

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Física

**INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA  
DISSOCIAÇÃO DO NITROGÊNIO EM  
DESCARGAS ELÉTRICAS**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do grau de  
**MESTRE EM FÍSICA**

Marcia Regina de Oliveira Digiacomo

Florianópolis, Agosto 1995

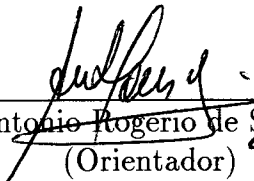
# INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA DISSOCIAÇÃO DO NITROGÊNIO EM DESCARGAS ELÉTRICAS

Marcia Regina de Oliveira Digiacomo

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

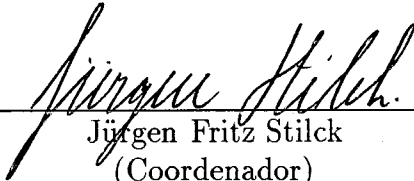
**MESTRE EM FÍSICA**

especialidade Física de Plasmas e aprovada em sua forma final pelo Programa de  
Pós-Graduação.



---

Antonio Rogério de Souza  
(Orientador)



---

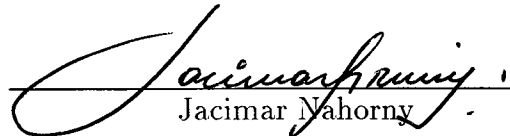
Jürgen Fritz Stilck  
(Coordenador)

Banca examinadora



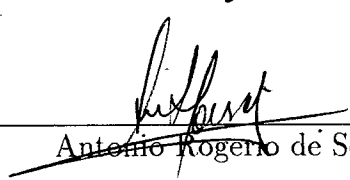
---

Joel R. L. Muzart



---

Jacimar Nahorny



---

Antonio Rogério de Souza

aos meus pais queridos

# SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 CINÉTICA DO NITROGÊNIO</b>	<b>4</b>
2.1 MECANISMOS DE DISSOCIAÇÃO DO NITROGÊNIO EM DESCARGAS ELÉTRICAS . . . . .	9
2.1.1 Dissociação por colisão eletrônica direta . . . . .	9
2.1.2 Dissociação colisional . . . . .	10
2.2 MECANISMOS DE RECOMBINAÇÃO DO NITROGÊNIO EM DESCARGAS ELÉTRICAS . . . . .	11
2.2.1 Recombinação heterogênea na parede . . . . .	11
2.2.2 Recombinação homogênea no volume da descarga . . . . .	13
2.2.3 Destruição por "Quenching" . . . . .	13
2.2.4 Recombinação eletrônica . . . . .	14
<b>3 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO</b>	<b>15</b>

3.1	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL . . . . .	15
3.2	PRESSÃO NA PÓS-DESCARGA . . . . .	18
3.3	VELOCIDADE DO GÁS . . . . .	21
3.4	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE ÁTOMOS DE NITROGÊNIO . .	22
3.5	DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE CALIBRAÇÃO K . . . . .	24
3.6	CAMPO ELÉTRICO EFETIVO . . . . .	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>32</b>
4.1	DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PAREDE . . . . .	32
4.2	INFLUÊNCIA DAS REAÇÕES PARASITAS . . . . .	45
4.3	ESTUDO DA DISSOCIAÇÃO DO $N_2$ CONSIDERANDO-SE AS COLISÕES V-V E V-T . . . . .	53
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antonio Rogerio de Souza pela dedicação e paciência com que orientou este trabalho.

Ao Prof. Dr. Joel R. L. Muzart pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Jacimar Nahorny pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Carlos Viana Speller pelo estímulo e amizade.

Ao Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck pelo seu auxílio na minha formação acadêmica e na correção deste trabalho.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Física.

Aos colegas do Curso de Graduação e Pós-Graduação em Física pela amizade.

Aos agentes financiadores, CNPq e CAPES.

# Resumo

Neste trabalho, é apresentado um estudo sobre a influência do hidrogênio na dissociação do nitrogênio em uma descarga em fluxo excitada por microondas. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia ótica, a fim de se obter informações sobre os estados  $N_2(B, v)$  na descarga e pós-descarga, e  $N_2(C, v)$  na descarga. Enquanto a intensidade do estado  $N_2(B, v)$  permite a obtenção da concentração do nitrogênio atômico, o estado  $N_2(C, v)$  é utilizado para se determinar o campo elétrico efetivo na descarga microonda (H.F.), através de um processo indireto. A correlação "campo elétrico  $\propto I_{N_2(C)}$ " é obtida previamente em uma descarga de corrente contínua (D.C.) onde o campo elétrico axial é determinado através de sondas Langmuir.

Os resultados demonstram que a introdução de hidrogênio, em torno de 1%, aumenta a concentração dos átomos de nitrogênio na pós-descarga em até 100%, dependendo das condições experimentais.

