{pq}^{-1}) \quad (2.71)$$

$$\text{onde } g(eE_{pq}^{-1}) = \alpha_{pq}(1 - E_{pq}e^{-1})E_{pq}e^{-1} \ln(1,25\beta_{pq}E_{pq}e^{-1})$$

- Para as transições proibidas por paridade ($\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0$):

$$\sigma_{pq}^p(E) = 4\pi a_o^2 \left(\frac{R}{E_{pq}} \right)^2 Q_{pq}^p (1 - E_{pq}e^{-1})E_{pq}e^{-1} \quad (2.72)$$

- As transições proibidas por spin ($\Delta l = \pm 1, \Delta s \neq 0$) é dada por:

$$\sigma_{pq}^s(E) = 4\pi a_o^2 \left(\frac{R}{E_{pq}} \right)^2 Q_{pq}^s (1 - E_{pq}^2e^{-2})E_{pq}^3e^{-3} \quad (2.73)$$

onde $\alpha_{pq}, \beta_{pq}, Q_{pq}^p$ e Q_{pq}^s são constantes obtidas da literatura (BUTEL, 2002), (VLCEK, 1989). Para algumas transições β_{pq} é aproximadamente igual à unidade.

3 Código de Modelagem Colisional Radiativo Aplicado em Plasma de Argônio

O programa CRModel, utilizado para calcular a FDEA e desenvolvido pela equipe de Eindhoven (MULLEN,1990), (MULLEN,2001) considera como base o modelo colisional radiativo. Como o próprio nome indica, os níveis populacionais dos estados excitados serão determinados apenas pelos processos colisionais e radiativos. Embora existam outros processos como fenômenos de transporte, esses serão negligenciados para que, assim, as determinações dos níveis de estados excitados $n(p)$'s sejam simplificadas, tornando-se uma solução numérica de um conjunto de equações lineares. Essa negligência pode ser assumida porque nos plasma atômicos o tempo de vida radiativo dos estados excitados é muito menor do que o tempo dos fenômenos de transporte. Esse método é chamado de Solução do Estado Quase Estacionário (SEQE) e não deve ser aplicado nem ao nível fundamental e nem ao nível iônico, pois as densidades desses dois níveis serão usadas como dados de entrada (parâmetros do programa) para resolver o conjunto das equações lineares do código do programa CRModel. Claramente, o resultado final terá a apresentação das populações de estados excitados atômicos internos e que serão formados pela superposição das duas contribuições das densidades advindas do nível fundamental e do nível iônico.

3.1 A Equação da Continuidade

Considerando o plasma aonde os elétrons são dominantes na cinética de excitação, a variação da densidade dos níveis com o tempo, bem como o gradiente existente na região, pode ser dada pela equação (MULLEN,1990):

$$\frac{\partial n(p)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n(p) \cdot \omega(p)) = P(p) - n(p) \cdot D(p) \quad (3.1)$$

onde $P(p)$ é o termo de produção e $D(p)$ é o termo de destruição do estado p .

O lado esquerdo da Equação (3.1) pode ser entendido como a variação temporal da densidade (relaxação temporal) somada à relaxação espacial será igual ao lado direito que é a diferença líquida do termo de produção pelo termo de destruição.

O lado direito da equação seguirá o conjunto de termos lineares de acordo com qual tipo de produção e destruição estará submetido o plasma tal qual consta na Tabela 18:

Tabela 18 – Conjunto de termos lineares referentes aos processos de produção e destruição do estado p , onde $\mathcal{K}(q, p)$ é o coeficiente de excitação de um estado q para um estado p , $S(p)$ é o coeficiente de ionização, A é a probabilidade de produção radiativa de um nível inferior q para um nível superior p .

+	$P(p)$	–	$n(p)D(p)$
+	$\sum_{q \neq p} n_e \cdot n(q) \cdot \mathcal{K}(q, p)$ <p style="text-align: center;">produção colisional</p>	–	$n(p) \cdot n_e \cdot \sum_{q \neq p} \mathcal{K}(p, q)$ <p style="text-align: center;">destruição colisional</p>
+	$n_e^2 \cdot n_+ \cdot \mathcal{K}_+(p)$ <p style="text-align: center;">recombinação a três partículas</p>	–	$n_e \cdot n(p) \cdot S(p)$ <p style="text-align: center;">ionização colisional</p>
+	$\sum_{q > p} n(q) \cdot [A(q, p) + B(q, p)] \rho_\nu$ <p style="text-align: center;">cascata (espontânea + estimulada)</p>	–	$n(p) \cdot \sum_{q > p} [B(p, q)] \rho_\nu$ <p style="text-align: center;">por excitação fotônica</p>
+	$\sum_{q < p} n(q) \cdot [B(q, p)] \rho_\nu$ <p style="text-align: center;">absorção</p>	–	$n(p) \cdot \sum_{q < p} [A(p, q) + B(p, q)] \rho_\nu$ <p style="text-align: center;">emissão (espontânea + estimulada)</p>
+	$n_e \cdot n_+ \cdot [\alpha(p) + \beta(p) \rho_\nu]$ <p style="text-align: center;">Recombinação radiativa (espontânea + estimulada)</p>	–	$n(p) \cdot B(p, +) \cdot \rho_\nu$ <p style="text-align: center;">ionização por fóton</p>

3.2 Solução no Estado Quase Estacionário (SEQE)

No Estado Quase Estacionário, o tempo de decaimento ou a difusão do plasma é muito maior do que o tempo de vida dos estados excitados. Além disso, o número total de átomos excitados é muito menor do que o número de átomos que estão no estado fundamental ou iônico. Isso permite uma analogia com um sistema de vasos comunicantes com dois reservatórios localizados nas extremidades conforme demonstra a Figura 26:

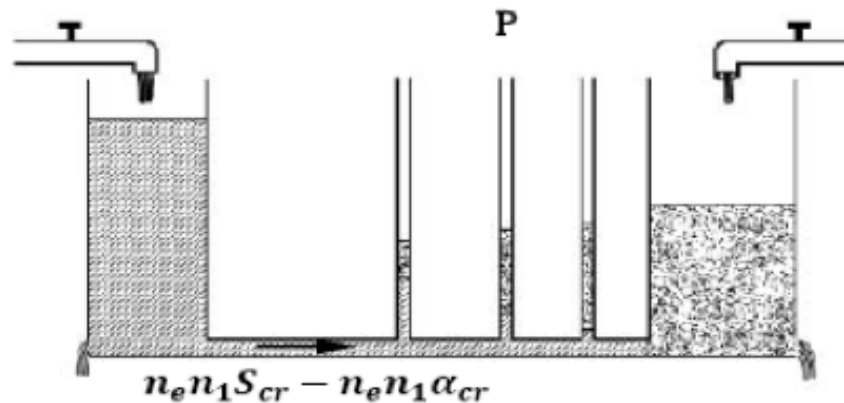


Figura 26 – Analogia de um sistema de vasos comunicantes com dois reservatórios e uma estrutura atômica com níveis de energia a serem preenchidos com a contribuição dos dois reservatórios (MULLEN, 1990).

As extremidades da Figura 26 são os reservatórios de partículas (completamente cheios ou drenados) do nível fundamental (reservatório localizado à esquerda) e do nível iônico (reservatório localizado à direita). A parte do meio de vasos comunicantes representa os vários reservatórios para cada estado excitado pelo qual, a partir dos outros dois reservatórios, uma pequena quantidade de partículas será distribuída sobre os estados excitados (BATES, 1962).

Da equação de continuidade (Equação (3.1)), o lado esquerdo das somas das relaxações temporal e espacial é muito pequeno ao comparar com os termos de produção e destruição. Essas relaxações só são consideradas importantes apenas nos estados fundamental e iônico, o que não é o caso. Pode-se considerar que essa soma das relaxações é praticamente nula. Desse modo, da Equação (3.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(p)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n(p)\omega(p)) &= P(p) - n(p)D(p) \\ 0 &= P(p) - n(p)D(p) \\ P(p) &= n(p)D(p) \end{aligned} \quad (3.2)$$

O programa CRModel não contempla o cálculo de densidade para o estado fundamental e nem para o estado iônico, pois são parâmetros de entrada do programa.

No Estado Fundamental, a equação de continuidade seria dada por:

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_+\omega_+) = \sum_{q>1} n(q)[n_e \mathcal{K}(q, 1) + \theta_{p1} A(p, 1)] +$$

$$n_e n_+ [n_e \mathcal{K}(q, 1) + \alpha(1)] - n_1 n_e \sum_{q>1} \mathcal{K}(1, q) - n_e n_+ S(1) \quad (3.3)$$

No Estado Iônico, a equação de continuidade seria dada por:

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_+ \omega_+) = n_e \sum_{q>1} n(q) S(q) + n_1 n_e S(1) - n_+ \left[\sum_{q>1} n_e \mathcal{K}_+(q) + \alpha(q) \right] - n_e n_+ [n_e \mathcal{K}_+(1) + \alpha(1)] \quad (3.4)$$

Essas equações não são resolvidas pelo programa CRModel.

3.3 Solução do Modelo Numérico das Equações Lineares

Como solução do modelo, as equações lineares da equação de continuidade serão usadas nos $(N - 1)$ níveis inferiores até ao nível N . São $(N - 1)$ níveis porque exclui-se o nível fundamental e podem ser apresentadas na forma vetorial de modo que:

$$\square \vec{N} = \vec{\Pi}^+ + \vec{\Pi}^1 \quad (3.5)$$

onde \square é uma matriz, \vec{N} é um vetor com $(N - 1)$ dimensões com $n(p)$ valores como componentes, $\vec{\Pi}^+$ é um vetor que representa a produção de população originada da parte de equilíbrio e do contínuo, $\vec{\Pi}^1$ é um vetor que representa a produção originada do nível fundamental.

As componentes de $\vec{\Pi}^+$ e $\vec{\Pi}^1$ no nível p são:

$$\vec{\Pi}_p^+ = n^s(p) [n_e S^*(p) + \tilde{\alpha}^*(p)] \quad (3.6)$$

$$\vec{\Pi}_p^1 = n_e n_+ K(1, p) \quad (3.7)$$

A matriz \square possui como componentes:

$$\begin{cases} \text{no nível } p \rightarrow \square_{pq} = D(p) = n_e K(p) + A(q) \\ \text{quando } q \neq p \rightarrow \square_{pq} = -D_{pq} = n_e K(q, p) + A(p, q) \end{cases} \quad (3.8)$$

onde $D(p)$ é o fator de destruição do nível p .

A equação matricial dada em (3.5) pode ser resolvida através da álgebra linear: a solução da equação pode ser escrita como a superposição linear

$$n(p) = n^+(p) + n^1(p) \quad (3.9)$$

com $n^+(p) = (\square^{-1}\vec{\Pi}^+)_p$ e $n^1(p) = (\square^{-1}\vec{\Pi}^1)_p$. A notação \square^{-1} representa a matriz inversa de \square . A primeira contribuição de (3.9) é obtida fazendo $n_1 = 0$, enquanto que a segunda é obtida resolvendo a Equação (3.5) para $n_+ = 0$.

De acordo com (MULLEN,1990), a solução para o Estado Estacionário permite escrever:

$$n(p)D(p) = P^+(p) + P^1(p) \quad (3.10)$$

onde $P^+(p) = n^+(p)D(p) = (\sum_{q<1 \neq p \leq N} n^+(q)D_{qp} + n_1 n_+ D_{+p}^*)$ e $P^1(p) = n^1(p)D(p) = (\sum_{q<1 \neq p \leq N} n^1(q)D_{qp} + n_1 D_{+p}^*)$.

Esta relação demonstra que a densidade da população de um nível pode ser considerada como uma superposição de duas contribuições, uma dos íons e a outra do nível fundamental. É a soma dessas contribuições que será distribuída nos outros níveis.

Para um entendimento mais simplificado, considere as contribuições das densidades $n^+(p)$ como densidade do estado iônico e que aproxima-se da densidade de Saha ($n^s(p)$) e $n^1(p)$ como densidade do estado fundamental e que aproxima-se da densidade de Boltzmann ($n^B(p)$). Um nível qualquer p terá como densidade:

$$n(p) = r^+(p)n^s(p) + r^1(p)n^B(p) \quad (3.11)$$

com:

$$r^+(p) = \frac{n^+(p)}{n^s(p)} \quad (3.12)$$

$$r^{-1}(p) = \frac{n^{-1}(p)}{n^B(p)} \quad (3.13)$$

onde $r^+(p)$ e $r^{-1}(p)$ são denominados coeficientes de população relativa.

Desse modo, a população de determinado nível p está condicionada à contribuição das duas outras densidades como se fossem dois reservatórios a contribuírem com determinada densidade de nível. É importante notar que essas contribuições são muito diferentes. O nível fundamental está bem mais distante do contínuo do que os outros níveis e requer uma grande energia. Tanto o nível iônico como o fundamental podem contribuir para popular determinado nível: o que importa são diversos parâmetros como a seção de choque, densidades envolvidas, temperaturas, transições radiativas, etc.

Podemos usar a descrição da existência de reservatórios ou pias para descrever o processo de maneira análoga. A pia, por ter um pequeno ralo de escoamento, é mais apropriada para esta analogia pois existem perdas pequenas por processos de difusão e/ou transporte de partículas em cada reservatório. Considere a existência de duas pias localizadas nas extremidades e interligadas por vasos comunicantes como mostra a Figura 27 abaixo:

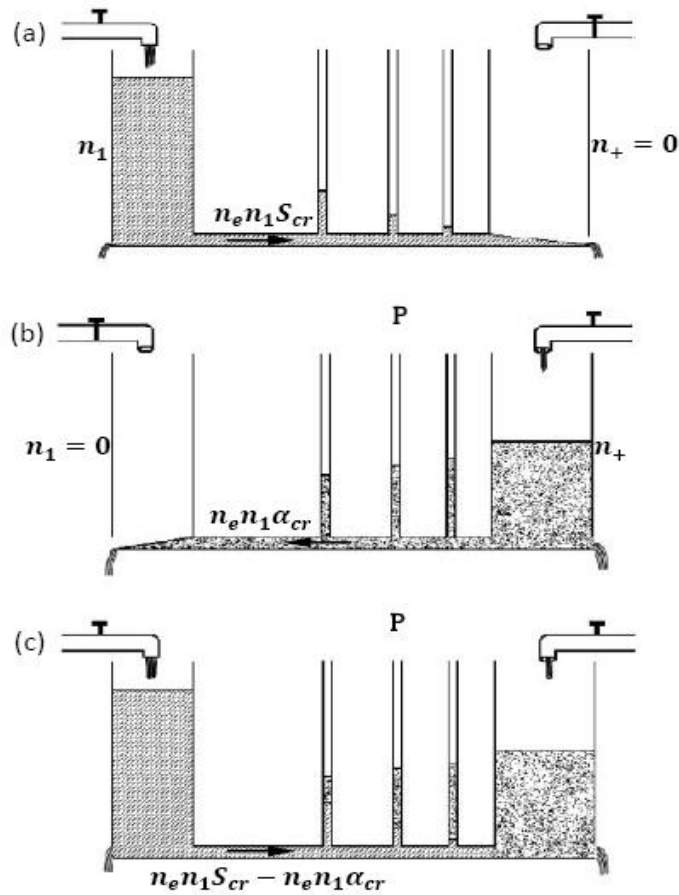


Figura 27 – Comparação entre a superposição das contribuições para os níveis excitados usando um sistema de vasos comunicantes. (a) contribuição do nível fundamental, (b) contribuição do nível iônico, (c) superposição (MULLEN, 1990).

A contribuição da pia do estado fundamental (lado n_1) é determinada pela distribuição $n_e n_1 S_{CR}$ que são as densidades obtidas pela recombinação e distribuídas nos níveis quando tem $n_+ = 0$. Implica que, nesse caso, a ionização não será compensada pela recombinação e a população seguirá a distribuição verificada na Figura 27 (a). De forma análoga, quando há a situação de $n_1 = 0$, há a pia de ionização n_+ . Os níveis agora serão preenchidos com a contribuição $n_e n_1 \alpha_{CR}$ e populam os níveis com as densidades de acordo com a Figura 27 (b). A distribuição completa é a superposição dessas duas pias como visto na Figura 27 (c). Pode-se entender que existem duas FDEA's: uma FDEA puramente de recombinação e outra FDEA puramente de ionização. A FDEA final é a resultante das superposições dessas duas funções de distribuição.

Dividindo a Equação (3.11) por $n^s(p)$, tem-se:

$$b(p) = r^+(p) + r^1(p)b_1 \quad (3.14)$$

onde $b(p)$ que é a perda de equilíbrio de um nível p é uma equação de primeiro grau dependente de b_1 (perda de equilíbrio do nível fundamental) e $r^+(p)$ e $r^1(p)$ são as densidades de não-equilíbrio.

Se não há átomos no estado fundamental, a perda de equilíbrio será dada apenas por $r^+(p)$, ou seja, depende apenas do nível iônico.

No limite aonde $n_e \rightarrow \infty$, há a predominância de processos colisionais sobre os processos radiativos de tal forma que o sistema tende a equilíbrio ($b_1 = 1$). Assim,

$$b(p) = r^+(p) + r^1(p) = 1 \quad \text{com } n_e \rightarrow \infty \quad (3.15)$$

3.4 Coeficientes para a Ionização e Recombinação Total

As Equações (3.3) e (3.4) que não serão resolvidas pelo programa CRModel podem ser reescritas na forma de:

$$\bullet \quad \frac{\partial n_1}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_1 \vec{\omega}_1) = n_e n_+ \alpha_{cr} - n_e n_+ S_{cr} \quad (3.16)$$

$$\bullet \quad \frac{\partial n_+}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_+ \vec{\omega}_+) = n_e n_+ S_{cr} - n_e n_+ \alpha_{cr} \quad (3.17)$$

onde α_{cr} e S_{cr} são os coeficientes para a recombinação e ionização total. Fazendo substituições adequadas, chega-se aos valores para os coeficientes:

$$\alpha_{cr} = n_e \mathcal{K}_+(1) + \alpha(1) + (n_e n_+)^{-1} \sum r^+(q) n^s(q) [n_e \mathcal{K}(q, 1) + \theta_{p1} A(p, 1)] \quad (3.18)$$

$$S_{cr} = S(1) + \sum \mathcal{K}(1, q) - (n_e n_1)^{-1} \sum r^1(q) n^s(q) [n_e \mathcal{K}(q, 1) + \theta_{p1} A(p, 1)] \quad (3.19)$$

A Equação (3.16) informa que a taxa total dos processos recombinação $n_e n_+ \alpha_{cr}$ é igual à recombinação direta para o nível fundamental mais a desexcitação da parte da população dos níveis excitados que originaram do nível iônico. A Equação (3.17) mostra que a partir da evacuação total do nível fundamental $n_e n_+ S_{cr}$ uma parte retorna por processo de desexcitação. Essa parte originou do nível fundamental (GOMES, 2011).

