

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

Estudo de descargas a corrente contínua em misturas $N_2 - H_2$

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

Stella Maris Ludovico Melo

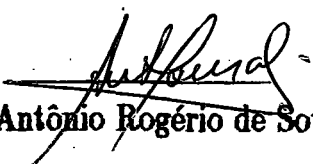
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

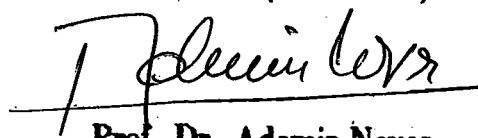
julho - 1989

Estudo de descargas a corrente contínua em misturas $N_2 - H_2$

Stella Maris Ludovico Melo

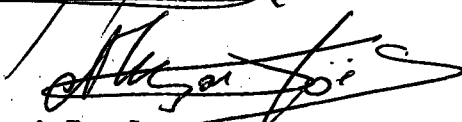
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de "Mestre em Ciências", especialidade Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

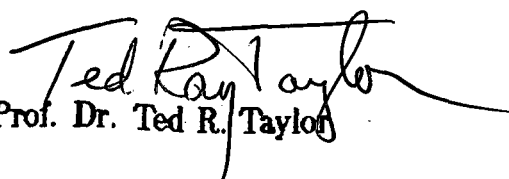

Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza
(orientador)


Prof. Dr. Ademir Neves
(coordenador)

Banca examinadora:


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza


Prof. Dr. Joel L. R. Muzart


Prof. Dr. Ted R. Taylor

Aos meus dois amores:

Marden e Guto.

Agradecimentos

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

Ao Prof. Dr. Joel L. R. Muzart pelo interesse com que sempre acompanhou cada etapa do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Jorge M. A. H. Loureiro da Universidade Técnica de Lisboa, pela gentileza em me fornecer coeficientes de taxa eletrônicos por ele calculados para misturas $N_2 - H_2$, ainda não publicados.

A todo pessoal de apoio técnico do grupo de Plasmas Reativos da UFSC.

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

Aos agentes financiadores, CNPq e CAPES.

Resumo

O estudo de descargas elétricas em nitrogênio e em misturas $N_2 - M$, onde $M = O_2, H_2, \dots$, tem merecido especial atenção nos últimos anos, pela sua importância na compreensão dos processos de lasers e na otimização do tratamento de superfícies em reatores a plasmas.

No que se refere a descargas em misturas $N_2 - H_2$, estudos tem sido realizados, particularmente, em reatores de nitretação do ferro. É verificado que a presença do hidrogênio torna o método mais eficiente. No entanto, a complexidade dos processos físico-químicos que ocorrem nestes reatores, dificultam uma melhor compreensão das reações entre as diversas espécies presentes na descarga.

Este trabalho constitui-se em um primeiro passo no sentido de elucidar a cinética dos elétrons, dos íons e das moléculas, em misturas $N_2 - H_2$, partindo do estudo da coluna positiva de descargas luminescentes a corrente contínua.

No intervalo de pressões de 0,20 a 1,05 torr e correntes máximas de 50 mA, estudamos a evolução do módulo do campo elétrico axial e da intensidade de bandas, tanto do segundo sistema positivo quanto do primeiro sistema negativo do nitrogênio, com a concentração de hidrogênio na mistura.

Observamos que o módulo do campo elétrico axial aumenta ligeiramente com a concentração de hidrogênio, até 5% da pressão total, tendendo à saturação.

Verificamos também, que as intensidades das bandas do segundo sistema positivo aumentam e que a do primeiro sistema negativo diminui com a presença de hidrogênio na descarga.

Propomos então, um modelo cinético como uma tentativa inicial de explicar os resultados obtidos.

Abstract

Studies of electrical discharges in N_2 and in $N_2 - M$ mixtures where $M = O_2, H_2, \dots$, have received considerable attention in the last few years, due to their importance for the comprehension of gas laser processes and plasma processing devices.

For discharges in $N_2 - H_2$ mixtures, investigations have been preferentially developed in plasma nitriding experiments. The improvement in nitriding for mixtures containing H_2 is well-known. However, the complexity of the physical-chemical processes involved in these experiments makes it difficult to understand well the reactions among the species presents in the discharge.

The present work represent a first step in clarifying the kinetic mechanism of electrons, ions and molecules in $N_2 - H_2$ mixtures, by investigating the positive column of a dc glow discharge.

We have studied the evolution of the electric field and the intensities of the first negative and second positive bands of N_2 with variation of H_2 concentration in the $N_2 - H_2$ mixtures at pressures in the range of 0.20 to 1.05 torr and maximum dc current of 50 mA.

It was observed that there is a small increase of the electric field with H_2 concentration up to 5 % of the total pressure when saturation occurs.

It was verified that the intensities of the second positive bands of N_2 increase while the intensity of the first negative band decrease with the presence of H_2 in the discharge.

We propose a kinetic model based on electron impact, as a first attempt to explain the experimental results.

Índice Geral

	página
Índice de figuras	ix
Lista de símbolos	xii
Introdução	1
1 - Dispositivo experimental	4
1.1 - Montagem para a descarga	4
1.2 - Medidas de campo elétrico	7
1.3 - Medidas espectroscópicas	9
2 - Resultados experimentais	15
2.1 - Descrição da geometria da descarga	16
2.2 - Campo elétrico	17
2.3 - Temperatura do gás	21
2.4 - Parâmetro E/n_0	23
2.5 - Densidade eletrônica	27
2.6 - Distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$	29
2.7 - Estudo da intensidade de bandas	38
2.7.1 - Estudo da intensidade de bandas do segundo sistema positivo do nitrogênio	40
2.7.2 - Estudo da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do nitrogênio	44

	página
3 - Interpretação dos resultados	47
3.1 - Introdução	47
3.2 - Estudo do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$	59
3.2.1 - Mecanismos de formação	59
3.2.2 - Mecanismos de destruição	60
3.3 - Estudo do estado iônico $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	67
Conclusão	80
Apêndice - Estrias em descargas elétricas	82
Bibliografia	96

Índice de Figuras

	página
Figura 1.1 - Montagem experimental.	5
Figura 1.2 - Espectro de uma descarga em nitrogênio.	10
Figura 1.3 - Resposta espectral relativa.	14
Figura 2.1 - Campo elétrico axial em função da corrente.	18
Figura 2.2 - Evolução do módulo do campo elétrico axial com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr.	19
Figura 2.3 - Evolução do módulo do campo elétrico axial com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr.	20
Figura 2.4 - Evolução da temperatura do gás com a corrente.	22
Figura 2.5 - Evolução do parâmetro E/n_0 com a corrente (N_2).	24
Figura 2.6 - Evolução do parâmetro E/n_0 com a concentração de H_2 , nas diversas pressões e correntes de: (a) 20 mA; (b) 30 mA.	25
Figura 2.7 - Evolução do parâmetro E/n_0 com a concentração de H_2 , nas diversas pressões e correntes de: (a) 40 mA; (b) 50 mA.	26
Figura 2.8 - Evolução da densidade eletrônica com a corrente.	28
Figura 2.9 - Distribuição vibracional relativa do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ para corrente de 30 mA e pressões de: (a) 0,55 torr; (b) 0,20 torr.	32
Figura 2.10 - Distribuição vibracional relativa do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ para pressão de 1.05 torr e correntes de: (a) 50 mA; (b) 30 mA.	33

Figura 2.11 - Evolução de Θ , em graus Kelvin, com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr. 36

Figura 2.12 - Evolução de Θ , em graus Kelvin, com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr. 37

Figura 2.13 - Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2 , com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr. 41

Figura 2.14 - Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N_2 , com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr. 42

Figura 2.15 - Evolução da intensidade das bandas (0-2), (1-3), (2-4) e (3-5) do segundo sistema positivo do N_2 , com a concentração de H_2 ($p = 0,75$ torr e $i = 30$ mA). 43

Figura 2.16 - Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2 com a concentração de H_2 , para pressões : (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr. 45

Figura 2.17 - Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2 com a concentração de H_2 , para pressões : (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr. 46

Figura 3.1 - Funções de distribuição da energia dos elétrons (Loureiro 1987). 50

Figura 3.2 - Distribuição vibracional das moléculas de N_2 no estado fundamental (Ricard 1985). 52

	página
Figura 3.3 - Distribuições vibracionais calculadas por Loureiro (1987).	54
Figura 3.4 - Coeficientes de excitação dos estados tripleto $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2(E^3\Sigma_g^+)$	55
Figura 3.5 - Coeficientes de excitação do estado tripleto $N_2(C^3\Pi_u)$ para descargas em N_2 (curva) e em $N_2 - H_2$ (pontos) (Loureiro 1987, 1988).	58
Figura 3.6 - Evolução da concentração da espécie $N_2(C^3\Pi_u)$ com a porcentagem de H_2 , para: (a) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 30 \text{ mA}$; (b) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$	63
Figura 3.7 - Evolução da concentração da espécie $N_2(C^3\Pi_u)$ com a porcentagem de H_2 , para: (a) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 50 \text{ mA}$; (b) $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$	64
Figura 3.8 - Coeficientes de ionização por impácto de elétrons originando os estados: (A) $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$; (B) $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ (Souza 1989).	70
Figura 3.9 - Coeficiente de excitação do estado iônico $N_2(B^2\Sigma_u^+)$ por impácto de elétrons (Souza 1989).	71
Figura 3.10 - Energia característica (Loureiro 1987).	72
Figura 3.11 - Evolução da concentração da espécie $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com a porcentagem de H_2 , para pressão de $0,20 \text{ torr}$ e correntes de: (a) 30 mA ; (b) 40 mA	76
Figura 3.12 - Evolução da concentração da espécie $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com a porcentagem de H_2 , para: (a) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 50 \text{ mA}$; (b) $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$	77

Lista de Símbolos

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

c - Velocidade da luz no vácuo

c' - Constante

d - Distância

D - Coeficiente de difusão

D_a - Coeficiente de difusão ambipolar

D_e - Coeficiente de difusão eletrônica

D_{ee} - Coeficiente de difusão efetiva dos elétrons

e - Carga do elétron

E - Módulo do campo elétrico axial

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

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

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

G_0 - Valores termo (vibracionais)

h - Constante de Planck

i - Corrente

I - Intensidade

k - Coeficiente de reação

k_b - Constante de Boltzmann

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

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

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

l - Comprimento

m - Massa do elétron

n - Densidade de espécies

n_e - Densidade de elétrons

n_L - Número de Loschmidt

n_0 - Densidade de moléculas neutras

n_v - Densidade de moléculas no nível vibracional v

p - Pressão

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

$S(\lambda)$ - Área sob banda

t - Tempo de residência

T_e - Temperatura eletrônica

T_0 - Temperatura do gás

T_v - Temperatura vibracional

u - Energia

$\Delta U_{1,0}$ - Diferença de energia entre os níveis vibracionais 1 e 0

U_k - Energia característica

v - Número quântico vibracional

V_f - Potencial flutuante

V_p - Potencial do plasma

ΔV - Diferença de potencial

w_e, w_{ex_e}, w_{ey_e} - Constantes vibracionais

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

$[H_2]$ - Concentração de moléculas de hidrogênio

α - Coeficiente de recombinação

δ - Concentração de H_2 na mistura; $\delta = [H_2]/([H_2] + [N_2])$

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

λ - Comprimento de onda

μ_e - Mobilidade dos elétrons

μ_{i0} - Mobilidade dos elétrons na CNTP

ν - Frequência de transição

ν_c - Frequência de colisão

Λ - Comprimento característico de difusão

τ - Tempo de reação

τ_Y - Tempo de vida do estado eletrônico Y

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

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

Introdução

A compreensão dos fenômenos associados as descargas elétricas tanto em nitrogênio quanto em misturas de gases contendo nitrogênio, é de grande importância devido ao papel relevante desempenhado por este gás, principalmente em lasers e em reações químicas em fase gasosa no âmbito da chamada química de plasmas.

Em se tratando de lasers a gás, o nitrogênio é um importante aditivo em alguns lasers de elevada potência (CO_2 e CO). Por exemplo, para o caso de lasers de CO_2 , o estado superior de operação laser é o nível vibracional $v=1$ do modo de elongação assimétrico, e o seu povoamento em uma descarga elétrica pode se fazer, tanto por excitação eletrônica direta a partir do estado fundamental, quanto, de uma forma mais eficiente, a partir da transferência de energia vibracional de moléculas de nitrogênio $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$ em colisões quase ressonantes.

Os processos químicos a plasma, tanto por deposição para tratamento de superfícies quanto por vaporização de gravura (etching), tem merecido nos últimos anos um interesse crescente. Em particular, o nitrogênio é hoje em dia um dos gases de maior interesse para os reatores químicos a plasma (ver, por exemplo, os "proceedings" do 7th International Symposium on Plasma Chemistry que se realizou em Eindhoven, Holanda, em julho de 1985). A nitretação de uma superfície metálica usando plasmas reativos, tendo por objetivo melhorar as qualidades desta superfície (por exemplo, no sentido de torná-la mais resistente a corrosão) é hoje um processo que já atingiu o estágio industrial. A formação, na superfície de uma peça, de um dado nitreto, é tecnicamente dominada do ponto de vista metalúrgico. Apesar disto, a maioria dos fenômenos fundamentais envolvidos neste processo permanecem desconhecidos.

Outro fato também já estabelecido é que a presença de hidrogênio na atmosfera

de nitretação torna o método mais eficiente (Hudis 1973, Tibbetts 1974, PetitJean e Ricard 1984; Ricard 1985). Entretanto, os processos físico-químicos que ocorrem em uma descarga luminescente em misturas $N_2 - H_2$, estão ainda longe de serem considerados conhecidos.

Em se tratando de reatores para tratamento de superfícies, a dificuldade para modelação de descargas reside também, no fato de que esta envolve, além dos processos que ocorrem na atmosfera gasosa, a interação desta atmosfera com a superfície cristalina. Sendo assim, o estudo feito em coluna positiva, onde podemos controlar melhor tanto as espécies presentes quanto os parâmetros de descarga, pode nos fornecer importantes informações.

Vários têm sido os trabalhos realizados em coluna positiva de descargas luminescentes tanto em nitrogênio quanto em hidrogênio: Loureiro (1987) apresenta um apanhado da vasta literatura sobre o nitrogênio e desenvolve uma teoria para modelação de descargas neste gás, no regime de baixas pressões ($\leq 1,00$ torr) e baixas correntes (≤ 100 mA). Para o caso do hidrogênio, Loureiro e Ferreira (1988b) apresentam cálculos para os valores de taxas de excitação e coeficientes de transporte.

Embora já se conheça razoavelmente a físico-química de descargas em N_2 e em H_2 , os processos que envolvem a interação dos dois gases são ainda obscuros. Diversas são as reações possíveis, mas poucos são os coeficientes conhecidos (Aquilanti et al. 1965; Fehsenfeld et al. 1967; Ferguson et al. 1972; Bohme et al. 1973; Kim et al. 1974 e Smith et al. 1978). Em Loureiro e Ferreira (1988a) é apresentado estudo auto-consistente de descargas luminescentes de misturas $N_2 - H_2$, levando à determinação das funções de distribuição de energia dos elétrons e taxas de excitação. No entanto, tal trabalho não considera a possível presença de espécies do tipo $N_x H_y$; $N_x H_y^+$; etc, o que pode, a princípio, afetar os resultados obtidos.

Sendo assim, no sentido de obtermos algumas informações necessárias à compreensão dos processos físico-químicos que ocorrem em descargas elétricas de misturas $N_2 - H_2$, realizamos nosso trabalho em coluna positiva de descargas luminescentes em tais misturas, no regime de baixas pressões ($\leq 1,05$ torr) e baixas correntes (≤ 50 mA), onde a concentração de hidrogênio varia de 0 a 10% da pressão total.

Apresentamos no capítulo 1 uma descrição da montagem experimental por nós utilizada.

O capítulo 2 contém a parte central deste trabalho. Nele discutimos a geometria da descarga, e apresentamos os resultados obtidos para medidas do módulo do campo elétrico axial, de intensidades de bandas tanto do segundo sistema positivo quanto do primeiro sistema negativo do nitrogênio, e a distribuição vibracional relativa do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$, nas diversas condições de descarga, bem como os demais parâmetros que obtemos da literatura.

Por último, no capítulo 3 apresentamos, em uma primeira análise, a interpretação dos resultados obtidos. Para tal discutimos brevemente a teoria desenvolvida por Loureiro (1987). Baseados nesta teoria, usando coeficientes de taxa obtidos também da literatura (Kim et al. 1975; Loureiro 1988) e supondo a presença de íons N_2H^+ , estudamos a cinética do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ e do estado iônico $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. A partir da comparação entre resultados teóricos e experimentais, discutimos, então, os modelos propostos.

Capítulo 1

Dispositivo Experimental

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

1.1 Montagem para a descarga

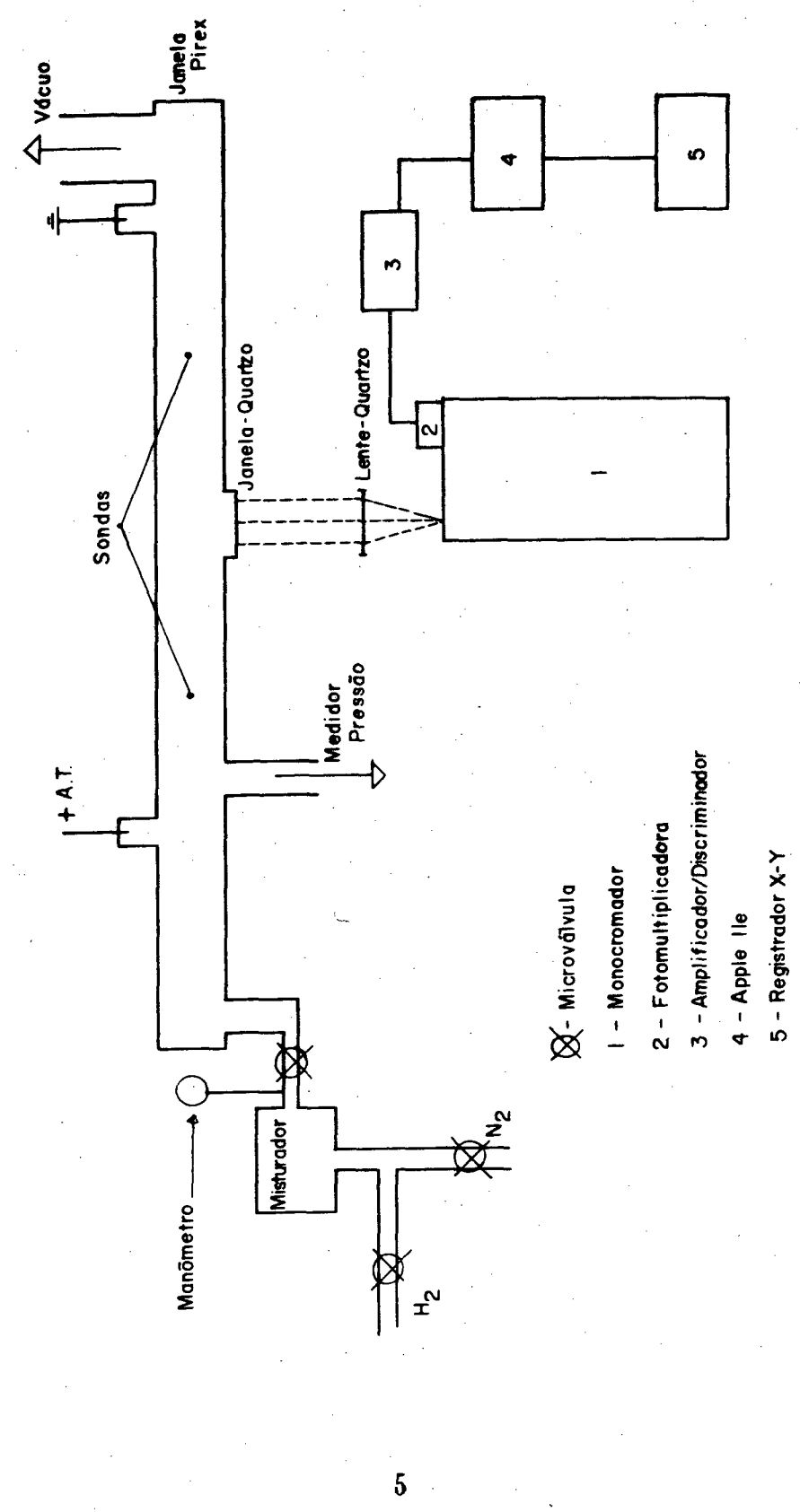
O dispositivo experimental que utilizamos é apresentado na figura 1.1.

A descarga é produzida em um tubo em pyrex com diâmetro interno de 20 *mm*. Os eletrodos são cilíndricos, ocos, em níquel-cromo, distanciados de 180 *mm* e suportam correntes até 100 *mA*.

A fonte que alimenta a descarga foi construída no laboratório e tem capacidade para fornecer corrente contínua até 50 *mA*, com tensão até 4,0 *KV*. A corrente é medida diretamente por um amperímetro digital com imprecisão de 0,8% da leitura mais um dígito e resolução de 0,1 *mA*.

A pressão de gás no tubo é medida por um aparelho a capacitância MKS Baratron 220 CA, com capacidade de leitura de 10^{-3} a 10 torr.

Os gases utilizados são de alta pureza (99,999%), fornecidos pela White-Martins. As principais impurezas são umidade, até 3 *ppm*, oxigênio e hidrocarbonetos até 1 *ppm*, segundo manual do fornecedor. Na tentativa de mantermos esta pureza, o sistema é inicialmente evacuado por uma bomba de difusão a óleo, até a pressão de 3×10^{-6} torr. Tal pressão é medida na saída da bomba por um aparelho tipo Penning, modelo 505 da Edwards.



- ⊗ - Microválvula
- 1 - Monocromador
- 2 - Fotomultiplicadora
- 3 - Amplificador/Discriminador
- 4 - Apple IIe
- 5 - Registrador X-Y

Figura 1.1 Montagem Experimental

A mistura dos dois gases é feita em um recipiente de aço inoxidável, com 14 cm de diâmetro, e altura de 17 cm. Medimos a pressão interna deste com um aparelho tipo Bourdon, calibrado até 760 torr. A mistura N_2-H_2 com 1% de hidrogênio, é feita introduzindo-se hidrogênio em todo o sistema até a pressão de 7,6 torr (lida no Baratron). O recipiente para misturas é, então, isolado do sistema, e recebe nitrogênio até 760 torr. As misturas $N_2 - H_2$, com porcentagens de hidrogênio superiores a 1% da pressão total, são obtidas medindo-se a pressão parcial de cada gás no misturador.

Para evitarmos o efeito de impurezas desorvidas das paredes durante a descarga, trabalhamos em regime de fluxo baixo o suficiente para renovar continuamente o gás sem, contudo, provocar significativo gradiente de pressão ao longo do tubo. Tal fluxo é controlado através de uma microválvula e mantido por meio de uma bomba de vácuo primária Leybold-Heraeus, cuja velocidade máxima de bombeamento é de $7,3 \text{ m}^3/\text{h}$, constante a partir de 0,75 torr.

1.2 Medidas de Campo Elétrico

Para determinar o módulo do campo elétrico axial na coluna positiva, utilizamos duas sondas cilíndricas de tungstênio, com diâmetro de 0,45 mm, comprimento de 10,0 mm, separadas de 10,0 cm e orientadas na direção radial do tubo. A diferença de potencial entre elas é medida com auxílio de uma sonda de alta tensão Fluke-80K-6HV, com razão de atenuação 1000:1, resistência interna de 75 MΩ, e é lida em um voltímetro digital ECB-MD-450 com 1000 MΩ de resistência interna.

Sendo o plasma eletricamente neutro, as densidades de corrente eletrônica e iônica são iguais na coluna positiva. Porém, como a mobilidade eletrônica é maior que a iônica, os elétrons devem ser freados e os íons acelerados para manter a igualdade de correntes para as sondas. Estas então, se polarizam a um potencial flutuante negativo em relação ao potencial do plasma. Assim, a diferença de potencial medida corresponde a diferença de potenciais flutuantes entre as duas sondas.

No caso de um gás para o qual a função distribuição de energia dos elétrons (*f.d.e.*) é maxwelliana, e de uma sonda plana, a diferença entre os potenciais flutuante (V_f) e do plasma (V_p) é dada, de acordo com A. M. Pointu (1974), por

$$V_f - V_p = \frac{-k_b T_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2,25m_e}\right) \quad (1.1)$$

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

Um cálculo simples, tomando $T_e = 20000K$, mostra que, para o nitrogênio, $V_f - V_p$ é da ordem de $-8V$. Sabemos que, no caso do nitrogênio, para pressões superiores a 0,1 torr, a *f.d.e.* não é maxwelliana (Nighan-1970; Gorse et al.-1980);

além do mais ela evolui de uma sonda para a outra devido ao fluxo de gás. Esta evolução tanto se deve à própria evolução da distribuição vibracional com o tempo de residência das partículas na descarga, quanto à presença de átomos neutros provenientes da dissociação . Como consequência, cada sonda perceberá uma *f.d.e.* diferente (Massabieaux 1982). Entretanto, esta variação é muito lenta e, entre as duas sondas, a diferença $V_f - V_p$ não ultrapassa a 1 Volt .Como medimos em um intervalo de 10 cm, diferenças de potencial superiores a 80 Volts, podemos afirmar que a diferença de potencial flutuante medida com um circuito de grande resistência interna, é igual a diferença de potencial do plasma, com uma incerteza da ordem de 1% .

A partir dos valores medidos de diferença de potencial (ΔV), podemos deduzir o módulo do campo elétrico axial na coluna positiva, constante em toda coluna (Massabieaux 1982), usando

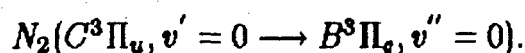
$$|\vec{E}| = \frac{\Delta V}{d} (V cm^{-1}) \quad (1.2)$$

onde d é a distância entre as duas sondas.

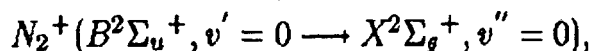
1.3 Medidas Espectroscópicas

O sistema de detecção espectroscópica que utilizamos é constituído de um monocromador construído no laboratório (Muzart 1980), equipado com uma rede plana de 590 linhas/nm, focal de 1m e resolução mínima de 0,1 nm; uma fotomultiplicadora Hamamatsu R 928 que opera na faixa de 200 a 900 nm; um amplificador-discriminador Pacific Instruments AD6, equipado com uma interface de contagem de pulsos (Construída no L.P.G.P.-Orsay por D.Pagnon) e um microcomputador Apple II_e. Os espectros são traçados em um registrador X-Y (7044A - X-Y Recorder, Hewlett-Packard) usando-se uma conversão digital-analógica.

Na figura 1.2 apresentamos espectro obtido transversalmente ao tubo, para uma descarga de N₂ na faixa de comprimento de onda de 330 nm a 400 nm. Observamos que a banda mais intensa está situada a 337 nm. Tal comprimento de onda está associado a transição entre os estados eletrônicos excitados



que faz parte do segundo sistema positivo do N₂. Com respeito as emissões do primeiro sistema negativo, somente a banda (0-0) situada no espectro a 391,4 nm, correspondente a transição



pode ser suficientemente resolvida, para a realização das medidas de intensidade.

As bandas vibracionais identificadas nos espectros, são apresentadas, com seus respectivos comprimentos de onda, na tabela 1.1.

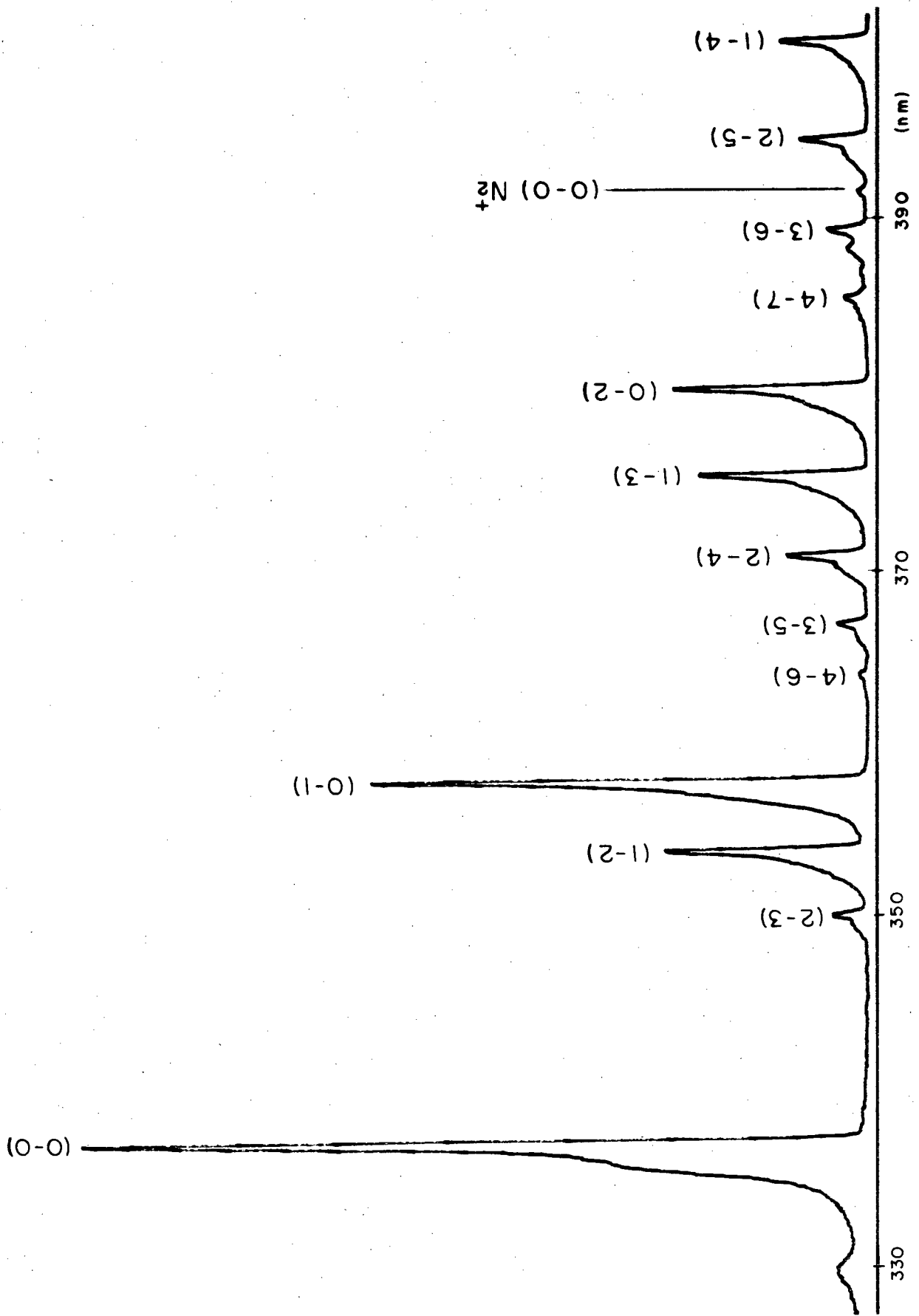


Figura 1.2 Espectro de descarga em N₂ (p=0,55 torr; i=50 mA).