Um modelo cinético é proposto para explicar o aumento da produção de nitrogênio atômico como função da concentração de hidrogênio na descarga. Este modelo é baseado nas colisões V-V e V-T, principais responsáveis pela dissociação do nitrogênio. É mostrado que o aumento na dissociação pode ser explicado pelo aumento da população dos níveis vibracionais do  $N_2(X, v)$ , que, por sua vez, é devido à elevação do campo de manutenção da descarga.

# Abstract

In this work, a study about the hydrogen influence on the nitrogen dissociation in a flowing discharge excited by microwave is presented. Optic spectroscopy techniques have been used in order to get informations about the  $N_2(B, v)$  state in the discharge and post-discharge, and the  $N_2(C, v)$  in the discharge. While the atomic nitrogen concentration is obtained by the  $N_2(B, v)$  state intensity, the  $N_2(C, v)$  state is used to determine the effective electric field in the microwave discharge (H.F.), through an indirect process. The "electric field  $\propto I_{N_2(C)}$ " correlation is previously obtained in a D.C. discharge, where the axial electric field is determined by Langmuir probes.

The results show that the hydrogen introduction, around 1%, rises the atomic nitrogen concentration in the post-discharge up to 100%, depending on experimental conditions.

A kinetic model is proposed to explain the increase of atomic nitrogen production as a function of hydrogen concentration in the discharge. This model is based on V-V and V-T colisions, main responsables of nitrogen dissociation. It's shown that the dissociation increase can be explained by  $N_2(X, v)$  vibrational levels population increase, which is due to the rising of the discharge maintenance field.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A dissociação do nitrogênio em descargas elétricas tem sido objeto de estudo nos últimos anos [1, 2, 5, 13, 44]. A razão para isto, é a larga aplicabilidade de descargas de nitrogênio puro e com impurezas, como hidrogênio e metano, em processos utilizados pela indústria metalúrgica. Dentre estes processos, destacam-se aqueles relacionados com o tratamento de superfícies metálicas, como por exemplo, nitretação iônica [7, 54] e deposição de filmes finos [55]. Outra técnica recente, que no momento ainda não está sendo aplicada em escala industrial, é a nitretação em pós-descarga [5]. Esta técnica evita alguns efeitos indesejáveis da nitretação iônica, principalmente no caso de peças contendo furos, pois evita fenômenos de catodo ôco.

Como podemos observar na literatura corrente [7, 9, 21], em todos os processo acima, o nitrogênio atômico é o principal elemento ativo na formação da camada de nitreto. Portanto, o estudo dos mecanismos envolvendo sua produção e perda apresenta uma importância fundamental para o aprimoramento das técnicas de tratamento de superfícies. A fim de motivar o presente estudo, a seguir são relatados alguns aspectos relevantes encontrados na literatura:

- No caso da nitretação de amostras de ferro puro e aço ABNT 1020 (0.2% de carbono), tratadas em uma descarga luminescente, a formação de uma camada superficial de nitreto, segundo Tibbetts [7], só pode ser explicada considerando-se as espécies eletronicamente neutras presentes no meio ativo. As possíveis espécies neutras que podem ser responsáveis pela nitretação são os átomos de nitrogênio ou moléculas de  $N_2$  eletronicamente neutras mas vibracionalmente excitadas, possuindo tempo de vida longo para que possam atingir a superfície da amostra e energia livre suficiente para formar os nitretos.
- Estudos de processos de recobrimento de superfícies, na região de pós-descarga de nitrogênio em fluxo, gerada por microondas em misturas gasosas contendo  $N_2$ , realizados por Ricard et al. [21], mostram a formação de camadas de  $Fe_4N-\gamma'$  de  $4-6\mu m$  de espessura em um substrato de aço. De uma análise destes dados experimentais verifica-se que a formação de uma camada  $\gamma'$  cresce em espessura de acordo com aumentos na densidade de átomos de nitrogênio [N]. Em trabalhos mais recentes, Ricard [9] obteve camadas de nitreto de ferro de alta qualidade, utilizando a mesma técnica experimental descrita na referência [21], porém com misturas gasosas  $Ar-N_2-H_2-CH_4$ . Para densidades dos átomos de nitrogênio da ordem de  $5 \times 10^{15} cm^{-3}$  e de átomos de carbono da ordem de  $10^{13} cm^{-3}$  foram obtidas camadas de  $Fe_{2-3}N$  (conhecidas na literatura como camadas  $\epsilon$ ) com grandes espessuras ( $20 \sim 22\mu m$ ). A partir destes resultados, eles concluíram que os átomos de nitrogênio são os principais responsáveis pela nitretação do ferro, uma vez que as espécies excitadas radiativas possuem tempos de vida muito curtos.
- Trabalhos anteriores [5, 9, 46, 47] demonstraram que a presença de impurezas em plasmas de nitrogênio aumentam a produção de nitrogênio atômico. Kaufman [46] e Brown [47] atribuíram este fato a um efeito catalítico das impurezas. Nahorny et

al. [44] interpretaram a influência do oxigênio na dissociação do nitrogênio como um aumento no termo de dissociação por impacto eletrônico direto. Sobrinho et al. [5] observaram um aumento na produção de átomos de nitrogênio na zona de nitretação da pós-descarga devido a impurezas de  $H_2$  e  $CH_4$ .