3.5 Descrição dos Parâmetros de Entrada e Saída

O programa CRModel (versão 1.0) que pode ser obtido na Queen's University of Belfast, Irlanda do Norte, é um programa desenvolvido em linguagem C++, criado originalmente para estações de trabalho com sistema operacional Linux 2.2 e para Windows 95. O programa requer uma memória mínima de 3 megabytes e, além de um arquivo executável, possui um outro arquivo de entrada que deve ser preenchido com diversos parâmetros necessários para modelar uma determinada espécie atômica: níveis de energia, probabilidade de transição, peso estatístico, seção de choque, etc.

Este arquivo de entrada possui determinadas estruturas e está representado na Figura 28:



Figura 28 – Estrutura do programa CRModel.

a) Modelagem (Model): caracteriza o átomo e seus níveis, bem como suas transições. A modelagem inclui um conjunto de níveis e transições.

- **Conjunto de níveis:** é uma coletânea de todos os níveis envolvidos no átomo, sendo que cada nível é descrito por três parâmetros:
 - **Name:** o nome do nível;
 - **Energy:** a energia do nível dado em eV ;
 - **Weight:** o peso estatístico do nível.

Os valores de **Name**, **Energy** e **Weight** foram extraídos da Tabela 2 para o argônio no modelo colisional radiativo. Os níveis de energia considerados estão

representados na Figura 3 com todos os diagramas de energia incorporados ao modelo a ser estudado.

- **Transições:** São contempladas transições radiativas e colisionais.
 - ❖ **Transições Radiativas:** apresenta duas transições radiativa que são as transições azuis e as transições vermelhas. No caso do plasma de argônio, as linhas de emissão no espectro eletromagnético e que estão no espectro visível acontecem nas transições dos níveis $4p$ para $4s$ (emissão na região do vermelho) e de $5p$ para $4s$ (emissão na região azul). Para essas transições na região do azul e do vermelho, o programa necessita como parâmetros um conjunto de quatro informações:
 - **From:** nome do nível inicial e que tem que estar declarado inicialmente na seção Model;
 - **To:** para qual nível está transitando. Assim como o anterior, tem que estar declarado anteriormente;
 - **Probability:** probabilidade de ocorrer a transição declarada. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de probabilidade de cada transição radiativa considerada para o argônio;
 - **Escape:** é o fator de escape θ . Advém da Lei de Planck no equilíbrio termodinâmico e tanto a emissão quanto a absorção serão negligenciadas (plasma considerado como fino). Nesse caso, $\theta = 1$.
 - ❖ **Transições Colisionais:** as transições colisionais foram adotadas com base no trabalho de Drawin (DRAWIN,1967), (DRAWIN,1977) que são seções de choque em processos colisionais de elétrons e átomos neutros. Os parâmetros dessas transições são:
 - **Probability:** é a probabilidade de ocorrer determinada transição. A referência para valores de probabilidade para transição está nos trabalhos de Katsonis (KATSONIS,1980), (NIST);
 - **Weight:** o peso estatístico do nível;
 - **Alfa** (α_{pq}): constante relacionada com as transições opticamente permitidas, obtida na referência (BUTEL,2002), (VLCEK,1989);
 - **Beta** (β_{pq}): constante relacionada com as transições opticamente permitidas, obtida na referência (BUTEL, 2002), (VLCEK,1989);

- Q_{pq}^p : constante relacionada com as transições proibidas por paridade, obtida na referência (BUTEL, 2002), (VLCEK,1989);
- Q_{pq}^s : constante relacionada com as transições proibidas por spin, obtida na referência (BUTEL, 2002), (VLCEK,1989).

b) Tarefa: Essa seção tarefa (task) permite a inserção dos parâmetros do plasma que são a temperatura eletrônica T_e , a densidade eletrônica n_e e a densidade atômica no estado fundamental n_1 . Esses valores são importantes para a distribuição das partículas nos níveis intermediários. Cada parâmetro do plasma tem os seguintes campos:

- **Start:** valor inicial considerado (temperatura eletrônica inicial, densidade eletrônica inicial, densidade atômica inicial);
- **End:** valor final a ser atingido (temperatura eletrônica final, densidade eletrônica final, densidade atômica final). No caso da densidade atômica, como é considerada a densidade no estado fundamental n_1 , o valor inicial e final são os mesmos valores;
- **Steps:** passos que são usados na programação como método de cálculo (recorrência);
- **Type:** Tipo de variação a ser usada. Foi considerada a variação linear.

c) Saída: o arquivo de saída contempla o resultado de distribuição do estado atômico após a compilação da modelagem (níveis e transições) e dos parâmetros de entrada (task). Através das resoluções das equações lineares, apresenta como saída as variáveis que podem ser solicitadas pelo usuário. Esses parâmetros são:

- **Path:** Arquivo de destino com os dados gerados após a compilação e processamento das informações;
- **Type:** tipo de característica desejada. Nesse caso, será usado como Densidade (Densities);
- **DivideByWeight:** variável de utilização para cálculo das densidades. Será mantido o valor YES para fins de processamento;
- **EnergyUnit:** é a unidade de energia. Será deixado o valor eV (elétron volt);

- **DensityUnit:** é a unidade da densidade de cada nível. Será deixado o valor em m^{-3} ;
- **Índices AtomDensity ElectronDensity_cm⁻³ ElectronTemperature_eVT:** são os parâmetros gerados como saída do arquivo. No caso, serão geradas as densidades atômicas, densidades eletrônicas (em cm^{-3}) e temperatura de elétrons (em eV).

O código do programa de entrada para o CRModel com o argônio está explicitado parcialmente abaixo:

```
# Definition of model for atom `Argon'
#
Model {
  Name Argon
  #First the atomic levels
  Level {
    Name 1p0
    Energy 0_eV
    Weight 1
  }
  Level {
    Name 1s5
    Energy 11.548_eV
    Weight 5
  }
  Level {
    Name 2p10
    Energy 12.907_eV
    Weight 3
  }
  Level {
    Name 3d 6
    Energy 13.845_eV
    Weight 1
  }
  Level {
    Name 3p10
    Energy 14.464_eV
    Weight 3
  }
  Level {
    Name 4d4
    Energy 14.757_eV
    Weight 9
  }
  Level {
    Name 6s
    Energy 14.842_eV
    Weight 8
  }
  Level {
    Name 4p10
    Energy 15.011_eV
```

```

        Weight 3
    }
    Level {
        Name 7p
        Energy 15.282_eV
        Weight 24
    }
    Level {
        Name 10s'
        Energy 15.725_eV
        Weight 4
    }
    Level {
        Name ion
        Energy 15.759_eV
        Weight 6
    }
    # The radioactive transitions
    # Red Transitions
    RadTrans {
        From 2p1
        To 1s2
        Probability 44.5e+06_s^-1
        Escape 1.0
    }
    # Blue Transitions
    RadTrans {
        From 3p1
        To 1s2
        Probability 3.98e+06_s^-1
        Escape 1.0
        #colisional transitions
    }
    CollTrans {
        Type Drawin
        From 1p0
        To 1s5
        Probability 0_s^-1
        Weight 108
        Alpha 0
        Beta 1
        Qs 0.111
        Qp 0
    }
    CollTrans {
        Type Drawin
        From 1p0
        To 8s
        Probability 0_s^-1
        Weight 108
        Alpha 0.024
        Beta 1
        Qs 0
        Qp 0
    }
    # Definition of model for atom `Argon' (niveis 7s-8p)
    }
    CollTrans {
        Type Drawin
        From 10s'

```

```

        To      ion
        Probability  0_s^-1
        Weight  6
        Alpha  0.67
        Beta  1
        Qs  0
        Qp  0
    }
    CutOffLevel  ion
    UseRadiationRecombination  Yes
    Use3ParticleRecombination  Yes
    UseDefaultIonizationRate  Yes
}
Task {
    Name  Default
    Model  Argon
    ElectronTemperature {
        Start  0.7_eVT
        End  0.8_eVT
        Steps  1
        Type  Linear
    }
    ElectronDensity {
        Start  1.0e+13_cm^-3
        End  9.0e+13_cm^-3
        Steps  9
    }
    Type  Linear
}
    AtomDensity {
        Start  1.19e+18_cm^-3
        End  1.19e+18_cm^-3
        Steps  0
    }
    Type  Linear
}
    Output {
    Path  "density.dat"
        Type  Densities
        DivideByWeight  YES
        EnergyUnit  eV
        DensityUnit  m^-3
        Indices  AtomDensity ElectronDensity_cm^-3 ElectronTemperature_eVT
    }
}

```


4 Resultados e Discussões

Os estados metaestáveis são muito importantes numa descarga de argônio devido ao tempo de vida muito longo destas espécies. Devido a lenta taxa de decaimento, numa descarga há a geração de mais e mais metaestáveis que se somam aos que não decaíram, seja por excitação direta ou por cascadeamento, concentrando cada vez mais uma quantidade maior destas espécies. Entretanto, não há como constatar a olho nu esse acúmulo porque estas espécies $1s_3$ e $1s_5$ não são detectadas por emissão de fóton visível por proibição quântica conforme a fundamentação teórica apresentada. No caso dos radiativos ($1s_2$ e $1s_4$), há uma rápida destruição dos mesmos por decaimento ou colisão, além de que muito poucos são formados quando a pressão não é alta.

O uso do modelo colisional radiativo CRModel aplicado a um experimento de descarga de argônio em microcatodo oco já foi validado anteriormente (GOMES, 2011). Com os dados validados, a partir deste ponto, o arquivo de entrada foi alterado para verificar a influência e importância dos metaestáveis $1s_3$, $1s_5$, $1s_2$ e $1s_4$ no equilíbrio, as variações nas funções de distribuição, o que ocorre em cada transição do argônio, seja do sistema principal, seja do sistema não principal.

O arquivo de entrada foi preenchido com os valores dos níveis de energia do átomo de argônio (Tabela 2), as colisões (seções de choque do tipo Drawin), caracterização de todas as transições radiativas dos dois sistemas de argônio ($J_c = 1/2$ e $J_c = 3/2$) e retirou-se as programações de criação de influência de cada metaestável ($1s_3$ e $1s_5$), obtendo as várias funções de distribuição de estado atômico (FDEA) em diversas condições simuladas. Analisou-se o momento de saída do equilíbrio termodinâmico do microplasma gerado, o tipo de plasma gerado (recombinação ou ionização) e a análise das transições do átomo de argônio.

4.1 Determinação de Temperatura de Excitação Eletrônica para Microcatodo Oco

Na simulação com o programa CRModel, modelou uma descarga já feita experimentalmente de microcatodo oco de furo de $500 \mu m$, pressão de $800 Torr$, densidade atômica de $9,85 \times 10^{18} cm^{-3}$ e densidade eletrônica de $7,5 \times 10^{14} cm^{-3}$ (GOMES, 2011)

descrita aqui como *Experimento 1*. O objetivo foi determinar a menor temperatura de excitação eletrônica, acima do limite mínimo de Ramsauer (acima de $0,2\text{ eV}$), para estudar os efeitos causados pela presença dos estados metaestáveis. Tal valor (temperatura de excitação) deveria ser acima do valor obtido na experiência que foi de $0,58\text{ eV}$ (GOMES, 2011). Através da variação da temperatura eletrônica indo $0,7$ até $1,2\text{ eV}$ com passo de $0,1\text{ eV}$ levantou-se diversas curvas de Boltzmann, cujo gráfico semilogarítmico da Figura 29 contempla todas as situações simuladas demonstrando que em todas as temperaturas de excitação as FDEA's mantiveram como retas.

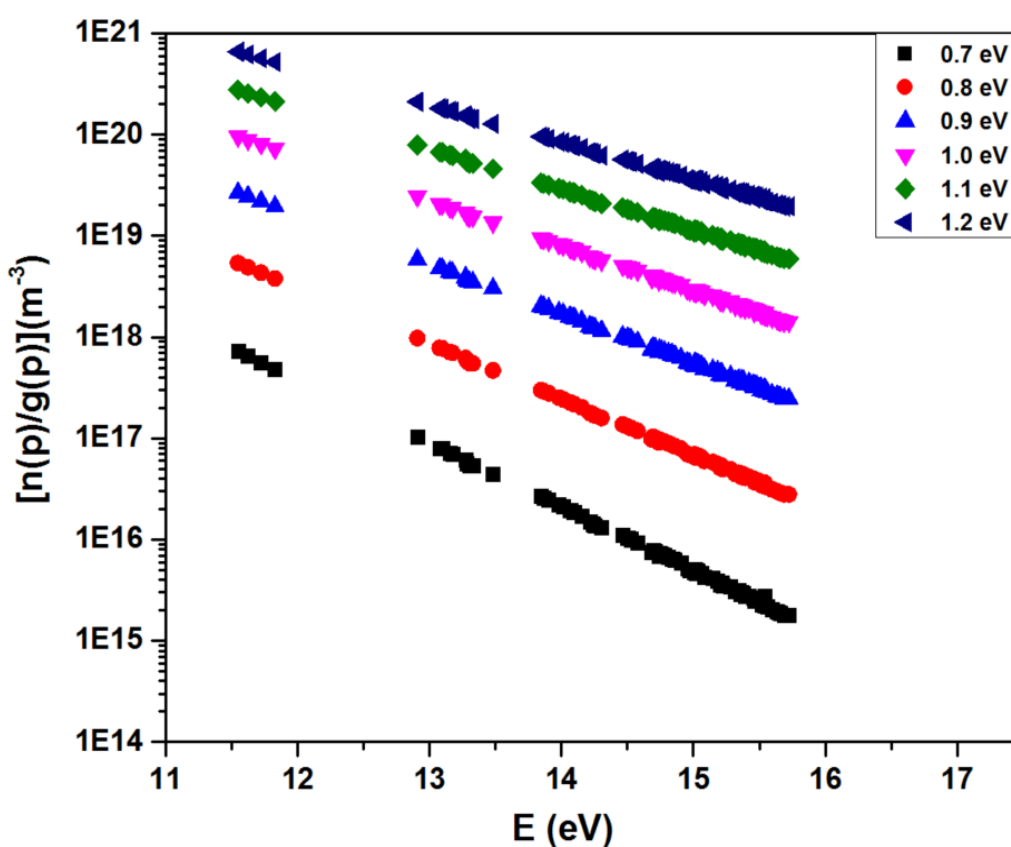


Figura 29 – Funções de Distribuição de Estados Atômicos (FDEA) para argônio com diferentes temperaturas de excitação.

Escolheu-se a menor temperatura de excitação eletrônica ($0,7\text{ eV}$) para as simulações de modo a verificar minuciosamente a influência dos metaestáveis sobre o perfil da FDEA, ou seja, se a função de distribuição de estados atômicos se comportaria realmente como uma reta, ampliando o gráfico da Figura 29 como visto no gráfico da Figura 30:

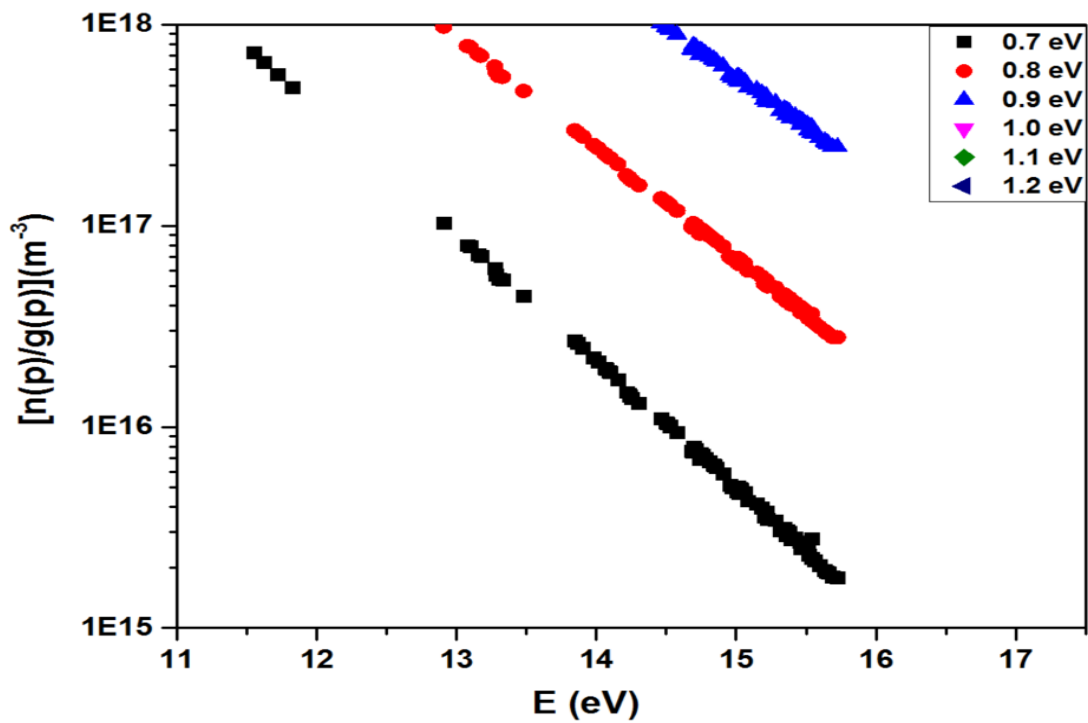


Figura 30 – Ampliação da FDEA para argônio na temperatura de excitação de 0,7 eV.

A utilização da menor temperatura de excitação auxilia a verificação do momento que o plasma está na iminência de sair do equilíbrio de Boltzmann e tender ao equilíbrio parcial local de Saha (vide Figura 31) como visto como resultado da experiência e evidencia a importância dos metaestáveis para essa faixa de energia dentro do sistema.