Banda	C. Onda (nm)
0 - 0	337,1
2 - 3	350,0
1 - 2	353,7
0 - 1	357,7
4 - 6	364,2
3 - 5	367,2
2 - 4	371,0
1 - 3	375,5
0 - 2	380,5
4 - 7	385,8
3 - 6	389,5
2 - 5	394,3
1 - 4	399,8

Tabela 1.1 Bandas do segundo sistema positivo do N_2 com respectivos comprimentos de onda.

Para estudarmos os espectros obtidos, necessitamos conhecer a resposta espectral do sistema óptico. Tal sistema é composto pela janela, em quartzo, lateral ao tubo de descarga, a lente colocada antes da fenda de entrada do monocromador, e todo sistema de detecção utilizado.

A obtenção da curva de resposta espectral relativa é feita a partir do espectro de uma descarga de N_2 , utilizando-se as bandas do segundo sistema positivo.

Sabemos, (PetitJean 1982), que a intensidade luminosa emitida quando ocorre uma transição entre dois estados eletrônicos é dada por

$$I(v', v'') = h\nu(v', v'')A(v', v'')n(v') \quad (1.3)$$

onde, para a transição considerada, v' é o nível vibracional do estado superior, v'' o do estado inferior, $\nu(v', v'')$ a frequência da emissão, $n(v')$ a população do nível superior, $A(v', v'')$ a probabilidade de transição de Einstein e h a constante de Planck.

A área sob uma banda no comprimento de onda λ , $S(\lambda)$, medida em número de fótons registrados, é dada por (De Souza 1985)

$$S(\lambda) \propto R(\lambda)I(\lambda)\lambda \quad (1.4)$$

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

Usando (1.3) obtemos

$$S(\lambda) = c'n(v')A(\lambda)R(\lambda)\lambda \quad (1.5)$$

Aqui c' é uma constante que engloba h .

Se as transições em λ e λ_0 partem do mesmo nível vibracional superior, v' , e normalizando $R(\lambda_0) = 1$, obtemos:

$$R(\lambda) = \frac{A(\lambda_0) S(\lambda)}{A(\lambda) S(\lambda_0)} \quad (1.6)$$

onde λ_0 é um comprimento de onda de uma das bandas do espectro.

Em nosso caso, o comprimento de onda λ_0 escolhido é $357,7 \text{ nm}$, correspondente a transição $(0 - 1)$, conforme a tabela 1.1.

Podemos, também, obter espectros axialmente ao tubo de descargas, utilizando uma fibra óptica para conduzir o sinal luminoso desde a janela em pyrex, próxima ao catodo, até a fenda de entrada do monocromador. Neste caso, a resposta espectral obtida anteriormente é alterada pela janela e a fibra óptica utilizadas.

Apresentamos na figura 1.3 as curvas de resposta espectral obtidas tanto transversal quanto axialmente ao tubo de descargas.

O dispositivo experimental assim composto permite-nos então, estudar a evolução tanto do módulo do campo elétrico axial na coluna positiva, quanto da intensidade de bandas do nitrogênio, com a concentração de hidrogênio em misturas $N_2 - H_2$.

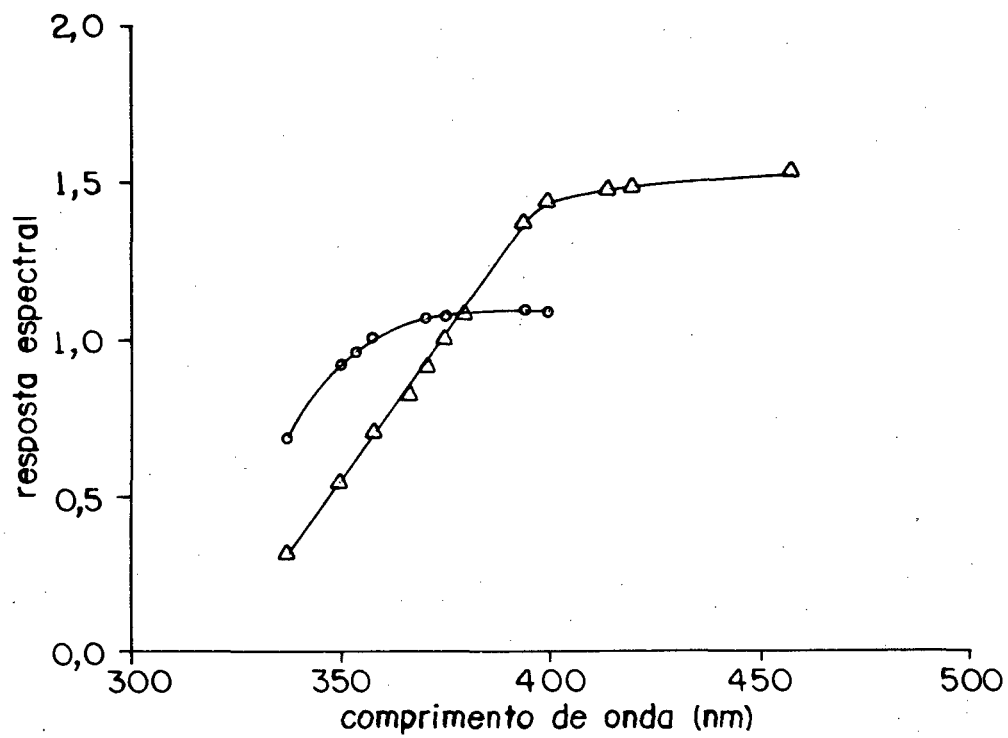


Figura 1.3 Resposta espectral relativa do sistema óptico: (o)transversal; (Δ)axial.

Capítulo 2

Resultados Experimentais

Neste capítulo inicialmente apresentamos uma descrição da geometria de descargas luminescentes em misturas $N_2 - H_2$, a correntes máximas de 50 mA e pressões de 0,20 a 1,05 torr.

Apresentamos a seguir, a evolução do campo elétrico axial, da população nos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$, e da intensidade das transições

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

e

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

com a concentração de hidrogênio na descarga.

Para possibilitar a interpretação dos resultados obtidos, é de grande importância conhecermos a temperatura do gás e a densidade eletrônica. A partir da literatura obtemos os valores de tais parâmetros para o caso de descargas em nitrogênio (Massabieaux et al. 1983 e Cernogora 1980) e supomos que estes não são afetados pela presença do hidrogênio na mistura.

Utilizando os valores medidos do campo elétrico axial e os obtidos para a temperatura do gás, estimamos, então, a evolução do parâmetro $\frac{E}{n_0}$ (campo elétrico pela densidade de moléculas neutras), com a concentração de hidrogênio na descarga.

Formamos desta maneira, um conjunto de dados fundamentais para uma primeira análise de descargas luminescentes em misturas $N_2 - H_2$.

2.1 Descrição da Geometria da Descarga

Conhecemos da literatura (Kagan e Mitrofanov 1972) que a coluna positiva de descargas luminescentes em hidrogênio existe na forma de camadas regularmente alternadas de plasma inhomogêneo (estrias). Esta exhibe, também, instabilidades macroscópicas quanto a posição relativa aos eletrodos, sob certas condições. Tal efeito se manifesta tanto por um deslocamento espontâneo, lento, de toda a coluna em direção ao anodo, quanto por oscilações longitudinais da mesma.

Para o nitrogênio, é citado na literatura (Cernogora 1980) que a coluna positiva de descargas luminescentes é homogênea na faixa de pressão de 0,10 a 2,00 *torr* e correntes inferiores a 100 *mA*. Verificamos tal fato para correntes superiores a 10 *mA*. No entanto, para correntes iguais ou inferiores a este valor, observamos a ocorrência de estrias fixas. Possivelmente, a causa da não concordância de nossos resultados com a literatura, a baixas correntes, é a presença de impurezas na descarga (ver Apêndice), pois trabalhamos com pressões residuais da ordem de 10^{-6} *torr* enquanto que usualmente na literatura é referida 10^{-9} *torr*.

Em misturas $N_2 - H_2$, quando a concentração de hidrogênio é de 1% da pressão total, a coluna positiva é homogênea em todas as nossas condições de pressão, para correntes superiores a 10 *mA*, e estriada para correntes iguais ou inferiores a este valor. Quando a concentração de hidrogênio é igual ou superior a 5% da pressão total, observamos a ocorrência de estrias com instabilidades macroscópicas quanto a posição relativa aos eletrodos, em todas as nossas condições de descarga.

A presença de estrias na coluna positiva exige, portanto, um maior cuidado tanto na obtenção, quanto na interpretação de medidas de parâmetros da descarga. Uma discussão mais detalhada sobre estrias é apresentada no Apêndice.

2.2 Campo Elétrico

Os resultados obtidos para o campo elétrico axial na coluna positiva, no caso de descargas em nitrogênio, são apresentados na figura 2.1, em função da corrente, para diferentes pressões. Observamos que para uma dada pressão, o campo elétrico diminui com o aumento da corrente. Tal resultado está em acordo com o apresentado por Cernogora (1980 e 1981), nas mesmas condições de trabalho que as nossas.

Apresentamos nas figuras 2.2 e 2.3, a variação do campo elétrico axial com a concentração de hidrogênio na descarga, para os diferentes valores de pressão e corrente. Observamos que em geral, a presença de pequenas quantidades de hidrogênio na mistura $N_2 - H_2$ (da ordem de 1%) causa um aumento no valor do campo elétrico axial, tendendo a uma saturação para concentrações maiores. Entretanto, para concentrações de H_2 iguais ou superiores a 5% da pressão total, a coluna positiva não é mais homogênea, e uma discussão adicional sobre a validade dessas medidas se faz necessária.

Em uma coluna positiva estriada, conforme colocado no Apêndice, a evolução do potencial flutuante não é linear. Ele cresce abruptamente do corpo de uma estria para a cabeça da estria seguinte. Desta forma não podemos comparar, de maneira direta, valores obtidos para o módulo do campo elétrico axial na condição de coluna homogênea com os obtidos na condição de coluna estriada.

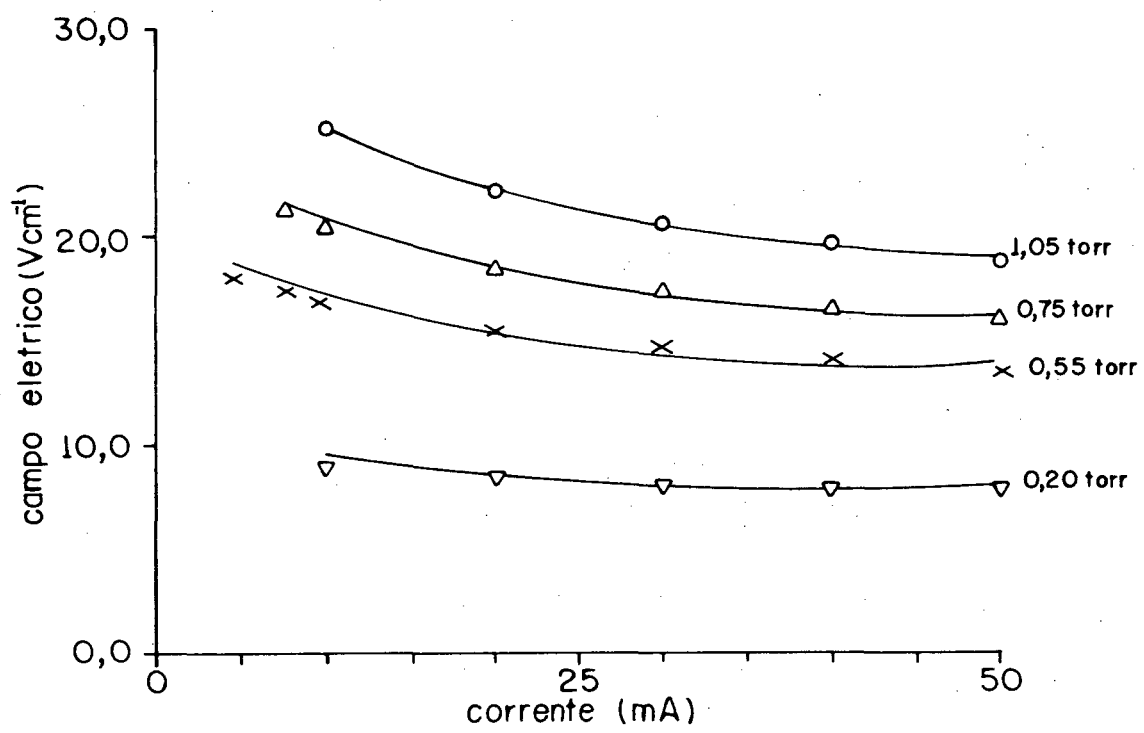


Figura 2.1 Campo elétrico axial em função da corrente para diferentes pressões (N_2).

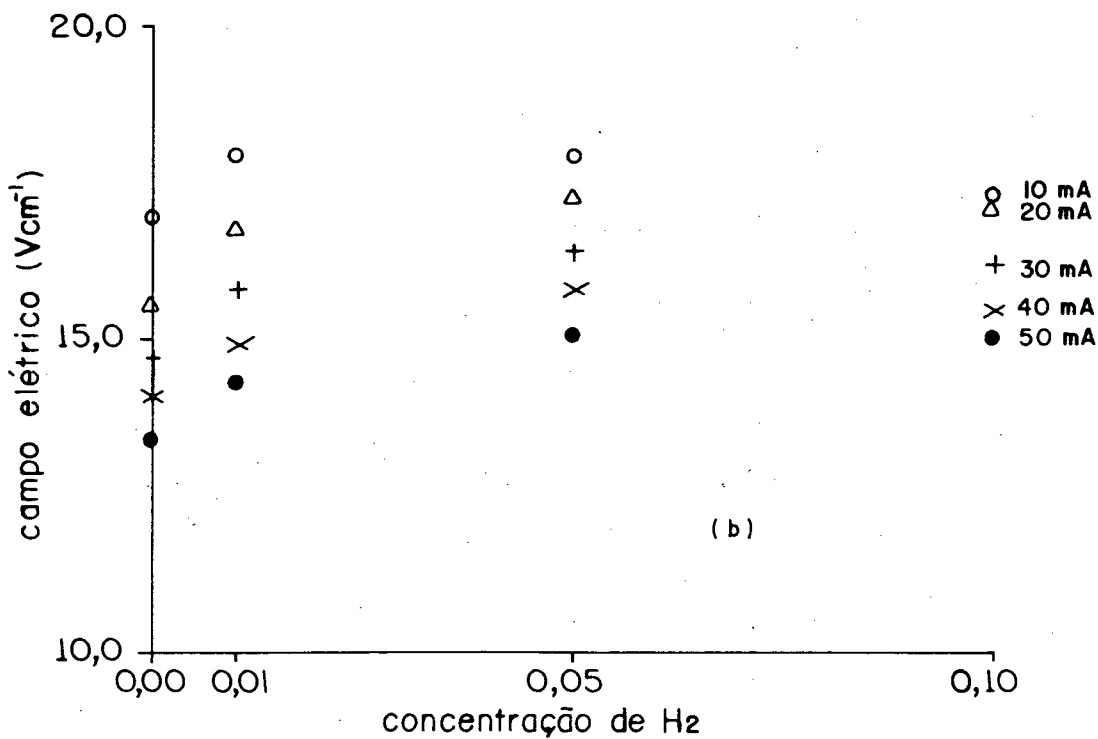
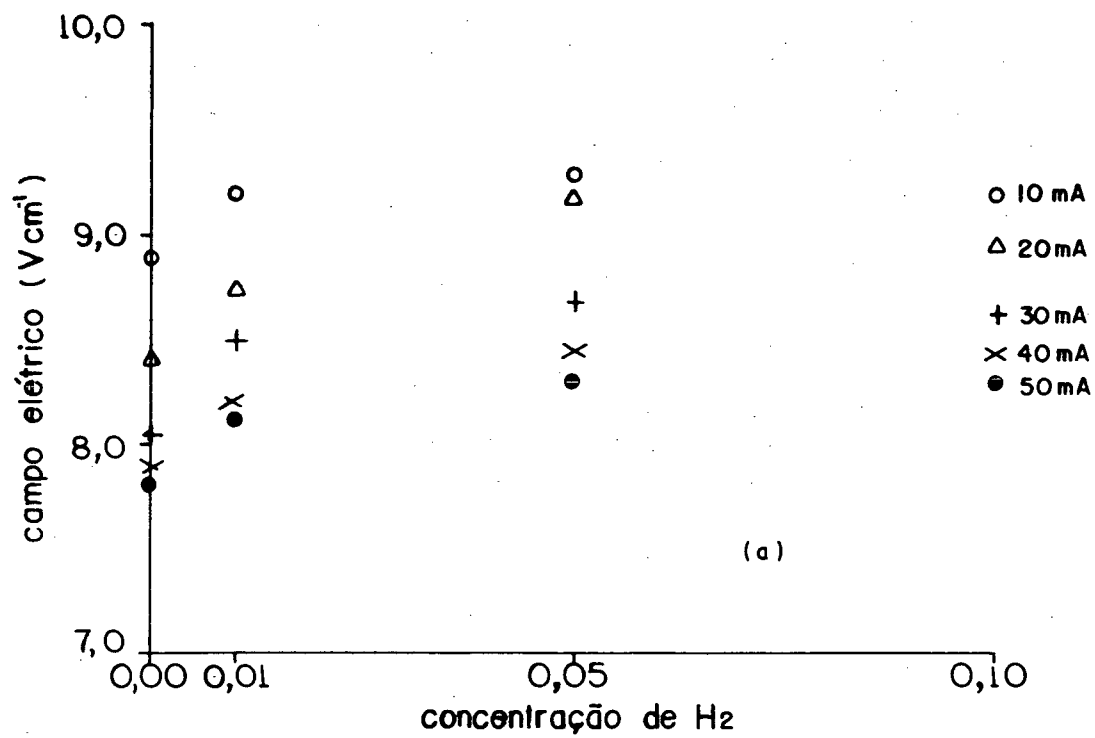


Figura 2.2 Evolução do campo elétrico axial com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr.

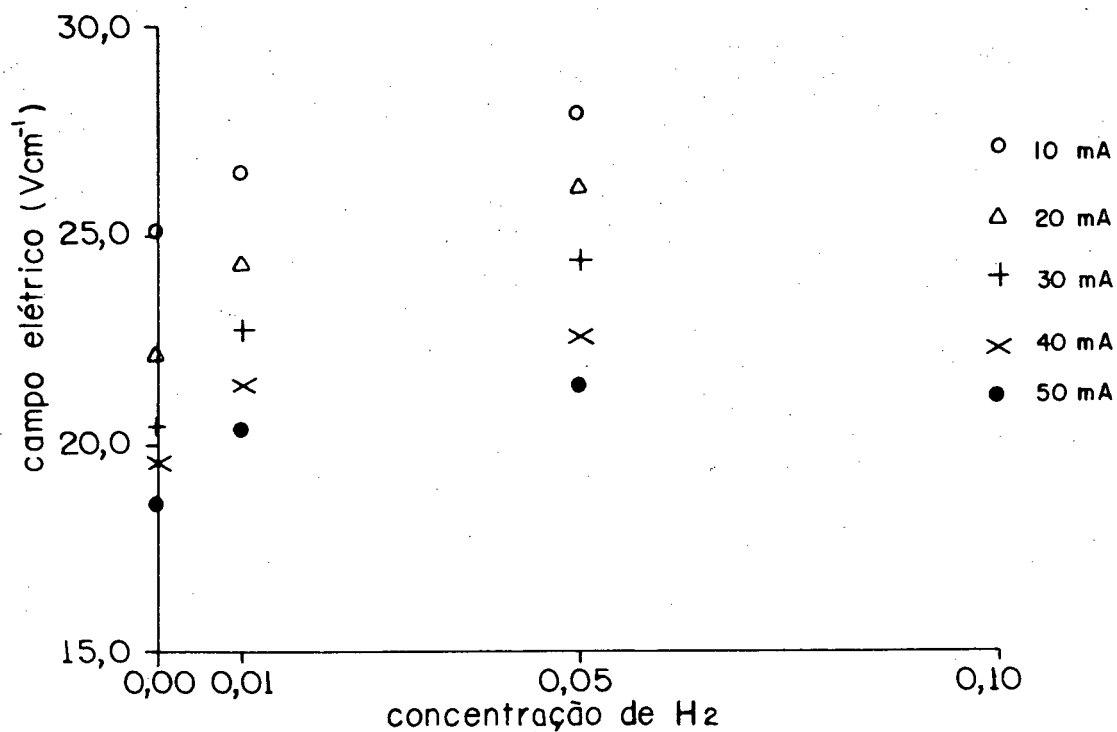
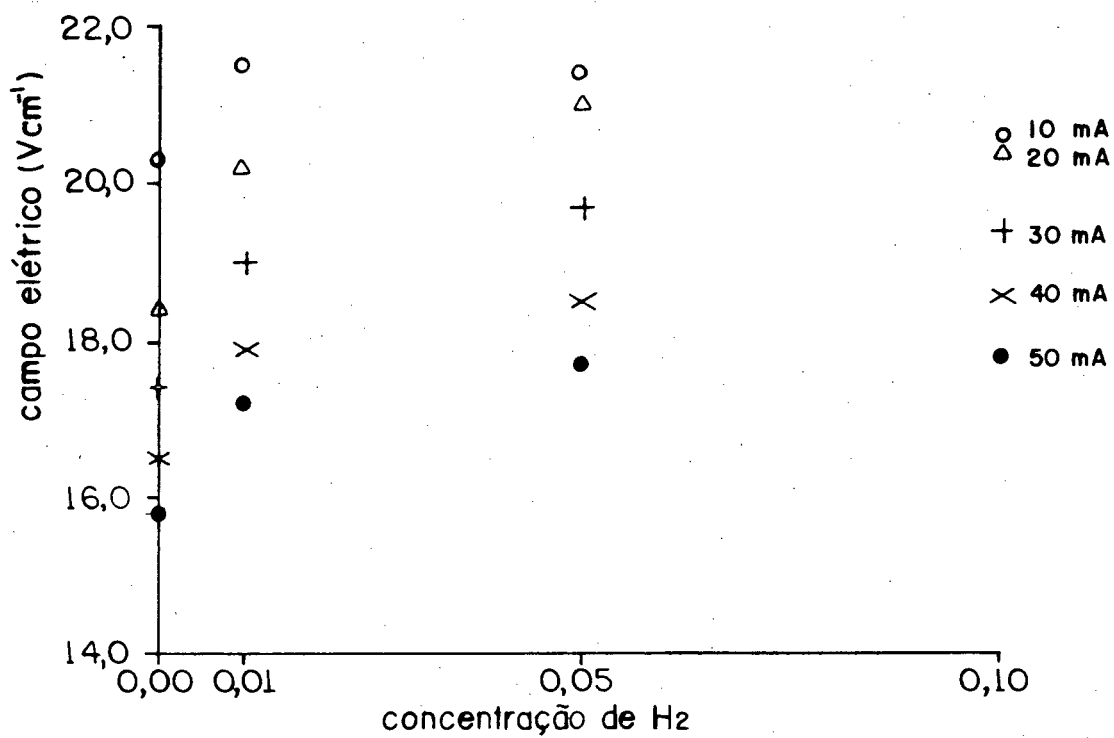


Figura 2.3 Evolução do campo elétrico axial com a concentração de H₂, nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr.

2.3 Temperatura do Gás

No caso de descargas em nitrogênio nas nossas condições de trabalho, um dos métodos mais eficientes para determinação da temperatura do gás é a utilização do espectro rotacional de determinadas bandas vibracionais (Cernogora 1980, Plain e Ricard 1983). Este método exige o uso de um monocromador com resolução mínima de $5,0 \times 10^{-3} nm$, o qual não dispomos no laboratório.

Sendo assim, para descargas em nitrogênio utilizaremos os dados obtidos por Cernogora (1980), onde este parâmetro é determinado através do método descrito acima. É escolhida a banda mais intensa do segundo sistema positivo do nitrogênio, situada no espectro a $337,1 nm$. Apresentamos na figura 2.4, a evolução da temperatura do gás com a corrente, para diferentes valores de pressão.

No entanto, para o caso de misturas $N_2 - H_2$ não dispomos de dados na literatura. Assim consideramos, como hipótese de trabalho, que a presença de hidrogênio na descarga não afeta de maneira significativa, os valores de temperatura do gás.

Ressalte-se, porém, que em Goluboviskii e Telezhko (1984) é comentado que a presença de traços de hidrogênio em descargas em nitrogênio, provoca um substancial aumento na temperatura do gás, mas nenhuma medida quantitativa é referida.

Utilizando a lei dos gases perfeitos, a pressão medida e a temperatura do gás (T_0), obtemos a densidade de partículas neutras (n_0)

$$n_0 = n_L \frac{T_1}{p_1} \frac{p}{T_0} \quad (2.2)$$

onde $n_L = 2,687 \times 10^{19} cm^{-3}$ é o número de Loschmidt, p_1 e T_1 a pressão e a temperatura na CNTP.

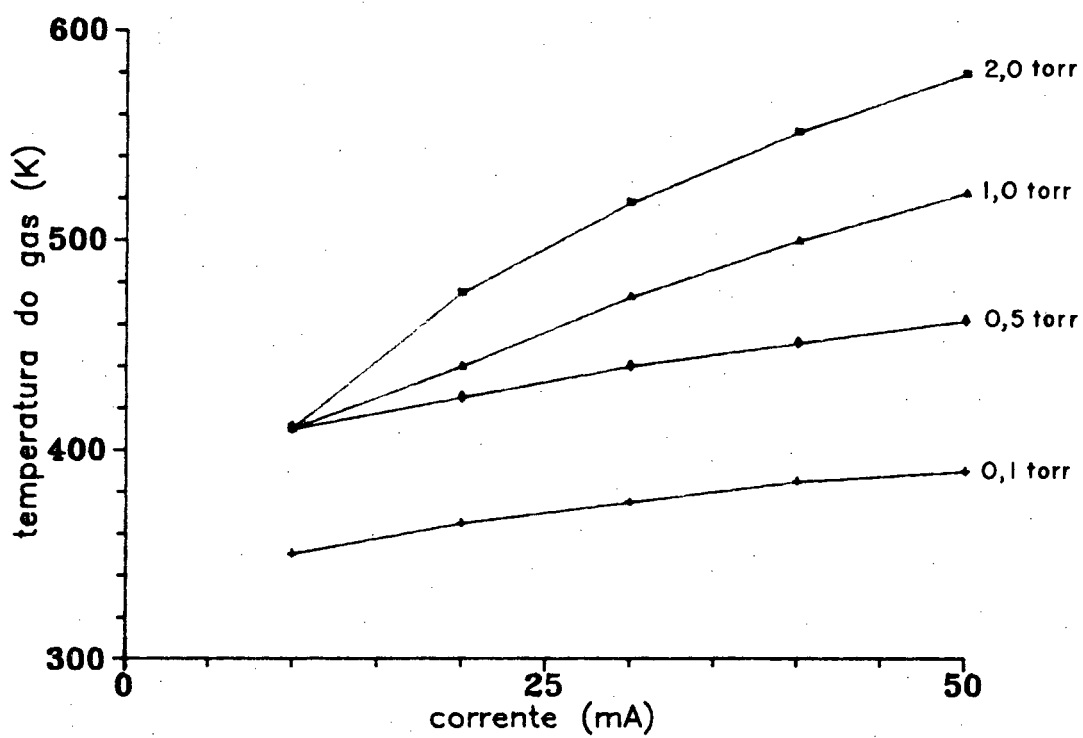


Figura 2.4 Evolução da temperatura do gás com a corrente (Cernogora 1980).

2.4 Parâmetro E/n_0

A partir dos valores obtidos para o campo elétrico axial e temperatura do gás, podemos estimar a variação do parâmetro $\frac{E}{n_0}$ com a concentração de hidrogênio na descarga. Como já mencionamos, este parâmetro é de grande importância para a modelação de descargas; a distribuição da energia dos elétrons e os coeficientes de taxa eletrônicos são funções de $\frac{E}{n_0}$.

Para descargas em N_2 , apresentamos na figura 2.5 a evolução do parâmetro $\frac{E}{n_0}$ com a corrente, em diferentes pressões. Observamos que $\frac{E}{n_0}$ diminui com o aumento da corrente em todas as pressões, exceto para 0,20 torr. Tais resultados estão em acordo com os apresentados por Cernogora (1980).

Nas figuras 2.6 e 2.7 apresentamos a variação de $\frac{E}{n_0}$ com a concentração de hidrogênio na mistura. Podemos observar que a presença de pequenas quantidades de hidrogênio causa um aumento do parâmetro $\frac{E}{n_0}$. Entretanto, os resultados assim obtidos para este parâmetro podem estar afetados pela hipótese feita sobre a temperatura do gás. De acordo com Goluboviskii e Telezhko (1984), a hipótese que assumimos subestimaria nossos resultados para o aumento deste parâmetro devido a presença de hidrogênio na descarga.