Neste trabalho, é realizado um estudo sistemático da dissociação do nitrogênio em presença de hidrogênio, na descarga e pós-descarga. Através da análise dos dados experimentais obtidos, um modelo é proposto para explicar os mecanismos reacionais que levam à dissociação do nitrogênio.

No capítulo 2, é apresentado um breve estudo da molécula de nitrogênio, e, a seguir, sua cinética em uma descarga. Este capítulo foi baseado inteiramente em pesquisa bibliográfica.

No capítulo 3, descreve-se sucintamente o dispositivo experimental utilizado, bem como as técnicas de medida. Foram utilizadas técnicas de espectroscopia ótica e sondas Langmuir, a fim de analisar, respectivamente, a produção de nitrogênio atômico na pós-descarga e o campo elétrico da descarga. Desta forma, foi analisada a influência do hidrogênio nestes parâmetros.

No capítulo 4, os resultados experimentais são apresentados e discutidos. É proposto um modelo simplificado que leva em consideração a influência do hidrogênio na dissociação por colisões tipo V-V e V-T, e na distribuição vibracional do  $N_2(X, v)$ , para explicar o aumento da dissociação do nitrogênio.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

# CINÉTICA DO NITROGÊNIO

Antes de ser feita uma análise sobre os processos de dissociação e recombinação do nitrogênio em descargas elétricas, faz-se necessário uma descrição genérica da molécula de nitrogênio, enfocando os principais estados eletrônicos, bem como os processos de excitação destes estados que podem, de forma direta ou indireta, estar ligados aos processos de dissociação. Neste aspecto, uma ênfase será dada aos estados  $N_2(X, v)$  e ao estado  $N_2(B)$ , cujas densidades são importantes em descargas elétricas e estão intimamente ligados à dissociação e recombinação do nitrogênio.

Na figura 1 é apresentado o diagrama de energia dos diversos estados excitados da molécula de nitrogênio[8]. Esta possui um dos mais ricos espectros dentre as moléculas diatômicas, apresentando numerosos sistemas de bandas correspondentes às transições eletrônicas do  $N_2$  e  $N_2^+$  que cobrem a região espectral de 490 Å até 85000 Å. Sendo uma molécula diatômica homonuclear, ela não possui momento dipolar elétrico permanente. Portanto, a transição entre dois estados vibracionais, pertencentes ao mesmo estado eletrônico, não dá origem a qualquer variação de momento dipolar elétrico, o que faz com