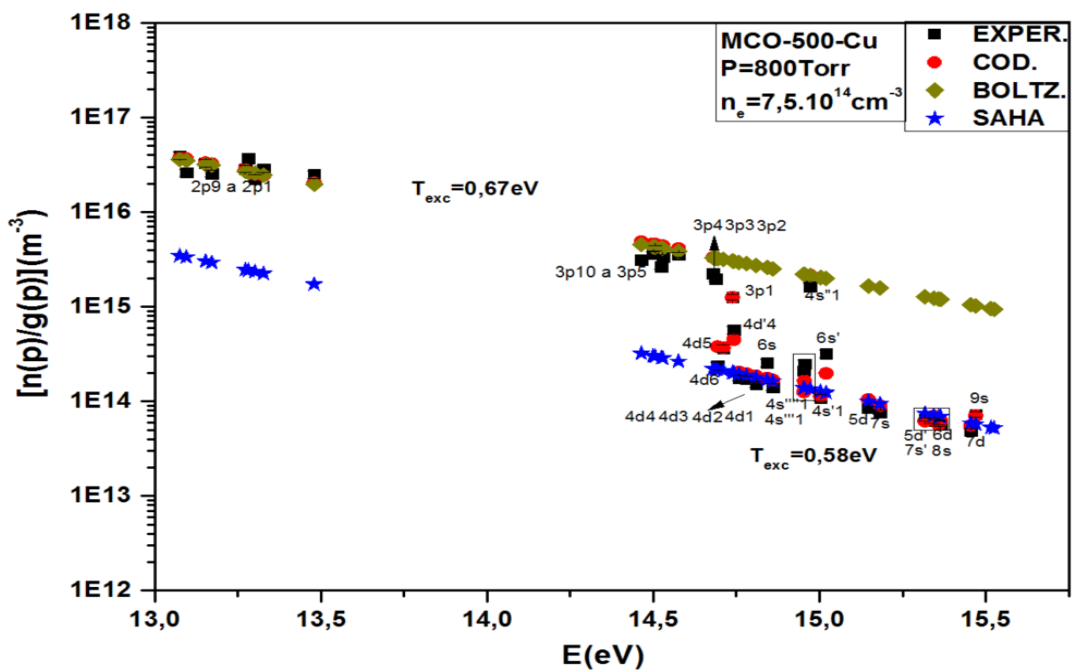


Figura 31 – FDEA do "ArI" para o MCO de cobre com furo de 500 μm e pressão de 800 Torr.

4.2 Influência dos Metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ Sobre a FDEA

Estabelecido o valor de temperatura de excitação eletrônica de 0,7 eV no qual ainda está presente o equilíbrio termodinâmico, os valores de densidade atômica de $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e densidade eletrônica de $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ foram mantidos para as várias simulações. Eliminou-se do arquivo de entrada do programa CRModel todas as transições associadas com os estados metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ (desexcitação emissiva vermelha e azul advindas do $4p$ e $5p$ respectivamente, desexcitação do radiativo (somente o $1s_3$, neste caso) e impacto eletrônico a partir do $3s^2 3p^5 4s^1$ ou $1p0$) assim como os impactos causados pelos mesmos nas colisões e nas transições radiativas, sejam diretas ou por cascadeamento. Com os resultados, obteve-se o gráfico da Figura 32 que apresenta duas formas, sendo uma com os metaestáveis presentes e outra sem a produção/influência dos mesmos. Há uma evidente saída do equilíbrio de Boltzmann pela FDEA resultante não apresentar uma reta no gráfico da simulação sem os metaestáveis.

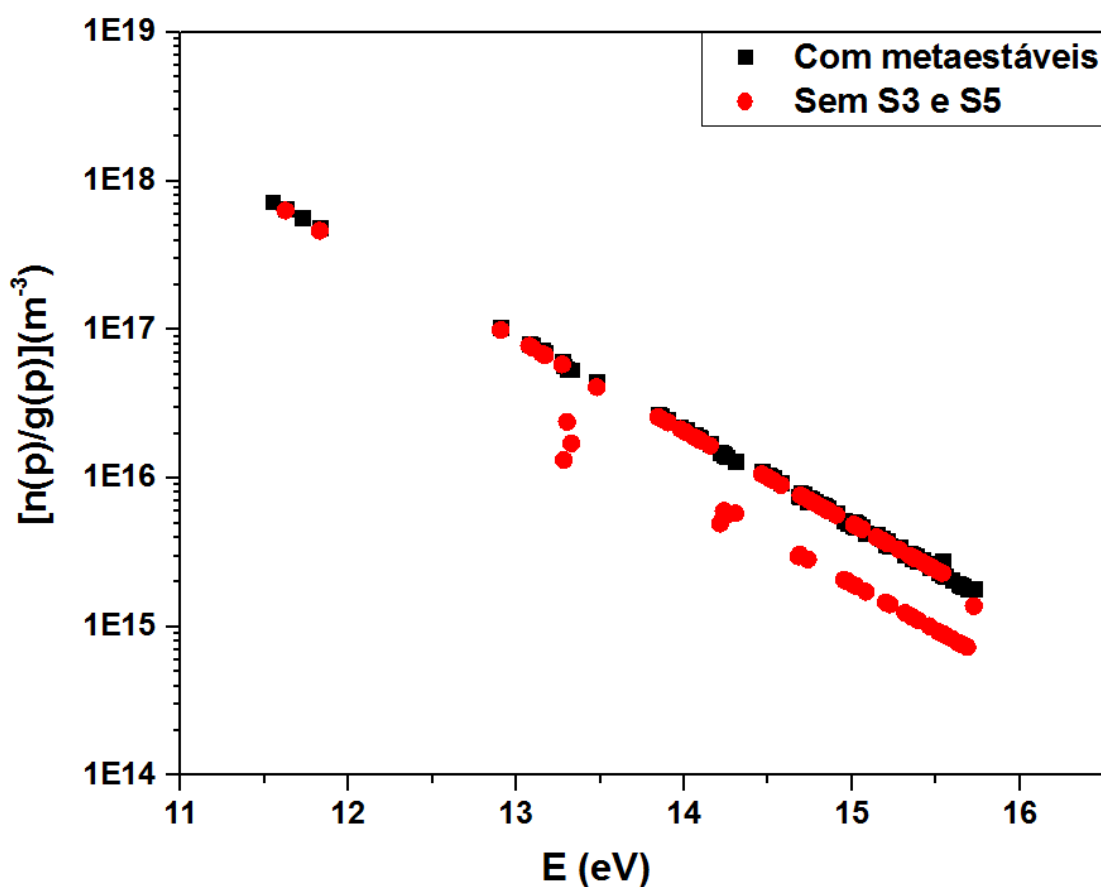


Figura 32 – FDEAs e a influência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. Dados do Experimento 1: (Densidade atômica = $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, densidade eletrônica = $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e temperatura de excitação = 0,7 eV).

Pelo perfil da curva apresentada, observa-se uma importância muito grande que os estados metaestáveis têm sobre a Função de Distribuição dos Estados Atômicos (FDEA): a retirada deles produz um gráfico com valores distorcidos em relação ao perfil esperado. A falta dos metaestáveis origina uma queda de valores em determinadas transições que podem causar uma interpretação errônea de que o plasma está saindo da situação de equilíbrio, transitando da distribuição de Boltzmann e está tendendo à distribuição de Saha. Logo, demonstra que a presença de metaestáveis é fundamental para a manutenção do equilíbrio, seja termodinâmico ou parcial local.

O *Experimento 1* é um microcatodo oco aberto e, para uma determinada faixa de pressão, essa condição facilita a perda do equilíbrio termodinâmico local, uma vez que há um grande fenômeno de difusão, com partículas sendo transportadas para fora do plasma. O plasma gerado foi um plasma fora de equilíbrio e fracamente ionizado. Os elétrons e os íons possuem diferentes temperaturas: no caso, os elétrons apresentaram uma temperatura de excitação eletrônica alta (por volta de 8123 K) e a temperatura dos íons foi a temperatura aproximada do gás (aproximadamente 787 K) que é bem baixa comparada com a temperatura eletrônica por causa da diferença de massa entre as duas espécies.

Assim, os elétrons, sendo elementos principais para a descarga no processo do microplasma, ganharam energia pela aplicação do campo elétrico reduzido (E/N), mas a energia não foi alta por causa da pressão próxima da pressão atmosférica. Essa energia fez com que elétrons colidissem com átomos e não gerassem ionizações e sim excitações (metaestáveis, por exemplo). Percebe-se pelos gráficos apresentados que houve uma produção significativa de metaestáveis no microplasma e estes têm uma importância muito grande na geração de íons: afinal, os metaestáveis precisam de pouca energia para ionizar-se (da ordem de 3 eV). Ignorar os metaestáveis no arquivo de entrada do CRModel causaria uma queda de valores da densidade de cada estado atômico porque não haveria excitação, ionização pelos metaestáveis e demais reações que são fundamentais para o preenchimento dos diversos estados atômicos.

Foram realizadas novas simulações para a verificação da influência de cada metaestável separadamente (sem o $1s_3$ sem o $1s_5$ e sem os dois metaestáveis). O gráfico da Figura 33 demonstra claramente que o efeito causado pela ausência do metaestável $1s_5$ é muito maior do que a ausência do efeito gerado pela ausência do metaestável $1s_3$:

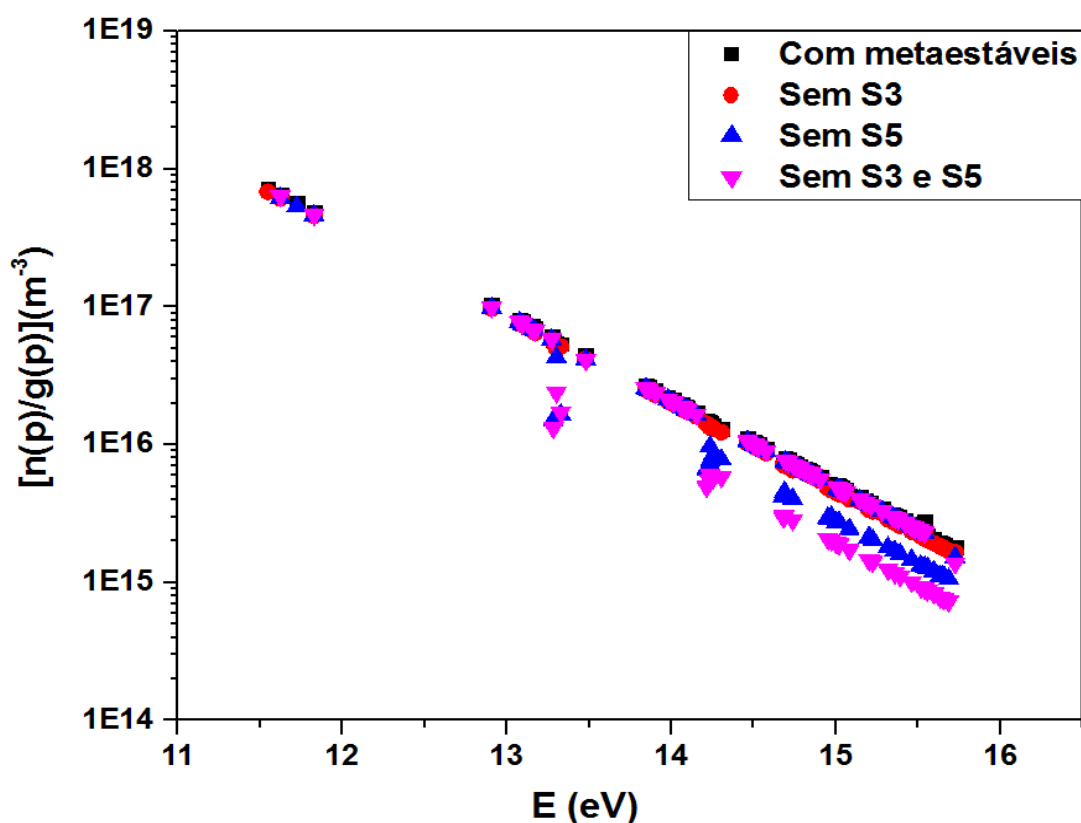


Figura 33 – FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$.

Aparentemente, o efeito da ausência do metaestável $1s_3$ não é tão significativa, mas não é nula. Se a ausência desse estado fosse nula, os perfis das FDEA's obtidos pela ausência do metaestável $1s_5$ e pela ausência de ambos metaestáveis seriam colineares, coincidiriam, o que não ocorreu. A diferença dos dois perfis citados é a influência da ausência do metaestável $1s_3$. Essa pequena diferença só foi visível porque o gráfico está em escala semilogarítmica que amplia visualmente esse valor.

O estado $1s_5$ requer uma menor energia para ser gerado ($11,548\text{ eV}$) do que o metaestável $1s_3$ ($11,723\text{ eV}$). Pela seção de choque, combinada com os efeitos de geração ter como um dos elementos principais a excitação a partir do $3p^5 4s^1$ (ou $1p0$ na notação de Paschen), e pela menor energia requerida, é possível que sua população e consequente densidade apresentem uma quantidade maior dentre os metaestáveis produzidos.

No Estado Quase Estacionário (SEQE), conforme o trabalho de (BATES, 1962), a analogia com um sistema de vasos comunicantes com dois reservatórios de partículas do nível fundamental e do nível iônico que contribuem para preencher a parte do meio de vasos

comunicantes que são os vários reservatórios para cada estado excitado (Figura 26) pode ser vista de outro ângulo.

Como há a geração significativa de metaestáveis, é como se o reservatório de partículas do nível fundamental contribuísse para preencher um reservatório intermediário: o reservatório dos metaestáveis, representado na Figura 34. E neste reservatório, a espécie $1s_5$ tem uma quantidade muito maior do que a espécie $1s_3$. Se este reservatório de metaestáveis for retirado, há uma distribuição errônea de partículas nos diferentes níveis de energia, o que denota uma influência maior do reservatório do nível fundamental do que o nível iônico no caso das condições do *Experimento 1*. Isso é coerente com o microplasma que é, por natureza, fracamente ionizado.

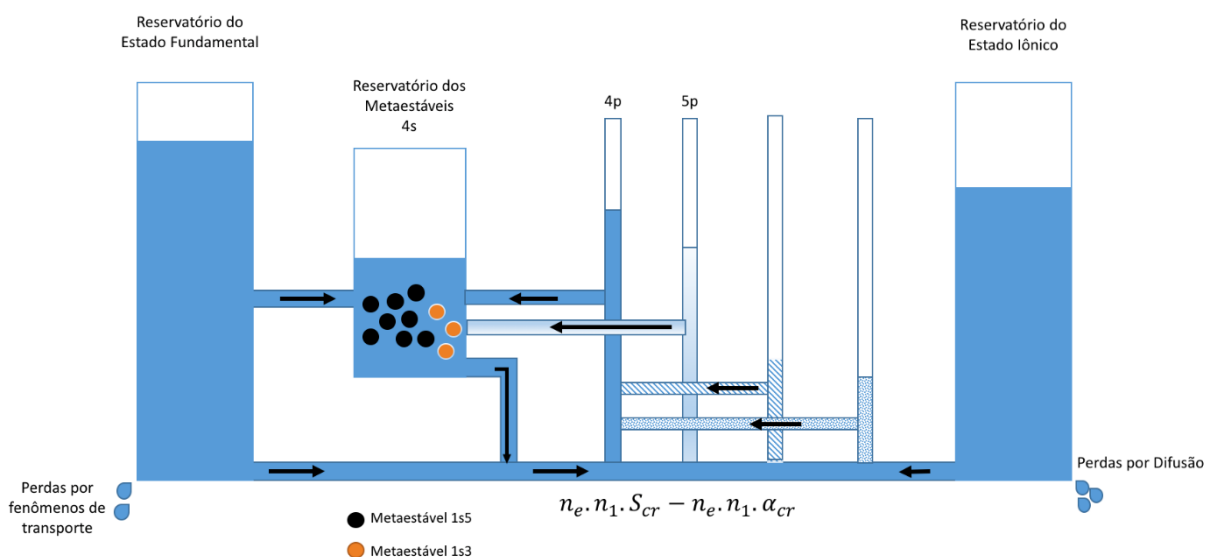


Figura 34 – Reservatórios com a participação de cada no preenchimento de partículas nos diversos níveis de energia. Analogia com sistema de vasos comunicantes.

4.3 Influência dos Radiativos $1s_2$ e $1s_4$ Sobre a FDEA

Analogamente aos procedimentos do tópico anterior, foram feitas diversas simulações com os mesmos parâmetros considerados de densidades e temperatura e foram retiradas do arquivo de entrada do CRModel as transições e os efeitos gerados pelos estados radiativos $1s_2$ e $1s_4$, mantendo os metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$. O gráfico da Figura 35 mostra que, na retirada destes estados, mesmo somando seus efeitos, praticamente não há influência no equilíbrio, mantendo a forma gráfica da FDEA como uma reta, como se estivesse em equilíbrio de Boltzmann.

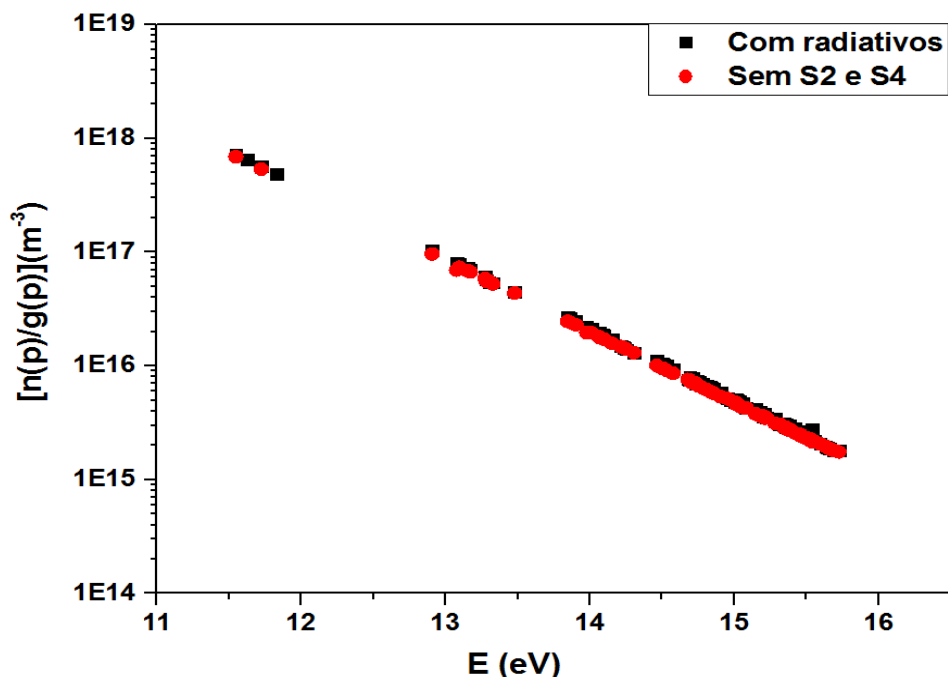


Figura 35 – FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$. Dados do Experimento 1: (Densidade atômica = $9,85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, densidade eletrônica = $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e temperatura de excitação = $0,7 \text{ eV}$).