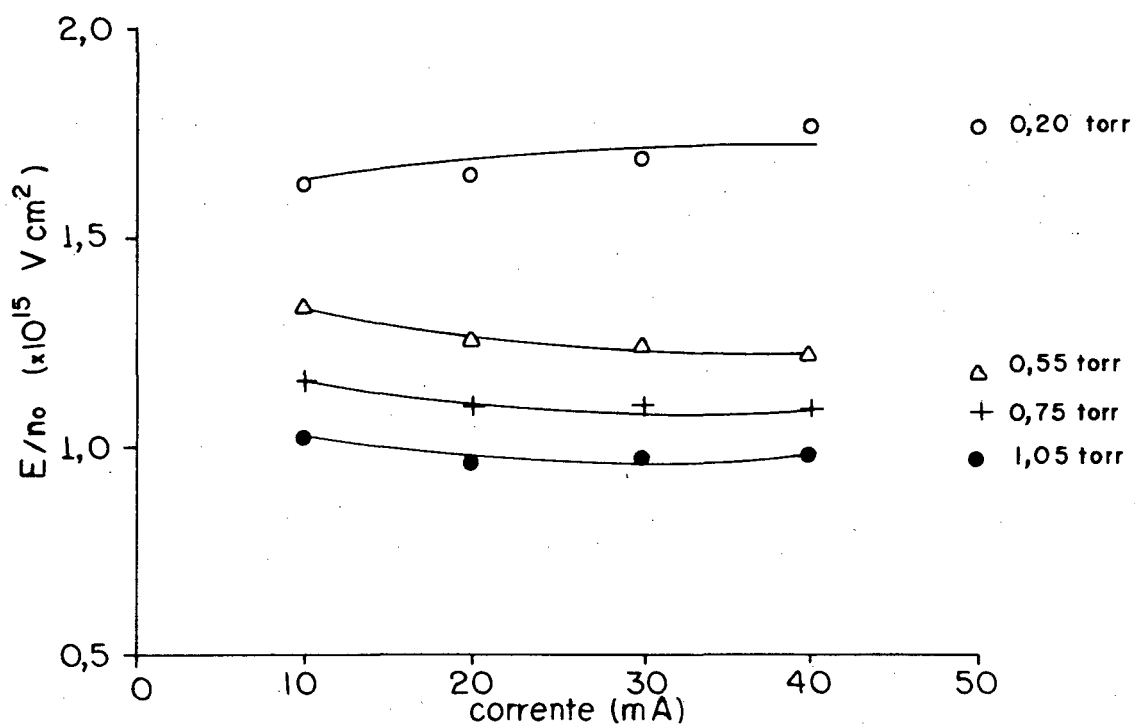


Figura 2.5 Evolução de E/n_0 com a corrente (N_2).

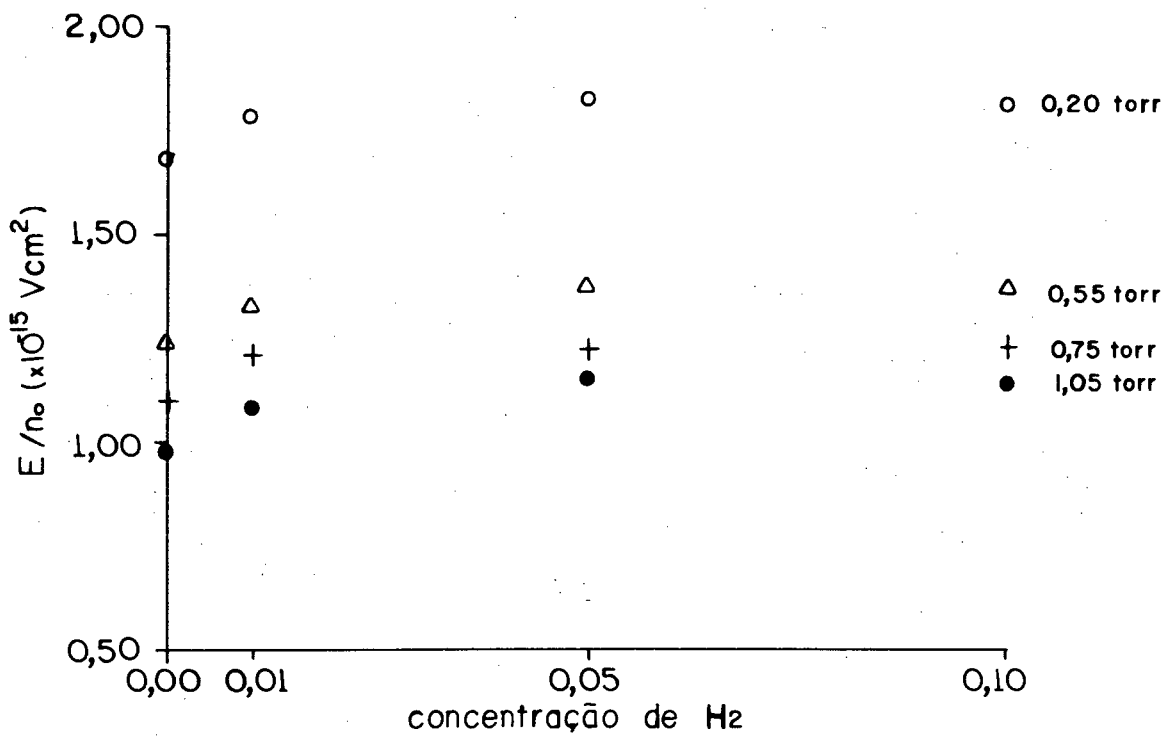
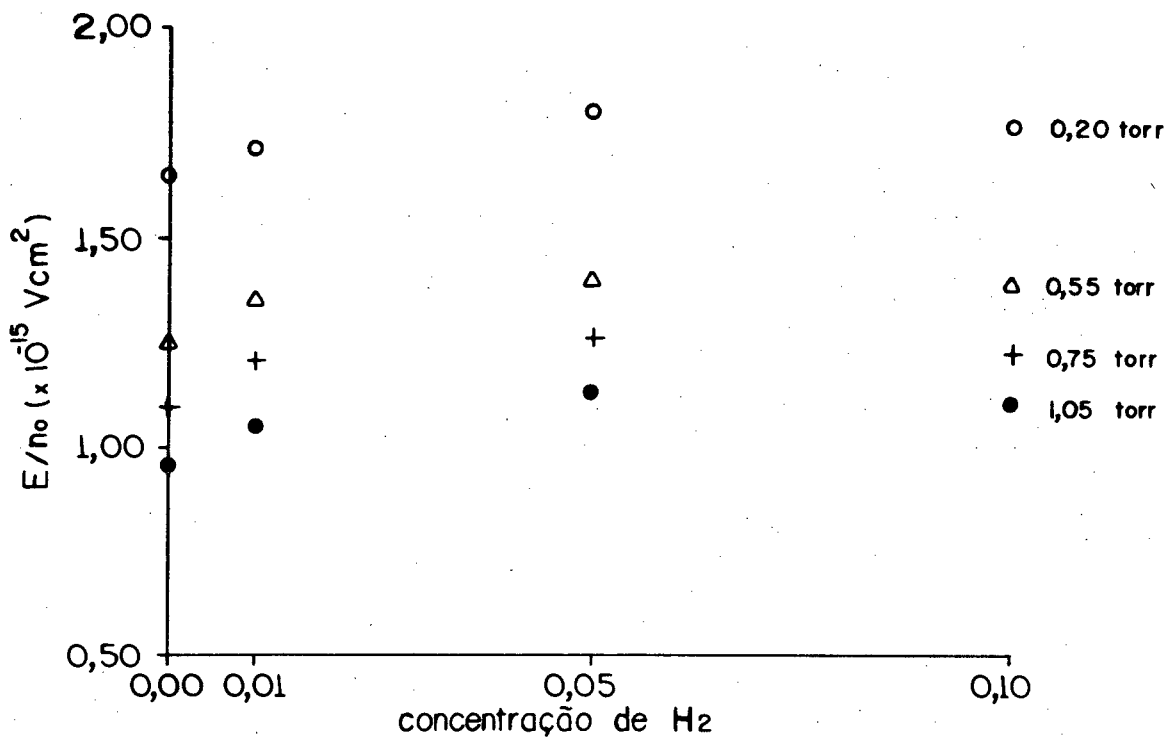


Figura 2.6 Evolução do parâmetro E/n_0 com a concentração de H_2 , nas diversas pressões e correntes de: (a) 20 mA; (b) 30 mA.

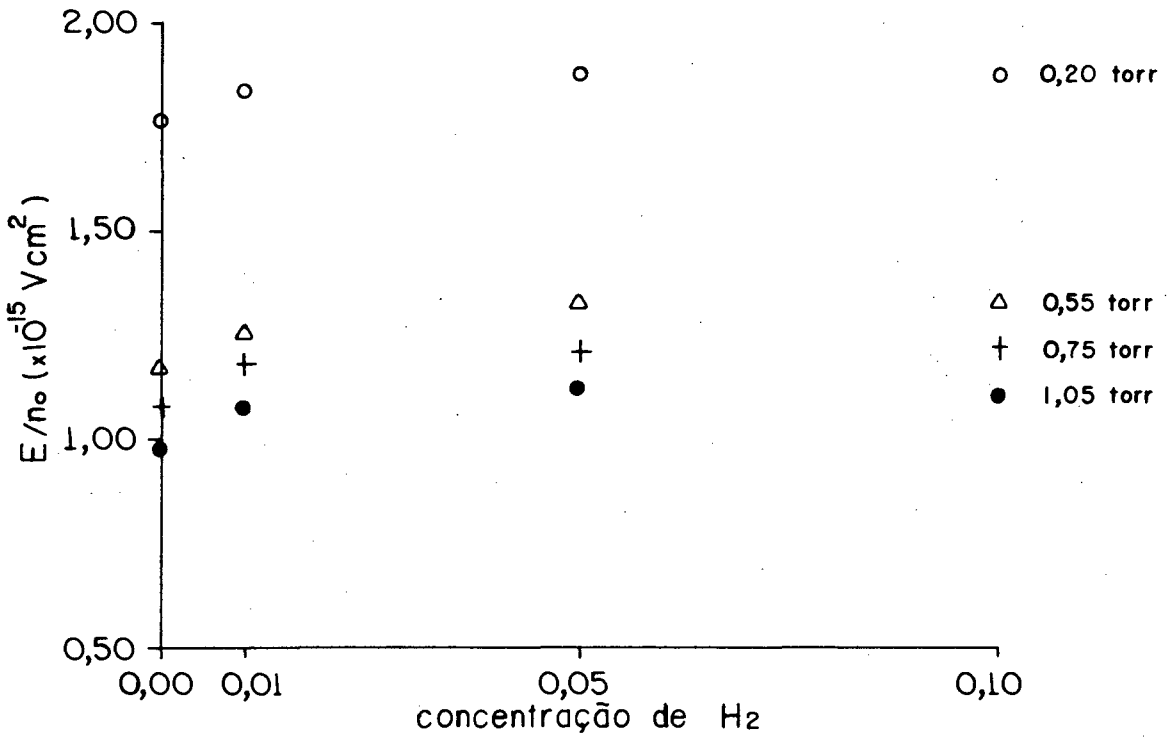
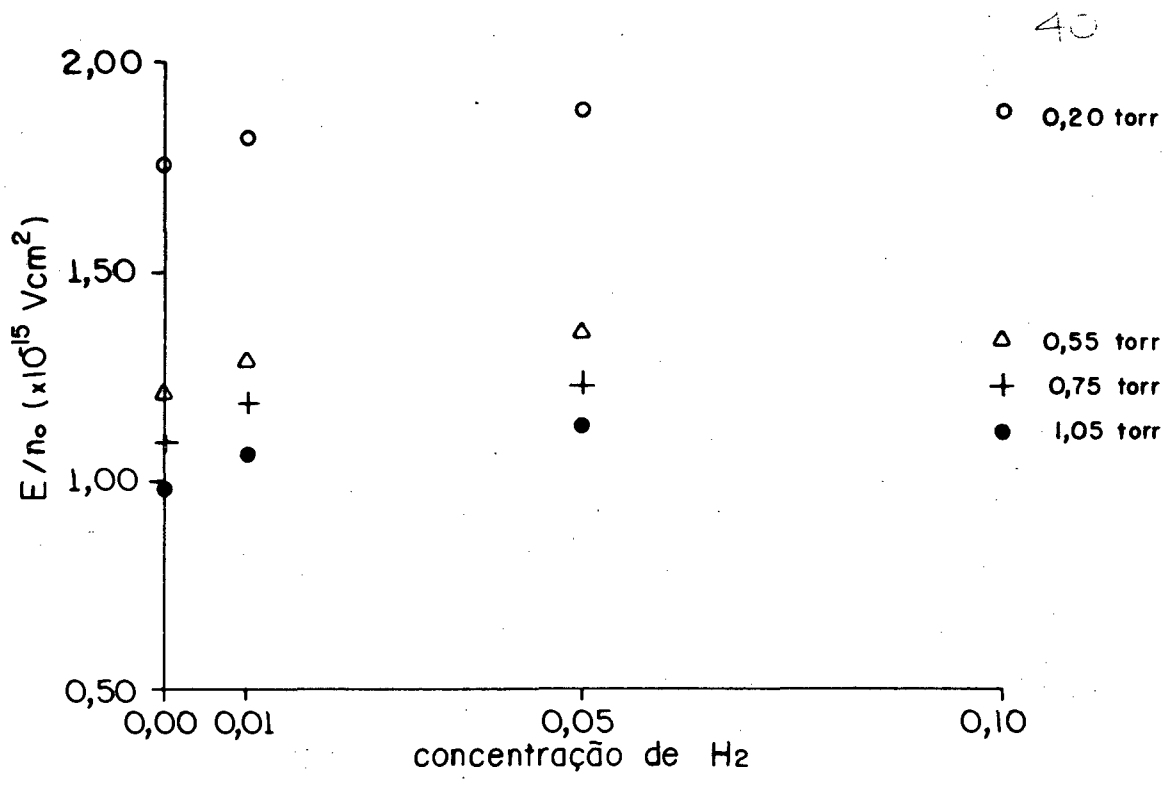


Figura 2.7 Evolução do parâmetro E/n_0 com a concentração de H_2 , nas diversas pressões e correntes de: (a) 40 mA; (b) 50 mA.

2.5 Densidade Eletrônica

Outro parâmetro importante para modelação de descargas luminescentes é a densidade eletrônica.

Para o caso de descargas em nitrogênio usamos os valores obtidos por Massabieaux et al. (1983). Em tal trabalho a densidade eletrônica é determinada pelo método de cavidade ressonante. Este método consiste em medir a variação da frequência de ressonância de uma cavidade de hiperfrequência colocada ao redor do tubo de descarga, e o princípio da medida consiste em perturbar o campo elétrico da onda H.F. pelo plasma colocado segundo o eixo da cavidade (Ovsyannicov 1971).

Na figura 2.8 apresentamos os resultados obtidos por Massabieaux et al. (1983) para a evolução da densidade eletrônica com a corrente, para diferentes pressões .

No caso de descargas em misturas $N_2 - H_2$, não dispomos, até o momento, de dados na literatura. Tal como fizemos para o caso da temperatura do gás, assumiremos como hipótese de trabalho, que os valores obtidos para descargas em nitrogênio não são significativamente afetados pela presença de hidrogênio na descarga.

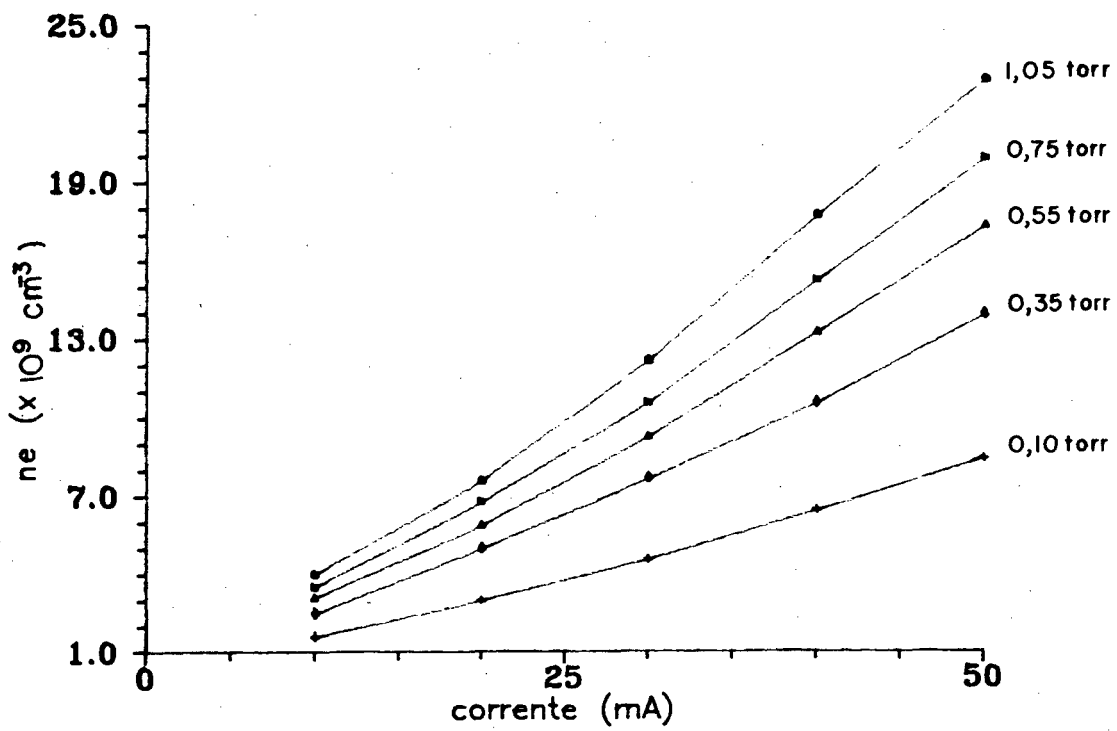


Figura 2.8 Evolução da densidade eletrônica com a corrente (Massabieaux et al. 1983).

2.6 Distribuição Vibracional Relativa do Estado Eletrônico Excitado $N_2(C^3\Pi_u)$

A determinação das populações dos diferentes estados eletrônicos superiores do nitrogênio é um assunto de grande importância. Por exemplo, os estados eletrônicos $A^3\Sigma_u^+$ e $a'^1\Sigma_u^+$ (Brunet et al. 1983, Brunet e Serra 1985) e o estado $a''^1\Sigma_g^+$ (Polak et al. 1977, Sergeev e Slovetsky 1983, Goluboviskii e Telezhko 1984) desempenham papel relevante na ionização.

Entretanto, na maioria dos casos, estas populações não são conhecidas. Apenas no caso dos estados tripletos $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ e $C^3\Pi_u$ se conhece, razoavelmente, a forma como as populações dependem dos parâmetros da descarga (Behnke et al. 1978, Massabieaux et al. 1983 e Plain et al. 1985).

No caso de descargas em misturas $N_2 - H_2$, o conhecimento da distribuição vibracional do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$ pode nos dar informações sobre sua cinética.

A evolução da população nos níveis vibracionais do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$ com a concentração de hidrogênio na mistura constitui, assim, um importante dado para a compreensão dos processos físico-químicos que ocorrem em descargas luminescentes de misturas $N_2 - H_2$. A população de cada nível vibracional de um estado eletrônico, pode ser obtida a partir da relação 1.3, de onde temos:

$$n(v') \propto \frac{\lambda(v', v'')}{A(v', v'')} I(v', v''). \quad (2.4)$$

Para uma transição a partir do nível vibracional fundamental de um estado eletrônico superior, podemos escrever:

$$n(0) \propto \frac{\lambda(0, \nu)}{A(0, \nu)} I(0, \nu). \quad (2.5)$$

Da relação 1.4, temos:

$$I(\nu', \nu'') \propto \frac{S(\nu', \nu'')}{R(\nu', \nu'') \lambda(\nu', \nu'')}. \quad (2.6)$$

Então, a população de um nível vibracional excitado, relativa ao nível fundamental, pode ser expressa por:

$$n(\nu') = n(0) \frac{S(\nu', \nu'')}{S(0, \nu)} \frac{A(0, \nu)}{A(\nu', \nu'')} \frac{R(0, \nu)}{R(\nu', \nu'')}. \quad (2.7)$$

Na tabela 2.1 apresentamos as bandas escolhidas para o cálculo, com seus respectivos comprimentos de onda e probabilidade de transição (Lofthus-Krupenie 1977).

Apresentamos nas figuras 2.9 e 2.10 exemplos dos resultados obtidos, em condições típicas de nossas descargas.

Banda	C. Onda (nm)	P. Transição (s)
0-2	380,5	$3,34 \times 10^6$
1-3	375,5	$4,62 \times 10^6$
2-4	371,0	$3,80 \times 10^6$
3-5	367,2	$2,19 \times 10^6$

Tabela 2.1 Bandas do segundo sistema positivo do N_2 com respectivos comprimentos de onda (nm) e probabilidades de transição (s^{-1}) (Lofthus-Krupenie 1977).

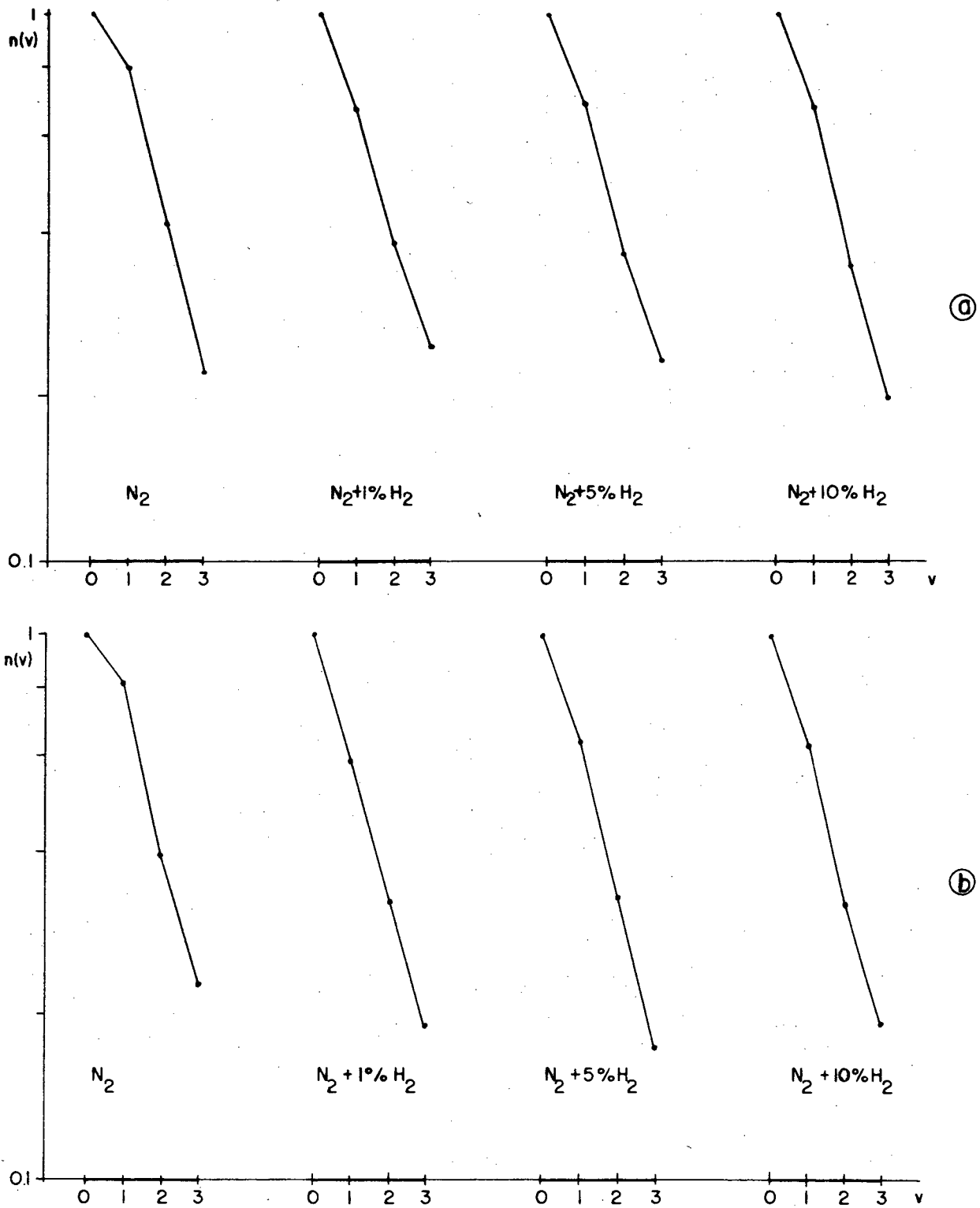


Figura 2.10 Distribuição vibracional relativa do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ para pressão de 1,05 torr e correntes de: (a) 50 mA; (b) 30 mA.

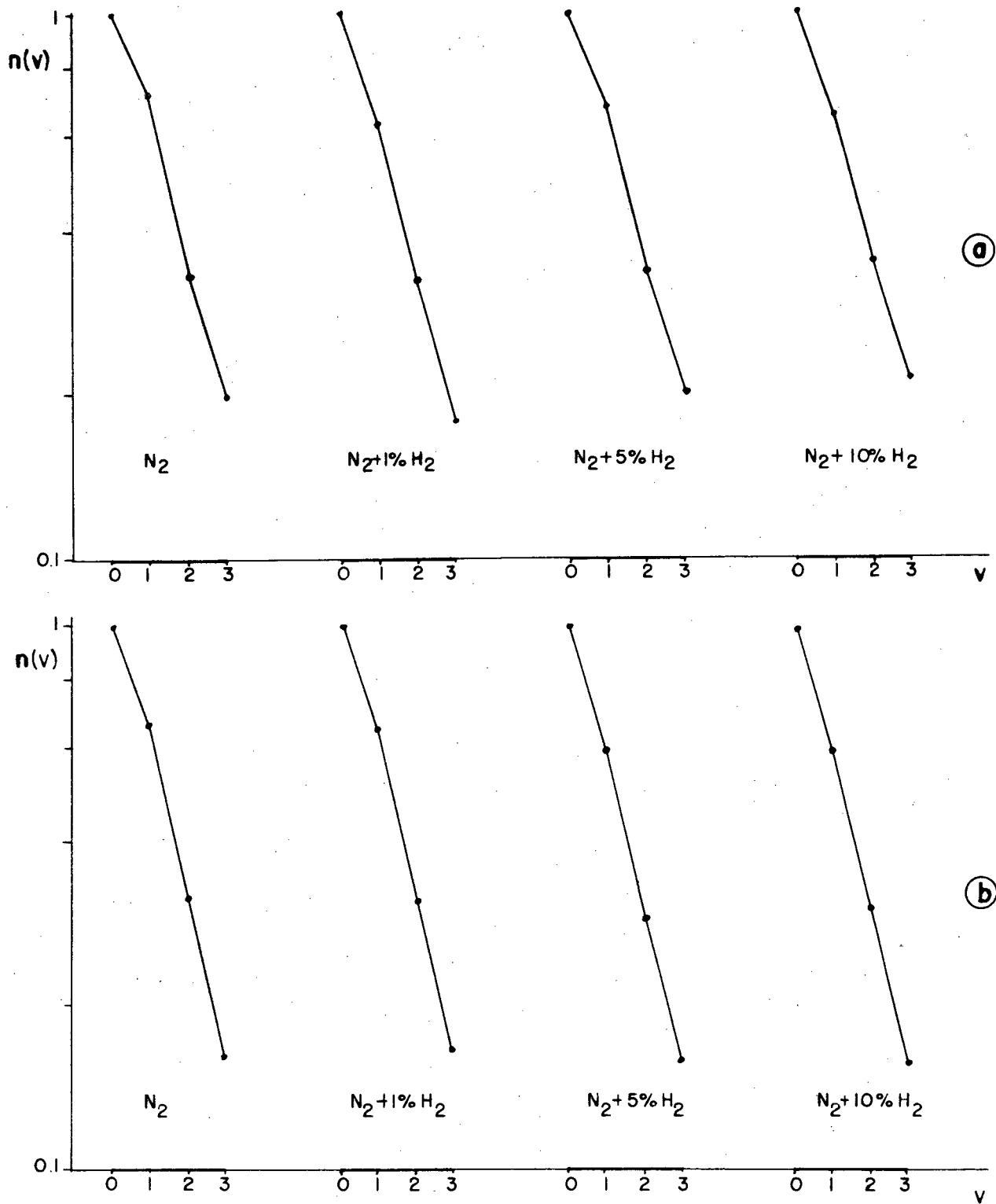


Figura 2.9 Distribuição vibracional relativa do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ para corrente de 30 mA e pressões de: (a) 0,55 torr; (b) 0,20 torr.

No caso de descargas em nitrogênio, a distribuição vibracional por nós obtida não segue a lei de Boltzmann. Em particular, o nível vibracional $v' = 1$ é superpovoado. Tal resultado está em acordo com o apresentado por Massabieaux (1982). Observamos também que a presença de hidrogênio na descarga afeta principalmente a população do nível vibracional $v' = 1$; em particular este nível se torna menos populado.

Se a distribuição vibracional segue a lei de Boltzmann, a temperatura vibracional, Θ , (Herzberg 1950) pode ser dada como:

$$n(v') = n(0)e^{-\frac{hc}{k_b\Theta}G_0(v')} \quad (2.8)$$

onde h , k_b , e c são as constantes de Planck, Boltzmann e a velocidade da luz no vácuo. O termo $G_0(v')$ é dado por:

$$G_0(v') = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e)v' - (\omega_e x_e - \frac{3}{2}\omega_e y_e)v'^2 + (\omega_e y_e)v'^3 \quad (2.9)$$

onde ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ para o estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$, são obtidos de Lofthus-Krupenie (1977). Apesar desta distribuição vibracional ser não Boltzmann para este estado eletrônico, o valor de Θ nos dá uma idéia da excitação vibracional das moléculas de nitrogênio.

No sentido de podermos visualizar melhor o efeito, na distribuição vibracional do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$, causado pela presença de hidrogênio na descarga, podemos calcular uma temperatura (Θ) a partir dos dois primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$, usando que:

$$\Theta(N_2) = \frac{2872,84}{\ln \frac{n_1}{n_0}} \quad (2.10)$$

Apresentamos nas figuras 2.11 e 2.12 a variação de Θ , em graus Kelvin, com a concentração de hidrogênio na descarga. Observamos que a presença de pequenas quantidades de hidrogênio na descarga (1% da pressão total), diminui a “excitação vibracional” das moléculas de nitrogênio.

Porém, deve-se levar em conta que os valores de área sob banda, $S(\lambda)$, utilizados para o cálculo da distribuição vibracional do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$, são extraídos de espectros obtidos transversalmente ao tubo de descargas. Conforme discutido anteriormente, devemos considerar que esses valores podem estar afetados pela ocorrência de estrias na coluna positiva.