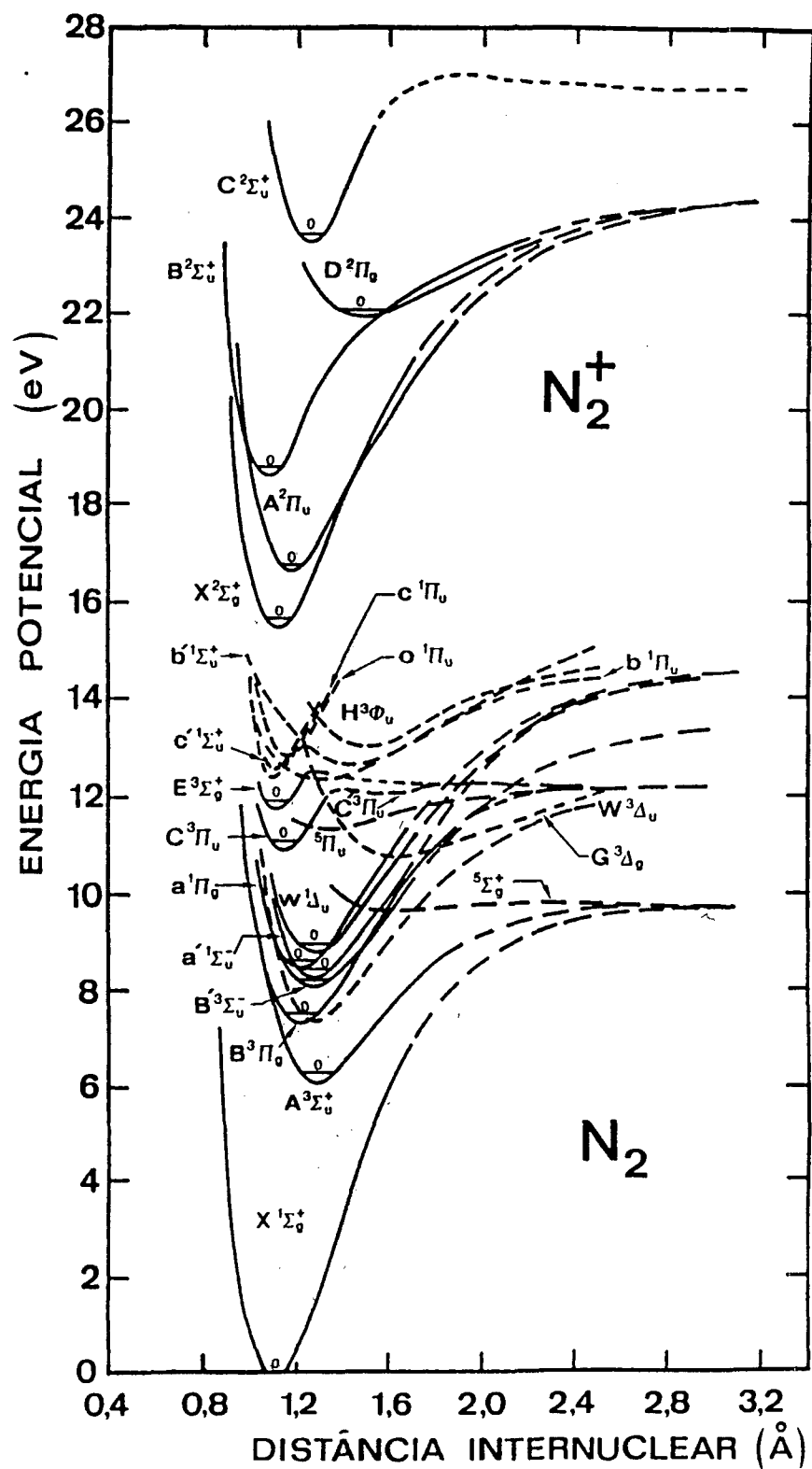


Figura 1: Diagrama de níveis de energia do nitrogênio

que a transição seja proibida. Desta forma, ela não apresenta espectro de infravermelho característico e transições entre estados vibracionais. Na região visível e parte da ultravioleta próxima (até cerca de 2800 Å) e na região infravermelha próxima, o seu espectro é dominado pelas intensas emissões do Primeiro Sistema Positivo  $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$  (25310 - 4780 Å) e do Segundo Sistema Positivo  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  (5460 - 2680 Å). O Primeiro Sistema Positivo é o mais proeminente dos sistemas de banda do nitrogênio, aparecendo em vários tipos de descarga e também na pós-descarga de  $N_2$ . Ele consiste em numerosas bandas de múltiplas cabeças que se estendem do infravermelho ao azul. Na pós-descarga, a emissão mais intensa é aquela devido ao decaimento do nível  $N_2(B, v' = 11)$ , cuja energia é aproximadamente a mesma de dissociação do  $N_2$  (vide figura 1). Somente sob condições especiais de excitação, estes sistemas podem ser suficientemente suprimidos para permitir a observação de sistemas mais fracos. Entre estes sistemas temos o Primeiro Negativo  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  (5870 - 2860 Å) e os Sistemas Meinel  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$  (17700 - 5500 Å) do nitrogênio ionizado.

Na descarga, segundo Loureiro [8], os estados  $B^3\Pi_g$  são povoados predominantemente por impacto eletrônico direto sobre as moléculas  $N_2(X, v)$ . Assim sendo, na descarga, os processos predominantes de ganho e perda para o estado  $N_2(B, v)$  são :

$$e + N_2(X, v) \xrightarrow{C_{X,v}^{B,v''}} e + N_2(B, v'') \quad (2.1)$$

$$N_2(B, v'') \xrightarrow{A_{B,v''}^{A,v'}} N_2(A, v') + h\nu \quad (2.2)$$

onde:

$C_{X,v}^{B,v''}$  varia com o campo elétrico [8]

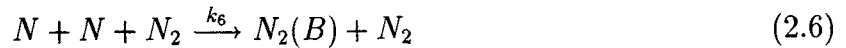
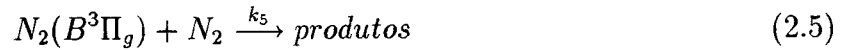
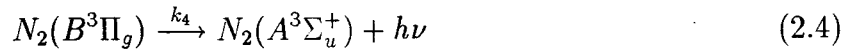
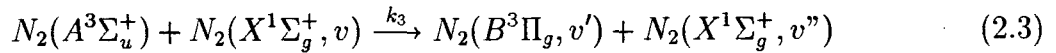
$A_{B,v''}^{A,v'} \sim 10^5 \text{ seg}^{-1}$  [10]

$h$  = constante de Plank

$\nu$  = frequência da radiação

Na pós-descarga, dependendo das condições experimentais, colisões entre as espécies metaestáveis  $N_2(A, v)$  e  $N_2(X, v \geq 5)$  também contribuem para formação do

estado  $N_2(B)$ . Este mecanismo foi exaustivamente estudado por Piper [11] que, baseando-se nos fatores de Frank-Condon, concluiu ser mais provável a molécula no estado X ser excitada para o estado B através de uma transferência de energia eletrônica do estado A, do que uma molécula originalmente no estado A ser excitada para o estado B através da transferência de energia vibracional do estado X. O que ele confirmou experimentalmente pelo fato de uma distribuição vibracional mais quente do  $N_2(X, v)$  produzir uma distribuição vibracional mais quente do  $N_2(B)$ , mas esta não sofrer um impacto considerável devido a variações na energia vibracional do  $N_2(A)$ . Esta reação é fundamental para estudos na pós-descarga, uma vez que, o estado  $N_2(A)$ , com tempo de vida da ordem de 1 s, persiste na pós-descarga juntamente com  $N_2(X, v)$  provocando a excitação do estado B. Desta forma, na pós-descarga próxima ( $\Delta t \sim 10^{-2} s$ ) as reações que governam a formação e destruição do estado  $N_2(B)$  são :