O gráfico da Figura 36 mostra de forma clara que a influência dos estados radiativos ($1s_2$ e $1s_4$), isoladamente ou somados, produz pouca alteração quando comparado com a reta que mantém a presença destas espécies. Assim, a quantidade desses estados não é tão significativa de modo que as suas ausências possam perturbar o equilíbrio nas condições dadas pela experiência.

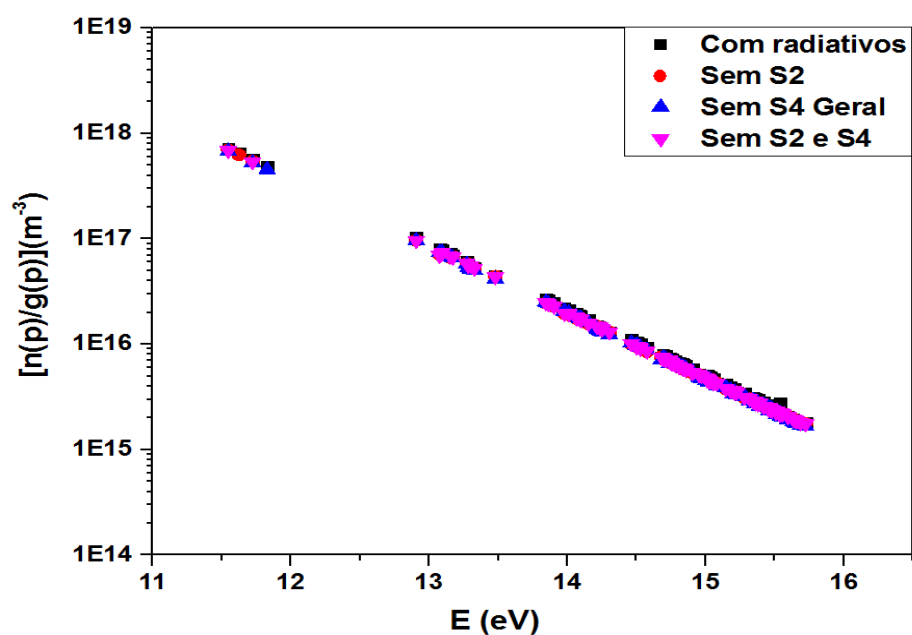


Figura 36 – FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$.

4.4 O Parâmetro $b(p)$

Os resultados obtidos para o parâmetro $b(p)$ no *Experimento 1* a cada estado foram maior do que um ($b(p) > 1$), especialmente nos estados associados aos níveis $4p$ e $5p$ e próximo de 1 para os estados superiores a esses como apresentado na Figura 37:

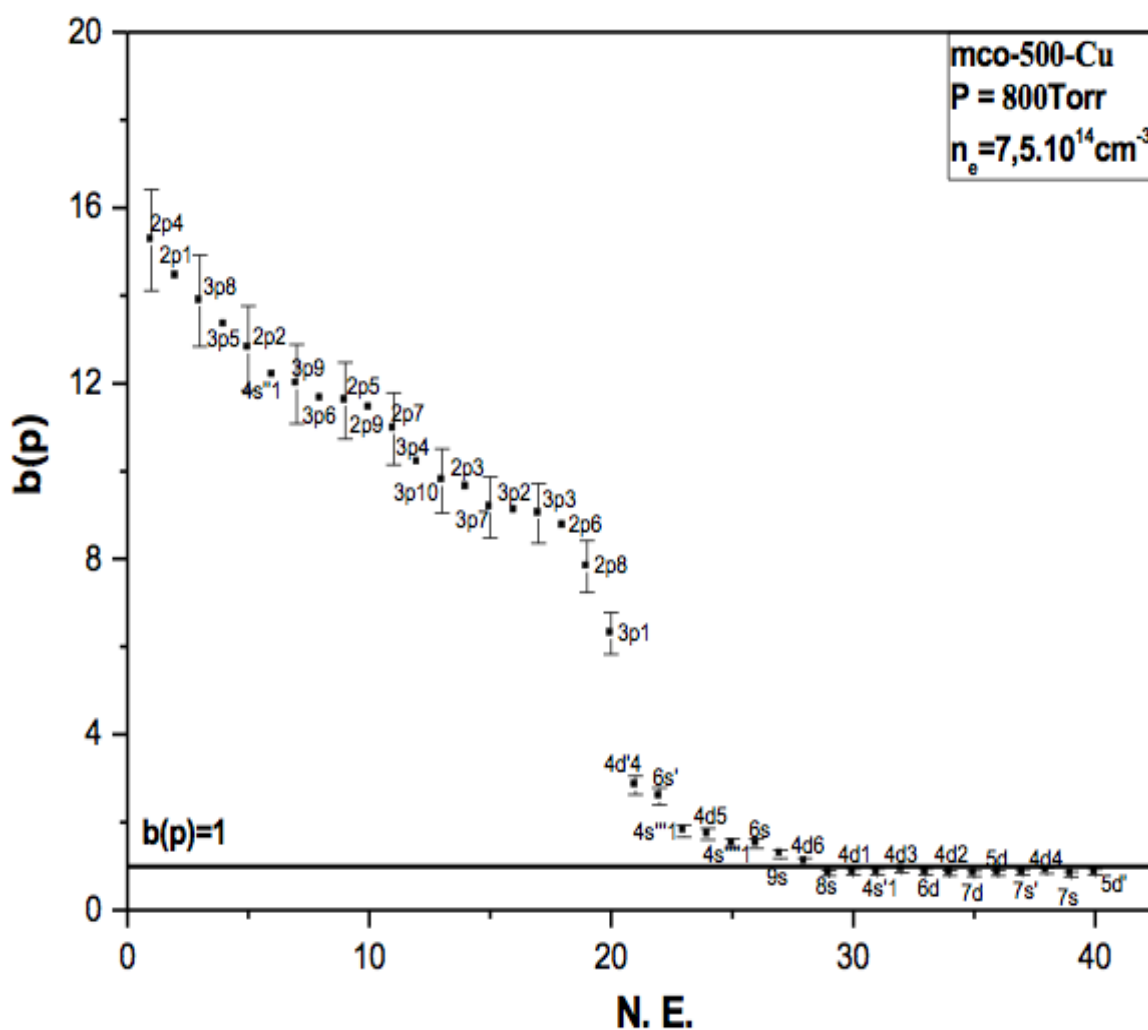


Figura 37 – Parâmetro $b(p)$ e os diversos estados de energia (N.E) no Experimento 1 (GOMES, 2011).

No caso em que $b(p) > 1$, o plasma é de ionização e, com isso, apresenta balanços impróprios. Dentre vários tipos de balanços impróprios, dois são dominantes sendo eles o balanço corona (BC) e o balanço de saturação de excitação (BSE). No caso do primeiro balanço, há a produção de um estado por meio de colisão dos elétrons e sua destruição por decaimento espontâneo radiativo. No segundo balanço, há a produção de um estado por

excitação de um nível inferior e sua destruição pela excitação deste para um nível adjacente superior.

O balanço impróprio predominante é o balanço corona nos estados pertencentes aos níveis $4p$ e $5p$, pois os valores de $b(p)$ são muito altos e, num plasma fracamente ionizado, não uma população considerável de espécies em energias altas que, por colisão, poderiam gerar metaestáveis, característica do balanço de saturação de excitação (BSE). Para níveis acima de $5p$, há o balanço impróprio de saturação por excitação porque os níveis de energia são muito próximos entre si no argônio e tal situação possibilita facilmente que elétrons se excitam, subindo de nível até a ionização que se tornariam elétrons livres. Alguns podem não recombinar e serem levados para fora do sistema por difusão. Alguns níveis de energia acima do $5p$ tem o equilíbrio de Saha parcial local por apresentar $b(p) = 1$.

No microplasma, não há o equilíbrio termodinâmico completo (ET) nem o equilíbrio termodinâmico local (ETL). Com isso, as funções de distribuição de Boltzmann e Saha não estão sobrepostas com a função obtida experimentalmente. Quando há o equilíbrio termodinâmico ou o equilíbrio termodinâmico local, a função de distribuição de estados atômicos pode ser descrita por qualquer uma destas funções (Boltzmann ou Saha) e a FDEA do experimento tem que coincidir. Isto não acontece porque a função de distribuição de energia dos elétrons que é uma maxwelliana, num microcatodo oco aberto, possui uma cauda com forte desvio conforme apresentado na parte teórica.

Na simulação, constatou-se que os metaestáveis possuem grande influência sobre a FDEA, sobretudo o metaestável $1s_5$. As alterações oriundas sobre os valores de $n(p)$'s modificam, por sua vez, os resultados de $b(p)$'s. Sendo assim, podem influenciar nos balanços próprios e impróprios. Se não levar em conta os metaestáveis, é possível ter interpretações errôneas dependendo do estado de energia devido à queda de valores de $b(p)$, especialmente nos estados de mais altas energia próximas do contínuo aonde os valores $b(p)$ são próximos de 1 e a retirada de metaestáveis produz uma queda no valor nominal para menos do que 1 como visto na Figura 38. Isso significa que alguns estados que poderiam ser entendidos como plasma de ionização podem ser considerados erroneamente como plasma de recombinação devido à retirada de metaestáveis.

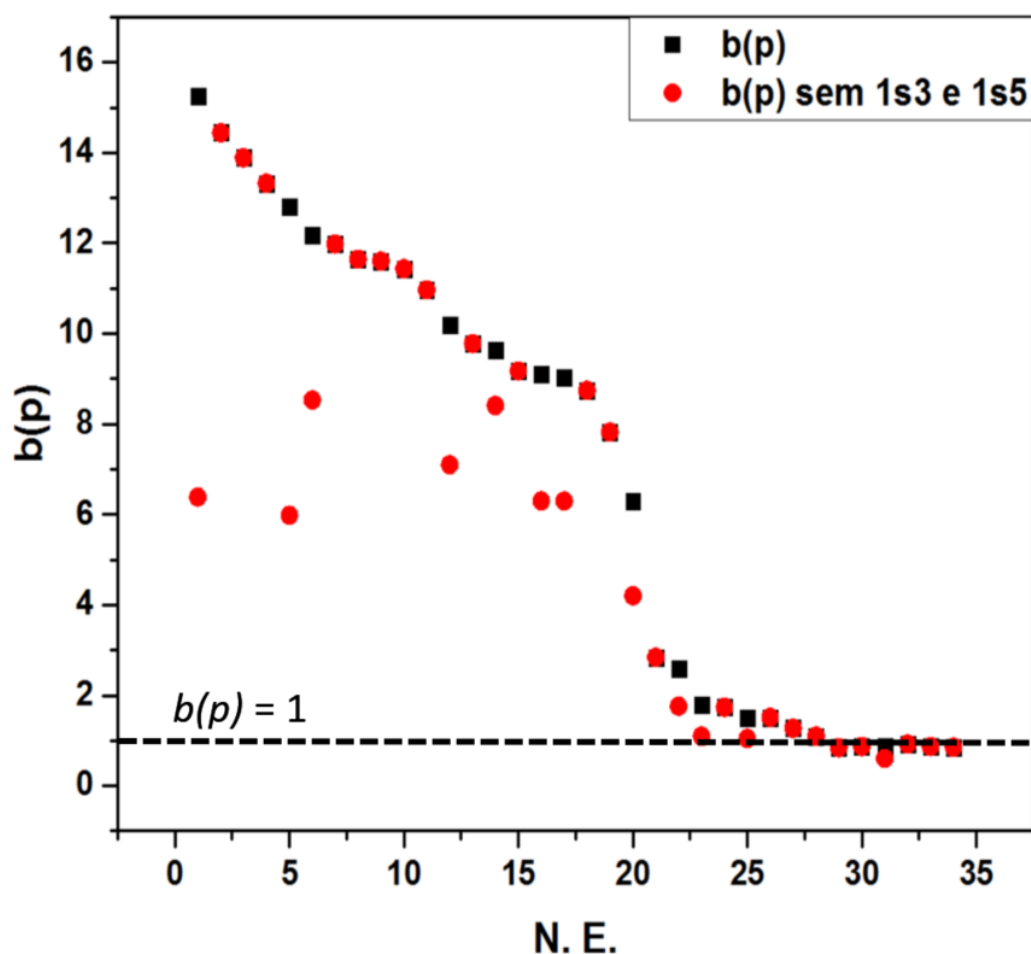


Figura 38 – Parâmetro $b(p)$ e os diversos estados de energia (N.E) no Experimento 1 e o modo simulado sem a presença dos metaestáveis. Há uma considerável queda nos valores de $b(p)$ em alguns estados. (GOMES, 2011).

Diante do exposto acima, conclui-se que a presença de metaestáveis é importante para os processos de equilíbrios e até mesmo para definir o regime do plasma (ionização ou recombinação). Em níveis elevados próximos do contínuo, a cauda da Figura 37 demonstra que a função de distribuição tende ao equilíbrio de Saha parcial local com $b(p) = 1$. Sendo assim, a presença de metaestáveis torna-se crucial para manter a FDEA com este equilíbrio em certos pontos do plasma. Retirando os metaestáveis, certos níveis decaíram de tal modo que $b(p) < 1$ (em torno de 0,7): significaria que, na retirada dos metaestáveis, os elétrons realizariam colisões e ionizações, recombinando posteriormente e teria pouquíssimos estados com equilíbrio de Saha parcial local. As Figuras 39 e 40 ilustram a função de distribuição típica para o plasma de argônio em ionização, com a presença de metaestáveis e com a sua retirada, respectivamente.

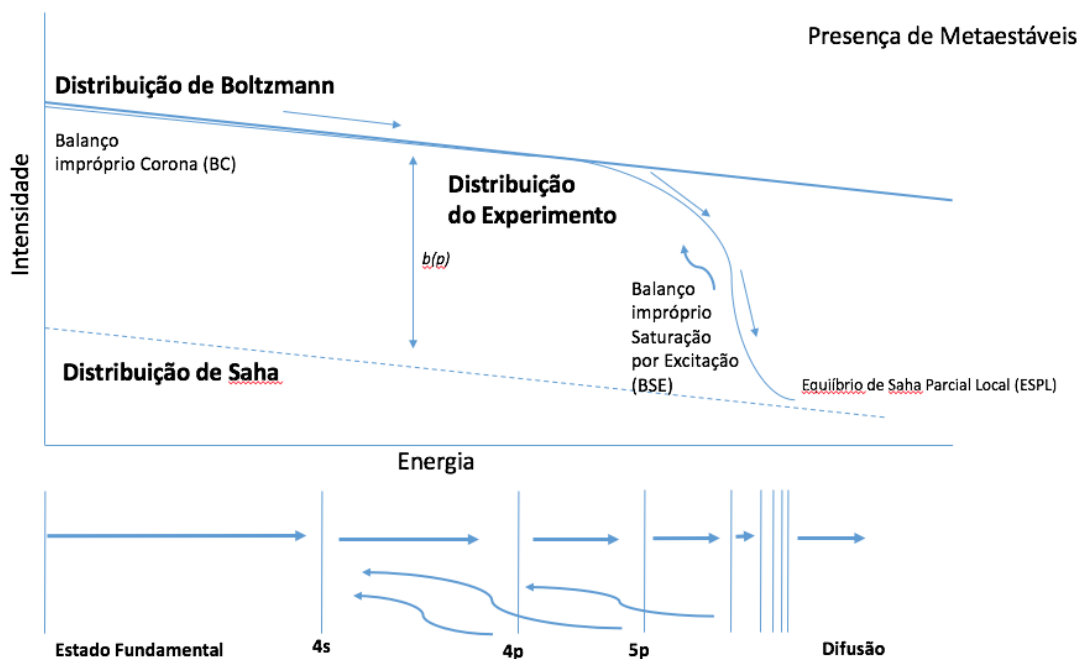


Figura 39 – Esquemático da FDEA típica para plasma de ionização de argônio na presença de metaestáveis.

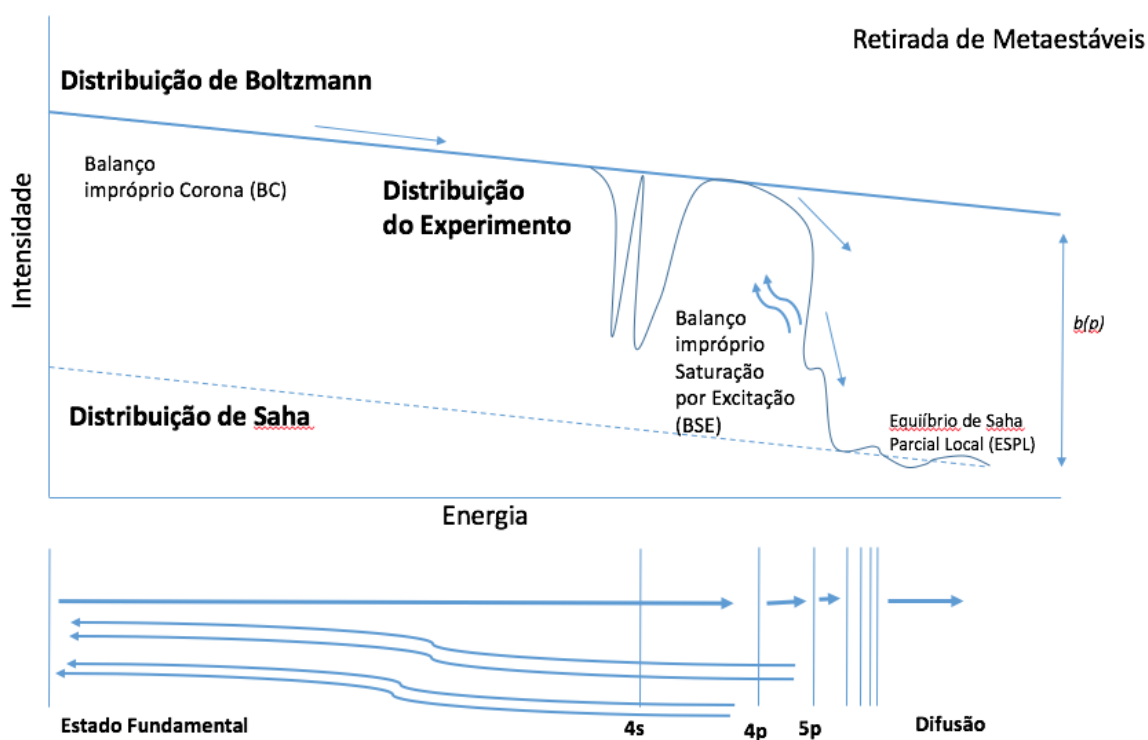


Figura 40 – Esquemático da FDEA para plasma de ionização de argônio na retirada de metaestáveis. Há uma significativa alteração na região de níveis de mais alta energia, com poucos pontos em Equilíbrio de Saha Parcial Local.