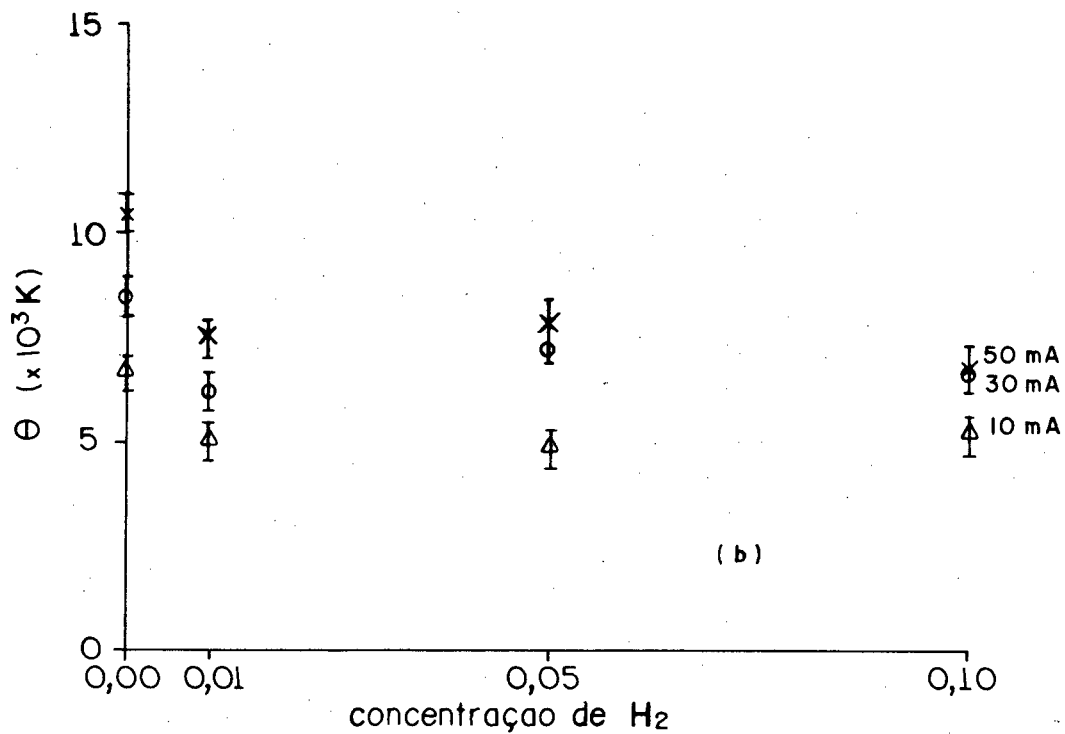
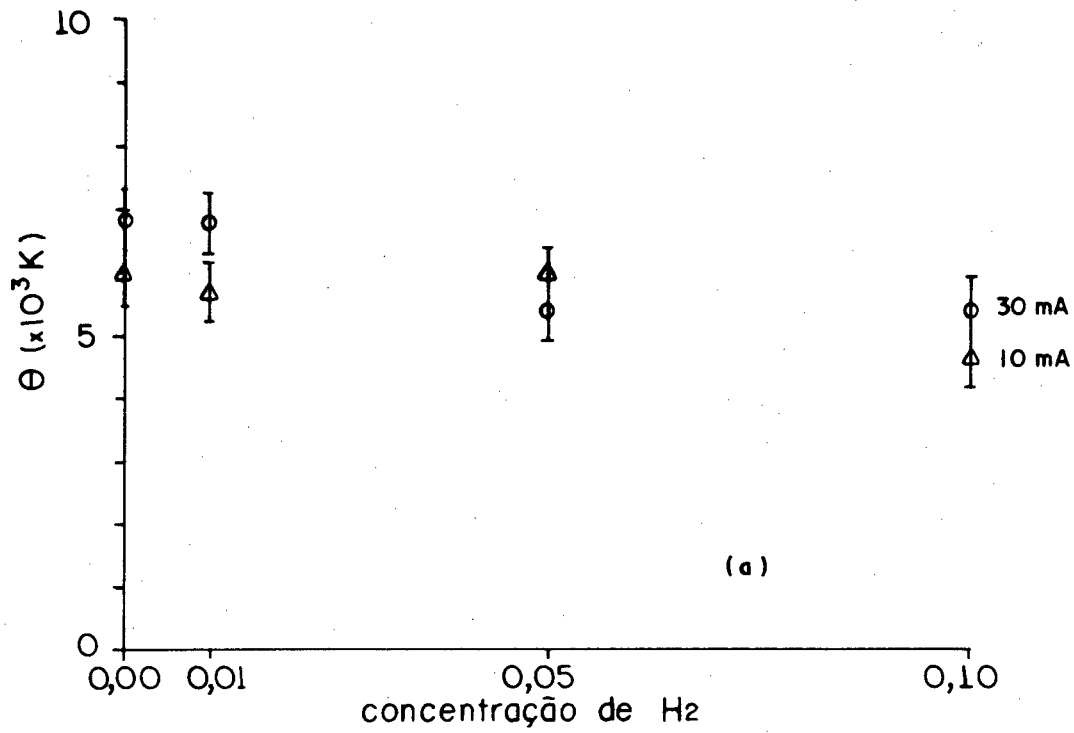


Figura 2.11 Evolução de Θ , em graus Kelvin, com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr.

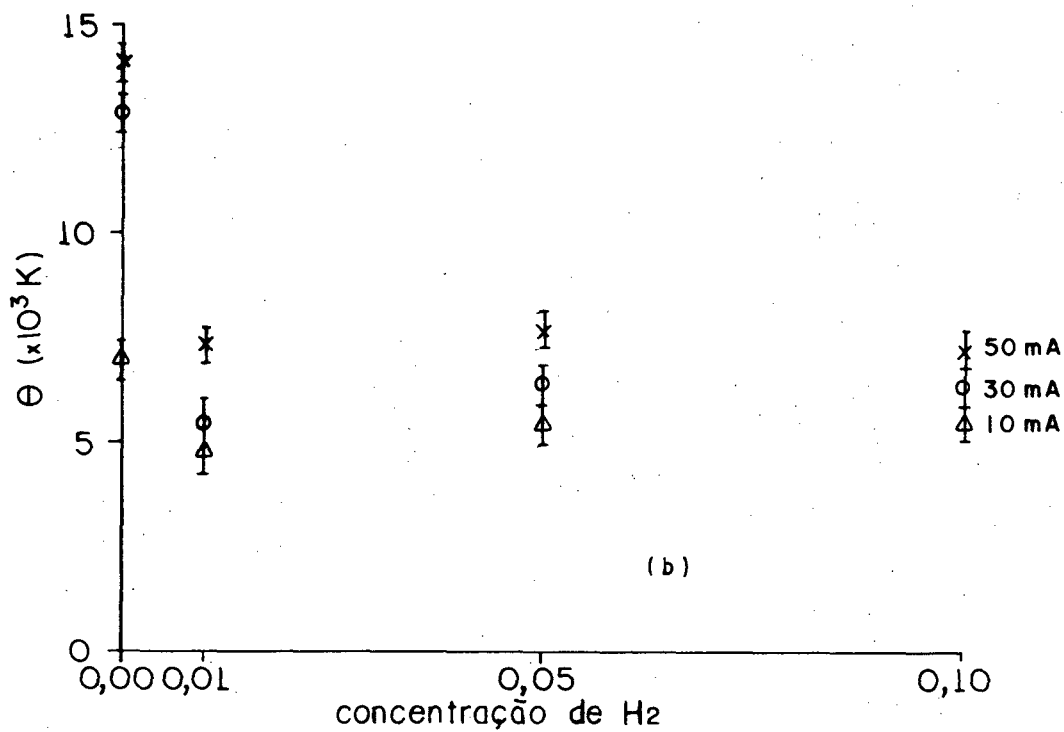
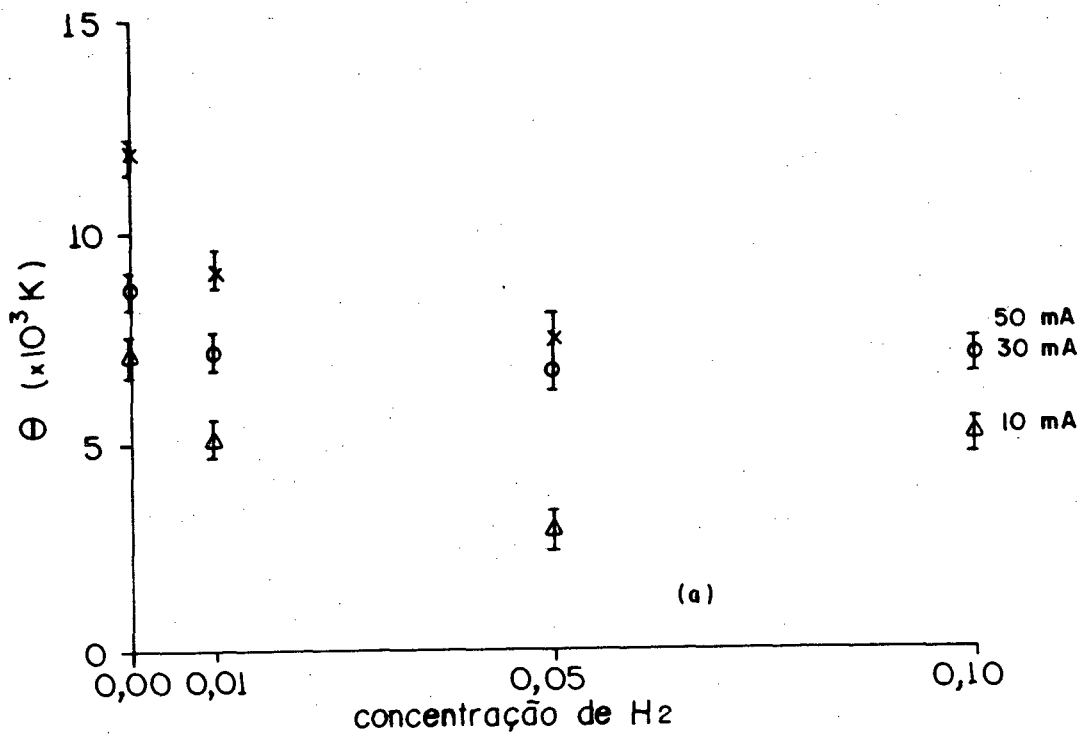


Figura 2.12 Evolução de Θ , em graus Kelvin, com a concentração de H_2 , nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr.

2.7 Estudo da Intensidade de Bandas

Nas descargas em misturas $N_2 - H_2$, os processos de excitação das moléculas de nitrogênio podem ser diferentes dos que ocorrem em descargas de N_2 , e os mecanismos de formação dos íons de nitrogênio podem, igualmente, ser afetados pela presença do hidrogênio. Além do mais, podemos ter a presença de íons do tipo $N_xH_y^+$, etc. Como a intensidade de uma banda referente a uma transição radiativa é diretamente proporcional à população do nível vibracional superior, o estudo da evolução desta intensidade com a concentração de hidrogênio na mistura, pode fornecer importantes dados sobre processos que ocorrem nas descargas.

Como descrito anteriormente, para misturas $N_2 - H_2$, onde a concentração de hidrogênio é igual ou superior a 5% da pressão total, a coluna positiva é estriada em todas as nossas condições de pressão e corrente. Estas estrias apresentam, também, instabilidades macroscópicas quanto a posição relativa aos eletrodos.

Na tentativa de detectarmos o efeito de tais instabilidades nas medidas espectroscópicas obtidas transversalmente ao tubo de descargas, posicionamos o monocromador na cabeça da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio. Obtemos então, a evolução temporal da intensidade desta transição em todas as nossas condições de pressão e corrente.

Para concentrações de hidrogênio na mistura até 10 % da pressão total, não detectamos oscilações significativas. No entanto, quando esta concentração aumenta, verificamos a presença de oscilações tanto mais significativas quanto maior a concentração de hidrogênio. Estes resultados limitam nosso trabalho a concentrações máximas de hidrogênio de 10 % da pressão de descarga.

Ainda no intuito de evitarmos qualquer tipo de oscilação na intensidade, optamos também por realizar as medidas espectroscópicas axialmente ao tubo de

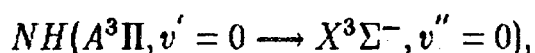
descarga, integrando, assim, as emissões de toda a coluna positiva.

Posicionando-se o monocromador nas cabeças de bandas do segundo sistema positivo e do primeiro sistema negativo do nitrogênio, obtemos, para cada caso, a variação da intensidade (em número de fótons por segundo) com a concentração de hidrogênio, em uma dada condição de pressão e corrente.

2.7.1 Estudo da intensidade de bandas do segundo sistema positivo do nitrogênio

Nas figuras 2.13 e 2.14 apresentamos os resultados obtidos para a variação da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio, dividida pela pressão parcial de N_2 , com a concentração de hidrogênio na descarga, para os diversos valores de pressão e corrente. Observamos que a intensidade aumenta significativamente com a presença de 1% de hidrogênio na descarga, tendendo, então, a uma saturação.

Apresentamos na figura 2.15 a evolução da intensidade das bandas (0-2), (1-3) (2-4) e (3-5) do segundo sistema positivo do nitrogênio, com a concentração de hidrogênio na descarga, em uma dada condição de pressão e corrente. Estes resultados foram obtidos a partir de espectros feitos transversalmente ao tubo de descarga. Como pode ser visto, a presença do hidrogênio provoca um aumento na intensidade de todas estas bandas (o decréscimo que observamos quando $\delta = 0,05$ provavelmente se deve a presença de estrias na coluna positiva, que ocorrem de maneira significativa quando a concentração de hidrogênio na mistura é de 5% da pressão total). A partir desta semelhança de comportamento entre todas as bandas estudadas do segundo sistema positivo, podemos considerar, então, que a possível presença da banda referente a transição



situada no espectro a 336,0 nm e comumente observada em reatores, não afeta de maneira significativa a intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio.

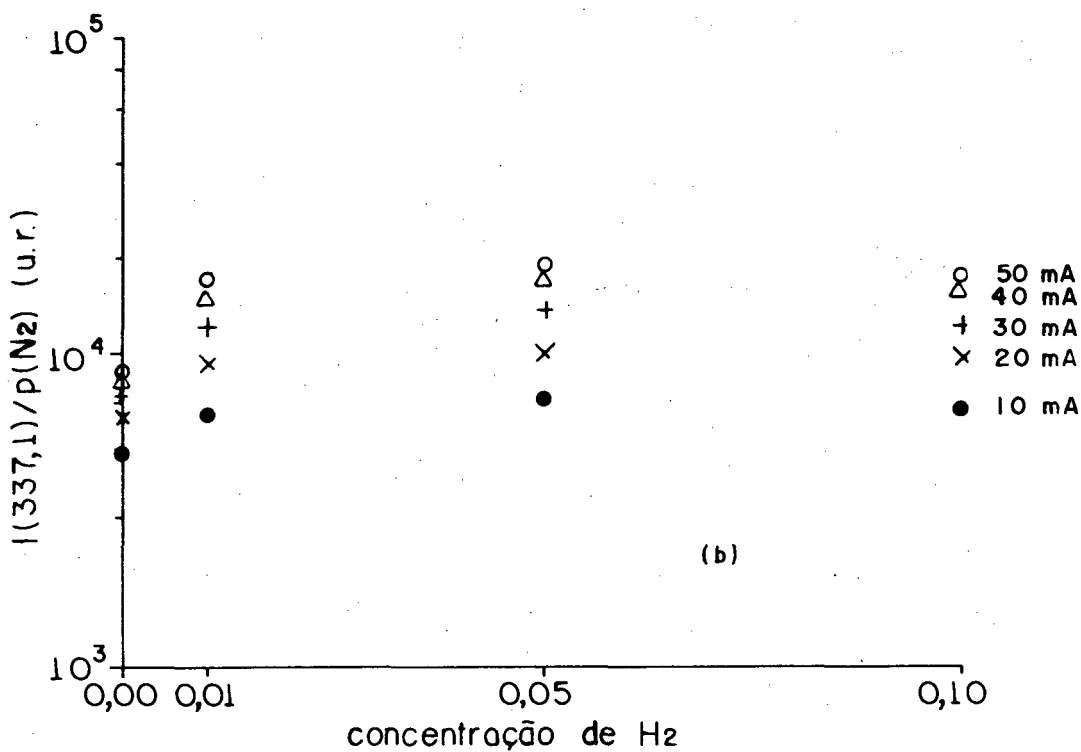
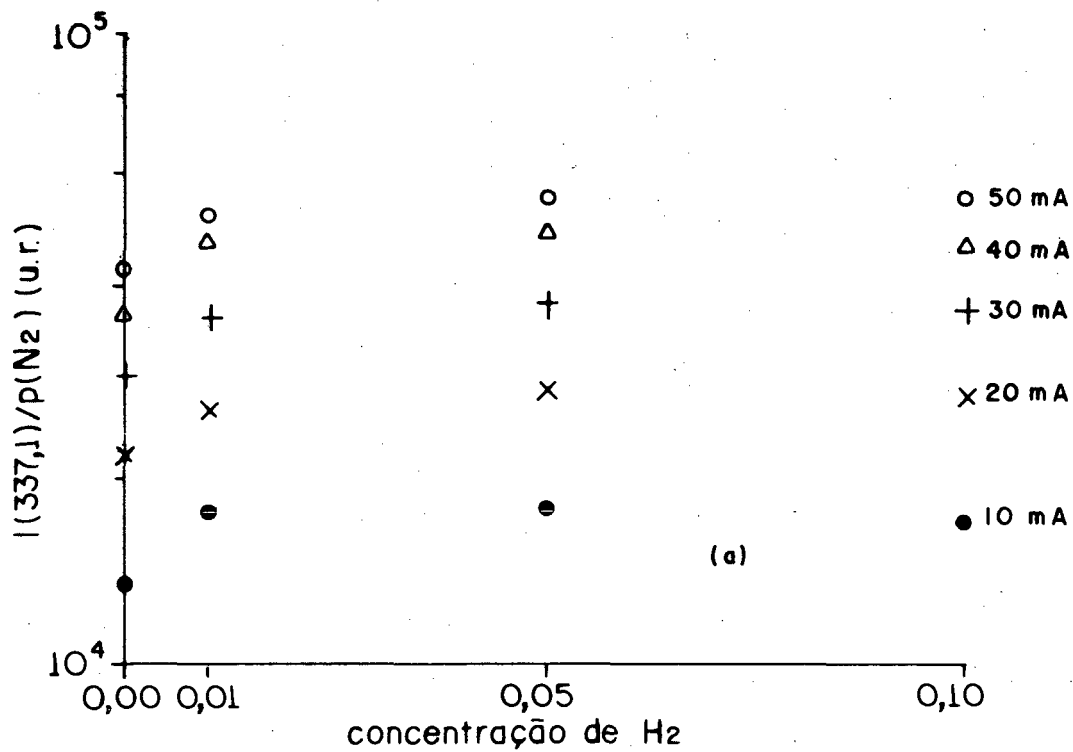


Figura 2.13 Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N₂ com a concentração de H₂, nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr.

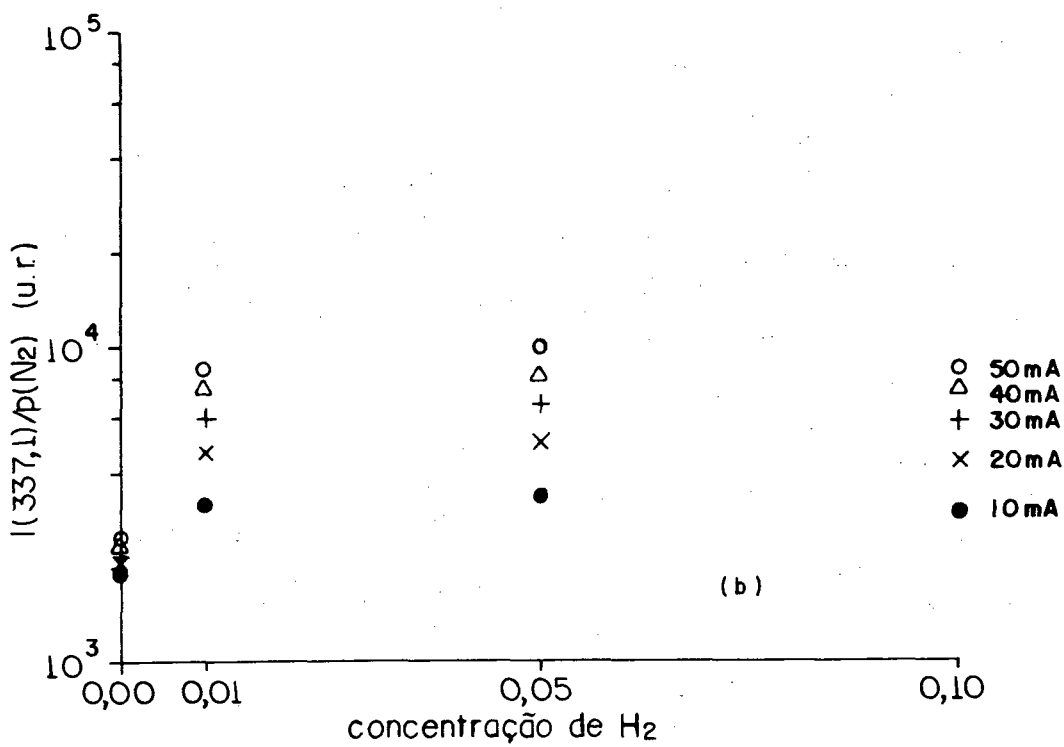
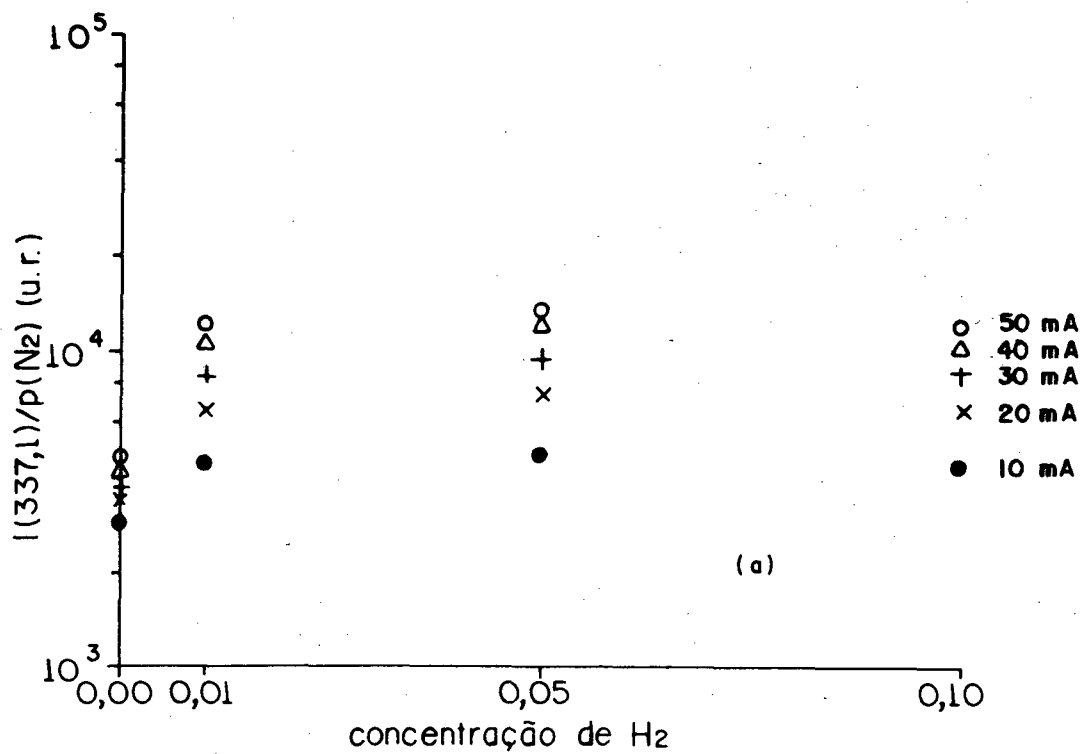


Figura 2.14 Evolução da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do N₂ com a concentração de H₂, nas diversas correntes e pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr.

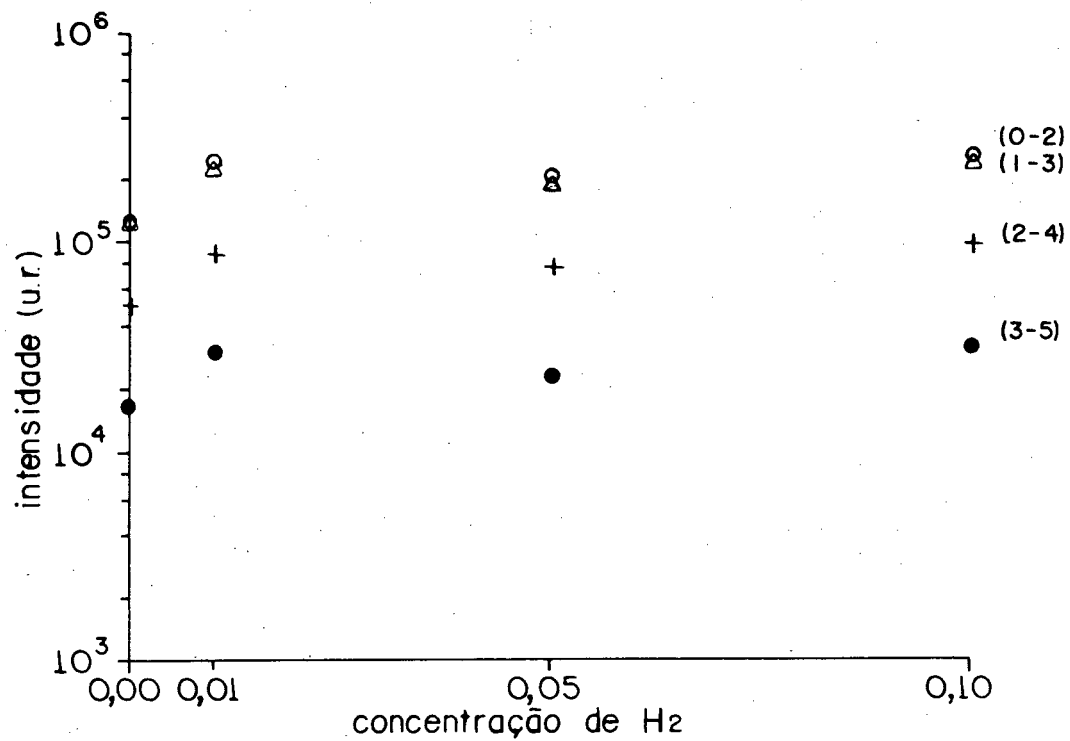


Figura 2.15 Evolução da intensidade de bandas do segundo sistema positivo do N_2 com a concentração de H_2 ($p = 0,75 \text{ torr}$ e $i = 30 \text{ mA}$).

2.7.2 Estudo da Intensidade da Banda (0-0) do Primeiro Sistema Negativo do Nitrogênio

Nas figuras 2.16 e 2.17 apresentamos os resultados obtidos para a variação da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do nitrogênio, dividida pela pressão parcial de N_2 , com a concentração de hidrogênio na descarga, para os diversos valores de pressão e corrente.

Observamos um decréscimo na intensidade quando a concentração de hidrogênio na descarga é de 1% da pressão total, em todas condições de pressão e corrente, exceto para a pressão de 0,20 torr. Este decréscimo tende, então, a uma saturação com o aumento da concentração de hidrogênio.

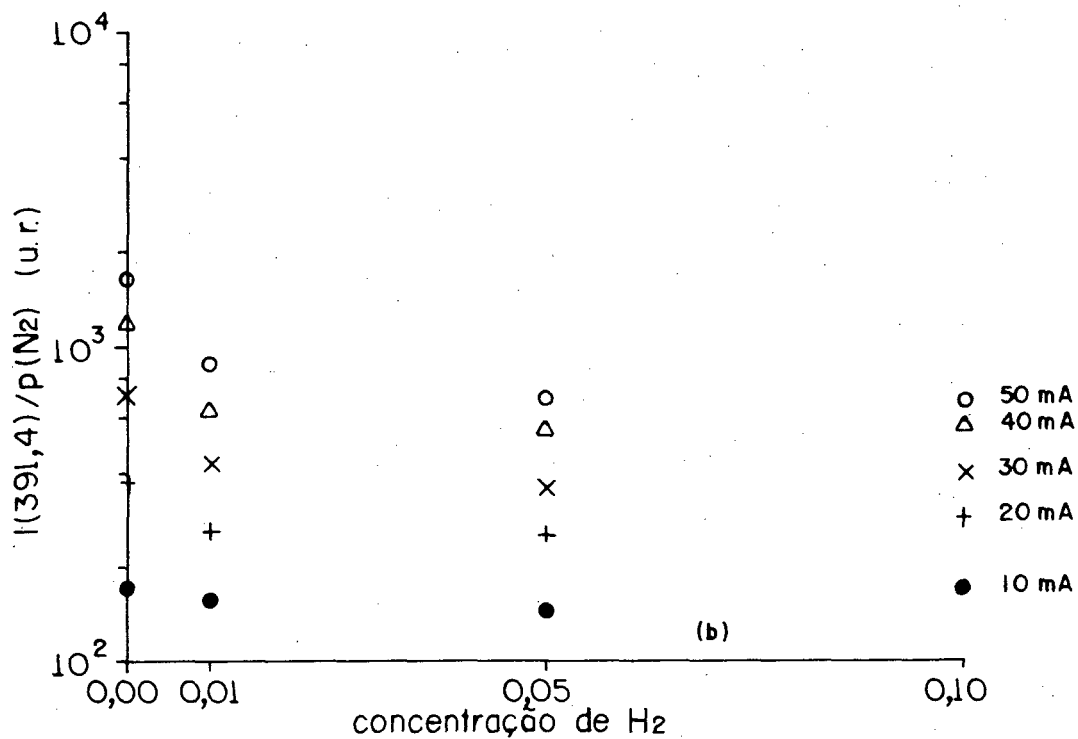
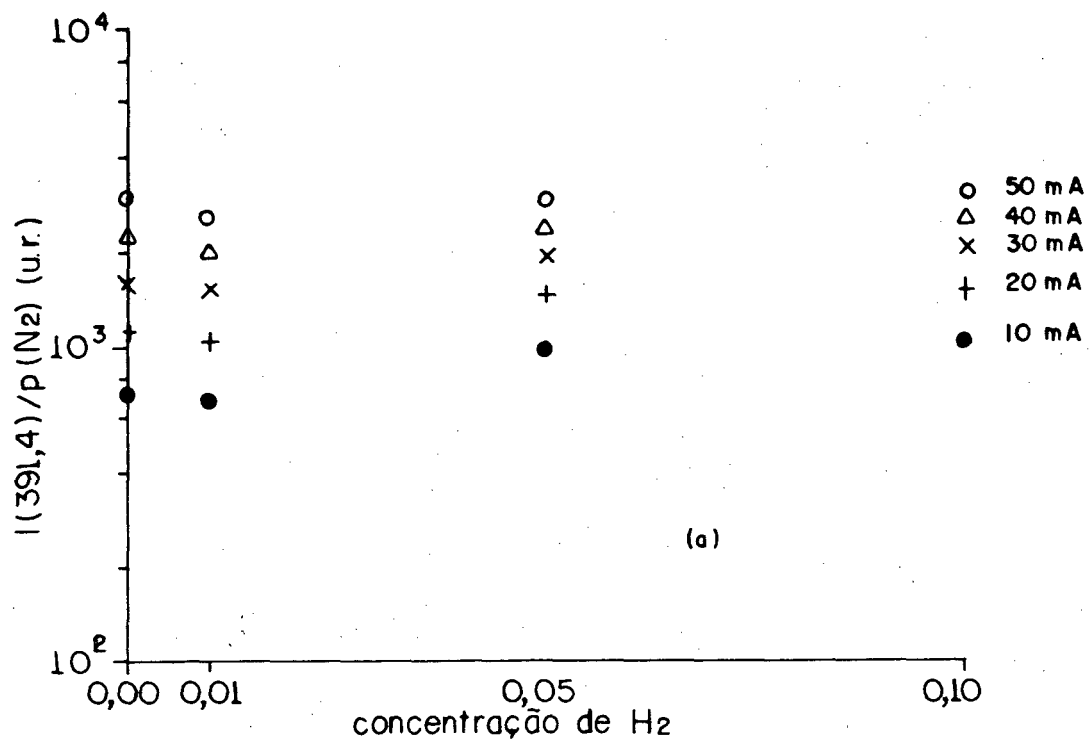


Figura 2.16 Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N₂ com a concentração de H₂, para pressões de: (a) 0,20 torr; (b) 0,55 torr.