$$k_3 = (3.0 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} [11]$$

$$k_4 = 2 \times 10^5 \text{s}^{-1} [11]$$

$$k_5 = 2.5 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} [11]$$

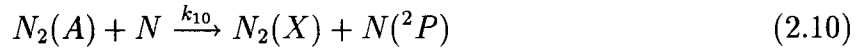
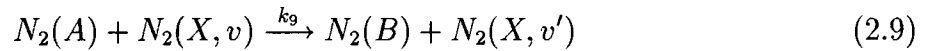
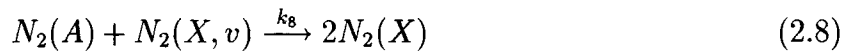
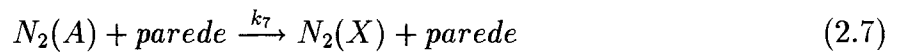
$$k_6 = 2.09 \times 10^{-32} \text{cm}^6 \text{s}^{-1} [38]$$

O "Quenching" de  $N_2(B)$  pelo nitrogênio molecular é um processo complexo com a provável produção de vários estados incluindo  $N_2(W^3\Delta_u)$ ,  $N_2(B'^3\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_g^+, v)$ . A reação (2.5) representa todas essas possibilidades. Segundo Piper [11], a

maior parte do "Quenching" do estado B pelo  $N_2$  resulta numa cascata através do tripleto W até o estado A.

As perdas dos estados  $N_2(X, v)$  e  $N_2(A, v)$  são devidas a reações homogêneas (reações em volume) e à desativação vibracional nas paredes do tubo da descarga (desativação heterogênea).

Segundo vários autores [11], as reações relevantes para perda de  $N_2(A)$  são :



$$k_7 = \frac{D_0 \lambda_0^2}{R^2 p} \quad [35]$$

$D_0$  = coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  a 1 Torr

$\lambda_0$  = raiz da função de Bessel de ordem zero = 2.405

$R$  = raio do tubo

$p$  = pressão

$$k_8 = 3.7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} \quad [11]$$

$$k_9 \equiv k_3$$

$$k_{10} = 4.0 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} \quad [11]$$

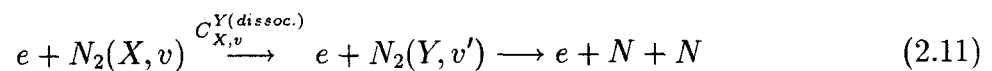


## 2.1 MECANISMOS DE DISSOCIAÇÃO DO NITROGÊNIO EM DESCARGAS ELÉTRICAS

Para efeito de maior clareza na exposição , será feita uma descrição genérica de cada processo que ocorre em descarga de nitrogênio puro. Mais tarde, serão introduzidos outros possíveis mecanismos afim de se explicar a dissociação do nitrogênio em presença de  $H_2$  , objeto de nossos estudos.

### 2.1.1 Dissociação por colisão eletrônica direta

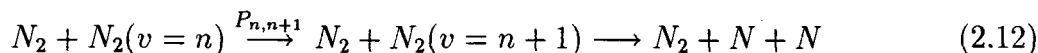
A dissociação neste caso pode ser devida à excitação por colisão eletrônica de estados eletrônicos superiores, por exemplo  $A^3\Sigma_u^+$ , em níveis vibracionais elevados, a partir do estado eletrônico fundamental, gerando estados pré-dissociativos. Também pode ocorrer excitação vibracional do estado fundamental  $N_2(X, v)$  por colisão eletrônica direta, atingindo-se níveis vibracionais com energia suficiente para dissociação . Na equação (2.11), estão representados estes dois processos, sendo  $Y$  um estado eletrônico superior no primeiro caso, e  $Y = X$  no segundo caso.



A dissociação do nitrogênio a partir de estados eletrônicos superiores, segundo vários autores [8], é completamente desprezível frente à formação a partir do estado fundamental  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

### 2.1.2 Dissociação colisional

Neste item são incluídos os processos de dissociação devidos às colisões com transferência de energia do tipo V-T e V-V entre moléculas vibracionalmente excitadas.



onde  $P_{n,n+1}$  corresponde ao coeficiente de taxa de transferência de energia.

Os estados vibracionais mais baixos são os mais povoados, e para estes estados as colisões V-V são predominantes e os processos V-T desempenham apenas um papel secundário. As colisões V-V desempenham um papel de "aquecimento" da função de distribuição de populações vibracionais, formando uma distribuição plana a partir de  $v_t$  (mínimo de Treanor [56]). Os últimos níveis possuem uma eficiência maior na dissociação devido ao fato da diferença de energia envolvida no processo ser muito menor (contribuição V-V e V-T), e as concentrações de  $N_2(X, v)$  a partir de  $v_t$  não serem muito diferentes. Portanto, os níveis  $v = 44$  e  $45$  desempenham um papel fundamental na dissociação colisional [8].