De acordo com essas Figuras, os elétrons seriam conduzidos por recombinação, mas, num sistema aberto como o do experimento em questão, muitos seriam levados por difusão para fora do sistema o que afetaria mais o equilíbrio. Sabendo ainda que, num microcatodo oco, há uma fraca ionização e que os elétrons são fundamentais para a manutenção do plasma, seria possível que o plasma não se mantivesse facilmente ou seria necessário fornecer mais energia via campo elétrico para que continuasse a existir.

4.5 A Influência da Pressão

Para verificar o efeito da pressão sobre a FDEA, foram simulados outros dois experimentos do artigo (PETZENHAUSER; et al, 2001), sendo descargas em argônio em microcatodo oco com pressões inferiores ao do *Experimento 1*. Com os dados do artigo e os valores aproximados dos gráficos dos experimentos, obteve-se as Tabelas 19 e 20:

Tabela 19 –Dados do *Experimento 2* para descarga em argônio em microcatodo oco. A pressão é menor (300 Torr) do que o *Experimento 1* (800 Torr).

<i>Experimento 2</i>
Pressão: 400 <i>miliBar</i> (300 Torr)
Densidade Atômica: $2,41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Temperatura de elétrons: 0,991 eV
Densidade de elétrons: $9,28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Tabela 20 – Dados do *Experimento 3* para descarga em argônio em microcatodo oco. A pressão é menor ainda (150 Torr) do que os outros experimentos.

<i>Experimento 3</i>
Pressão: 200 <i>miliBar</i> (150 Torr)
Densidade Atômica: $1,38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Temperatura de elétrons: 1,03 eV
Densidade de elétrons: $8,93 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

Utilizou-se o modelo colisional radiativo CRModel nos dois experimentos (400 *miliBar* e 200 *miliBar*), preenchendo arquivos de entrada e foram simuladas tanto a condição normal com a presença dos metaestáveis $1S_3$ e $1S_5$ como sua retirada: verificou que, em ambos os casos, a retirada destas espécies provocam, de fato, alterações na função de distribuição atômica (FDEA) tanto no *Experimento 2* como no *Experimento 3* conforme os gráficos das Figuras 41 e 42. As mesmas influências que foram suprimidas do arquivo de entrada do *Experimento 1* foram retiradas nos arquivos de entrada para os outros dois experimentos.

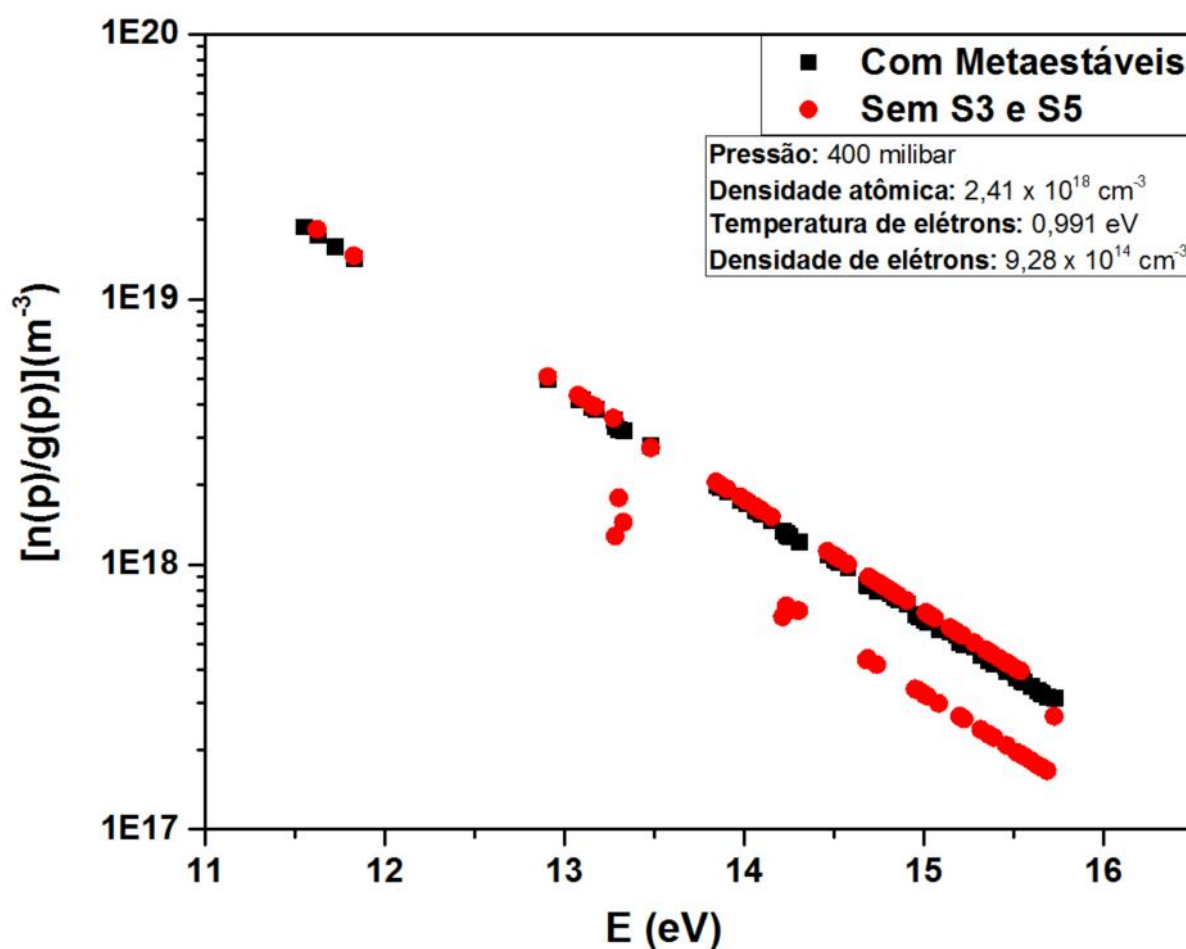


Figura 41 – FDEA de uma descarga em argônio ($P = 400$ *miliBar*) com a presença de metaestáveis e a retirada destas espécies. Há uma queda dos valores em determinados estados de energia.

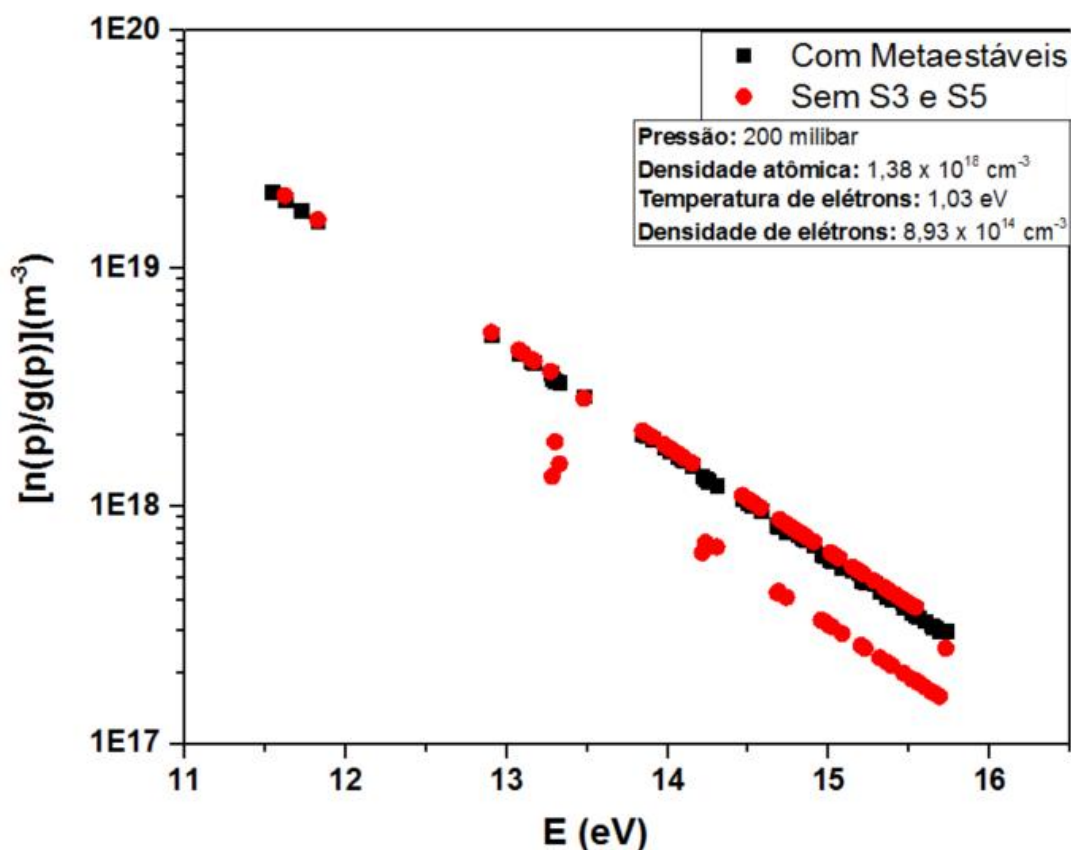


Figura 42 – FDEA de uma descarga em argônio ($P = 200 \text{ milibar}$) com a presença de metaestáveis e a retirada destas espécies. Há uma queda dos valores em determinados estados de energia.

Mesmo com a diminuição da pressão (de 800 Torr para 300 Torr e para 150 Torr), os metaestáveis continuam a influenciar consideravelmente a situação de equilíbrio, sobretudo o equilíbrio termodinâmico local. Os gráficos das Figuras 32, 41 e 42 apresentam similaridades nos estados que são influenciados pela retirada de metaestáveis.

Como os estados afetados são similares, nos *Experimento 2* e *3* foram obtidos todos os casos aonde houveram significativas diferenças para identificar quais transições do argônio seriam afetadas, pontualmente estudadas como demonstram, por exemplo, as Figuras 43 – 46 extraídas do *Experimento 2*.

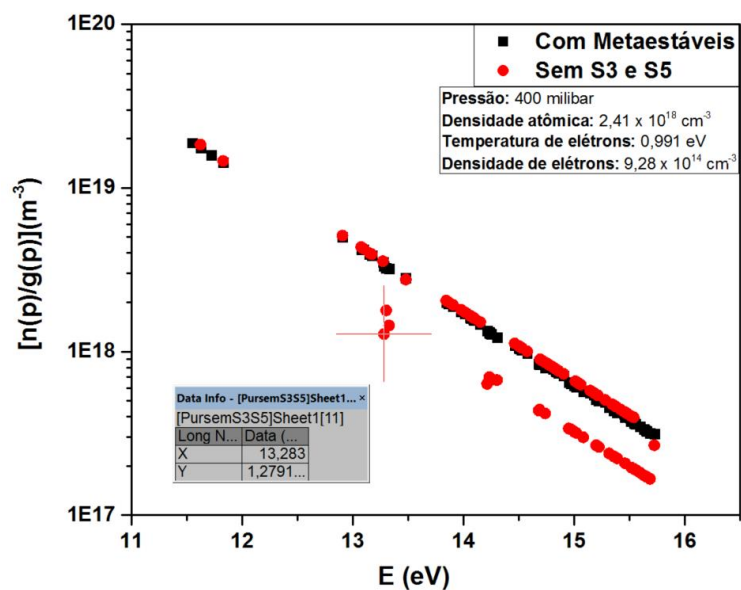


Figura 43 – Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 12 do *Ar I* é apresenta uma grande queda de valor.

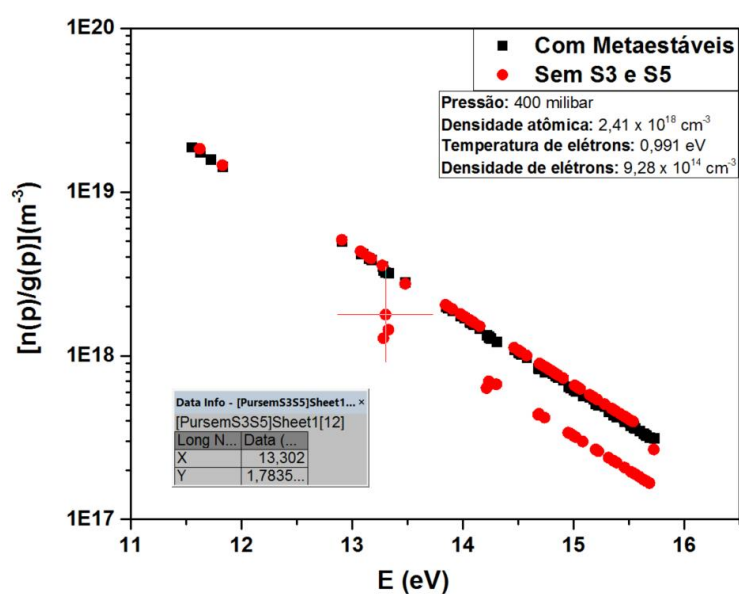


Figura 44 – Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 13 do *Ar I* é apresenta uma grande queda de valor.

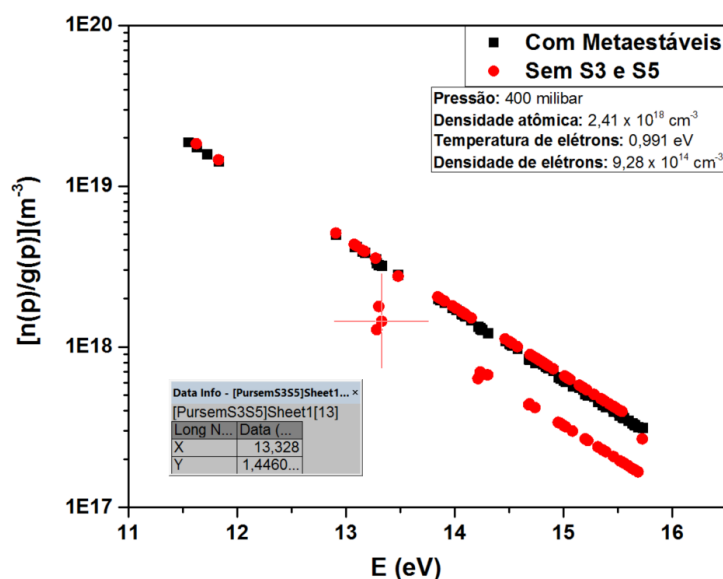


Figura 45 – Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 14 do *Ar I* é apresenta uma grande queda de valor.

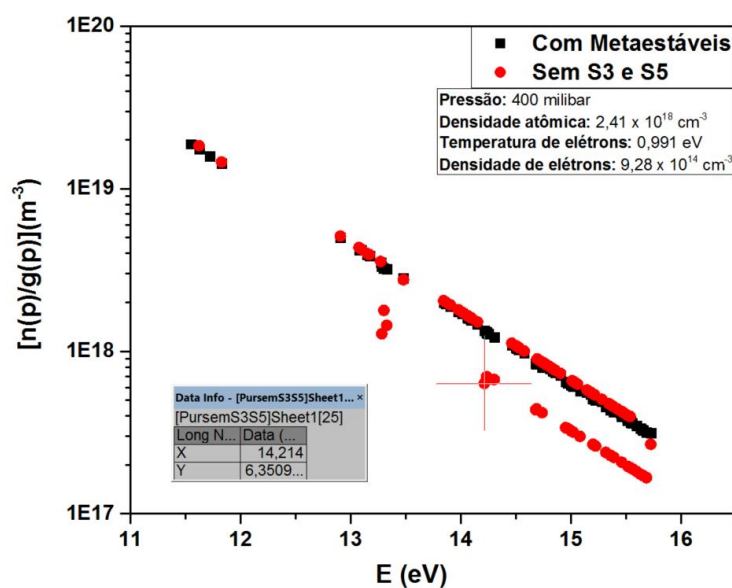


Figura 46 – Obtenção das transições que são muito influenciadas pela retirada dos metaestáveis. A transição 26 do *Ar I* é apresenta uma grande queda de valor.