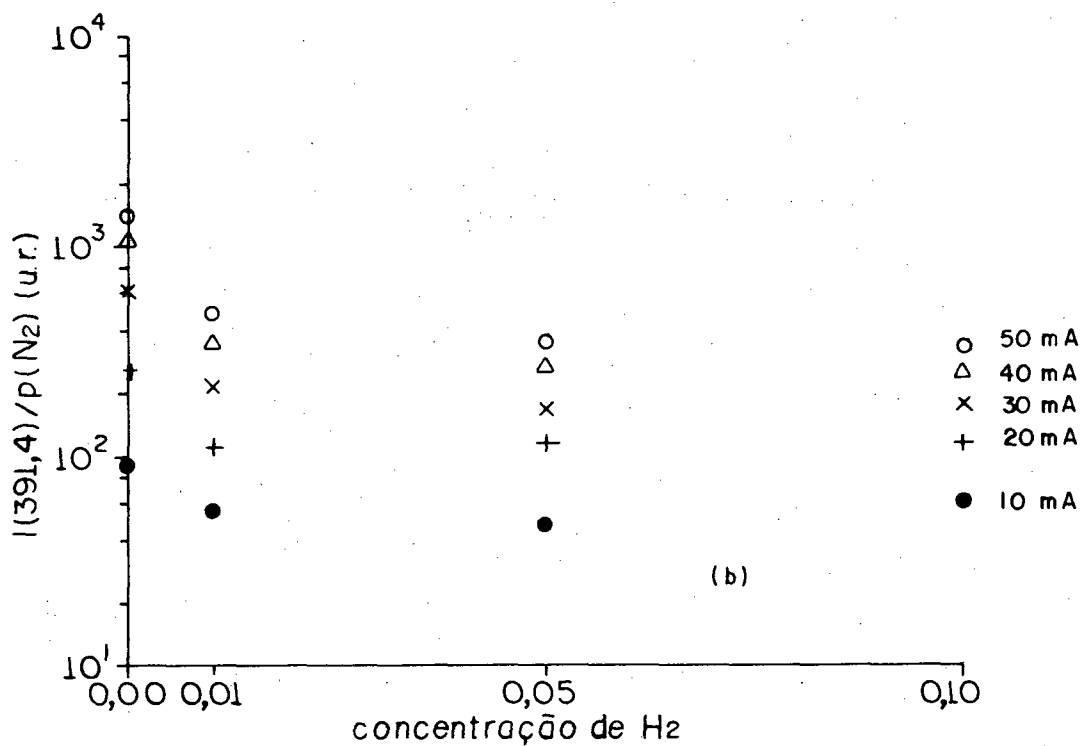
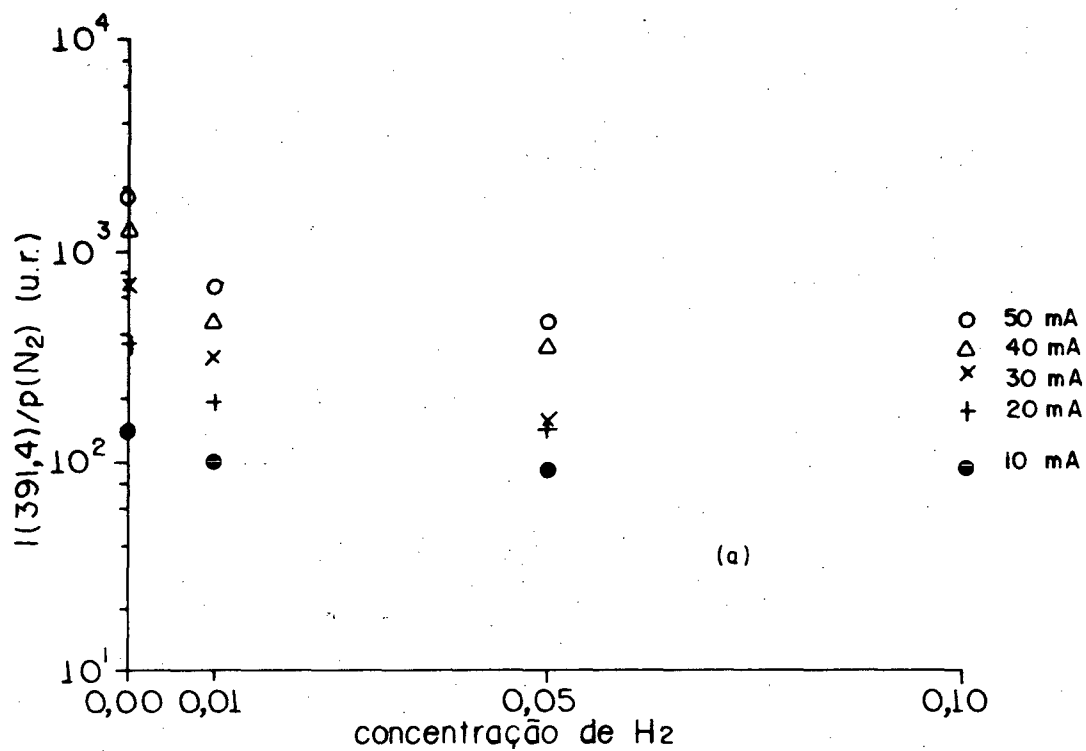


Figura 2.17 Evolução da intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do N_2 com a concentração de H_2 , para pressões de: (a) 0,75 torr; (b) 1,05 torr.

Capítulo 3

Interpretação dos Resultados

Neste capítulo apresentamos, inicialmente, uma breve discussão da teoria desenvolvida por Loureiro (1987) para modelação de descargas luminescentes em nitrogênio.

A seguir, tendo esta teoria como base, discutimos a cinética das espécies excitadas $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Calculamos, então, a evolução da concentração destas espécies com a porcentagem de hidrogênio na mistura.

Por último, comparamos resultados teóricos com dados experimentais e discutimos a validade dos modelos cinéticos utilizados.

3.1 Introdução

Em uma descarga luminescente em nitrogênio, as densidades de população existentes nos diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, são da mesma ordem de grandeza da densidade no nível vibracional $v = 0$ (Loureiro 1987). Como consequência, a função de distribuição da energia dos elétrons é fortemente dependente das colisões eletrônicas superelásticas de desexcitação vibracional, sendo totalmente diferentes as funções de distribuição que se calculem considerando ou ignorando tais processos. Por outro lado, a distribuição vibracional das moléculas é ela própria, determinada pela forma da função de distribuição da energia dos elétrons.

Loureiro (1987) faz um estudo auto-consistente deste problema, onde é obtida a solução para as funções de distribuição vibracional das moléculas no estado fundamental, cobrindo o intervalo de valores dos parâmetros de descarga correspondente

ao caso das descargas luminescentes ($i \leq 100mA$) em regime de baixas pressões ($p \leq 1.0torr$). Estas funções de distribuição são calculadas usando um conjunto de dados escolhido, tanto para as secções eficazes eletrônicas, como para os coeficientes dos processos de colisão entre moléculas (processos onde ocorrem transferência de energia das vibrações para as translações e/ou trocas mútuas de quanta vibracionais entre moléculas).

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

Na figura 3.1 apresentamos as *f.d.e.* calculadas por Loureiro (1987), para temperatura vibracional, T_v , de 4000 K e diferentes valores de $\frac{E}{n_0}$ compreendidos entre 10^{-17} a $2.11 \times 10^{-15} V cm^2$.

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

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

- Para o mesmo valor de temperatura vibracional, a fração de elétrons com energias mais elevadas aumenta com $\frac{E}{n_0}$. Este resultado é geral para qualquer gás

e é devido a um aumento na energia que os elétrons recebem do campo elétrico aplicado (Loureiro 1987).

Quanto as distribuições vibracionais, estas são não Boltzmann para descargas luminescentes em nitrogênio.

A molécula de nitrogênio é uma molécula diatômica homonuclear e como tal não tem momento dipolar elétrico permanente. Assim, a transição entre dois níveis vibracionais, pertencentes ao mesmo estado eletrônico, não origina qualquer variação de momento dipolar elétrico, pelo que a transição é proibida como transição dipolar elétrica; não existindo, como consequência, espectro de infravermelho das transições entre níveis vibracionais. Contudo, a vibração de uma molécula diatômica deste tipo produz uma alteração da sua polarizabilidade, e por isso o elemento da matriz de transição momento dipolar induzido pode ser não nulo, possibilitando a existência de um espectro vibracional *Raman*.

A análise por espectroscopia das bandas devido ao efeito *Raman* é, então, um dos processos de determinação das distribuições vibracionais $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ em situações de não equilíbrio, tal como em uma descarga ou em uma pós-descarga luminescente em nitrogênio. No entanto, a fraca amplitude deste efeito, no caso de difusão espontânea, torna esta determinação bastante difícil quando as pressões são inferiores a 10 torr.

Por esta razão, a difusão estimulada das bandas *anti-Stokes* do efeito *Raman*, comumente designada por *CARS* (*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering*), se torna uma técnica da maior importância para a determinação das distribuições vibracionais do $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ até estados vibracionais relativamente elevados (Shaub et al. 1977; Akishev et al 1983; Ricard 1985).

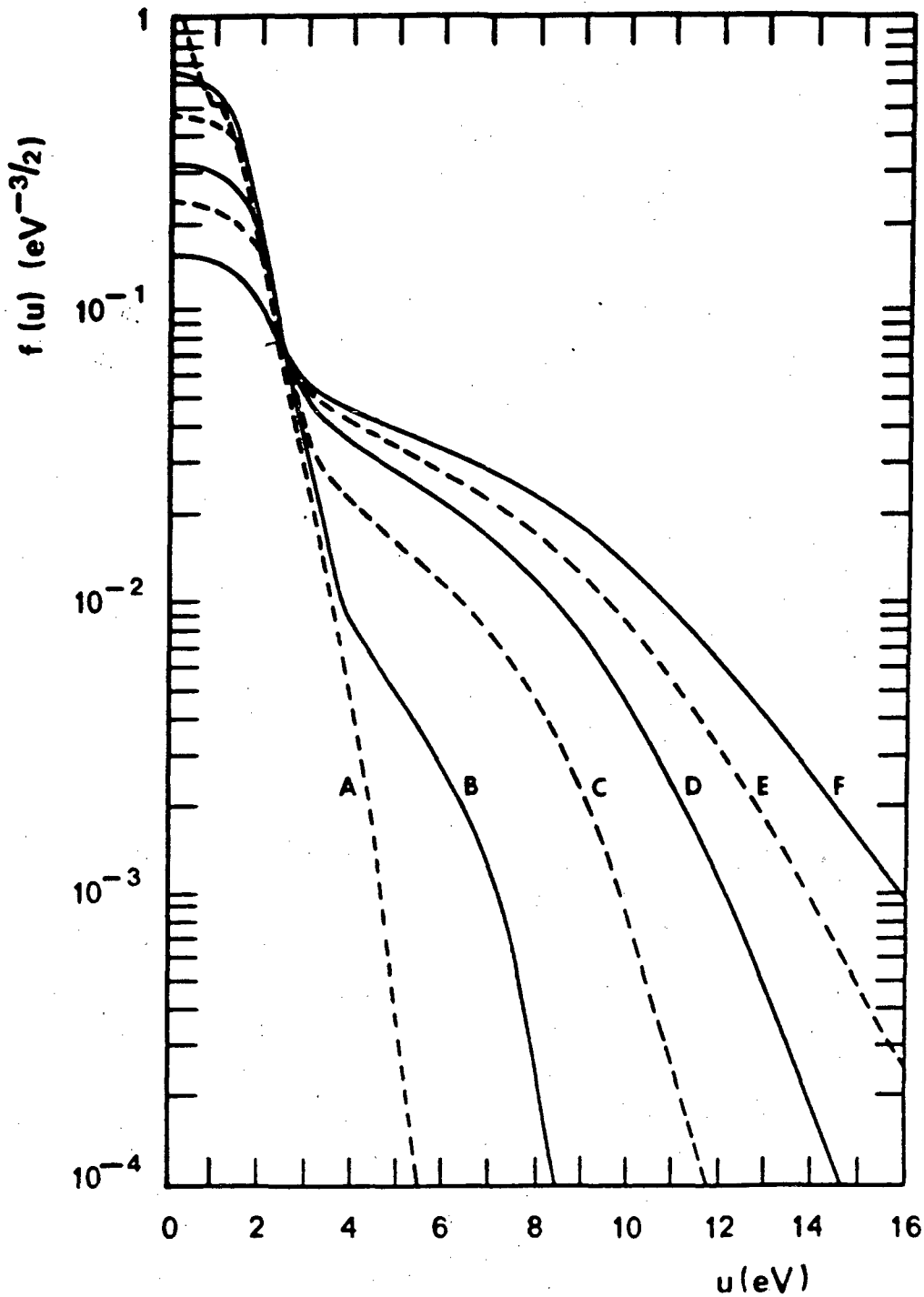


Figura 3.1 Funções de distribuição da energia dos elétrons calculadas para $T_e = 4000K$ e os seguintes valores de E/n_0 : (A) $10^{-17}V cm^2$; (B) $10^{-16}V cm^2$; (C) $5 \times 10^{-16}V cm^2$; (D) $10^{-15}V cm^2$; (E) $1,5 \times 10^{-15}V cm^2$ e (F) $2,11 \times 10^{-15}V cm^2$ (Loureiro 1987).

Na figura 3.2 apresentamos os resultados experimentais $N_2(X, v \leq 14)$ de Ricard (1985) obtidos por espectroscopia *CARS*, usando um tubo de descargas de comprimento $l = 40\text{cm}$, para a situação definida pelo seguinte conjunto de valores: $\frac{E}{n_0} = 6 \times 10^{-16}\text{V cm}^2$; $p = 4\text{torr}$; $T_0 = 550\text{K}$; $n_e = 5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$; e tempo de residência das espécies excitadas $N_2(X, v)$ na descarga, $t = 6 \times 10^{-3}\text{s}$. Como podemos observar a partir desta figura, existe um sobrepopoamento para $v > 5$ em relação a uma distribuição de Boltzmann, como resultado de trocas muito rápidas de quanta vibracionais por ação de colisões quase ressonantes entre moléculas $N_2(X, v)$.

Nesta mesma figura, estão também representados os resultados teóricos obtidos por Capitelli et al. (1981, 1982 e 1983) para a situação definida pelo seguinte conjunto de valores:

$$\frac{E}{n_0} = 6 \times 10^{-16}\text{V cm}^2; p = 5\text{torr}; T_0 = 500\text{K}; n_e = 10^{11}\text{cm}^{-3}; \Theta = 4400\text{k},$$

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\left(\frac{\Delta U_{1,0}}{k_B \Theta}\right)}; \text{tempo de residência, } t = 10^{-3}\text{s}.$$

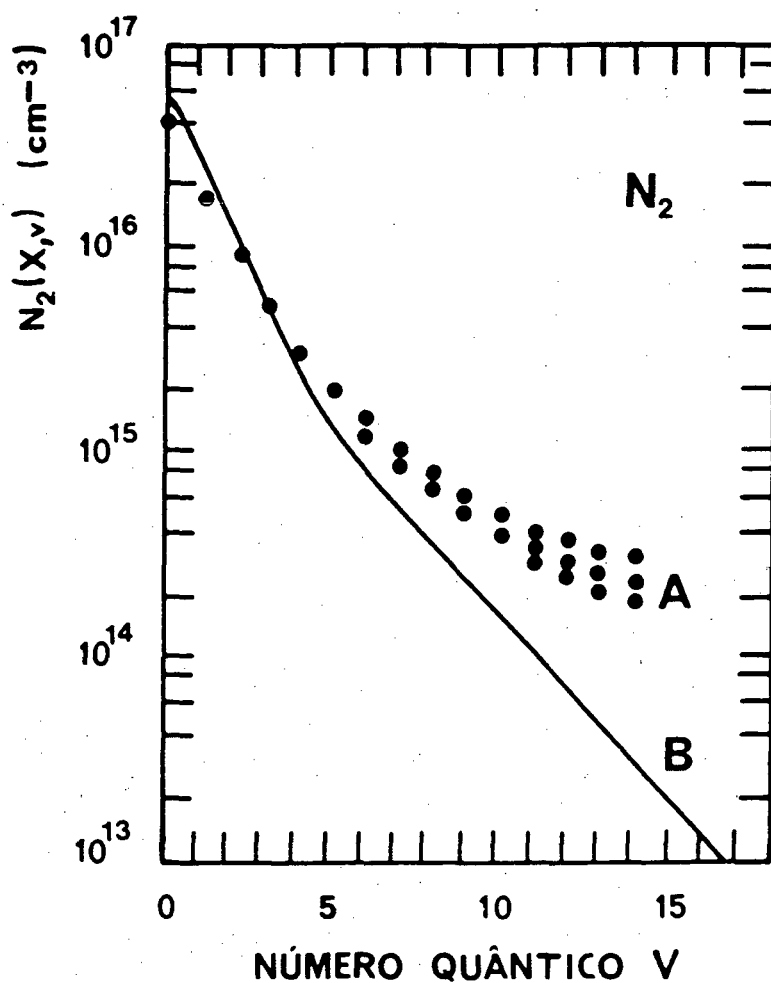


Figura 3.2 Distribuição vibracional das moléculas de nitrogênio no estado fundamental. (A)-Resultados experimentais ($l=40\text{ cm}$) obtidos por espectroscopia *CARS* para $E/n_0 = 6 \times 10^{-16} \text{ V cm}^2$; $p = 4,0 \text{ torr}$; $T_0 = 550 \text{ K}$; $n_e = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; tempo de residência = $6 \times 10^{-3} \text{ s}$. (B)-Resultados teóricos para $E/n_0 = 6 \times 10^{-16} \text{ V cm}^2$; $p = 5,0 \text{ torr}$; $T_0 = 500 \text{ K}$; $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$; tempo de residência = 10^{-3} s (figura extraída de Ricard 1985).

A identificação experimental das espécies vibracionalmente excitadas $N_2(X, v)$ em uma descarga foi realizada pela primeira vez por Kaufman e Kelso (1958) e Dressler (1959). Posteriormente, um grande número de trabalhos utilizando variadas técnicas, além da *CARS* já referida, têm permitido determinar, em descargas de nitrogênio, distribuições $N_2(X, v)$ muito diferentes de distribuições Boltzmann. Por exemplo, Young e Horn (1972), Jolly et al. (1981) usaram técnica de ionização *Penning* com átomo metaestável $He(2^3S_1)$; Campbell e Muntz (1980) usaram a fluorescência de estados eletrônicos excitados do íon N_2^+ por ação de um feixe de elétrons de energia elevada ($\approx 20K_{eV}$); Anketell e Brocklehurst (1974) usaram fluorescência da emissão do primeiro sistema positivo do nitrogênio; White et al. (1976) e White e Ross (1976) usaram espectros de perda de energia dos elétrons; Millikan e White (1963), Young e Horn (1972), Massabieaux e Ricard (1985) usaram a transferência de energia vibracional entre N_2 e CO .

Na figura 3.3 apresentamos as *f.d.v.* obtidas por Loureiro (1987) através de um cálculo auto-consistente com as *f.d.e.*, para $\frac{E}{n_0} = 10^{-15} V cm^2$.

Para os coeficientes de excitação dos estados eletrônicos, calculados a partir do conhecimento da *f.d.e.* e das secções eficazes, o modelo de referência utilizado por Loureiro (1987) considera unicamente as transições $X, v = 0 \rightarrow Y$. De acordo com esta aproximação, os coeficientes de excitação eletrônica podem ser calculados a partir da expressão :

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

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

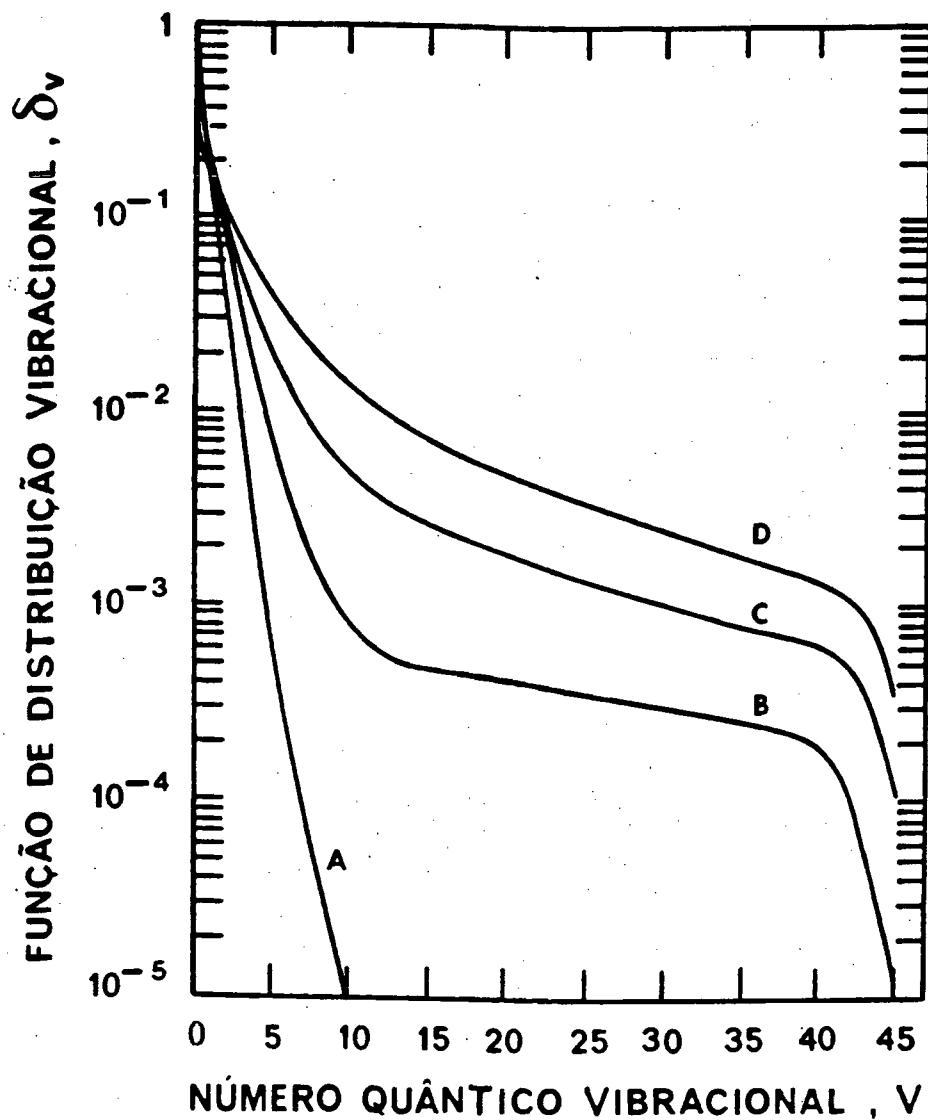


Figura 3.3 Distribuições vibracionais calculadas por Loureiro (1987). Os valores do grau de ionização ($\delta_e = \frac{n_e}{n_0}$), correspondentes a cada uma das curvas são : (A) $1,3 \times 10^{-11}$; (B) $2,4 \times 10^{-8}$; (C) $1,15 \times 10^{-6}$; (D) $1,06 \times 10^{-5}$.

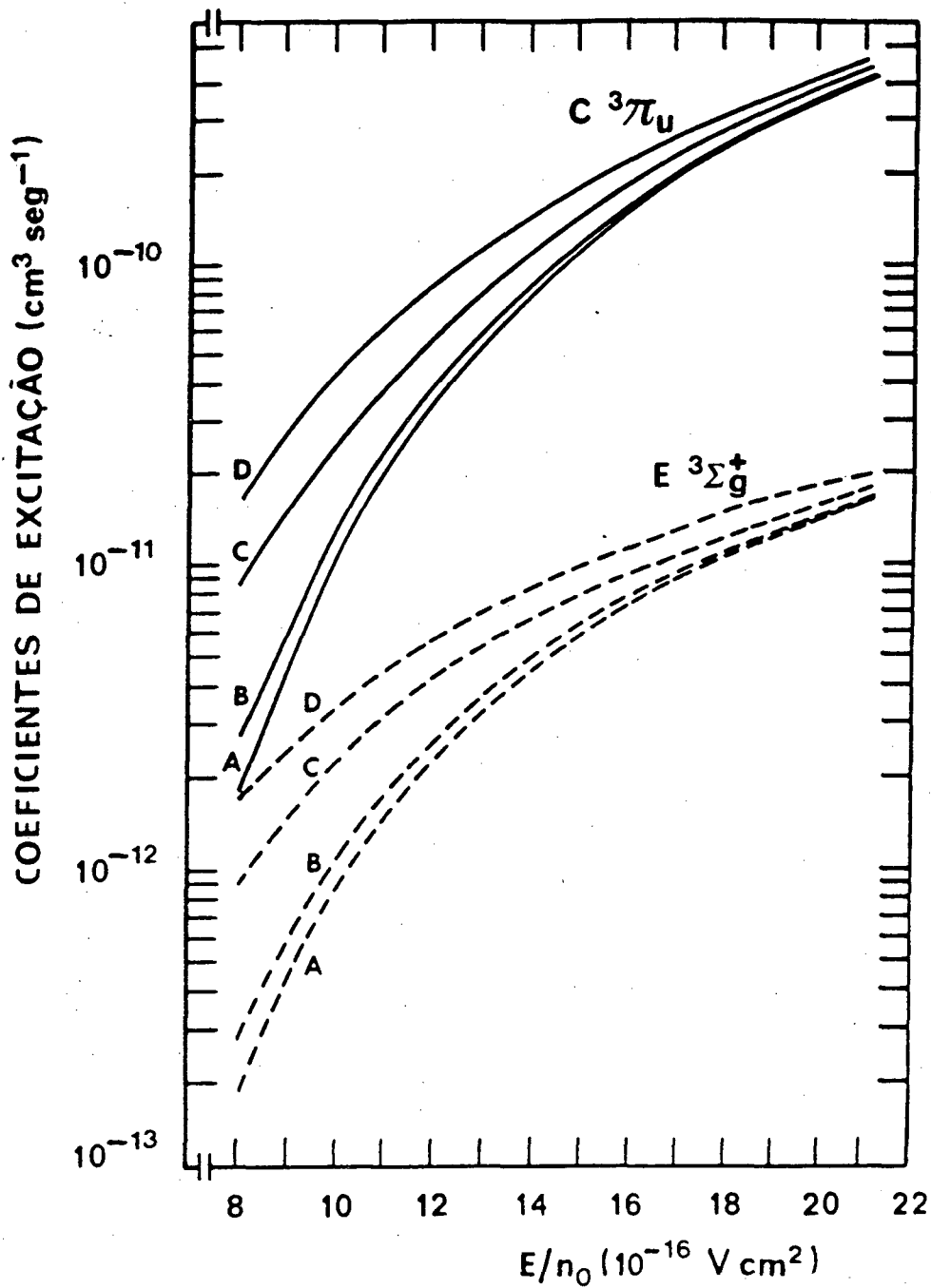


Figura 3.4 Coeficientes de excitação dos estados tripletos $N_2(C^3\Pi_u)$ (curva a cheio) e $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ (curva a tracejado) em função de E/n_0 , para os seguintes valores de T_v : (A) $T_v = T_0 = 400\text{ K}$; (B) $T_v = 2000\text{ K}$; (C) $T_v = 4000\text{ K}$; (D) $T_v = 6000\text{ K}$ (Loureiro 1987).

Os valores apresentados por Loureiro (1987) para $C_{X,0}^Y$, na situação de temperatura vibracional superior à temperatura do gás, constituem uma informação original da maior importância para a modelação de descargas luminescentes em nitrogênio. Na figura 3.4 apresentamos os coeficientes de excitação dos estados tripletos $N_2(C^3\Pi_u)$ e $N_2(E^3\Sigma_g^+)$, em função de $\frac{E}{n_0}$, para diferentes valores de temperatura vibracional, em uma descarga luminescente em nitrogênio.

Com o objetivo de avaliar os erros cometidos com o uso da condição de excitação vibracional nula, Loureiro(1987) desenvolve um conjunto auto-consistente de secções eficazes eletrônicas referentes as várias transições entre os estados vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e superiores. Tal conjunto é sugerido por argumentos teóricos e apresenta a particularidade de reproduzir as secções eficazes experimentais, nas condições limites em que estas foram obtidas. A equação de Boltzmann é então , numericamente resolvida, considerando a excitação dos vários níveis vibracionais dos estados eletrônicos, por colisão eletrônica com moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$.