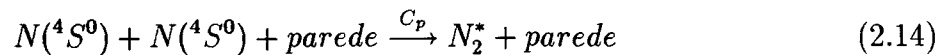
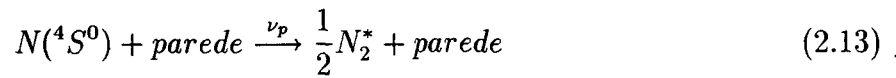
Na pós-descarga a presença de elétrons é desprezível e mesmo na descarga a população de elétrons é da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  enquanto que a população de metaestáveis  $N_2(X, v)$  é, pelo menos, 4 ordens de grandeza superior a dos íons. Desta forma, a dissociação por impacto de elétrons é pouco significativa frente aos processos V-V e V-T [43]. Como será visto, as densidades de átomos de nitrogênio dissociado, nas condições experimentais deste trabalho, são relativamente baixas quando comparadas com as densidades das espécies moleculares. As concentrações relativas de átomos  $N(^4S^0)$  presentes são da ordem de 1% das concentrações de  $N_2$  [12, 13, 14, 15], mas, como seu tempo de vida é relativamente longo e não se recombinam facilmente, esta espécie é influente nos processos existentes na pós-descarga.

## 2.2 MECANISMOS DE RECOMBINAÇÃO DO NITROGÊNIO EM DESCARGAS ELÉTRICAS

Em princípio, a recombinação atômica pode se dar através dos seguintes processos: recombinação homogênea a três corpos no volume da descarga, e, reações heterogêneas na superfície da parede do tubo de descarga.

### 2.2.1 Recombinação heterogênea na parede

Neste caso, dois processos podem ocorrer:



A primeira equação corresponde a um processo onde cada átomo, ao atingir a parede, tem uma probabilidade não nula de nela aderir, recombina-se com um segundo átomo que já lá se encontra, e deixando a parede como "fazendo parte de uma molécula". Supõe-se, portanto, que a superfície esteja coberta por uma camada de átomos adsorvidos, podendo, assim, haver reação entre um átomo adsorvido na superfície e um átomo do gás. Este é um processo de primeira ordem na densidade atômica, sendo a velocidade de recombinação diretamente proporcional à concentração dos átomos  $N(^4S^0)$ . Considera-se [8, 15, 26, 27] que a taxa de recombinação seja  $\nu_p = 1/\tau_p$ , sendo  $\tau_p$  um tempo de vida efetivo para a destruição dos átomos  $N(^4S^0)$  na parede. Ele pode ser calculado pela fórmula proposta por [15] :

$$\tau_p = \frac{1}{D} \left( \frac{R}{2.405} \right)^2 + \frac{2R(1 - \gamma_r/2)}{\gamma_r \langle v_a \rangle} \quad (2.15)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\langle v_a \rangle$  é a velocidade média destes átomos, e  $\gamma_r$  é a probabilidade de recombinação na parede,  $\gamma_r = 3.2 \times 10^{-6}$  para o pirex [24]. Da expressão para  $\tau_p$ , temos uma frequência de recombinação na parede igual a  $\nu_p \equiv \frac{1}{\tau_p} \equiv \frac{\gamma_r \langle v_a \rangle}{2R}$  quando  $\gamma_r \ll 1$  para superfícies de baixa atividade catalítica ( $\gamma_r = 0$  no caso de paredes perfeitamente refletoras), e  $\nu_p \equiv \frac{1}{\tau_p} \equiv D \left( \frac{2.405}{R} \right)^2$  no limite  $\gamma_r \rightarrow 1$  para superfícies de atividade catalítica infinita.

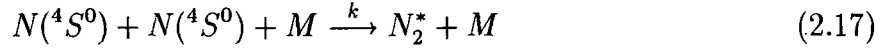
A equação (2.14) representa o processo no qual cada átomo ao atingir a parede, apenas permanece na sua proximidade durante um curto período de tempo, só podendo ocorrer recombinação se, durante esse tempo, um segundo átomo atingir igualmente a parede numa região vizinha ao primeiro. Neste processo, que é de segunda ordem na densidade dos átomos  $N(^4S^0)$ , admite-se que a reação ocorra junto à parede entre dois átomos em fase gasosa. De acordo com Smith [27], temos a seguinte expressão para o tempo de recombinação :

$$\tau_p = \frac{1}{2C_p[N]} = \frac{[N]V}{\gamma_r[N]^2S} \quad (2.16)$$

onde  $[N]$  é a densidade dos átomos  $N(^4S^0)$ ,  $S$  é a superfície que envolve o volume  $V$ ,  $C_p$  é o coeficiente de recombinação. A probabilidade de recombinação  $\gamma_r$  é desconhecida, devendo ser, contudo, muito pequena para uma superfície em Pyrex, pois Yamashita [24] encontrou na sua experiência um valor para  $C_p$  inferior ao erro com que foram realizadas as suas próprias determinações, considerando, por isso,  $C_p = 0$ . O que está de acordo com a observação de Laidler [28], o qual verificou que, em um largo intervalo de pressões, a recombinação heterogênea na parede é essencialmente devida a um mecanismo de primeira ordem na concentração dos átomos em fase gasosa.