Nos dois experimentos, as transições afetadas foram referentes ao *Ar I* com o momento angular do caroço $J_c = 1/2$ (sistema principal). Este sistema principal deve, possivelmente, apresentar uma concentração elevada e/ou uma seção de choque maior para a faixa de energia considerada, o que proporciona uma possibilidade maior de formação de metaestáveis. Na Tabela 21 estão listadas todas as transições que foram substancialmente

afetadas no *Experimento 2* e no *Experimento 3* e na Figura 47 estão representadas todas as transições obtidas por inspeção gráfica:

Tabela 21 – Transições afetadas pela retirada dos metaestáveis no Ar I

Energia	Número da Transição
13,283	12
13,302	13
13,328	14
14,214	26
14,234	27
14,236	28
14,241	29
14,255	30
14,304	31
14,681	38
14,687	39
14,688	40
14,738	43
14,953	52
14,955	53
14,972	54
15,004	55
15,020	57
15,083	63
15,201	66

15,202	67
15,205	68
15,224	70
15,317	72
15,359	74
15,391	77
15,461	80
15,516	84
15,541	86
15,558	88
15,600	90
15,634	91
15,657	92
15,659	93
15,687	94

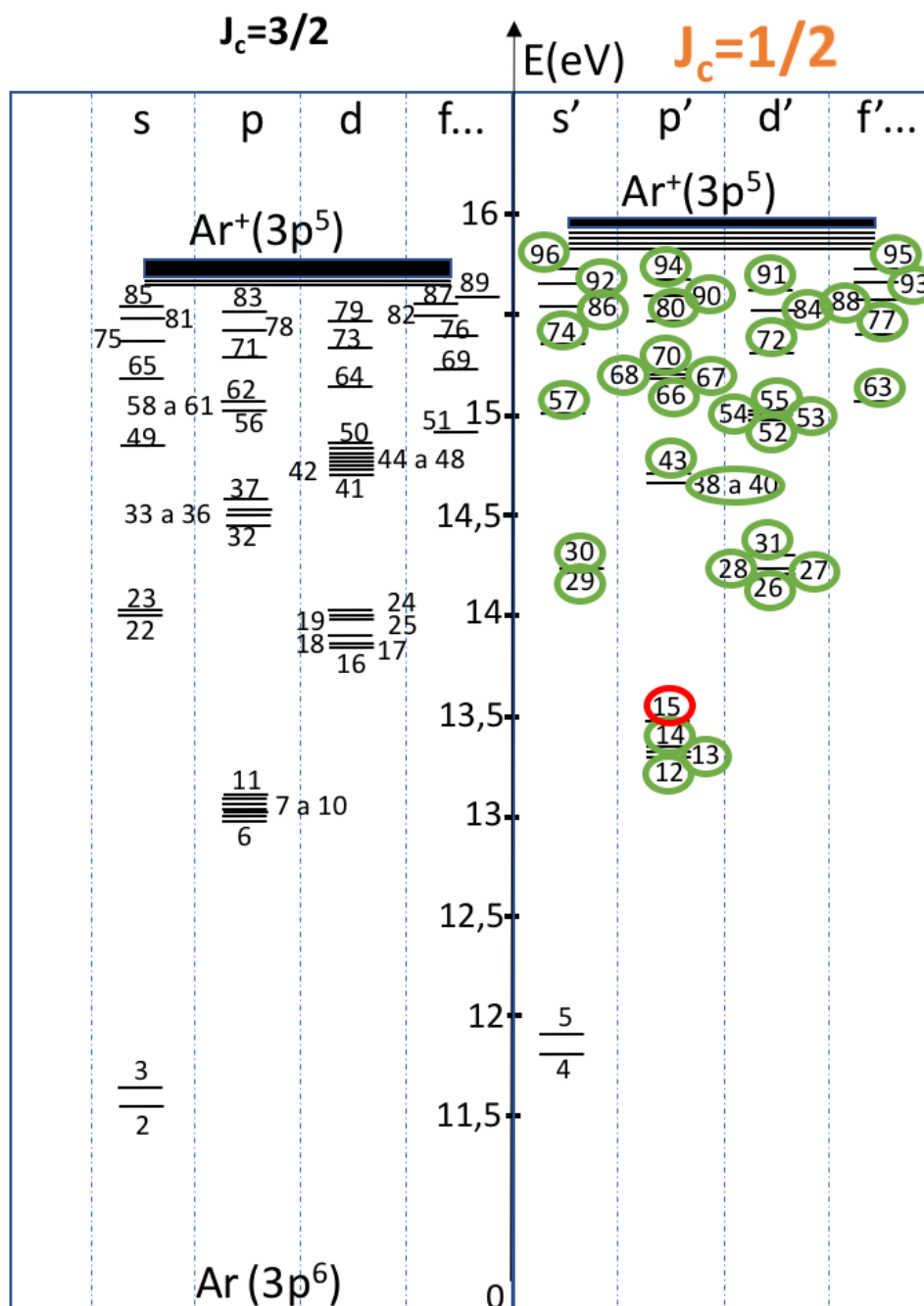


Figura 47 – Estados de energia que são fortemente influenciados pela retirada de metaestáveis.

Dentre todas as transições entre os estados excitados do argônio com o caroço $J_c = 1/2$, a transição 15 ($E = 13,480 \text{ eV}$) não apresentou significativa alteração com a retirada dos metaestáveis tanto no *Experimento 2* como no *Experimento 3*. O mesmo se repete no *Experimento 1* e pode ser constatado na Figura 32 pelo valor de energia $13,480 \text{ eV}$, cujos pontos são colineares (com e sem os metaestáveis).

Foram feitos os gráficos com a influência da retirada de cada metaestável separadamente e em conjunto nos dois experimentos (2 e 3) e comparados com o que ocorreu no *Experimento 1*. As Figura 48 (*Experimento 2*), Figura 49 (*Experimento 3*) e Figura 33 (*Experimento 1*) são similares. Isso demonstra que, mesmo com a queda de pressão, os metaestáveis continuam a apresentar grande importância no equilíbrio com a predominância do metaestável $1s_5$. A retirada do metaestável $1s_5$ provoca discrepâncias significativas e variações.

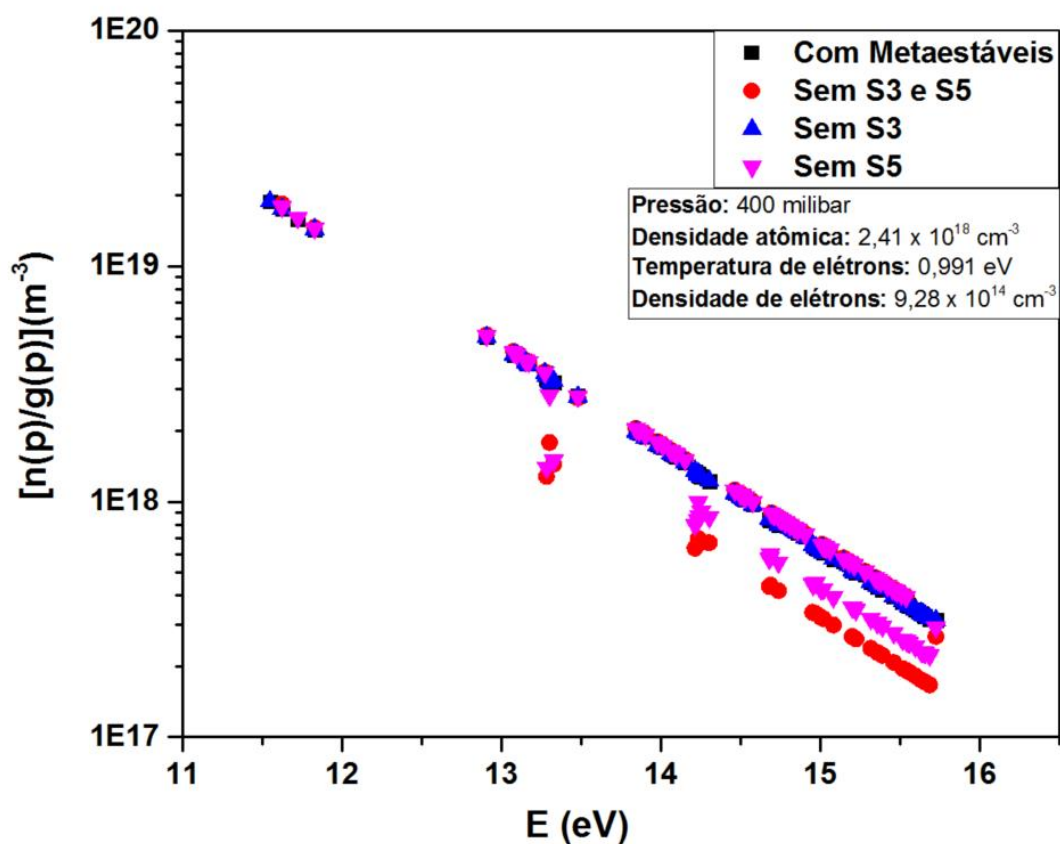


Figura 48 – FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ na pressão de 400 milibar (300 Torr).

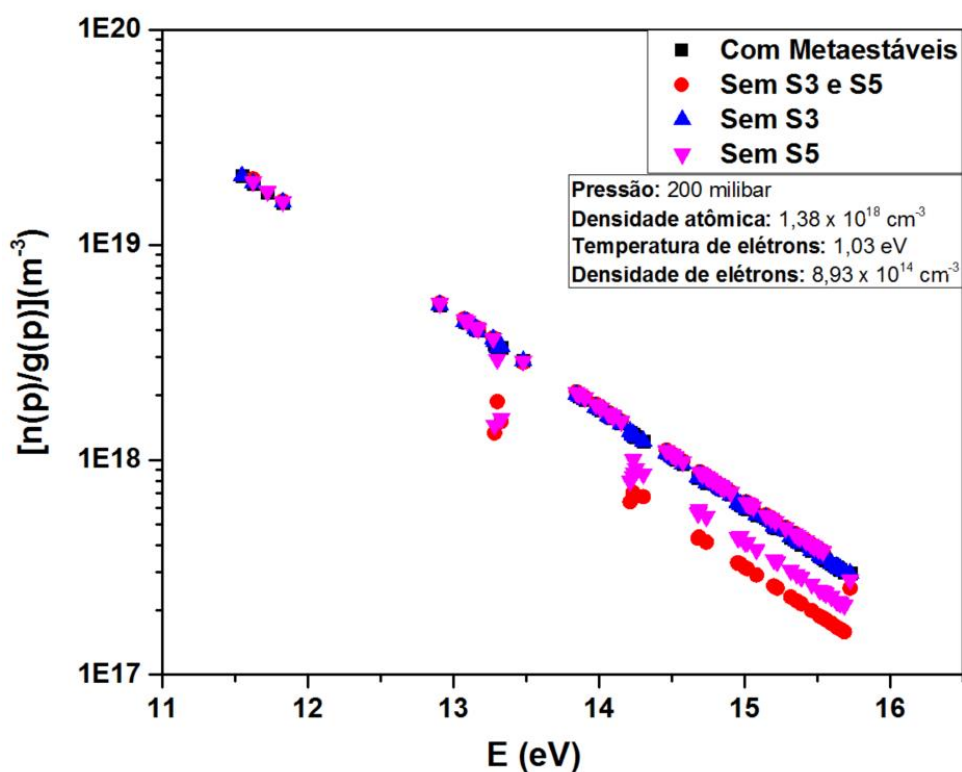


Figura 49 –FDEAs para argônio simulando as situações de ausência dos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ na pressão de 200 milibar (150 Torr).

Assim como ilustrado na Figura 50 para o *Experimento 2*, verificou o valor da diferença existente para cada ponto discrepante, seja pela retirada do metaestável $1s_3$ ou $1s_5$ para estabelecer o percentual de influência gerada pela ausência de cada um deles:

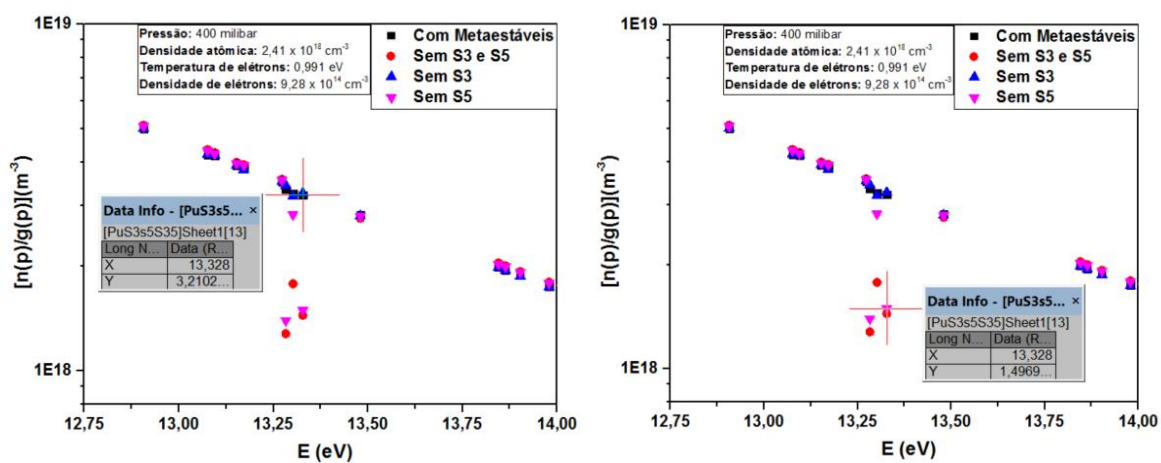


Figura 50 – Exemplo de medida de discrepância para o estado 14 (13,328 eV) do *Experimento 2*.

Todas as transições afetadas foram determinadas e foram calculadas as variações percentuais relativas pela retirada de cada metaestável em relação à manutenção dos dois metaestáveis em cada transição, bem como a média de variação tanto pela retirada do metaestável $1s_3$ como o $1s_5$. Os valores constam das Tabelas 22 e 23 dos *Experimentos* 2 e 3, respectivamente:

Tabela 22 – Variação percentual relativa pela retirada de cada metaestável para a pressão de 300 Torr.

Energia	Número da Transição	Com Metaestáveis	Sem $1s_3$	Sem $1s_5$	Variação % pela retirada do $1s_3$	Variação % pela retirada do $1s_5$
13,283	12	3,34E+18	3,43E+18	1,40E+18	2,72	58,16
13,302	13	3,24E+18	3,20E+18	2,82E+18	1,27	12,92
13,328	14	3,21E+18	3,26E+18	1,50E+18	1,55	53,37
13,480	15	2,82E+18	2,80E+18	2,79E+18	0,61	0,89
14,214	26	1,34E+18	1,35E+18	7,96E+17	1,31	40,45
14,234	27	1,31E+18	1,32E+18	8,35E+17	0,78	36,36
14,236	28	1,30E+18	1,30E+18	9,98E+17	0,19	23,47
14,241	29	1,29E+18	1,30E+18	8,68E+17	0,75	32,91
14,255	30	1,28E+18	1,28E+18	9,09E+17	0,39	28,81
14,304	31	1,22E+18	1,23E+18	8,59E+17	0,50	29,74
14,681	38	8,44E+17	8,50E+17	5,72E+17	0,72	32,20
14,687	39	8,39E+17	8,44E+17	5,78E+17	0,54	31,10
14,688	40	8,38E+17	8,41E+17	5,97E+17	0,41	28,74
14,738	43	7,95E+17	7,99E+17	5,52E+17	0,52	30,50
14,953	52	6,49E+17	6,52E+17	4,48E+17	0,53	30,96
14,955	53	6,48E+17	6,51E+17	4,44E+17	0,61	31,49
14,972	54	6,36E+17	6,39E+17	4,50E+17	0,44	29,21

15,004	55	6,17E+17	6,21E+17	4,25E+17	0,55	31,10
15,020	57	6,07E+17	6,10E+17	4,26E+17	0,48	29,93
15,083	63	5,72E+17	5,76E+17	3,93E+17	0,56	31,32
15,201	66	5,10E+17	5,12E+17	3,56E+17	0,49	30,11
15,202	67	5,09E+17	5,12E+17	3,56E+17	0,50	30,17
15,205	68	5,08E+17	5,10E+17	3,56E+17	0,48	29,85
15,224	70	4,98E+17	5,01E+17	3,48E+17	0,50	30,25
15,317	72	4,55E+17	4,58E+17	3,18E+17	0,49	30,10
15,359	74	4,37E+17	4,39E+17	3,06E+17	0,49	29,86
15,391	77	4,24E+17	4,07E+17	2,84E+17	0,45	30,10
15,461	80	3,96E+17	3,98E+17	2,77E+17	0,49	30,08
15,516	84	3,75E+17	3,77E+17	2,59E+17	0,54	30,98
15,541	86	3,66E+17	3,68E+17	2,56E+17	0,45	29,80
15,558	88	3,60E+17	3,62E+17	2,52E+17	0,45	29,91
15,600	90	3,47E+17	3,49E+17	2,43E+17	0,45	29,88
15,634	91	3,35E+17	3,37E+17	2,31E+17	0,51	30,94
15,657	92	3,30E+17	3,32E+17	2,30E+17	0,48	29,99
15,659	93	3,27E+17	3,28E+17	2,28E+17	0,46	29,96
15,687	94	3,18E+17	3,19E+17	2,22E+17	0,45	29,85
				Média de Variação	0,45%	29,85%

Tabela 23 – Variação percentual relativa pela retirada de cada metaestável para a pressão de 150 Torr.

Energia	Número da Transição	Com Metaestáveis	Sem 1s ₃	Sem 1s ₅	Variação % pela retirada do 1s ₃	Variação % pela retirada do 1s ₅
13,283	12	3,46E+18	3,55E+18	1,45E+18	2,64	58,08
13,302	13	3,36E+18	3,31E+18	2,93E+18	1,27	12,63
13,328	14	3,32E+18	3,37E+18	1,55E+18	1,50	53,25
13,480	15	2,90E+18	2,88E+18	2,88E+18	0,58	0,81
14,214	26	1,34E+18	1,36E+18	7,97E+17	1,28	40,47
14,234	27	1,31E+18	1,32E+18	8,35E+17	0,74	36,30
14,236	28	1,30E+18	1,30E+18	1,00E+18	0,11	23,13
14,241	29	1,29E+18	1,30E+18	8,70E+17	0,71	32,78
14,255	30	1,28E+18	1,28E+18	9,11E+17	0,36	28,58
14,304	31	1,22E+18	1,22E+18	8,59E+17	0,47	29,53
14,681	38	8,29E+17	8,35E+17	5,63E+17	0,68	32,06
14,687	39	8,25E+17	8,29E+17	5,70E+17	0,50	30,93
14,688	40	8,23E+17	8,26E+17	5,89E+17	0,37	28,50
14,738	43	7,79E+17	7,83E+17	5,43E+17	0,48	30,31
14,953	52	6,31E+17	6,34E+17	4,37E+17	0,50	30,78
14,955	53	6,30E+17	6,33E+17	4,32E+17	0,57	31,32
14,972	54	6,18E+17	6,21E+17	4,39E+17	0,40	28,98
15,004	55	5,99E+17	6,02E+17	4,14E+17	0,51	30,93
15,020	57	5,89E+17	5,92E+17	4,14E+17	0,45	29,72
15,083	63	5,54E+17	5,57E+17	3,81E+17	0,53	31,15
15,201	66	4,91E+17	4,93E+17	3,44E+17	0,46	29,91
15,202	67	4,90E+17	4,93E+17	3,43E+17	0,46	29,97
15,205	68	4,89E+17	4,91E+17	3,44E+17	0,44	29,64

15,224	70	4,80E+17	4,82E+17	3,35E+17	0,46	30,05
15,317	72	4,37E+17	4,39E+17	3,06E+17	0,45	29,89
15,359	74	4,18E+17	4,20E+17	2,93E+17	0,45	29,86
15,391	77	4,05E+17	4,07E+17	2,84E+17	0,45	29,89
15,461	80	3,77E+17	3,79E+17	2,65E+17	0,45	29,87
15,516	84	3,57E+17	3,59E+17	2,47E+17	0,51	30,80
15,541	86	3,48E+17	3,50E+17	2,44E+17	0,45	29,80
15,558	88	3,42E+17	3,44E+17	2,40E+17	0,45	29,91
15,600	90	3,29E+17	3,31E+17	2,31E+17	0,45	29,88
15,634	91	3,17E+17	3,19E+17	2,19E+17	0,51	30,94
15,657	92	3,12E+17	3,14E+17	2,19E+17	0,48	29,99
15,659	93	3,09E+17	3,10E+17	2,16E+17	0,46	29,96
15,687	94	3,00E+17	3,02E+17	2,11E+17	0,45	29,85
				Média de Variação	0,62%	31,41%

É notória a média de variação causada pela retirada do metaestável $1s_5$ (29,85% no *Experimento 2* e 31,41% no *Experimento 3*). Já o metaestável $1s_3$ tem pouca influência com valores abaixo de 1% (0,45% no *Experimento 2* e 0,62% no *Experimento 3*). Para o cálculo da média da variação, os valores da transição 15 foram desprezados por causa da insignificante variação.