Os resultados obtidos com o uso do modelo mais detalhado, incluindo todas as transições $X, v \rightarrow Y, v'$, induzidas por colisão eletrônica, não são significativamente diferentes dos resultados conseguidos usando o modelo mais simples. Assim, os coeficientes $C_{X,0}^Y$ podem ser considerados não afetados pelo modelo $X^1\Sigma_g^+, v = 0 \rightarrow Y$, utilizado na resolução da equação de Boltzmann.

Para o caso de descargas luminescentes em misturas $N_2 - H_2$, Loureiro e Ferreira (1988a) apresentam resultados obtidos a partir da resolução da equação de Boltzmann, para a *f.d.e.* e para taxas de excitação dos estados eletrônicos do nitrogênio $A^3\Sigma_u^+$ e $B^3\Pi_g$. Estes cálculos levam em conta efeitos de colisões superelásticas de elétrons com moléculas de nitrogênio e de hidrogênio, ambas no

estado eletrônico fundamental vibracionalmente excitado.

Apresentamos na figura 3.5 o coeficiente de excitação eletrônica do estado tripleto $N_2(C^3\Pi_u)$, em função de $\frac{E}{n_0}$, para temperatura vibracional $T_v = 4000K$, no caso de misturas $N_2 - H_2$. Os pontos nos foram gentilmente cedidos por Loureiro em comunicação pessoal.

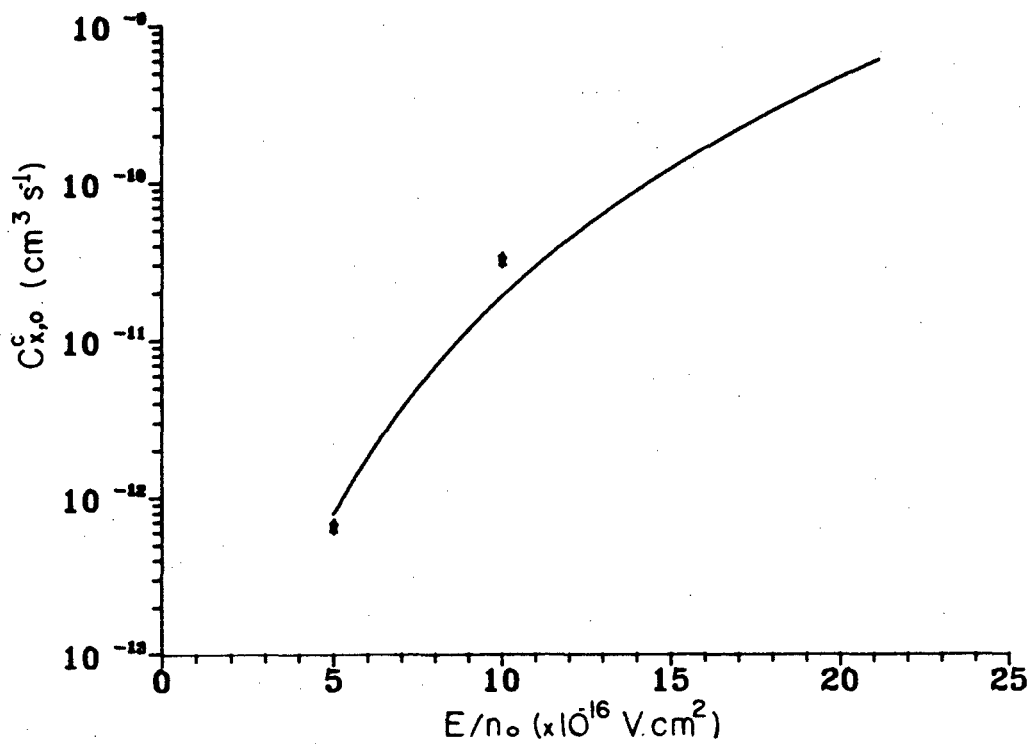


Figura 3.5 Coeficientes de excitação do estado tripleto $N_2(C^3\Pi_u)$ calculados em $T_v = 4000$ K e $T_0 = 400$ K, para descargas em N_2 (curva) e $N_2 - H_2$ (pontos - (+) 5% H_2 ; (◆) 10% de H_2) (Loureiro 1987 e 1988).

3.2 Estudo do Estado Eletrônico Excitado $N_2(C^3\Pi_u)$

Tendo como base a teoria desenvolvida por Loureiro (1987), estudamos o estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$. Para podermos calcular a evolução da concentração desta espécie com a porcentagem de hidrogênio na mistura, é necessária a formulação de um modelo cinético.

Neste sentido, discutimos, então, os principais mecanismos de formação e de destruição deste estado eletrônico.

3.2.1 - Mecanismos de formação :

- Impacto de elétrons em moléculas de nitrogênio no estado eletrônico fundamental. Loureiro (1987) apresenta a evolução deste coeficiente com o parâmetro $\frac{E}{n_0}$. Tal evolução é apresentada na figura 3.5.

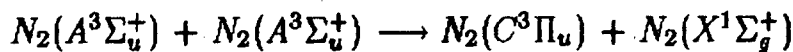


- Desativação colisional de moléculas no estado eletrônico excitado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$, cujo coeficiente é, segundo Burns et al. (1976), $k_{E,X}^C = 1.9 \times 10^3 s^{-1} mtorr^{-1}$. O coeficiente para formação deste estado eletrônico, calculado por Loureiro (1987), é aproximadamente uma ordem de grandeza inferior ao coeficiente para formação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$, conforme pode ser visto na figura 3.4. Sendo assim, se toda população do estado eletrônico $N_2(E^3\Sigma_g^+)$ fosse utilizada para formar o estado $N_2(C^3\Pi_u)$, a contribuição não seria superior a 10 %. Tal estimativa está em acordo com Tachibana e Phelps (1979).



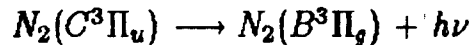
- *Pooling* das moléculas no estado eletrônico $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Em Piper (1988)

é colocado que este processo ocorre, preferencialmente, entre moléculas nos níveis vibracionais $v = 0$ e $v = 1$, com coeficiente $k_{A,A}^C = (1,53 \pm 0,38) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. Cernogora (1980) apresenta que a população máxima do estado $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, nas nossas condições de trabalho, é da ordem de 10^{12}cm^{-3} . O tempo τ ($\tau = (\nu_c)^{-1} = (k n)^{-1}$), para ocorrer o *pooling* é, então, da ordem de 10^{-3}s . Este tempo é, em muito, superior ao necessário para formação do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ por impacto de elétrons.

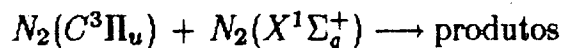


3.2.2 - Mecanismos de destruição :

- Transição radiativa para o estado eletrônico $N_2(B^3\Pi_g)$. O tempo de vida, do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$ é $\tau = 3,66 \times 10^{-8} \text{s}$ (Lofthus-Krupenie 1977).



- *Quenching* com moléculas do nitrogênio no estado fundamental. Em Chen et al. (1976) é apresentado um coeficiente de *quenching* $k_{C,X} = 1,09 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$. O tempo de reação é, então, da ordem de 10^{-6}s , para $n_0 \approx 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ($p = 0,20 \text{ torr}$). O tempo necessário para que ocorra o *quenching* é, então, superior ao tempo de vida do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$, o que torna esta reação pouco provável.



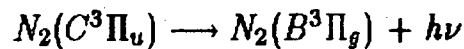
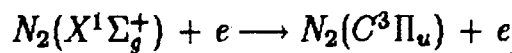
- Difusão para as paredes. Supondo, como Massabieaux (1982), um coeficiente para a difusão do estado $N_2(C^3\Pi_u)$ de mesmo valor que para os estados

$N_2(X^1\Sigma_g^+)$ e $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, ou seja, $D \approx 150\text{cm}^2\text{s}^{-1}$,

$$\frac{D}{\Lambda^2} \approx 864\text{s}^{-1}.$$

No caso de nossas descargas ($\Lambda = (1/2, 405)\text{cm}$), o tempo para difusão será, então, da ordem de 10^{-3}s , superior ao tempo de vida deste estado eletrônico.

O modelo cinético que usamos é composto, então, pelas reações:



Usando este modelo cinético podemos escrever a equação de balanço cinético:

$$\frac{d[N_2(C)]}{dt} = n_e n_0 C_{X,0}^C - \frac{[N_2(C)]}{\tau_c} \quad (3.2)$$

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

Como trabalhamos em condições estacionárias temos que:

$$[N_2(C)] = \tau_c n_e n_0 C_{X,0}^C. \quad (3.3)$$

Esta expressão permite-nos calcular a evolução da concentração da espécie excitada $N_2(C^3\Pi_u)$ com a porcentagem de H_2 nas diversas condições de descarga, desde que conheçamos os valores do coeficiente $C_{X,0}^C$ nestas condições.

A partir da relação de semelhança $T_v(E/n_0, \delta_e)$ apresentada em Loureiro (1987), observamos que as nossas condições experimentais situam-se no intervalo de temperatura vibracional de 3000 a 4300 K.

Os valores de $C_{X,0}^C$ apresentados por Loureiro (1987) são calculados para condições de $T_0 = 400$ K e $T_v = 400; 2000; 4000$ e 6000 K (figura 3.4).

Sendo assim, os nossos cálculos ficam limitados às condições de $T_0 = 400$ K e $T_v = 4000$ K, ou seja $p = 0,20$ torr, $i = 30, 40$ e 50 mA e $p = 0,55$ torr, $i = 40$ mA.

Nas figuras 3.6 e 3.7 apresentamos os resultados teóricos obtidos utilizando $C_{X,0}^C$ calculados para descargas em nitrogênio puro (Loureiro 1987) e os obtidos utilizando $C_{X,0}^C$ para descargas em misturas $N_2 - H_2$ (Loureiro 1988). Devemos salientar que os nossos cálculos levam em conta a variação de E/n_0 causada pela presença de hidrogênio na descarga, observada experimentalmente, pois os coeficientes $C_{X,0}^C$ são funções deste parâmetro. Os pontos representam os nossos resultados experimentais, normalizados nas curvas teóricas, no ponto $\delta = 0.00$ ($\delta = \frac{[H_2]}{([H_2] + [N_2])}$), com $T_v = 4000$ K e $T_0 = 400$ K, para a intensidade da transição $N_2(C^3\Pi_u, v' = 0 \rightarrow B^3\Pi_g, v'' = 0)$, em unidades relativas.

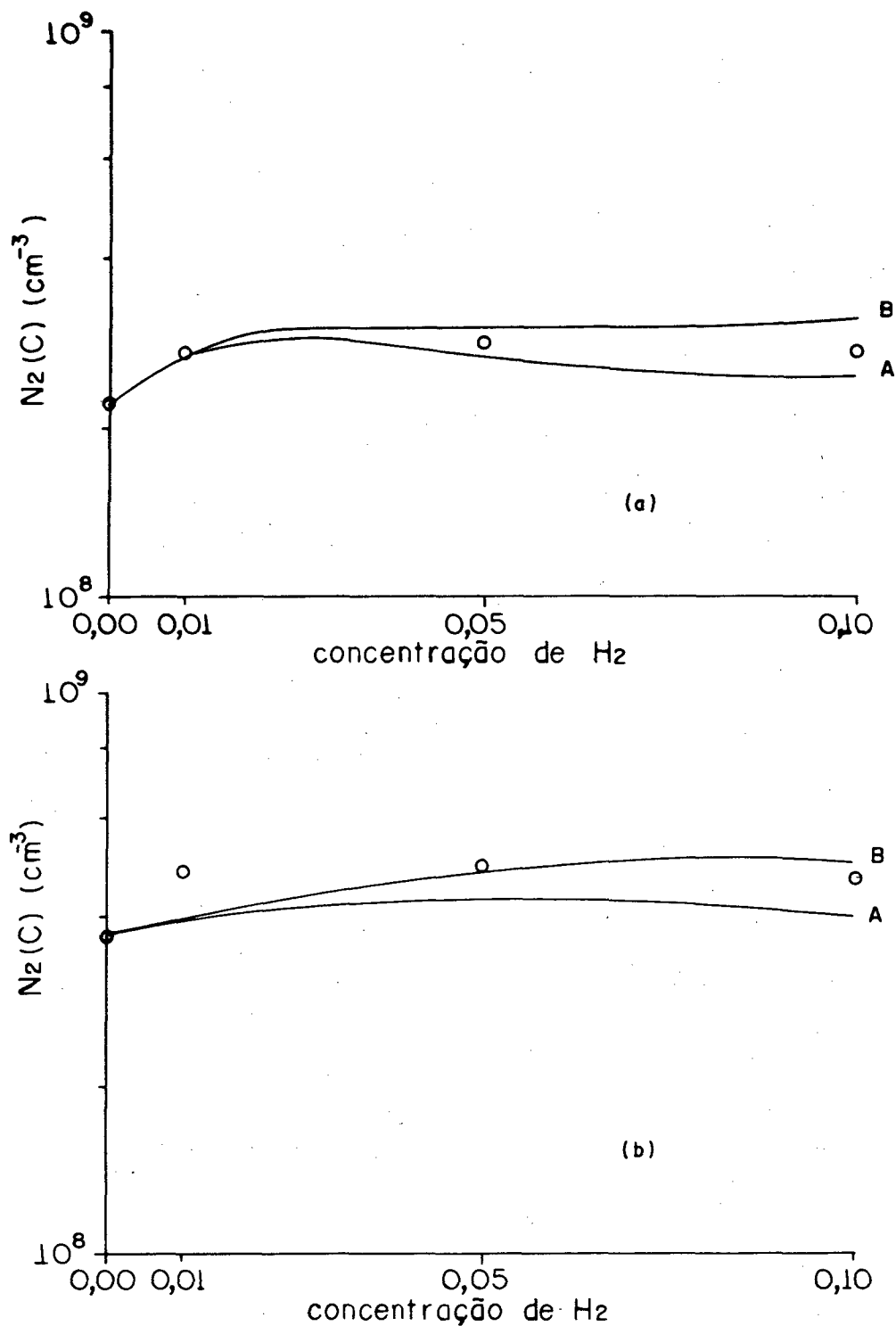


Figura 3.6 Evolução da concentração da espécie $N_2(C^3\Pi_u)$ com δ , para: (a) $p = 0,20 \text{ torr}$; $i = 30 \text{ mA}$; (b) $p = 0,20 \text{ torr}$; $i = 40 \text{ mA}$. Os cálculos são feitos usando $C_{X,0}^C$: (A) N_2 ; (B) $N_2 - H_2$. Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados em $\delta = 0,00$.

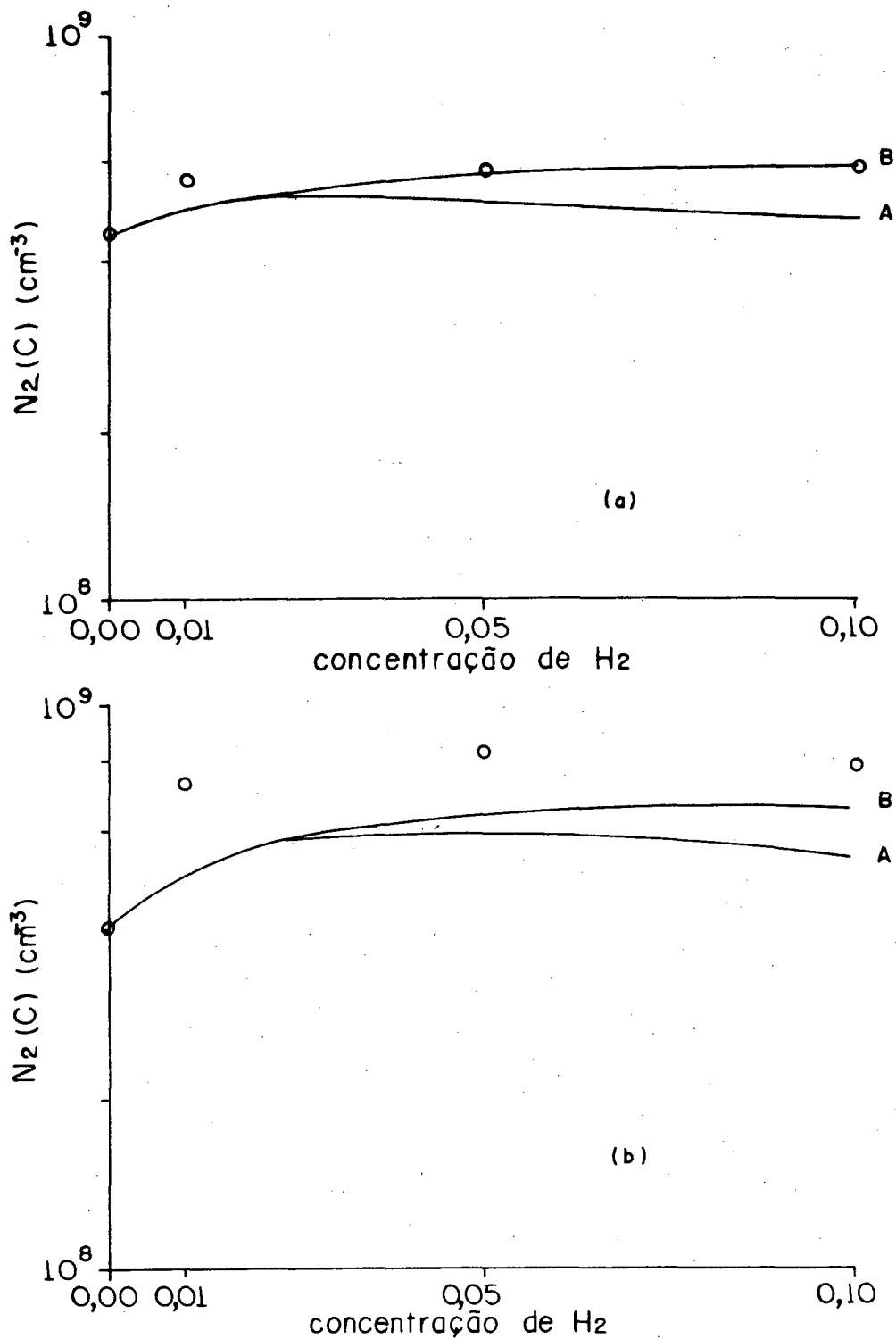


Figura 3.7 Evolução da concentração da espécie $N_2(C^3\Pi_u)$ com δ , para: (a) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 50 \text{ mA}$; (b) $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$. Os cálculos são feitos usando $C_{X,0}^C$: (A) N_2 ; (B) $N_2 - H_2$. Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados em $\delta = 0,00$.

Observamos que, para os valores de pressão e corrente mais baixos (0,20 torr e 30 mA), os pontos experimentais se encontram entre as duas curvas teóricas e que, com o aumento da pressão, a distância entre resultados teóricos e experimentais aumenta, sugerindo a existência de outros canais de formação do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$.

Tachibana e Phelps (1979) trabalhando em tubos de deriva, mediram o coeficiente de excitação do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$ por impacto de elétrons, tanto para descargas em misturas N_2-H_2 contendo 95% de nitrogênio e 5% de hidrogênio, quanto para descargas em nitrogênio. É colocado que os dois resultados são indistinguíveis quando $E/n_0 \approx 10^{-15} V cm^2$. Considerando o fato de que nesta região de E/n_0 , nossos resultados teóricos e experimentais não estão em bom acordo (figura 3.7 (b)), e que os coeficientes medidos em tubo de deriva possivelmente não apresentariam tendências diferentes dos obtidos para o caso de coluna positiva, os resultados de Tachibana e Phelps (1979) reforçam a hipótese da possível presença, nesse caso, de outros mecanismos de formação do estado eletrônico $N_2(C^3\Pi_u)$.

Outro ponto a ser considerado é que a secção eficaz utilizada por Loureiro (1987) para o cálculo do coeficiente de formação do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$, faz parte de um conjunto de secções eficazes sugeridos por Pitchford e Phelps (1982). Brugner et al. (1988) apresentam resultados experimentais que mostram ter a secção eficaz de formação deste estado eletrônico, um pico maior, por um fator dois, que o apresentado por Pitchford e Phelps (1982). Certamente a consideração destes dados no cálculo do coeficiente de formação do estado $N_2(E^3\Sigma_g^+)$, pode aumentar a importância deste na formação do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$.

Devemos considerar também que para $\delta \geq 0,05$ a coluna positiva é estriada e que a teoria usada como base para os cálculos se aplica ao caso de coluna positiva

homogênea. Como não dispomos de uma teoria bem estabelecida que descreva a condição de coluna positiva estriada, não temos como estimar o erro causado pelo uso da teoria de coluna homogênea.

3.3 Estudo do Estado Iônico $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Em descargas luminescentes em nitrogênio, a ionização é um assunto ainda longe de ser considerado resolvido. Existem grandes indeterminações quanto aos canais de ionização predominantes neste tipo de descargas (Polak et al. 1977; Brunet et al. 1983; Goluboviskii e Telenzko 1984; Brunet e Serra 1985).

Como numa primeira análise, na tentativa de interpretarmos nossos resultados experimentais, consideramos mecanismos de ionização envolvendo apenas impacto eletrônico.

Para o íon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ consideramos sua formação sendo predominantemente por impacto de elétrons, tanto em moléculas neutras $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ quanto em íons $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$.

Souza (1989), partindo das *f.d.e.* apresentadas por Loureiro (1987), e usando secções eficazes teóricas (Cacciatore et al. 1982; Itikawa et al. 1986 e Crandall et al. 1974) calcula os coeficientes para formação dos íons $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, por impacto de elétrons. Tais coeficientes, embora não partam de secções eficazes experimentais, têm como base para seus cálculos a teoria proposta por Loureiro (1987), sendo então, os dados mais apropriados para nossos cálculos quando $\delta = 0,00$.

Como não dispomos de dados referentes aos coeficientes de ionização do nitrogênio para descargas em misturas $N_2 - H_2$, usaremos os coeficientes apresentados por Souza (1989) também para situação onde $\delta \geq 0,01$, considerando a variação em E/n_0 .

Apresentamos na figura 3.8 os coeficientes calculados por Souza (1989) para formação de íons $N_2(X^2\Sigma_g^+)$ e $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ por impacto de elétrons em moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, em função do parâmetro E/n_0 .

Na figura 3.9 apresentamos, em função de E/n_0 , o coeficiente de formação do estado iônico $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, por impacto de elétrons no íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, calculados por Souza (1989), para $T_v = 4000 K$ e $T_0 = 400 K$.

Quanto aos processos de perda dos íons, para o caso de descargas em nitrogênio, a difusão será predominante quando se verificar a desigualdade $\frac{D}{\Lambda^2} > \alpha n_e$, onde α é o coeficiente de recombinação. D_{ee} é o coeficiente de difusão efetiva dos elétrons (Loureiro 1987). Tal desigualdade pode ser escrita como:

$$\delta_e < \frac{n_0 D_{ee}}{\Lambda^2 n_0^2 \alpha} \quad (3.4)$$

onde δ_e representa o grau de ionização ($\delta_e = \frac{n_e}{n_0}$, para cada E/n_0 , supondo T_0 constante).

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

$$D_a = \mu_{i0} \left(\frac{n_L}{n_0} \right) \frac{U_k}{e} \quad (3.5)$$

onde μ_{i0} e n_L representam, respectivamente, a mobilidade dos íons e a densidade do gás, ambas nas condições normais de temperatura e pressão ($\mu_{i0} \approx 1,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ -Saporoschenko 1965; e $n_L = 2,69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -número de Loschmidt). U_k é definido como energia característica ($U_k = e \frac{D_e}{\mu_e}$).

-Conforme Loureiro (1987), se $p = 0,1 \text{ torr}$ ($n_0 = 3,22 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para $T_0 = 300 K$), e o raio do tubo é de 1 cm ($\Lambda = 1/2,405 \text{ cm}$), a partir da desigualdade

3.4

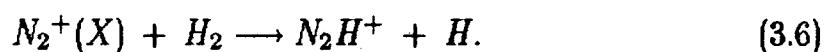
$$\delta_e < 1,62 \times 10^{-4},$$

o que indica claramente constituir a difusão o mecanismo predominante de perda de íons em descargas luminescentes em nitrogênio, nas nossas condições de trabalho, onde o grau de ionização δ_e é inferior a 10^{-5} .

A partir da relação 3.5 podemos calcular o coeficiente de difusão para descargas em nitrogênio. A energia U_k é obtida do trabalho de Loureiro (1987) e apresentada na figura 3.10.

Para o caso de descargas em misturas $N_2 - H_2$, consideramos a difusão de íons N_2^+ da mesma forma que no caso de descargas em nitrogênio, observando porém, a variação no parâmetro E/n_0 obtida experimentalmente.

Outra possível fonte de perda de íons $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, no caso de descargas em misturas $N_2 - H_2$, são reações destes com moléculas de hidrogênio. Dentre as reações possíveis, a mais provável, devido ao seu elevado coeficiente ($k = 1,73 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ - Kim et al. 1975) é:



A probabilidade de ocorrer a transferência de carga do íon de nitrogênio para a molécula de hidrogênio é, segundo Kim et al. (1975), duas ordens de grandeza inferior a probabilidade de ocorrência da reação acima.

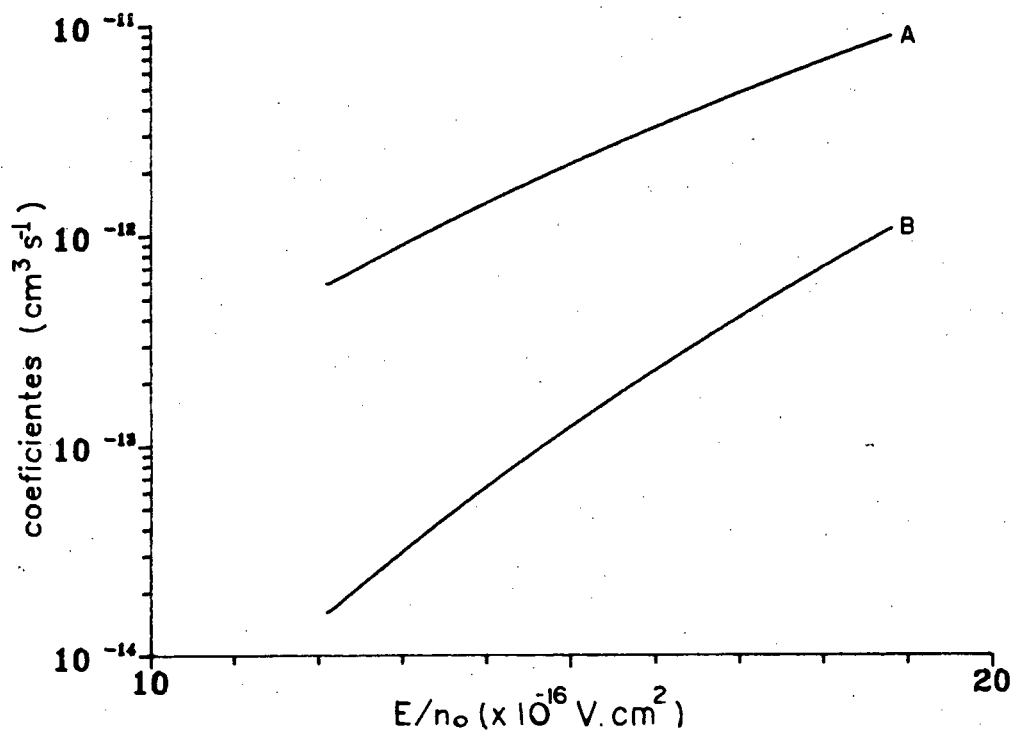


Figura 3.8 Coeficientes de ionização por impacto de elétrons originando os estados: (A) $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$; (B) $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$; calculados por Souza (1989) para descargas em N_2 onde $T_v = 4000 K$ e $T_0 = 400 K$.

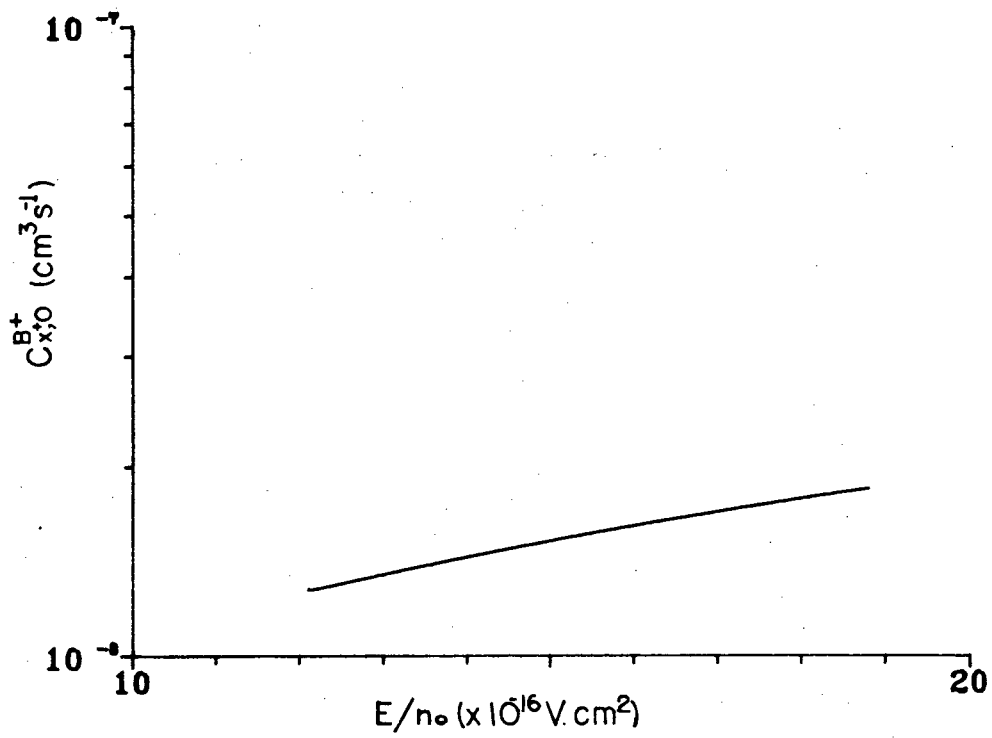


Figura 3.9 Coeficiente de excitação do estado iônico $N_2^+(B^2\Sigma_v^+)$ por impacto de elétrons, calculados por Souza (1989), para descargas em N_2 onde $T_v = 4000 \text{ K}$ e $T_0 = 400 \text{ K}$.