## 2.2.2 Recombinação homogênea no volume da descarga

Este processo se faz pela reação :



onde M representa um terceiro corpo necessário à estabilização do processo e  $N_2^*$  representa uma molécula de nitrogênio em um estado eletrônico excitado. Nas nossas condições experimentais, M trata-se de moléculas de  $N_2$ ,  $N_2^*$  deve se encontrar no estado  $N_2(B^3\Pi_g, v_h)$  ou no estado  $N_2(A^3\Sigma_g^+, v_h)$ , onde  $v_h$  representa os níveis vibracionais elevados. O estado  $N_2(A^3\Sigma_g^+)$  será finalmente populado nos seus níveis vibracionais baixos por cascata radiativa. Esta reação é muito lenta, segundo Kossyi [16] seu coeficiente de reação varia em função da temperatura da descarga segundo a expressão :

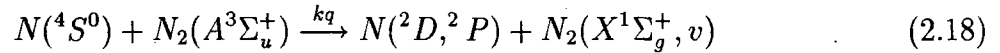
$$k = 8.27 \times 10^{-34} \exp(500/T) \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$$

Pravilov [17] estudou a formação do estado  $N_2(B)$  produzido a partir da recombinação de átomos de nitrogênio, e reações entre  $N_2(B)$  formado e  $N_2$ , demonstrando que ocorre transferência de energia eletrônica em colisões entre moléculas de nitrogênio no estado fundamental e moléculas de nitrogênio eletronicamente excitadas. Em sua experiência, moléculas de nitrogênio isotropicamente marcadas foram introduzidas na pós-descarga, onde se observou o aparecimento de fluorescência devida à excitação destas moléculas de  $N_2$  por reação de transferência de energia com moléculas no estado  $N_2(B)$  inicialmente excitadas pela recombinação de átomos de nitrogênio.

## 2.2.3 Destruição por "Quenching"

As reações de desativação vibracional das moléculas  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  por colisão com átomos  $N(^4S^0)$  podem constituir um dos mecanismos mais importantes de despovoamento das distribuições vibracionais na região referente aos estados mais elevados,

não se conhecendo, todavia, a cinética de tais processos. Além disso, os átomos  $N(^4S^0)$  intervêm em diferentes reações com moléculas de nitrogênio ocupando estados eletrônicos excitados, como, por exemplo, na destruição do metaestável  $A^3\Sigma_u^+$  [8, 18, 19, 20]:

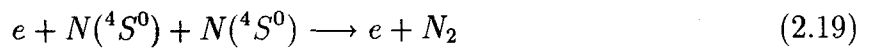


$$k_Q = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \text{ [22]}$$

Na pós-descarga este processo não é relevante devido à baixa densidade de  $N_2(A)$ , pois este sofre processos de perda, já anteriormente descritos, ao longo da descarga e pós-descarga.

## 2.2.4 Recombinação eletrônica

Brandt [23] observou que os elétrons são cerca de  $10^7$  a  $10^8$  vezes mais eficientes do que as moléculas  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ , ao atuarem como um terceiro corpo na recombinação em volume dos átomos  $N(^4S^0)$ .



Este processo de recombinação pode dar origem, de acordo com Brandt, a taxas de recombinação cerca de  $10^2$  a  $10^3$  vezes superiores às devidas à recombinação em volume envolvendo moléculas como precursores. O motivo para as elevadas taxas encontradas para a reação acima pode ser devido, de acordo com Spence e Burrow [25], a uma reação ressonante envolvendo a formação temporária do íon negativo  $N_2^-$ . Porém, este processo é completamente desprezível na pós-descarga.

# **CAPÍTULO 3**

## **DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO**

Neste capítulo é apresentada uma descrição do aparato experimental e dos métodos de medição aplicados na descarga H.F. e pós-descarga, bem como uma análise do comportamento da pressão e da velocidade do gás nas condições experimentais deste trabalho. Além disto, é descrito o dispositivo utilizado na descarga de corrente contínua (D.C.), e também, como foi medido o campo elétrico da descarga D.C. e sua relação com o campo elétrico efetivo da descarga H.F..