No estado 12 (13,283 eV) há uma altíssima contribuição do metaestável $1s_5$ que é praticamente o dobro de qualquer outro estado de energia (58,16% no *Experimento 2* e 58,08% no *Experimento 3*) assim como se destacam também a região do estado 14 (13,328 eV), com variações de 53,37% no *Experimento 2* e 53,25% no *Experimento 3* e o estado 26 (14,214 eV) com valores superiores à média (40,45% no *Experimento 2* e 40,47% no *Experimento 3*).

Entretanto, entre os dois estados 14 e 26, o estado 15 possui uma variação não significativa (0,89% no *Experimento 2* e 0,81% no *Experimento 3*). A transição 15 ($2p1ou$

$4p'[1/2]_0$ não contribui para a geração de metaestáveis por causa das regras de seleção e nem os metaestáveis vão para a transição 15. Da transição 15 para:

- $1s_3 (4s'[1/2]_0)$: transição não permitida por regra de seleção $J = 0 \rightarrow J = 0$ que indica que a transição entre o estado $J = 0$ para outro estado com $J = 0$ é proibida;
- $1s_5 (4s[3/2]_2)$: transição não permitida pela variação do momento angular total ($\Delta J = 2$).

Ademais, a diferença da transição 14 e 15 é de apenas $0,152 \text{ eV}$ (1723 K) que é pequena no caso de temperatura de elétrons. Essa pequena variação pode transformar um estado de transição que tem alta dependência de metaestáveis para uma situação de baixa dependência. Caso fosse possível ter um gerador monoenergético altamente preciso para prover energia de excitação para os átomos de argônio, ao fornecer precisamente energia de $13,480 \text{ eV}$, não haveria a produção de metaestáveis: seria um desperdício de energia, visto pela representação de vasos comunicantes na Figura 51:

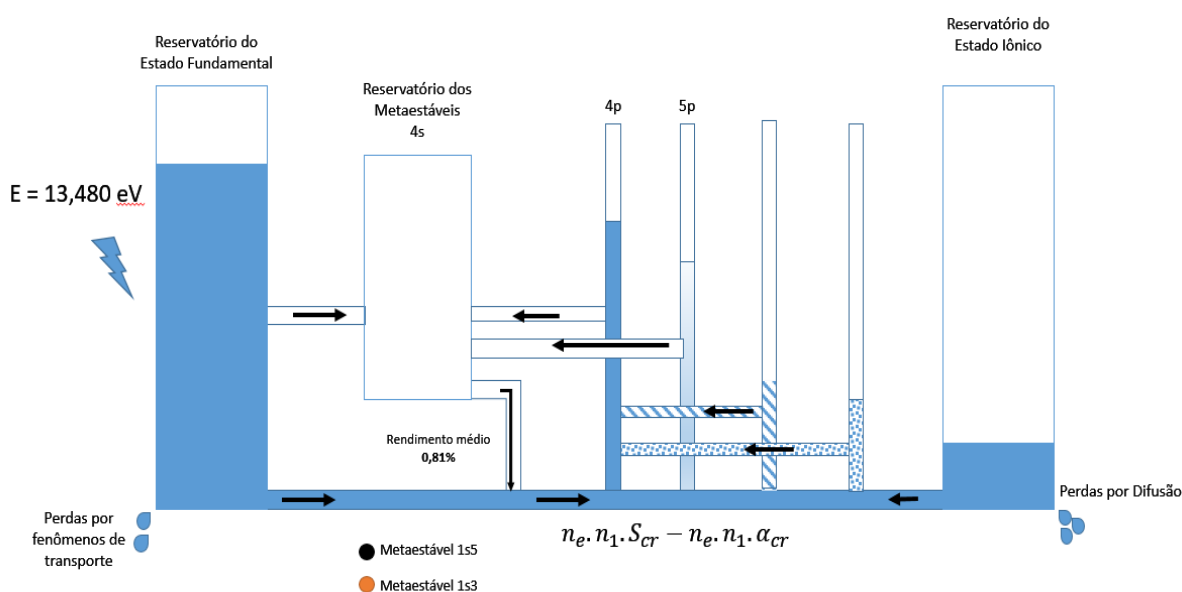


Figura 51 – Sistema de vasos comunicantes e reservatórios com rendimento nulo na produção de metaestáveis. Deve ser evitado para não desperdiçar energia sem produzir as espécies desejadas.

A influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ foi simulada nas duas situações experimentais (2 e 3) e, assim como o *Experimento 1*, quase não influenciou a distribuição como visto nas Figuras 52 e 53 (*Experimento 2* e *Experimento 3*, respectivamente):

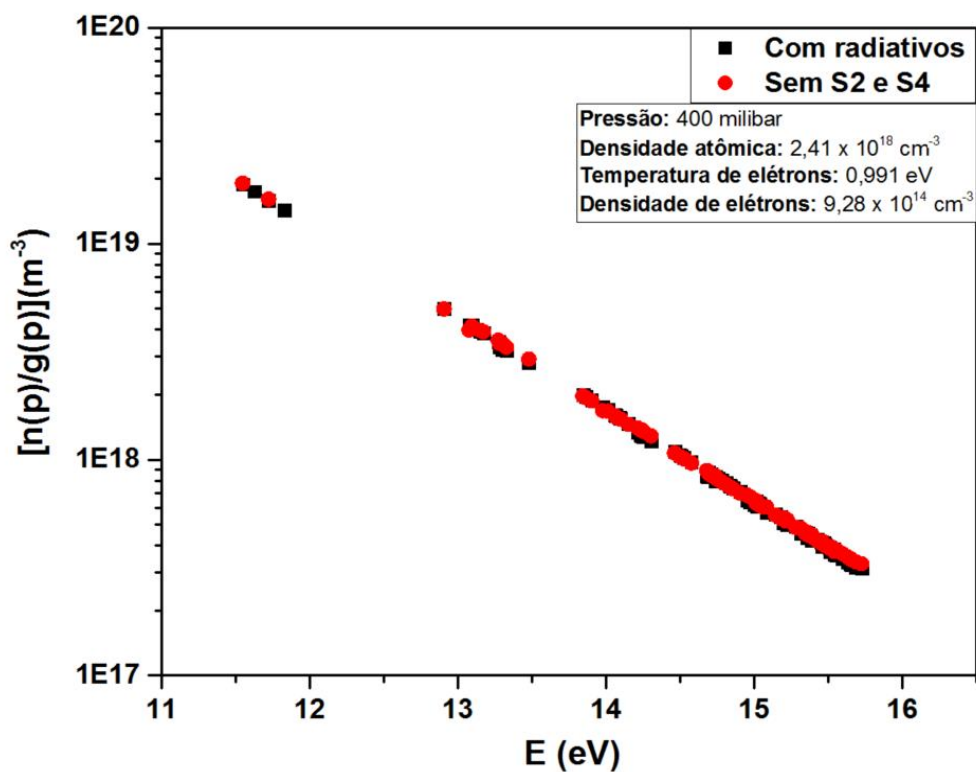


Figura 52 – FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ para a pressão de 400 milibar (300 Torr).

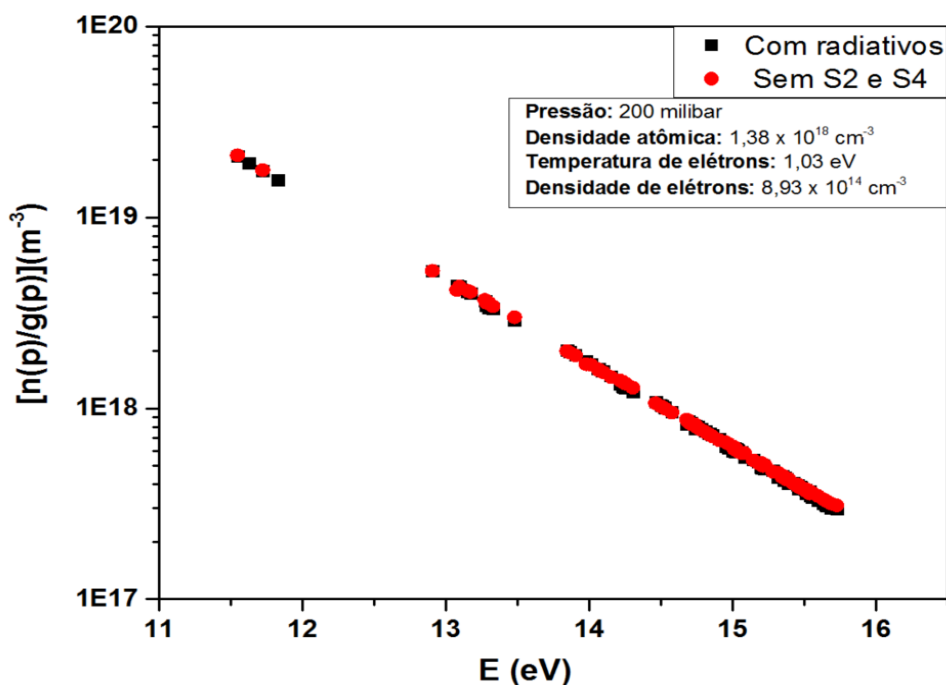


Figura 53 – FDEAs e a influência dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ para a pressão de 200 milibar (150 Torr).

Em ambos os casos, tabelas com cada transição do argônio foram determinadas e demonstram a fraca contribuição dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ (Tabela 24 para o *Experimento 2* e Tabela 25 para o *Experimento 3*):

Tabela 24 – Variação percentual relativa pela retirada de cada radiativo para a pressão de 300 Torr.

Energia	Número da Transição	Com Metaestáveis	Sem 1s ₂	Sem 1s ₄	Variação % pelo 1s ₂	Variação % pelo 1s ₄
12,907	6	5,26E+18	5,27E+18	5,34E+18	0,08	1,39
13,076	7	4,40E+18	4,40E+18	4,51E+18	0,03	2,41
13,095	8	4,37E+18	4,38E+18	4,41E+18	0,21	1,03
13,153	9	4,09E+18	4,09E+18	4,13E+18	0,01	1,14
13,172	10	4,03E+18	3,97E+18	4,08E+18	1,48	1,40
13,273	11	3,64E+18	3,65E+18	3,67E+18	0,19	0,84
13,845	16	2,02E+18	2,02E+18	2,06E+18	0,24	2,02
13,864	17	1,98E+18	1,98E+18	2,02E+18	0,25	1,99
13,903	18	1,91E+18	1,90E+18	1,95E+18	0,52	1,93
13,979	19	1,76E+18	1,76E+18	1,81E+18	0,16	2,34
14,068	22	1,61E+18	1,60E+18	1,65E+18	0,32	2,29
14,0899	23	1,57E+18	1,57E+18	1,61E+18	0,27	2,16
14,099	24	1,56E+18	1,56E+18	1,60E+18	0,51	2,09
14,153	25	1,48E+18	1,47E+18	1,51E+18	0,30	2,18
14,464	32	1,08E+18	1,07E+18	1,10E+18	0,30	2,24
14,499	33	1,04E+18	1,04E+18	1,06E+18	0,30	2,30
14,506	34	1,03E+18	1,03E+18	1,06E+18	0,28	2,18
14,525	35	1,01E+18	1,01E+18	1,04E+18	0,29	2,22
14,529	36	1,01E+18	1,01E+18	1,03E+18	0,32	2,33
14,576	37	9,61E+17	9,58E+17	9,82E+17	0,30	2,22
14,694	41	8,55E+17	8,53E+17	8,74E+17	0,31	2,20
14,711	42	8,41E+17	8,38E+17	8,59E+17	0,31	2,20
14,743	44	8,14E+17	8,11E+17	8,32E+17	0,31	2,23
14,757	45	8,02E+17	8,00E+17	8,20E+17	0,30	2,26

14,781	46	7,83E+17	7,81E+17	8,00E+17	0,29	2,20
14,809	47	7,61E+17	7,59E+17	7,78E+17	0,30	2,21
14,834	48	7,42E+17	7,40E+17	7,59E+17	0,31	2,23
14,842	49	7,36E+17	7,34E+17	7,53E+17	0,30	2,25
14,859	50	7,24E+17	7,22E+17	7,40E+17	0,31	2,21
14,906	51	6,90E+17	6,88E+17	7,06E+17	0,31	2,20
15,011	56	6,21E+17	6,19E+17	6,34E+17	0,30	2,25
15,023	58	6,13E+17	6,11E+17	6,27E+17	0,30	2,25
15,026	59	6,11E+17	6,09E+17	6,25E+17	0,30	2,24
15,034	60	6,06E+17	6,04E+17	6,20E+17	0,30	2,24
15,036	61	6,05E+17	6,03E+17	6,19E+17	0,30	2,25
15,060	62	5,91E+17	5,89E+17	6,04E+17	0,30	2,24
15,147	64	5,41E+17	5,39E+17	5,53E+17	0,31	2,22
15,182	65	5,22E+17	5,21E+17	5,34E+17	0,30	2,24
15,214	69	5,06E+17	5,04E+17	5,17E+17	0,31	2,22
15,282	71	4,72E+17	4,71E+17	4,83E+17	0,30	2,24
15,344	73	4,43E+17	4,41E+17	4,53E+17	0,30	2,23
15,364	75	4,34E+17	4,33E+17	4,44E+17	0,30	2,24
15,381	76	4,27E+17	4,26E+17	4,37E+17	0,31	2,22
15,422	78	4,10E+17	4,08E+17	4,19E+17	0,30	2,24
15,455	79	3,96E+17	3,95E+17	4,05E+17	0,30	2,26
15,470	81	3,90E+17	3,89E+17	3,99E+17	0,30	2,26
15,482	82	3,86E+17	3,85E+17	3,95E+17	0,30	2,22
15,509	83	3,75E+17	3,74E+17	3,84E+17	0,30	2,23
15,539	85	3,67E+17	3,66E+17	3,74E+17	0,32	1,78
				Média de Variação	0,31%	2,10%

Tabela 25 – Variação percentual relativa pela retirada de cada radiativo para a pressão de 150 Torr.