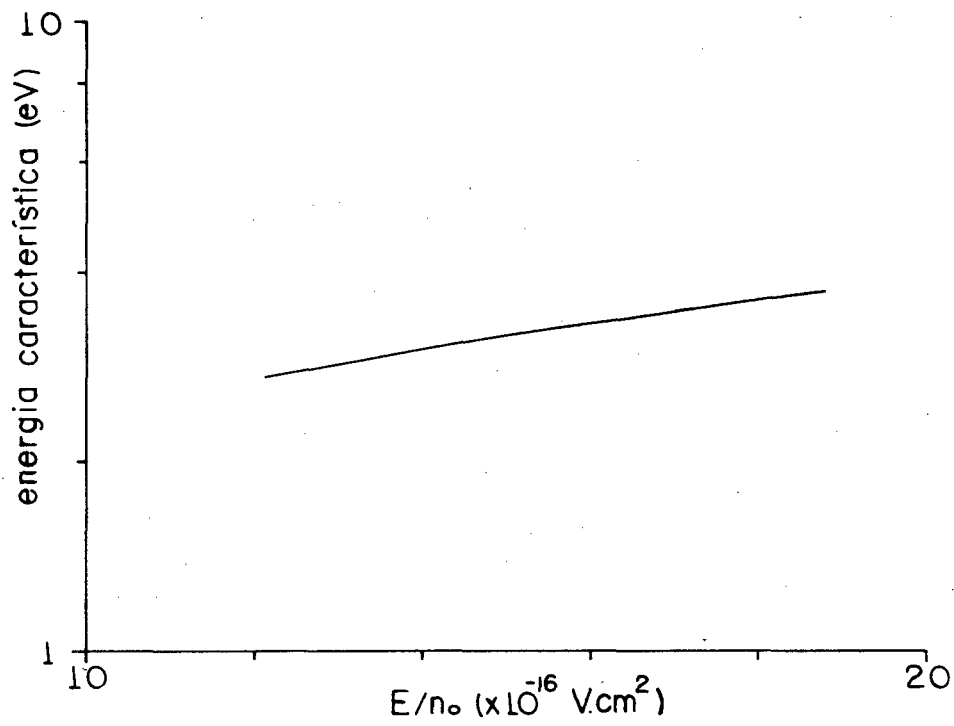
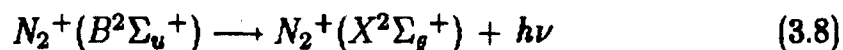
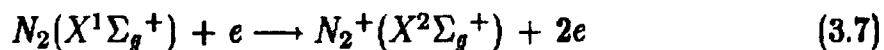


Figura 3.10 Energia característica, U_k , calculada por Loureiro (1987) para descargas em N_2 onde $T_v = 4000 \text{ K}$ e $T_0 = 400 \text{ K}$.

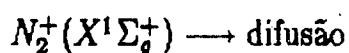
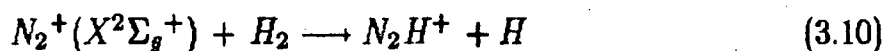
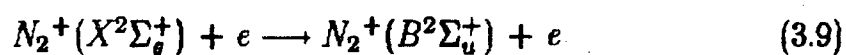
O modelo cinético que utilizamos é, então :

- íon $N_2^+(X^1\Sigma_g^+)$

- Ganho

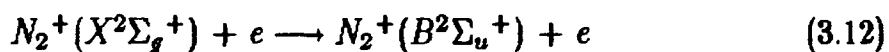
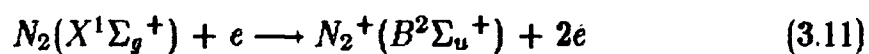


- Perda

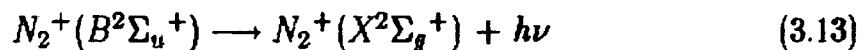


- íon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

- Ganho



- Perda



Para as reações 3.7, 3.8, 3.9, 3.11 e 3.12, usaremos os coeficientes calculados por Souza (1989) levando-se em conta a variação do parâmetro E/n_0 com a presença de H_2 na descarga, observada experimentalmente. O uso destes coeficientes para o

caso de misturas $N_2 - H_2$ constitui uma aproximação que se faz necessária por não dispormos de dados na literatura.

O tempo de vida do estado iônico $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ que utilizamos é o apresentado em Lofhtus-Krupenie (1977), $\tau = 6,25 \times 10^{-8}$ s. Podemos então, escrever as equações de balanço cinético para as espécies iônicas:

- íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

$$\begin{aligned} \frac{d[N_2^+(X)]}{dt} = & n_e n_0 C_{X,0}^{X^+} + \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_{B^+}} - [N_2^+(X)] n_e C_{X^+,0}^{B^+} \\ & - [N_2^+(X)] [H_2] k - [N_2^+(X)] \frac{D}{\Lambda^2}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

- íon $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

$$\frac{d[N_2^+(B)]}{dt} = n_e n_0 C_{X,0}^{B^+} + [N_2^+(X)] n_e C_{X^+,0}^{B^+} - \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_{B^+}}. \quad (3.15)$$

Em condições estacionárias temos que:

$$[N_2^+(X)] = \frac{n_e n_0 C_{X,0}^{X^+} + \frac{[N_2^+(B)]}{\tau_{B^+}}}{(n_e C_{X^+,0}^{B^+} + [H_2] k + \frac{D}{\Lambda^2})} \quad (3.16)$$

A população de íons no estado eletrônico excitado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ será dada, então, por:

$$\begin{aligned} [N_2^+(B)] = & \frac{n_e \tau_{B^+}}{([H_2] k + \frac{D}{\Lambda^2})} + (n_0 C_{X,0}^{B^+} (n_e C_{X^+,0}^{B^+} + [H_2] k + \frac{D}{\Lambda^2}) \\ & + n_0 n_e C_{X^+,0}^{B^+} C_{X,0}^{X^+}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Se $\delta = 0,00$

$$[N_2^+(B)] = \frac{n_e n_0 \tau_{B^+}}{D/\Lambda^2} (C_{X,0}^{B^+} (n_e C_{X^+,0}^{B^+} + \frac{D}{\Lambda^2}) + n_e C_{X^+,0}^{B^+} C_{X,0}^{X^+}) \quad (3.18)$$

Conforme discutido anteriormente, os nossos cálculos são feitos para as condições de $T_v = 4000 K$ e $T_0 = 400 K$, ou seja $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 30, 40$ e 50 mA e $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$.

Apresentamos nas figuras 3.11 a 3.12 os resultados teóricos obtidos supondo que: (A) não são formados íons N_2H^+ ; (B) são formados íons N_2H^+ através da reação 3.11. Na mesma figura apresentamos os pontos experimentais da intensidade (a menos da constante de calibração do sistema) da transição :

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

normalizados na curva teórica, no ponto $\delta = 0,00$ ($\delta = \frac{[H_2]}{[H_2] + [N_2]}$).

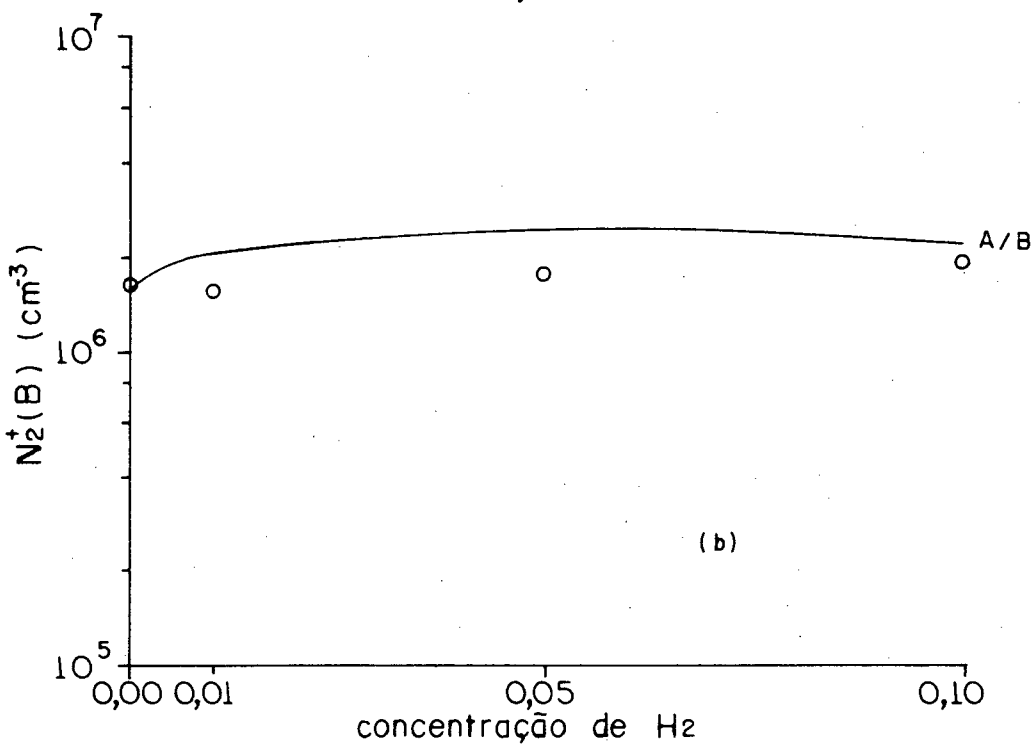
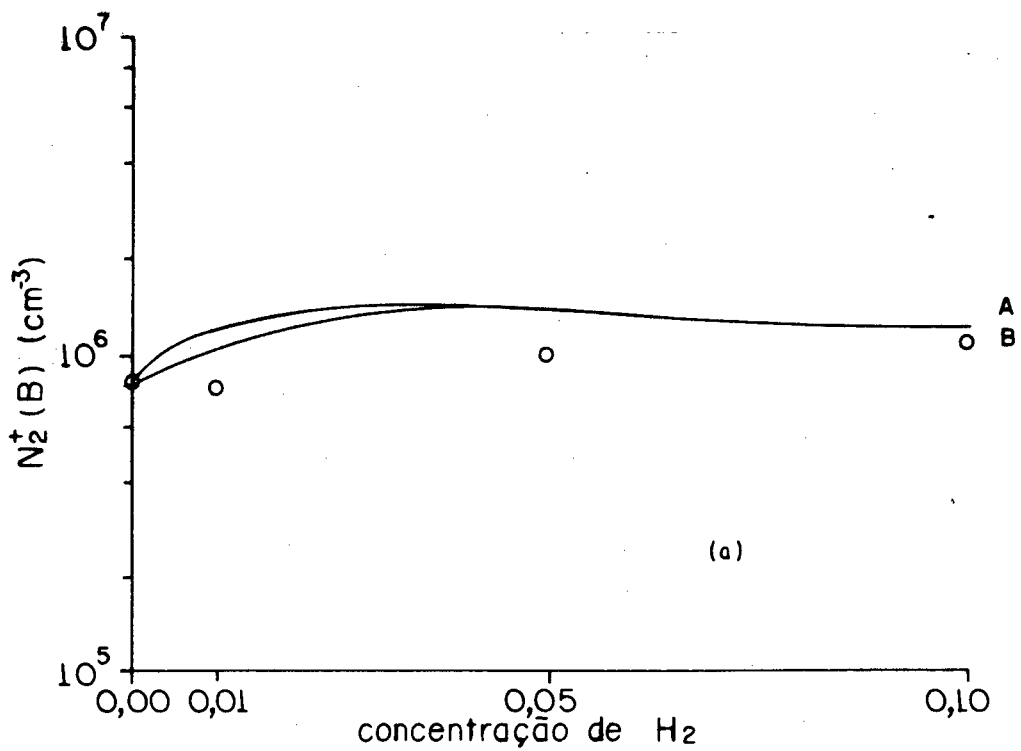


Figura 3.11 Evolução da concentração de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com δ ($\delta = \frac{[H_2]}{[H_2]+[N_2]}$), para a pressão de 0,20 torr e correntes de: (a) 30 mA; (b) 40 mA. Os cálculos são feitos: (A) não considerando a formação de íons N_2H^+ ; (B) considerando a formação de íons N_2H^+ . Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados no ponto $\delta = 0,00$.

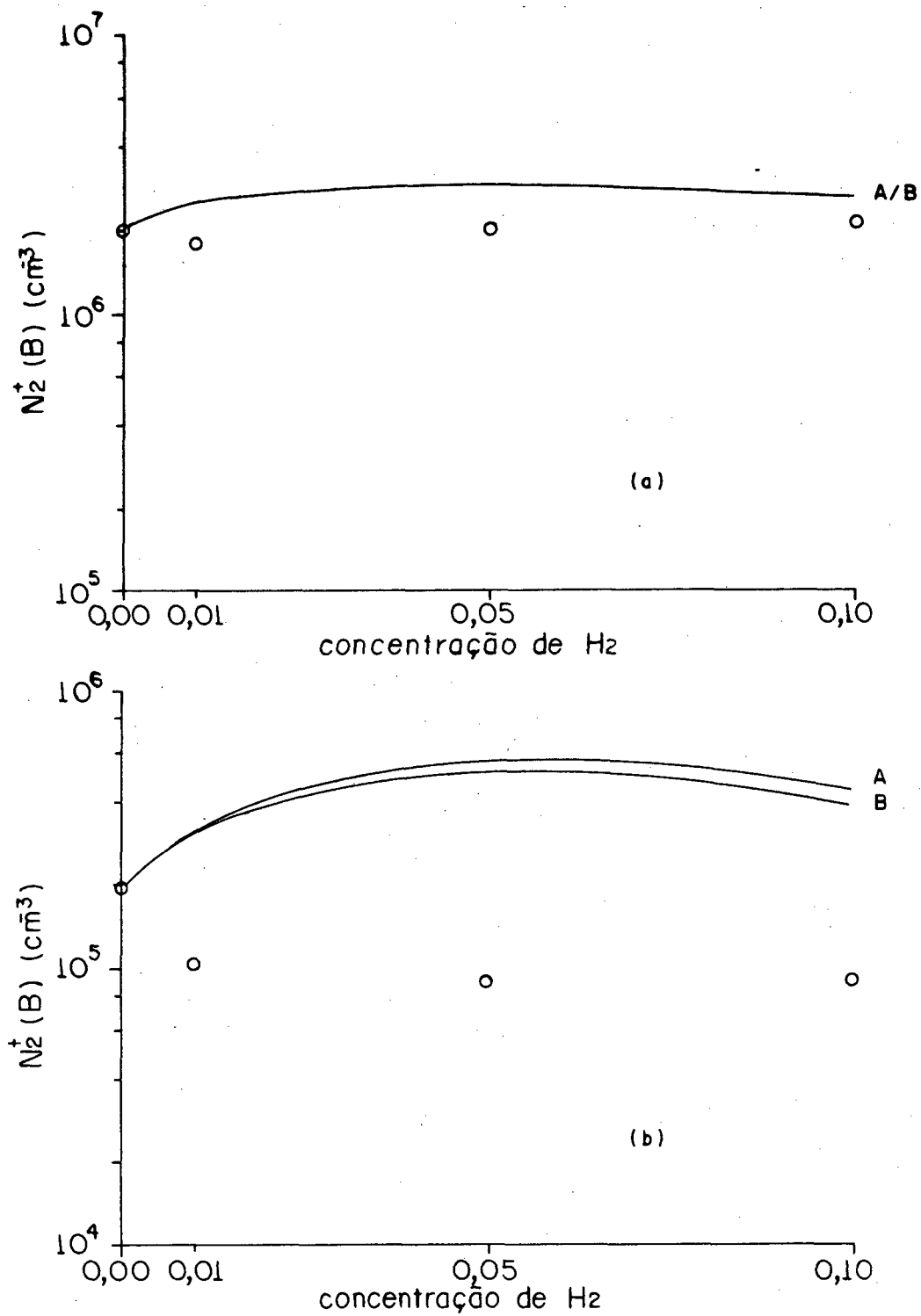
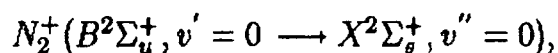


Figura 3.12 Evolução da concentração de $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com δ ($\delta = \frac{[H_2]}{[H_2] + [N_2]}$), para : (a) $p = 0,20 \text{ torr}$, $i = 50 \text{ mA}$; (b) $p = 0,55 \text{ torr}$, $i = 40 \text{ mA}$. Os cálculos são feitos: (A) não considerando a formação de íons N_2H^+ ; (B) considerando a formação de íons N_2H^+ . Os pontos representam nossos resultados experimentais normalizados no ponto $\delta = 0,00$.

Podemos observar que os resultados teóricos obtidos usando somente processos de colisão eletrônica prevêem um aumento da concentração de espécies $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com a presença de hidrogênio na descarga, o que não é detectado experimentalmente. Observamos também, que a consideração da formação de íons N_2H^+ através da reação 3.10 não afeta significativamente os resultados teóricos, principalmente a baixa pressão (0,20 torr). Tal fato, a princípio, sugere ser o íon $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ pouco importante na formação da espécie $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, nas nossas condições de descarga.

Provavelmente a causa da não concordância entre resultados teóricos e experimentais esteja no fato de não considerarmos os mecanismos vibracionais de ionização.

Desta forma, a presença de hidrogênio na descarga certamente daria origem a mecanismos de desexcitação vibracional das moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, ou de *quenching* de espécies excitadas do nitrogênio, implicando então, no decréscimo da intensidade da transição



como observado experimentalmente.

De fato, a determinação dos canais de ionização em descargas em nitrogênio é uma das principais questões a serem resolvidas, pois existe um grande número de possibilidades (Loureiro 1987).

Polak et al. (1977) concluem que para descargas luminescentes em nitrogênio, nas suas condições de trabalho (E/n_0 de 3×10^{-16} a 10^{-15} ; corrente de 5 a 75 mA e pressões de 0,6 a 6,3 torr), a maior contribuição para a ionização resulta, ou de colisões entre moléculas vibracionalmente excitadas no estado eletrônico fundamental $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, ocupando estados vibracionais superiores, ou de colisões entre

moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ e moléculas metaestáveis $N_2(a''^1\Sigma_g^+)$.

Este problema foi também analisado por Goluboviskii e Telezhko (1984), Brunet et al. (1983) e Brunet e Serra (1985). As conclusões sobre quais mecanismos vibracionais são preponderantes, apresentadas por Brunet et al. e Brunet e Serra são completamente opostas às inferidas por Polak et al. e Goluboviskii e Telezhko.

Neste sentido, o entendimento dos diversos mecanismos que podem estar envolvidos na ionização, em descargas luminescentes tanto em nitrogênio quanto em misturas contendo este gás, na nossa região de trabalho, está ainda longe de ser considerado atingido, e a inclusão de tais mecanismos envolve modelos cinéticos complexos que fogem ao âmbito deste trabalho.

Conclusão

O estudo apresentado neste trabalho foi realizado com a finalidade de obter experimentalmente, informações sobre descargas luminescentes a corrente contínua, em misturas $N_2 - H_2$, que possibilitem, em uma primeira análise, o estudo cinético de algumas espécies presentes nestas descargas.

De maneira geral, a partir da análise dos nossos resultados podemos observar que:

-A presença de pequenas quantidades de hidrogênio na descarga (1%) afeta, de maneira significativa, o módulo do campo elétrico axial: este tem um valor maior que o obtido para o caso de descargas em nitrogênio puro. Em decorrência deste fato, e considerando a citação feita por Goluboviskii e Telezhko (1984) (a presença de traços de hidrogênio em descargas em nitrogênio provoca um aumento na temperatura do gás), o parâmetro E/n_0 também tem um valor maior para o caso de misturas $N_2 - H_2$. Uma consequência esperada é um aumento na *f.d.e.*, na região de elétrons mais energéticos, com a presença de hidrogênio na descarga.

-A intensidade de bandas do segundo sistema positivo do nitrogênio também aumenta com a presença de hidrogênio na descarga. O cálculo da evolução da concentração da espécie $N_2(C^3\Pi_u)$ com a porcentagem de hidrogênio na mistura, considerando a formação desta espécie por impacto de elétrons em moléculas $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ e a destruição por transição radiativa, leva a resultados próximos dos obtidos experimentalmente, para pressão baixa (0,20 torr). Com o aumento da pressão (0,55 torr) a distância entre resultados teóricos e experimentais cresce significativamente: os resultados teóricos subestimam o aumento observado experimentalmente. O desacordo que encontramos entre resultados teóricos e experimentais para pressão mais elevada (0,55 torr) deve ser consequência do modelo

cinético simplificado que utilizamos. Neste sentido, a presença de hidrogênio na descarga favoreceria outros mecanismos de formação do estado eletrônico excitado $N_2(C^3\Pi_u)$.

-A intensidade da banda (0-0) do primeiro sistema negativo do nitrogênio diminui com a presença de hidrogênio na descarga. Os resultados teóricos obtidos para a evolução da concentração de espécies $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ com a porcentagem de hidrogênio, usando modelo cinético baseado unicamente em mecanismos eletrônicos, estão em contradição com os dados experimentais. A inclusão da formação de íons N_2H^+ no modelo cinético não altera os resultados obtidos. Estes fatos sugerem então, a necessidade da inclusão no modelo cinético, de mecanismos vibracionais para a formação de íons. Tais mecanismos seriam assim, desfavorecidos pela presença de hidrogênio na descarga.

Desta forma, o conjunto de dados por nós obtidos, de maneira alguma esgota o assunto deste trabalho. Ao contrário, ressalta a necessidade do prosseguimento do estudo de descargas, tanto em nitrogênio, quanto em misturas $N_2 - H_2$.

Fundamentalmente, se faz importante:

-O entendimento dos canais de ionização existentes em descargas em nitrogênio.

-A determinação experimental da influência do hidrogênio na distribuição vibracional do estado eletrônico $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, na população de estados metaestáveis do nitrogênio, na densidade eletrônica e na temperatura do gás.

Apêndice

Estrias em descargas elétricas

A ocorrência de estrias é um dos principais problemas observados em plasmas fracamente ionizados, em plasmas gerados em guias de onda, em lasers a gás, etc. Embora seja um fenômeno muito estudado não é ainda completamente entendido.

Apresentamos neste apêndice um breve resumo histórico do estudo de estrias, bem como os resultados que obtemos para variação da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio, ao longo de uma coluna positiva estriada.

“ Uma das mais conspícuas formas de descargas elétricas em gases, quando a pressão está dentro de certos limites, é a excessivamente bem marcada alternância de luz e espaço escuro que ocorre na coluna positiva. Estas alternâncias, chamadas estrias, são tão variadas e belas que desde a sua descoberta por Abria em 1843, têm atraído a atenção de muitos físicos. Grove, Gassiot, Spottiswoode e Moulton, De la Rue e Müller, Crookes, Wood, Skinner, H.A. Wilson e Willows publicaram importantes trabalhos sobre as condições nas quais as estrias são produzidas, a influência da pressão do gás, dimensões do tubo, corrente e a distribuição da força elétrica na vizinhança da estria” (J.J. Thonsom 1909).

Em 1921, J.J. Thonsom apresenta o primeiro trabalho que tem por objetivo reduzir todas as considerações gerais até então existentes sobre estrias, a uma forma matemática definida. Parte então , das equações não lineares que descrevem a variação da *força elétrica* ao longo da descarga, obtendo:

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} + 2l \frac{d\xi}{dx} = -k^2 \xi \quad (1)$$

sendo que, se $k > l$, a solução será

$$\xi = A e^{-lx} \cos\{(k^2 - l^2)^{1/2} x + \epsilon\} \quad (2)$$

onde ξ é uma função oscilante responsável pela variação na energia dos elétrons (E), no caso de coluna estriada ($E = E_1 + \xi$, sendo E_1 o valor de E ao longo de uma coluna uniforme); $2l = \alpha\rho + \lambda + \frac{\beta i}{\omega_e} \left(\frac{2E_1 - E_0}{E_1 - E_0}\right)$; $k^2 = \frac{2\pi e i}{\omega} \frac{1}{E_1} \left(\frac{3E_1 - E_0}{E_1 - E_0}\right)$; α é o coeficiente de recombinação ; $\beta = \frac{q}{\omega}$; ρ é a densidade do gás; i é a corrente; e a carga do elétron; λ um parâmetro proporcional a ρ .

Nesta época acreditava-se que a luminosidade na coluna positiva era devido

à recombinação elétron-íon. Sendo assim, nas regiões de $E > E_0$, onde tanto a ionização quanto a recombinação são mais frequentes, teremos maior intensidade luminosa.

A equação 2 representa uma série de variações periódicas em ξ de amplitude decrescente; isto indica que na parte inicial da coluna positiva (fim da região catódica) existirão variações periódicas decrescentes na intensidade luminosa. Então deve existir um máximo de luminosidade na parte inicial da coluna positiva seguido por outros máximos, a intervalos regularmente espaçados, com intensidade decrescente.

Um teste da validade desta teoria, nessa época, não era possível devido a indeterminações em quantidades envolvidas, tais como a taxa de recombinação elétron-íon.

Em 1924, Compton et al. propõem uma explicação para a ocorrência de estrias baseada no efeito de impactos inelásticos, na mobilidade dos elétrons e então, na distribuição do potencial:

-A mobilidade de um elétron é dada pela expressão

$$\mu_- = 0,815 \left(\frac{el}{mc} \right),$$

onde " l " é o livre caminho médio, " e " e " m " a carga e a massa do elétron, respectivamente, e " c " a raiz quadrática média da velocidade translacional.

-Suponha que um elétron colide inelásticamente com uma molécula em algum ponto (como h na figura 1). A contribuição deste elétron para o espaço de carga negativo varia inversamente com sua mobilidade, de maneira que as colisões inelásticas causam um decréscimo abrupto neste espaço de carga. Como o elétron novamente adquire velocidade, sua mobilidade diminui, de modo que sua contribu-

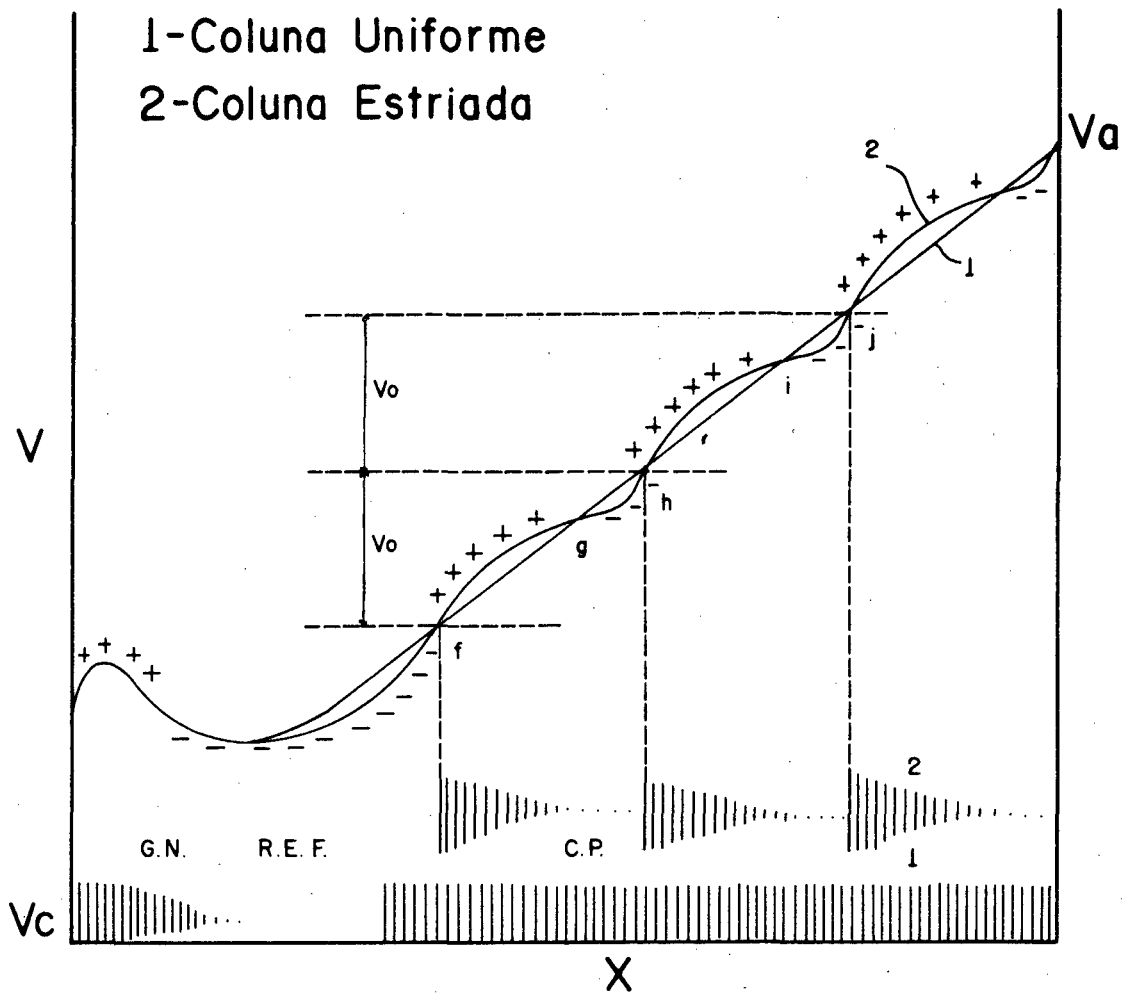


Figura 1 Distribuição do potencial (teórica) em um tubo de descarga e o efeito de colisões inelásticas nos pontos f , h e j .

ição para o espaço de carga negativo aumenta. Finalmente o processo é repetido em um outro impacto inelástico mais próximo ao catodo. Desde que a coluna positiva é, em média, uma região de espaço de carga nulo, estas variações produzidas por sucessivos impactos inelásticos devem dar origem a regiões alternadas de espaço de carga negativo e positivo, como indicado na figura 1. A probabilidade de que outros elétrons colidam inelásticamente na mesma região aumenta devido ao aumento da densidade de elétrons na região do impacto inelástico. Logo um impacto inelástico tende a causar outro impacto inelástico na mesma região, ocorrendo as estrias. Desde que impactos inelásticos produzem excitação ou ionização de moléculas do gás, as regiões de impactos inelásticos são regiões de máxima luminosidade.

Esta é assim, a primeira teoria que não considera a luminosidade oriunda da recombinação dos íons positivos como fundamental para a ocorrência de estrias.