Energia	Número da Transição	Com Metaestáveis	Sem $1s_2$	Sem $1s_4$	Variação % pelo $1s_2$	Variação % pelo $1s_4$
12,907	6	5,26E+18	5,01E+18	5,07E+18	0,10	1,43
13,076	7	4,40E+18	4,21E+18	4,31E+18	0,02	2,48
13,095	8	4,37E+18	4,19E+18	4,23E+18	0,23	1,06
13,153	9	4,09E+18	3,92E+18	3,97E+18	0,02	1,17
13,172	10	4,03E+18	3,81E+18	3,92E+18	1,51	1,44
13,273	11	3,64E+18	3,52E+18	3,54E+18	0,21	0,86
13,845	16	2,02E+18	1,99E+18	2,03E+18	0,23	2,09
13,864	17	1,98E+18	1,95E+18	2,00E+18	0,24	2,05
13,903	18	1,91E+18	1,88E+18	1,92E+18	0,52	1,99
13,979	19	1,76E+18	1,75E+18	1,79E+18	0,15	2,41
14,068	22	1,61E+18	1,59E+18	1,64E+18	0,31	2,36
14,0899	23	1,57E+18	1,56E+18	1,60E+18	0,26	2,23
14,099	24	1,56E+18	1,55E+18	1,59E+18	0,51	2,16
14,153	25	1,48E+18	1,47E+18	1,51E+18	0,30	2,25
14,464	32	1,08E+18	1,09E+18	1,11E+18	0,30	2,31
14,499	33	1,04E+18	1,05E+18	1,08E+18	0,30	2,38
14,506	34	1,03E+18	1,04E+18	1,07E+18	0,27	2,25
14,525	35	1,01E+18	1,02E+18	1,05E+18	0,29	2,29
14,529	36	1,01E+18	1,02E+18	1,05E+18	0,32	2,41
14,576	37	9,61E+17	9,71E+17	9,97E+17	0,30	2,29
14,694	41	8,55E+17	8,69E+17	8,91E+17	0,30	2,27
14,711	42	8,41E+17	8,55E+17	8,77E+17	0,30	2,27
14,743	44	8,14E+17	8,28E+17	8,50E+17	0,31	2,30
14,757	45	8,02E+17	8,17E+17	8,38E+17	0,30	2,33

14,781	46	7,83E+17	7,98E+17	8,19E+17	0,29	2,27
14,809	47	7,61E+17	7,77E+17	7,97E+17	0,30	2,28
14,834	48	7,42E+17	7,58E+17	7,78E+17	0,31	2,30
14,842	49	7,36E+17	7,52E+17	7,72E+17	0,30	2,32
14,859	50	7,24E+17	7,40E+17	7,59E+17	0,30	2,28
14,906	51	6,90E+17	7,07E+17	7,25E+17	0,30	2,27
15,011	56	6,21E+17	6,38E+17	6,55E+17	0,30	2,32
15,023	58	6,13E+17	6,31E+17	6,47E+17	0,30	2,32
15,026	59	6,11E+17	6,29E+17	6,46E+17	0,30	2,31
15,034	60	6,06E+17	6,24E+17	6,41E+17	0,30	2,31
15,036	61	6,05E+17	6,23E+17	6,39E+17	0,30	2,32
15,060	62	5,91E+17	6,09E+17	6,25E+17	0,30	2,31
15,147	64	5,41E+17	5,59E+17	5,74E+17	0,30	2,29
15,182	65	5,22E+17	5,41E+17	5,55E+17	0,30	2,31
15,214	69	5,06E+17	5,24E+17	5,38E+17	0,30	2,29
15,282	71	4,72E+17	4,91E+17	5,03E+17	0,30	2,31
15,344	73	4,43E+17	4,61E+17	4,73E+17	0,30	2,30
15,364	75	4,34E+17	4,53E+17	4,65E+17	0,30	2,31
15,381	76	4,27E+17	4,53E+17	4,65E+17	0,30	2,31
15,422	78	4,10E+17	4,28E+17	4,39E+17	0,30	2,31
15,455	79	3,96E+17	4,15E+17	4,25E+17	0,30	2,33
15,470	81	3,90E+17	4,09E+17	4,20E+17	0,30	2,33
15,482	82	3,86E+17	4,04E+17	4,15E+17	0,30	2,29
15,509	83	3,75E+17	3,94E+17	4,04E+17	0,30	2,30
15,539	85	3,67E+17	3,86E+17	3,94E+17	0,30	1,85
				Média de Variação	0,31%	2,17%

5 Conclusões

O trabalho desenvolvido permitiu a uma investigação criteriosa por intermédio do código do modelo colisional radiativo CRModel aplicado a um experimento de descarga de argônio em microcatodo oco aberto. Este código e o arquivo de entrada já foi validado em trabalhos anteriores, o que permitiu ampliar o raio de conhecimento pela modificação na estrutura do arquivo de entrada para medir e avaliar os impactos dos metaestáveis. No argônio, os metaestáveis têm um tempo de vida longo e não são vistos facilmente por método laboratorial. Por serem espécies excitadas e com tempo de vida longo, são importantes para a produção de outras espécies como o oxigênio atômico pela dissociação Penning.

Na primeira etapa, o arquivo de entrada foi alterado de modo a retirar tanto a criação como os impactos gerados pelos metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$ e, após o processamento pelo programa executável CRModel verificar pela FDEA os impactos que seriam produzidos. O metaestável $1s_5$ tem uma participação muito maior devido à seção de choque, da energia envolvida, da menor energia para excitação, das reações internas (colisionais e transições radiativas) e das densidades.

Usando o arquivo de entrada, a alteração no mesmo para eliminar os radiativos $1s_2$ e $1s_4$ permitiu obter a FDEA e concluir que estas espécies não influenciam a distribuição. Os radiativos são destruídos rapidamente (tempo de vida muito pequeno) e são produzidos em pequenas quantidades, sobretudo num plasma fracamente ionizado. Embora os radiativos podem decair para o estado fundamental, estas espécies são rapidamente destruídas por reações de combinação.

Investigando o comportamento do equilíbrio pelo parâmetro $b(p)$, verificou a importância muito grande dos metaestáveis: nas regiões dos estados $4p$ e $5p$, o valor de $b(p)$ caiu muito, mas manteve o valor acima de 1, pois os valores originais de $b(p)$ eram muito grandes. Nestes estados, o plasma estaria em desequilíbrio sem os metaestáveis por afastar em demais da distribuição de Boltzmann e não estaria nem em equilíbrio por não estar na distribuição de Saha. Seria como entender que o plasma sem os metaestáveis não teria equilíbrio local ou parcial de Saha e, apenas em algumas transições, teria equilíbrio parcial de Boltzmann. Porém, quando os níveis de energia são superiores a $5p$, há uma completa distorção do parâmetro $b(p)$. Os valores que estavam próximos de um no experimento original, indicando equilíbrio de Saha parcial local despencaram e, com $b(p)$ com valores

menores do que 1, há o entendimento errôneo de que o plasma seria de recombinação e não de ionização como é a característica de microplasma. A existência de metaestáveis é importante para manter o equilíbrio de Saha parcial local.

Por fim, valendo-se de dois outros experimentos realizado em microcatodo oco com argônio, estudou-se a variação de pressão e, conseqüentemente, da concentração atômica inicial. Notou-se que a variação causada pelo metaestável $1s_5$ que é o mais importante manteve-se em torno de 30% e atinge o argônio do sistema principal e independia do decréscimo da pressão que foi de 800 *Torr* para 150 *Torr*. Entretanto, algumas transições apresentam praticamente uma insensibilidade à retirada de metaestáveis. A insensibilidade é fator demonstrativo que, nessa energia considerada para temperatura de excitação, não há a produção de metaestáveis. Desta forma, levantou-se uma proposta de otimização no fornecimento de energia e uma previsibilidade de contribuição na formação destas espécies.

Referências

AUBERT, X. et al. Analysis of the self-pulsing operating mode of a microdischarge. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 23-32, fev. 2007.

BATES, D. R.; KINGSTON, A. E.; MCWHIRTER, R. W. P. Recombination between electrons and atomic ions. I. optically thin plasmas. **Royal Society of London**, v. 267, n. 1330, p. 297-312, mai. 1962.

BALLOU, J. K.; LIN, C. C.; FAJEN, F. E. Electron-impact excitation of the argon atom. **Physical Review A**, v. 8, n. 4, p. 1797–1807, out. 1973.

BOGAERTS, A.; GIJBELS, R. Collisional-radiative model for an argon glow discharge. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 1, jul. 1988.

BURM, K. T. A. L. Deviations from thermal equilibrium in plasmas. **Physics Letters A**, v. 328, n. 6, p. 489-492, ago. 2004.

BUTEL, A. et al. Influence of Ar_2^+ in an argon collisional-radiative model. **Physical Review E**, v. 65, n. 4, p. 046406-046421, mar. 2002.

CAETANO, R. F. **Investigações elétricas e por espectroscopia de emissão óptica de micro plasma do tipo micro catodo oco aberto**. 2014. 143f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CALZADA, M. D. et al. Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 46-55, jul. 1996.

CALZADA, M. D. et al. Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure. **Journal Applied Physics**, v. 92, n. 5, p. 2269-2275, mai. 2002.

CALZADA, M. D. Spectroscopy methods applied to the research in plasmas at atmospheric pressure. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 133, n. 1, p. 1-9, 2008.

CHILTON, J. E.; et al. C. C. Measurement of electron-impact excitation into the $3p54p$ levels of argon using fourier-transform spectroscopy. **Physical Review A**, v. 57, n. 1, Jan, pp. 267–277, 1998.

CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K. Electron interactions with excited atoms and molecules. **Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics**, v. 44, p. 155–293, 2001.

CHUNG, T.H.; KANG, H. R.; BAE M. K. Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled Ar/O₂/Ar-O₂ plasmas. **Physics of Plasmas**, v. 19, p. 113502, 2012.

CORRÊA, J. A. S. **Construção e caracterização de microtochas de plasmas em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio**. 2009. 189f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

DOW, J. D.; KNOX, R. S. Excited-state wave functions, excitation energies, and oscillator strengths for krypton and xenon. **Physical Review**, v. 152, n. 1, p. 50–56, dez. 1966.

DRAWIN, H. W. **Collision and transport cross-sections**. Siene: Euratom, 184p. (EUR-CEA-FC-383 Report), 1967.

DRAWIN, H. W.; EMARD, F. Instantaneous population densities of the excited levels of hydrogen atoms and hydrogen-like ions in plasmas. **Physica B + C**, v. 85, n. 2, p. 333-356, dez. 1977.

FÖRSTER, S.; MOHR, C.; VIÖL, W. Investigations of an atmospheric pressure plasma jet by optical emission spectroscopy. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 827-830, 2005.

FRIDMAN, A.; KENNEY, L. A. **Plasma physics and engineering**. Nova York: Taylor & Francis Publ., 2004. 852p.

GARCIA, M. C.; et al. Spectroscopic study of a stationary surface-wave sustained argon plasma column at atmospheric pressure. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1733-1745, 2000.

GOMES, M. P. **Microplasmas em equilíbrio de excitação**. 2011. 214f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GUDMUNDSSON, J. T.; THORSTEINSSON, E. G. On the role of argon reactions in a low pressure Ar/O₂ discharge. In: 28th ICPIG. 2007. **Proceedings...** Prague, Czech Republic. jul. 15-20, 2007.

HARTGERS, A.; VAN DIJK, J.; MULLEN J. A. M. CRModel: a general collisional radiative modeling code. **Computer Physics Communications**, v. 135, p 199-218, 2001.

HEDDLE, D. W. O.; GALLAGHER, J. W. Measurements of electron impact optical excitation functions. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 2, p. 221–278, 1989.

HERZBERG, G. Spectra of diatomic molecules. **Molecular Spectra and Molecular Structure**, v.1, p. 5–29, 1950.

IORDANOVA, E.; et al. The effect of the introduction of small amount of H₂ on Ar-plasma properties. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 63, 012015, 2007.

KATSONIS, K.; DRAWIN, H. W. Transition probabilities for argon(I). **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 23, n. 1, p. 1-55, jan. 1980.

KROESEN G. M. W.; SCHRAM, D. C.; TIMMERMANS, C. J.; HAAS, J. C. M. The energy balance of a plasma in partial local thermodynamic equilibrium. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 18, n. 16, 1990.

LAUX, C. O.; et al. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. **Plasma Sources Science Technology**, v. 12, p. 125-138, 2003.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and material processes**. Nova York: John Wiley, 1994. 572p.

LOEB, B. **Fundamental processes of electrical discharge in gases**. New York: John Wiley and Sons, 1939. 717p.

MAO, H.; LING, L. K. Non-Boltzmann energy level distributions of argon atoms in the inductively coupled argon plasma. **Acta Physica Sinica**, v. 1, n. 1, jul., 1992.

MILES, J. A.: **Determining Metastable Densities in an Argon Discharge through optical emission spectroscopy**. 2010. 92f. Thesis (PhD in Science) - Wright State University.

MULLEN, J. A. M. et al. CRModel: A general collisional radiative modeling code. **Computer Physics Communications**, v. 135, n. 2, p. 199-218, abr. 2001.

MULLEN, J. M. A. **Excitation equilibria in plasmas: a classification**. 1986. 221f. Thesis (PhD in Engineering) – Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven.

MULLEN, J. M. A. Excitation equilibria in plasmas: A classification. **Physics Reports**, v. 191, n. 2 - 3, p. 109-220, jul. 1990.

NASSER, E. **Fundamentals of gaseous ionization and plasmas electronics**. New York: John Wiley & Sons Inc, 472p, 1971.

NIST. **Standards & Measurements**. 2016. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C744037andMask=200>>. Acesso em: 10 Out. 2016.

PENASCHE, C. et al. Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 11, n. 4, p. 476-483, set. 2002 (a).

PENASCHE, C. **Study of high-pressure glow discharges generated by micro-structured electrode (MSE) arrays**. 2002(b). 137f. Thesis (PhD in Physics) – University de Frankfurt, Frankfurt am Main, RDA.

PETZENHAUSER, I.; et al. **Spectroscopic investigations of high-pressure microhollow cathode discharges**. Physics Department I, University of Erlangen-Nuremberg, 91058, Germany, 2001.

PIECH, G.; et al. Measurement of cross sections for electron excitation out of the metastable levels of argon. **Physical Review Letters**, v. 81, n.2, p. 309–312, jul. 1998.

PINTO, H. S.; ROBERTO M. **Simulação de uma descarga de RF pelo método PIC/MCC, com argônio e mercúrio**. São José dos Campos: ITA, [entre 2007 e 2015].

QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST. **CRModel**: CPC program library, Northern. Ireland, 2000.

RAAIJMAKERS, I. J. M. M.; et al. A theoretical study and experimental investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma-I. Characterization of the discharge. **Spectrochimica Acta**, v. 38B, n. 5/6 p. 697-706, 1983.

RAUL, S.; KUSHNER, M. J. **Argon metastable densities in radio frequency Ar, Ar/O₂ and Ar/CF₄ electrical discharges**. American Institute of Physics, 1997.

ROSSNAGE, I. S.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 523 p.

ROUSSEAU, A.; AUBERT, X. Self-pulsing microplasma at medium pressure range in argon. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 8, p. 1619-1622, mar. 2006.

SCHOENBACH, K. H. et al. Microhollow cathode discharge excimer lamps. **Physics of Plasmas**, v. 7, n. 5, p. 2186-2191, mai. 2000.

SCHOENBACH, K. H. et al. High-pressure hollow cathode discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 6, n. 4, p. 468-477, jun. 1997.

SCHOENBACH, K. H. et al. Microhollow cathode discharges. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 21, n. 4, p. 1260-1265, jul./ago. 2003.

SISMANOGLU, B. N.; et al. **Argon production, characteristics and applications**. Nova Publishers, Inc, 2013.

SISMANOGLU, B. N.; et al. **Argon properties, production and recent applications**. Nova Science Publishers, Inc. 2013. 276p.

SISMANOGLU, B. N. **Caracterização de microplasmas anulares e tubulares. aplicação em microjatos de plasma**. 2005. 163f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SISMANOGLU, B. N. et al. Optical emission spectroscopy diagnostics of an atmospheric pressure direct current microplasma jet. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 11/12, p. 1287-1293, nov. / dez. 2009.

SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J. Microhollow cathode discharges and breakdown in micron separations. **The European Physical Journal. Applied Physics**, v. 41, n. 2, p. 165-172, fev. 2008.

SMALL-WARREN, N. E.; CHIU, L.-Y. C. "Lifetime of the metastable 3P₂ and 3P₀ states of rare-gas atoms". **Physical Review A**, v. 11, n. 6, p. 1777-1783, jun.1975.

TSURUBUCHI, S.; MIYAZAKI, T.; MOTOHASHI, K. Electron-impact emission cross sections of Ar. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 29, n. 9, p. 1785-1801, 1996.

VLCEK, J. A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I: formulation e basic data. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 22, n. 5, p. 623-631, mai. 1989.

VLCEK, J.; PELIKÁN, V. A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. IV: appication to inductively coupled plasmas. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, n. 3, p. 309-317, mar. 1991.

WEBER, T.; BOFFARD, J. B.; LIN, C. C. Electron-impact excitation cross sections of the higher argon 3p5np (n=5,6,7) levels. **Physical Review A**, v. 68, n. 3, p. 032719, set. 2003.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p align="center">DM</p>	2. DATA <p align="center">25 de janeiro de 2017</p>	3. REGISTRO N° <p align="center">DCTA/ITA/DM-097/2016</p>	4. N° DE PÁGINAS <p align="center">134</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: <p>Modelo colisional radiativo aplicado em plasma gerado em microcatodo oco aberto.</p>			
6. AUTOR(ES): <p>Marcos Adriano Okamura</p>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <p>Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA</p>			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <p>Metaestáveis; Radiativos; Argônio; Equilíbrio em plasmas de argônio; Saída de equilíbrio; microcatodo oco; modelo colisional radiativo; CRModel.</p>			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <p>Equilíbrio de plasmas; Catodos ocos; Argônio; Densidade eletrônica; Física de plasmas; Física</p>			
10. APRESENTAÇÃO: <p align="center">X Nacional Internacional</p> <p>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Bogos Nubar Sismanoglu; coorientador: Prof. Dr. Marcelo Pego Gomes. Defesa em 09/12/2016. Publicada em 2016.</p>			
11. RESUMO: <p>O objetivo do trabalho foi realizar um estudo teórico sobre plasmas de argônio confinados em um microcatodo oco aberto (MCO aberto), analisando as influências de vários fatores como a importância dos metaestáveis, dos radiativos, a situação de equilíbrio e/ou saída de equilíbrio e a variação de pressão em outras situações experimentais. Foi utilizado um modelo colisional radiativo (CRModel) e preenchido o arquivo de entrada com todos os parâmetros do átomo de argônio, bem como as transições radiativas e seções de choque colisionais, adicionando os parâmetros de densidade eletrônica e densidade atômica de uma situação experimental em microcatodo oco com plasma de argônio com furo de $500 \mu m$, pressão de $800 Torr$, densidade atômica de $9,85 \times 10^{18} cm^{-3}$ e densidade eletrônica de $7,5 \times 10^{14} cm^{-3}$ cujo experimento apresentava uma situação de equilíbrio parcial local, porém com duas temperaturas de excitação. Com programa executável CRModel, processou o arquivo de entrada e determinou a provável temperatura eletrônica ($0,7 eV$) que ficou muito próxima da temperatura eletrônica obtida experimentalmente em equilíbrio de Saha parcial local ($0,58 eV$). Com essa temperatura eletrônica determinada e os parâmetros deste experimento, foram retiradas do arquivo de entrada todas as gerações de metaestáveis $1s_3$ e $1s_5$, assim como as influências geradas por essas espécies e obtidas as curvas de função de distribuição de estados atômicos (FDEA) para cada metaestável, isoladamente e em conjunto. Compararam-se as FDEA's feitas com a FDEA sem a retirada destes metaestáveis e foram analisados os resultados obtidos. Foram mantidos os metaestáveis e retiradas do arquivo de entrada as gerações dos radiativos $1s_2$ e $1s_4$ e, de modo análogo, suprimidas as influências causadas pelos mesmos. Foram feitas as curvas de função de distribuição de estados atômicos (FDEA's) para cada radiativo e em conjunto e estudados os resultados obtidos. Analisou-se a situação de equilíbrio do experimento através do parâmetro $b(p)$ e, pela a retirada dos metaestáveis do arquivo, foram determinados os novos parâmetros $b(p)$ e comparados com os valores anteriores. Há a evidência da influência destas espécies que é determinante para o equilíbrio de um plasma.</p>			
12. GRAU DE SIGILO: <p align="center">(X) OSTENSIVO () RESERVADO () SECRETO</p>			