Em 1957, Robertson propõe que a ocorrência de estrias pode ser explicada através de instabilidades na coluna positiva. Entretanto, Chapnik (1958, 1968 e 1981) mostra, usando um sistema de equações por ele proposto e o método de pequenas perturbações, que o fenômeno de estrias não pode ser explicado a partir de instabilidades. Propõe uma explicação baseada em descontinuidades nas condições de contorno:

-Na região de descarga adjacente ao final da coluna positiva (espaço escuro de Faraday), a energia média dos elétrons, os gradientes de potencial, etc., podem ter valores diferentes dos existentes na coluna positiva sob dadas condições. Por outro lado, as equações que descrevem plasmas elétron-íon possuem, além da solução independente da coordenada x , uma outra solução que é a soma dessa com uma certa função oscilante ξ , ou seja:

$$U_e(pr, x) = U_{ec}(pr) + \xi(pr, x)U_{ec}(pr).$$

onde U_e é a energia média dos elétrons, U_{ec} é a energia média dos elétrons em coluna homogênea e pr o produto pressão - raio do tubo. Desde que o sistema de equações usado tem solução única para dadas condições de contorno, qualquer outra condição envolvendo mudanças descontínuas nos parâmetros pode ser satisfeita apenas por soluções periódicas $U_{ec} + \xi U_{ec}$, que correspondem à presença de estrias na coluna positiva. Ao mesmo tempo, condições de contorno sem descontinuidade podem ser satisfeitas apenas pela solução U_{ec} e, neste caso, não existem estrias.

-Desprezando, no sistema de equações, a captura de elétrons pelas moléculas do gás, a ionização por colisões e a recombinação no espaço do gás e considerando que a temperatura dos elétrons varia apenas axialmente, temos:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}_e N) - ZN = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}_i N) - ZN = 0 \quad (4)$$

$$u_{ex} = -b_e(E_x + \gamma_e \frac{\partial U_e}{\partial x}) \quad (5)$$

$$u_{ix} = b_p(E_x - \gamma_p \frac{\partial U_p}{\partial x}) \quad (6)$$

sendo ($N = n_e = n_i$), $u_{px} = \frac{D_p}{N} \frac{\partial N}{\partial r}$; $Z = \beta e^{-U_i/U_e}$, $b_e = \frac{D_e}{U_e}$, $b_p = \frac{D_p}{U_e}$, γ_e e γ_p os coeficientes de difusão térmica para elétrons e íons, U_e e U_p a energia média dos elétrons e íons, \vec{u}_e e \vec{u}_p a velocidade média dos elétrons e íons, D_a o coeficiente de

difusão ambipolar, D_e o coeficiente de difusão dos elétrons, β uma constante, U_i o potencial de ionização do gás e E_x o campo elétrico na direção x.

-Para o caso de estrias estacionárias temos:

$$-b_e \frac{\partial E_x}{\partial x} - \gamma_e b_e \frac{\partial^2 U_e}{\partial x^2} - \frac{D_a}{N} i \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N}{\partial r} \right) - Z = 0 \quad (7)$$

$$b_p \frac{\partial E_x}{\partial x} - \gamma_p b_p \frac{\partial^2 U_p}{\partial x^2} - \frac{D_a}{n} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N}{\partial r} \right) - Z = 0 \quad (8)$$

-Separando as variáveis obtemos:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial N_r}{\partial r} \right) + \frac{\lambda^2}{b_p} N_r = 0 \quad (9)$$

e a solução será, então :

$$N_r = N_{r0} I_0 \left(\frac{\lambda r}{(b_p)^{1/2}} \right) \quad (10)$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{\mu}{a} \right)^2 b_p \quad (11)$$

que é a bem conhecida solução de *Schottky* para distribuição de partículas carregadas ao longo do raio do tubo de descarga.

-Sendo γ_e e γ_p da ordem da unidade, obtemos a equação não linear descrevendo a variação de ξ ao longo do eixo da coluna positiva:

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{\mu^2}{r^2} \left(\exp \left\{ \frac{U_i \xi}{U_e (1 + \xi)} \right\} - 1 - \xi \right) = 0 \quad (12)$$

-Equações deste tipo são comumente estudadas na teoria de oscilações não lineares. Usando a terminologia desta teoria, a equação acima pode ser escrita como:

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} + f(\xi) = 0 \quad (13)$$

onde:

$$f(\xi) = \frac{1}{\gamma} \frac{\mu^2}{r^2} \left(\exp\left\{ \frac{U_i \xi}{U_e(1+\xi)} \right\} - 1 - \xi \right) \quad (14)$$

é a força restauradora.

-A energia potencial do sistema é dada, então, por:

$$F(\xi) - F(0) = \frac{\mu^2}{\gamma^2} \left\{ -\left(1 + \xi + \frac{1}{2}\xi^2\right) + (1 + \xi) \exp\left\{ \frac{U_i \xi}{U_e(1+\xi)} \right\} - \frac{U_i}{U_e} e^{U_i/U_e} \left(-E_i\left(\frac{-U_i}{U_e(1+\xi)}\right) + E_i\left(\frac{-U_i}{U_e}\right) \right) \right\} \quad (15)$$

-Traçando os gráficos da força restauradora e da energia potencial, bem como as curvas de energia determinadas a partir da equação

$$\dot{\xi}^2 - \dot{\xi}_0^2 = 2|F(\xi) - F(0)|,$$

(figura 2), vemos que:

- Existe um ponto singular na origem, para a energia potencial.
- Na ausência de deflexão inicial (não havendo descontinuidade no final da coluna) temos o estado mais estável, ou seja, coluna uniforme.

- Se existe deflexão inicial de pequena magnitude, temos soluções periódicas estáveis, ou seja, estrias.

-A curva de variação axial da energia dos elétrons pode ser obtida da equação 12 pelo uso de métodos numéricos de integração, ou estimada a partir das curvas de *energia potencial*.

-A curva para $E_x = f_2(x)$ pode ser obtida da curva $U_e = f_1(x)$ e de:

$$\frac{dE_x}{x} \approx -\gamma_e U_{ec} \frac{d^2 \xi}{dx^2} = -\gamma_e \frac{d^2 U_e}{dx^2}. \quad (16)$$

As curvas $U_e = f_1(x)$ e $E_x = f_2(x)$ são apresentadas na figura 3.

Nedospasov (1968) apresenta uma compilação do extensivo material existente sobre estrias em descargas. São ressaltados os seguintes pontos:

- Frequentemente, uma coluna positiva que se mostra homogênea é, na verdade estriada, sendo que estas se movem com grande velocidade.

- Para o hidrogênio, as estrias existem em uma extensa faixa de pressão e corrente.

- As estrias usualmente são atenuadas com o aumento da distância do seu ponto de ocorrência.

- O ponto de ocorrência de estrias estacionárias pode ser uma região onde a densidade de plasma aumenta na direção axial.

- Estrias móveis podem ser produzidas aplicando-se ao plasma um único pulso perturbante. Este método, primeiro descrito por L. Pekarek (1954), é particularmente conveniente para o estudo de propriedades oscilatórias da coluna positiva.

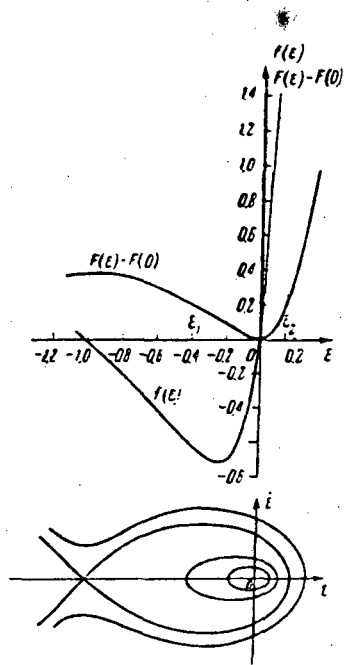


Figura 2 - "força restauradora" e "energia potencial"
Chapnik (1958).

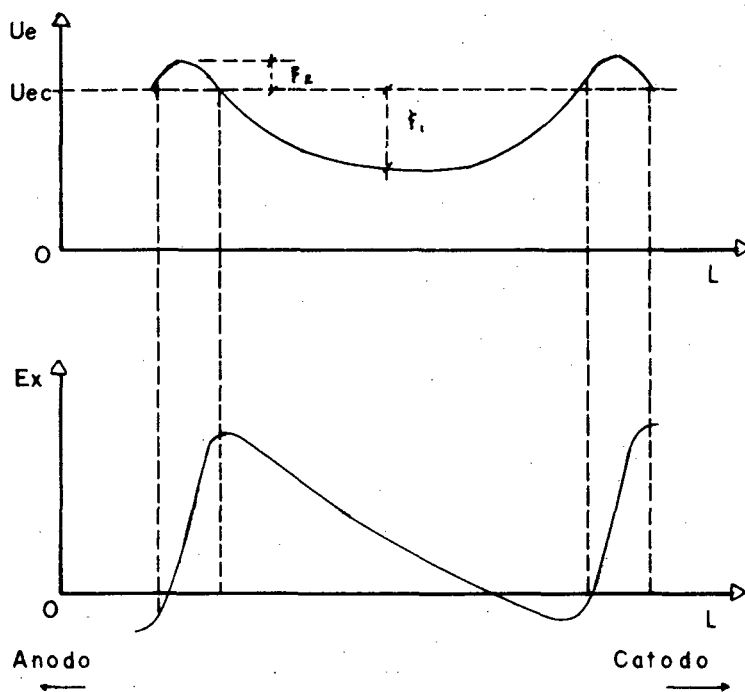


Figura 3 - $U_e = f_1(x)$ e $E_x = f_2(x)$ (Chapnik 1958).

Propõe, então, uma explicação para o fenômeno da ocorrência de estrias baseada no balanço difusão-ionização. Desta forma, uma coluna estriada, onde estas estrias são móveis, é caracterizada pelo fato de que o balanço das taxas de ionização e recombinação não ocorre em qualquer secção reta transversal, mas somente dentro de certos limites da coluna como um todo.

Como ilustração, apresentamos na figura 4 um exemplo do comportamento de certos parâmetros em descargas estriadas, obtidos por Boyd e Twiddy (1960) para descargas em hidrogênio (pressões de 0,01 a 0,1 torr e correntes de 0,016 a 0,8 A).

No nosso trabalho, em certas condições de pressão e corrente a coluna positiva é estriada. Para determinar como a intensidade de certas bandas do nitrogênio varia ao longo da estria, usamos a montagem experimental apresentada na figura 1.1 (Capítulo 1) com uma fibra óptica adaptada a um sistema de varredura longitudinal ao tubo.

Na figura 5 apresentamos nossos resultados para a variação da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio, ao longo da coluna positiva de descargas em nitrogênio na pressão de 0,26 torr e correntes de 6,5 e 10 mA. Na região entre 4,5 e 6,5 cm as medidas podem estar afetadas pela deformação na geometria do tubo devido à janela lateral.

Entre as primeiras explicações sugeridas para a ocorrência de estrias está a presença de impurezas na descarga (J.J.Thomson 1909 e 1921; McCurdy 1924; Compton et al. 1924; etc.). Até então não se sabe ao certo a relação entre a presença de impurezas na descarga e a ocorrência de estrias, mas geralmente a coluna positiva de descargas em misturas gasosas é estriada. Além do mais, a introdução de traços de impurezas em descargas é um dos métodos para obtenção de estrias (Nedospasov 1968).

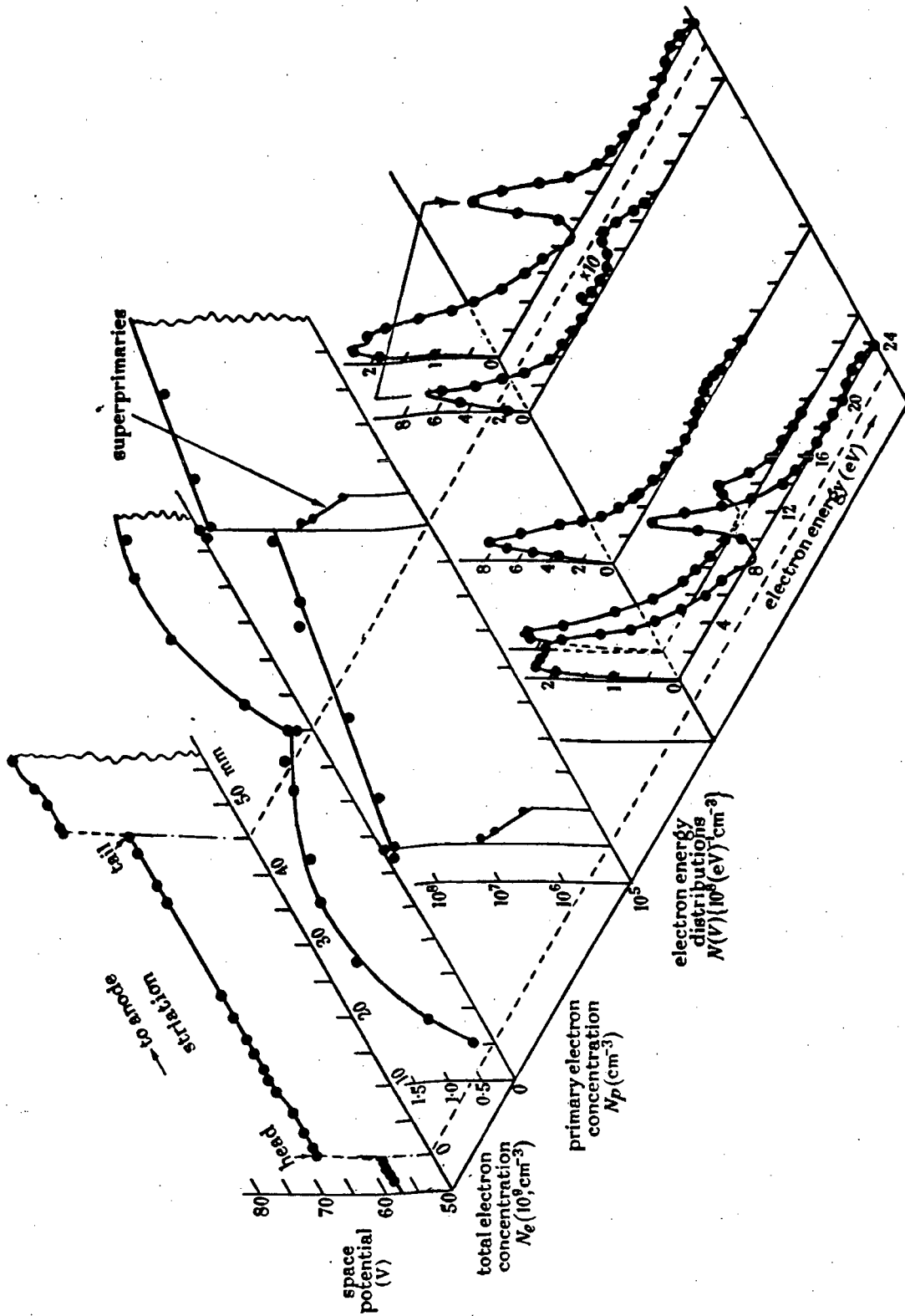


Figura 4 - Variação , ao longo de uma estria, do potencial de espaço de carga (V), da concentração eletrônica total (N_e), da concentração de elétrons primários (N_p) e da distribuição de energia dos elétrons ($N(V)$). Boyd e Twiddy (1960).

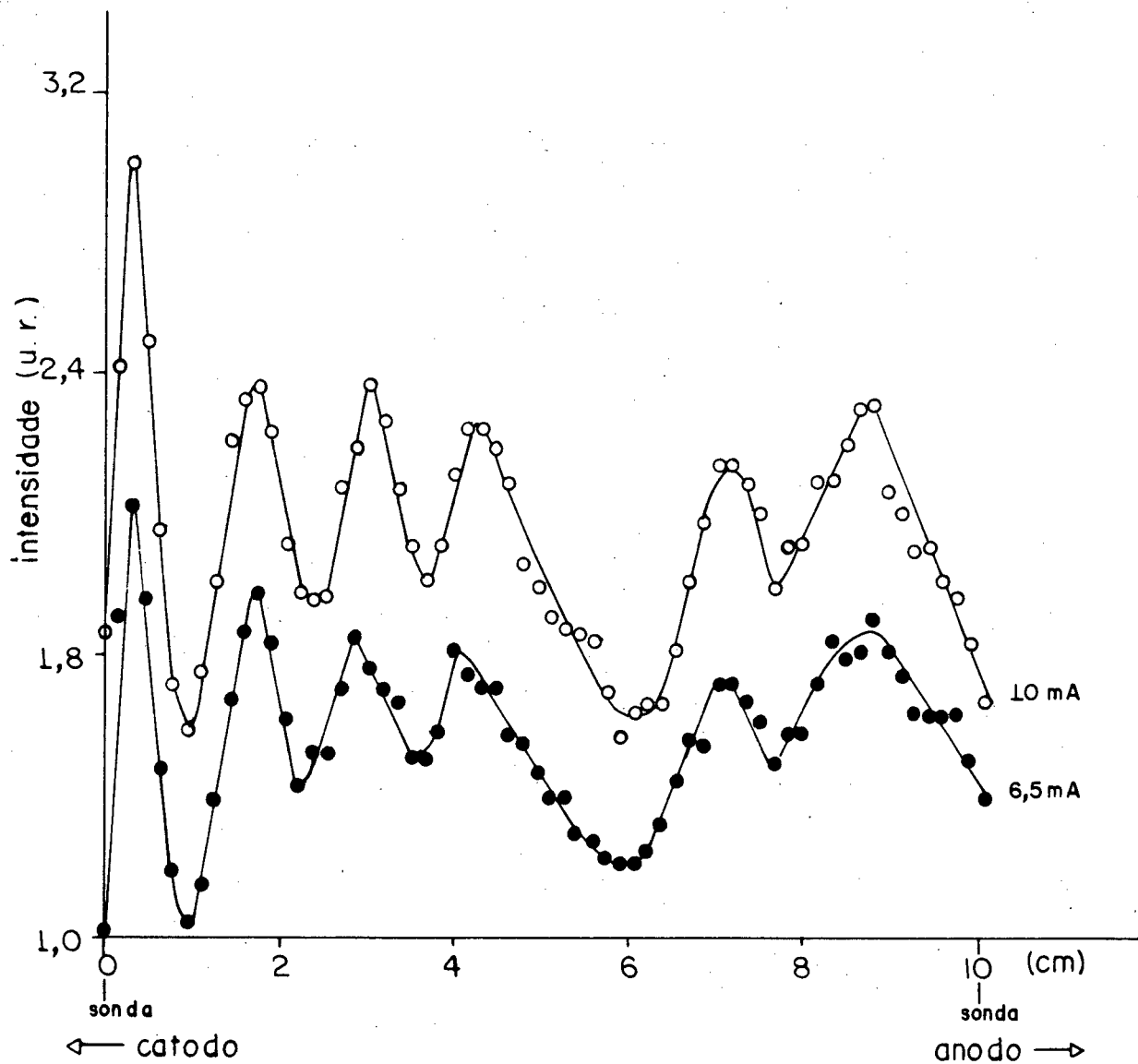


Figura 5 Variação da intensidade da banda (0-0) do segundo sistema positivo do nitrogênio, ao longo da coluna positiva estriada, em descargas em N_2 ($p = 0,26$ torr).

Apesar de ter sido observado a mais de 100 anos, o fenômeno da ocorrência de estrias não é ainda bem explicado, existindo sérias controvérsias (Landa e Ponomarev 1979; Chapnik 1981; Shcheglov et al. 1987; Ochkin et al. 1988).

Neste apêndice adotamos a simbologia empregada originalmente nos artigos referidos.

Bibliografia

- ABRIA, M., *Ann. de chimie (Annales de chimie et de physique)*, 7: 462, 1843.
- AKISHEV, Yu. S.; DEM'YANOV, A. V.; KOCHETOV, I. V.; NAPARTOVICH, A. P.; PASHKIN, S. V.; PONOMARENKO, V. V.; PEVGOV, V. G. & PODOBEDOV, V. B., *High Temp.*, 20: 658, 1983.
- AQUILANTI, V.; GALLI, A.; GIARDINI-GUIDONI, A. & VOLPI, G. G., *J. Chem. Phys.*, 43: 1969, 1965.
- ANKETELL, J. & BROCKLEHURST, B., *J. Phys. B.*, 7: 1937, 1974.
- BEHNKE, J. F.; GRIGULL, P. & SCHREIBNER, H., *Ergebnisse Gaselektronischer Untersuchungen. Report C526/78 - Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald (Rep. Dem. Alemanha)*, 1978.
- BOYD, R. L. F. & TWIDDY, N. D., *Proc. Roy. Soc. London A* 259A: 145, 1960.
- BOHME, D. K.; HEMSWORTH, R. S. & RUNDLE, H. W., *J. Chem. Phys.*, 59: 77, 1973.
- BRUNET, H.; VINCENT, P. & SERRA, J. R., *J. Appl. Phys.*, 54: 4951 1983.
- BRUNET, H. & SERRA, J. R., *J. Appl. Phys.*, 57: 1574, 1985.
- BRUNGER, M. J.; TEUBNER, P. J. O. & BUCKMAN, S. J., *Phys. Rev. A*, 37: 3570, 1988.
- BURNS, D. J.; GOLDEN, D.E. & GALLIARDT, D. W., *J. Chem. Phys.*, 65: 2616, 1976.
- CACCIATORE, M.; CAPITELLI, M. & GORSE, C., *Chem. Phys.*, 66: 141, 1982.
- CAMPBELL, D. H. & MUNTZ, E. P., *J. Chem. Phys.*, 72: 1487, 1980.
- CAPITELLI, M.; DILONARDO, M. & GORSE, C., *Chem. Phys.*, 56: 29,

1981.

-CAPITELLI, M.; GORSE, C. & RICARD, A., *J. Physique Lett.*, 42: L185,

1981.

-CAPITELLI, M.; GORSE, C. & RICARD, A., *ibid*, 42: L469, 1981.

-CAPITELLI, M.; GORSE, C. & RICARD, A., *ibid*, 43: L417, 1982.

-CAPITELLI, M.; GORSE, C. & RICARD, A., *ibid*, 44: L251 1983.

-CERNOGORA, G., Étude des états métastables de l'azote atomique dans des décharges luminescentes. *Tese de Estado*. Orsay-França, 1980.

-CERNOGORA, G.; HOCHARD, L.; TOUZEAU, M. & FERREIRA, C. M.,

J. Phys. B., 14: 2977, 1981.

-CHAPMANN, B., *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*
New York, John-Wiley & Sons, 1980 .

-CHAPNIK, I. M., *Sov. Phys JETP*, 6: 1033, 1958.

-CHAPNIK, I.M., *Rad. Eng. Elec. Phys.*, 15: 938, 1968.

-CHAPNIK, I. M., *J. Phys. D.*, 14: L121, 1981.

-CHEN, C. H.; PAYNE, M. G.; HURST, G. S. & JUDISH, J. P., *J. Chem.*

Phys., 65: 3863, 1976.

-COMPTON, K. T.; TURNER, Louis A. & McCURDY, W. H., *Phys. Rev.*, 24:
597, 1924.

-CRANDALL, D. H.; KAUPPILA, W. E.; PHANEUF, R. A.; TAYLOR, Paul O.
& DUNN, Gordon H., *Phys. Rev. A*, 9: 2545, 1974.

-De SOUZA, A. R., Transferts d'énergie entre les molécules métastables d'azote $N_2(A^3\Sigma)$ et les atomes et molécules d'oxygène. *Tese de Estado*. Orsay-França, 1985.

-DRESSLER, K., *J. Chem. Phys.*, 30: 1621, 1959.

- DUSHMAN, S. & LAFFERTY, J. M., *Scientific Foundation of Vacuum Technique*. Segunda Edição, 1962, pag. 27.
- FEHSENFELD, F. C.; SCHMELTEKOPF, A. L. & FERGUSON, E. E., *J. Chem. Phys.*, 46: 2802, 1967.
- FERGUSON, E. E., *Ion-Molecule Reactions*. New York, J. L. Franklin, 1972, pag. 363.
- FERREIRA, C. M.; HOCHARD, L.; TOUZEAU, M. & CERNOGORA, G., *XVI Int. Conf. Phen. Ion. Gases*. Düsseldorf (Rep. Fed. Alemanha) 1983, pag. 450.
- FERREIRA, C. M.; TOUZEAU, M.; HOCHARD, L. & CERNOGORA, G., *J. Phys B.*, 17: 4439, 1984.
- GOLUBOVISKII, Yu. B. & TELEZHKO, V. M., *High Temp.*, 22: 340, 1984.
- GORSE, C.; DILONARDO, M. & CAPITELLI, M., *ESCAMPIG*, 17. Conf. Dubrovnik, 1980, pag. 93.
- HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure - Tomo 1, Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Comp., 1950.
- HUDIS, M., *J. Appl. Phys.*, 44: 1489, 1973.
- ITIKAWA, Y. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15: 985, 1986.
- JOLLY, J.; TOUZEAU, M. & RICARD, A., *J. Phys B.*, 14: 473, 1981.
- KAGAN, Y. M.; & MITROFANOV, N. K., *Sov. Phys. - Tech. Phys.*, 16: 1636, 1972.
- KAUFMAN, F. & KELSO, J. R., *J. Chem. Phys.*, 28: 510, 1958.
- KENNARD, E. H., *Kinetic Theory of Gases with an Introduction to Statistical Mechanics*. New York, MacGraw-Hill, 1983.
- KIM, J. K.; THEARD, L. P. & HUNTRESS, W. T. Jr., *J. Chem. Phys.*, 62:

45, 1975.

- LANDA, P. S. & PONOMAREV, Yu. V., *Rad. Quant. Elec.*, 22: 877, 1979.
- LOFTHUS, A. & KRUPENIE, P. H., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 1977.
- LOUREIRO, J. M. A. H. & FERREIRA, C. M., *J. Phys D.*, 19: 17, 1986.
- LOUREIRO, J. M. A. H., *Estudo da cinética dos electrões e das moléculas vibracionalmente excitadas em descargas luminescentes de azoto a baixas pressões*. Tese de Doutoramento. Lisboa - Portugal, 1987.
- LOUREIRO, J. M. A. H. & FERREIRA, C. M., ESCAMPIG-88. *Europhysics Conference Abstracts*, 12H: 147, 1988a.
- LOUREIRO, J. M. A. H. & FERREIRA, C. M., ESCAMPIG-88. *Europhysics Conference Abstracts*, 12H: 149, 1988b.
- LOUREIRO, J. M. A. H., - Comunicação pessoal, 1988.
- McCUDDY, W. H., *Phil. Mag.*, 46: 524, 1924.
- MASSABIEAUX, B., *Excitation de l'azote dans une decharge luminescente*. Tese Terceiro Ciclo, Universidade de Paris-Sul, Orsay, 1982.
- MASSABIEAUX, B.; PLAIN, A.; RICARD, A.; CAPITELLI, M. & GORSE, C., *J. Phys B.*, 16: 1863, 1983.
- MASSABIEAUX, B. & RICARD, A., *Proc. International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, 17. Budapeste (Hungria), 1985, pag. 311.
- MILLIKAN, R. C. & WHITE, D. R., *J. Chem. Phys.*, 39: 98, 1963.
- MUZART, J. L. R., *Relatório Interno UFSC - Florianópolis*, 1982.
- NEDOSPASOV, A. V., *Sov. Phys. Uspekhi*, 11: 174, 1968.
- NIGHAN, W. L., *Phys Rev. A*₂: 1989, 1970.
- OCHKIN, V. N.; SAVINOV, S. Yu.; SOBOLEV, N. N. & TSKHIY, S. N., *ESCAMPIG-88*, 12H: 257, 1988.

- OVSYANNICOV, A., *Microwave and Laser Diagnostics.*, 1. New York, John Wiley, 1971, pag. 487.
- PEKAREK, L., *Czech. J. Phys.*, 4: 221, 1954.
- PETITJEAN, L., *Rapport L. P. 198.* Universidade de Paris-Sul - Orsay (França), 1982.
- PETITJEAN, L. & RICARD, A., *J. Phys D.*, 17: 919, 1984.
- PHELPS, A. V. & PITGHFORD, L. C., *Phys Rev. A*, 31: 2932, 1985.
- PIPER, L. G., *J. Chem. Phys.*, 88: 231, 1988.
- PITCHFORD, L. C. & PHELPS, A. V., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 27: 109, 1982.
- PLAIN, A. & RICARD, A., *Phys Lett.* 95A: 235, 1983.
- PLAIN, A.; GORSE, C.; CACCIATORE, M.; CAPITELLI, M.; MASSABIEAUX, B. & RICARD, A., *J. Phys. B.*, 18: 843, 1985.
- POINTU, A. M., *Rapport interne L. P. 151.* Universidade de Paris-Sul Orsay (França), 1974.
- POLAK, L. S.; SERGEEV, P. A. & SLOVETSKII, D. I., *High Temp.*, 15: 13, 1977.
- RAPP, D. & ENGLANDER-GOLDEN, P., *J. Chem. Phys.*, 43: 1464, 1965.
- RICARD, A., Proc. Lições convidadas, International Conferene on Phenomena in Ionized Gases, 17. Budapeste (Hungria), 1985. pag. 320.
- ROBERTSON, H., *Phys. Rev.*, 105: 368, 1957.
- SAPOROSCHENKO, M., *Phys. Rev.*, 139: A352, 1965.
- SERGEEV, P. A. & SLOVETSKY, D. I., *Chem. Phys.*, 75: 231, 1983.
- SHAUB, W. M.; NIBLER, J. W. & HARVEY, A. B., *J. Chem. Phys.*, 67: 1883, 1977.
- SHCHEGLOV, O. S.; ZVEREVA, F. G. & NETSENKO, L. G., *Rad. Quant.*

Elec., 30L4: 412, 1987.

-SMITH, D.; ADAMS, N. G. & MILLER, T. M., *J. Chem. Phys.*, 69: 308, 1978.

-SOUZA, Marden H. S., *Estudo da formação de estados excitados do nitrogênio por impacto de elétrons*. Dissertação (M.Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química UFSC -Florianópolis, 1989.

-TACHIBANA, K. & PHELPS, A. V., *J. Chem. Phys.*, 71: 3544, 1979.

-THOMSON, J. J., *Phil. Mag. S6*, 18: 441, 1909.

-THOMSON, J. J., *Phil. Mag. S6*, 42: 981, 1921.

-TIBBSTTS, Gay G., *J. Appl. Phys.*, 45: 5072, 1974.

-WHITE, M. D.; ROSS, K. J.; LEWIS, E. W. & JONATHAN, N. B. H.,
J. Phys. B., 9: 1035, 1976.

-WHITE, M. D.; & ROSS, K. J., *J. Phys B.*, 9: 2147, 1976.

-YOUNG, S. J. & HORN, K. P., *J. Chem. Phys.*, 57: 4835, 1972.