### **3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL**

O esquema do dispositivo experimental utilizado é mostrado na figura 2. A descarga é produzida em um tubo Pirex, que pode facilmente ser substituído, de modo a permitir variação do diâmetro. São utilizados tubos com diâmetro interno de 2.5 a 8.0 mm, que são conectados a um tubo de 56 mm de diâmetro, no qual estão ligados o sistema de

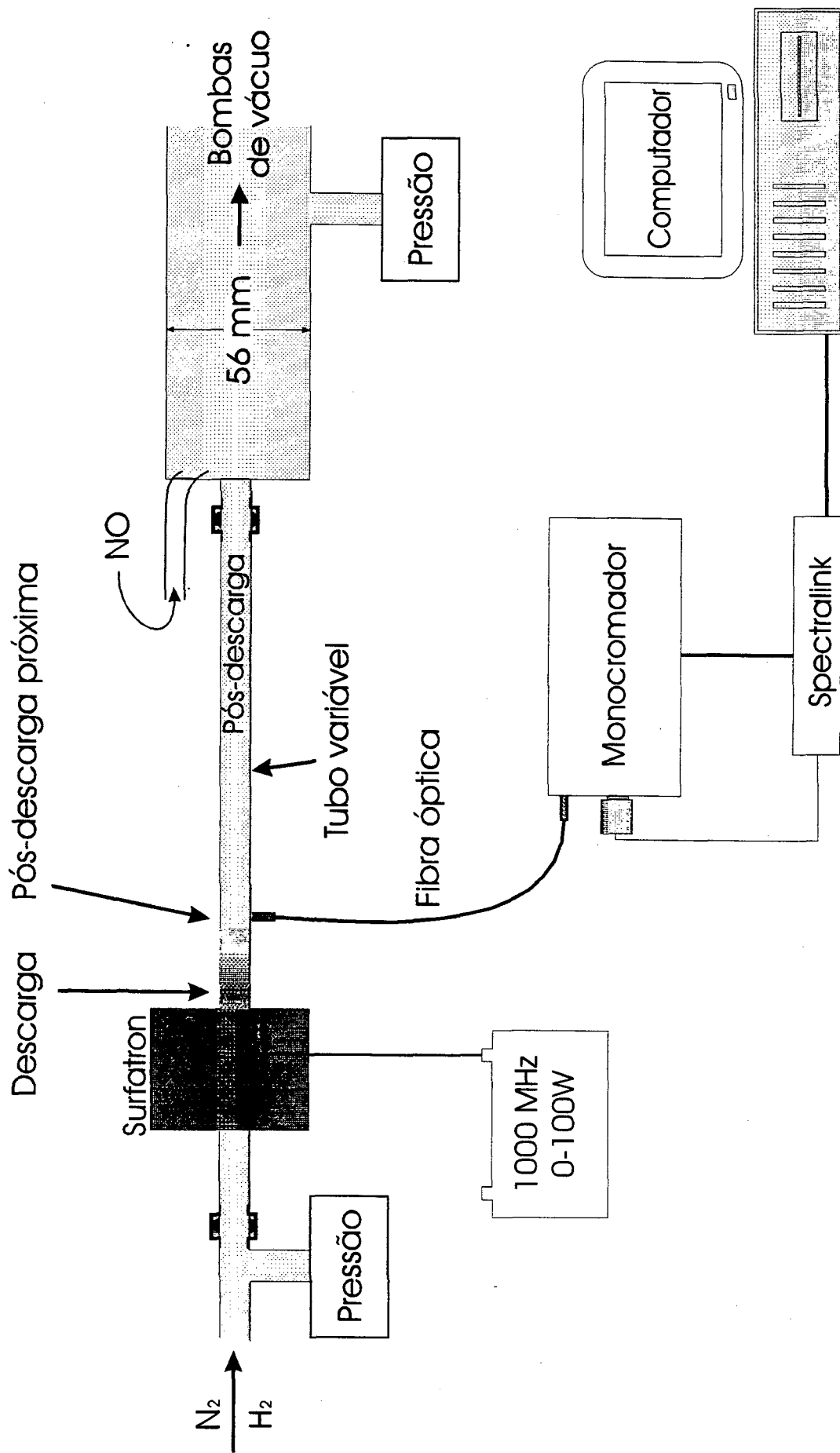


Figura 2: Dispositivo Experimental



injeção de *NO* utilizado para titulação, e o sistema "Roots" de bombeamento de 400 m<sup>3</sup>/h. Este permite que sejam atingidas velocidades de fluxo de até 50 m/s. Nos tubos ajustáveis (2.5 a 8.0 mm), a velocidade de fluxo varia de 4 a 50 m/s. O plasma é formado numa cavidade Surfatron [21, 36, 37], sendo excitado por um gerador microondas de 1 GHz, cuja potência de trabalho pode ser variada de 0 - 100 W. A pressão do gás no tubo de descarga é medida por um medidor de pressão absoluta MKS Baratron. Os fluxos dos gases *N*<sub>2</sub>, *H*<sub>2</sub> e *NO* são determinados por controladores de fluxo de massa Datametrics e variam de  $8.0 \times 10^{-4}$  a 7.0 cm<sup>3</sup>/s. A pressão é ajustada de 2 até 10 Torr, de modo que os tempos de residência das espécies no tubo são da ordem de 0.02 a 0.1 s. Estes tempos de residência podem ser variados, independentemente do fluxo, através de uma válvula manual adaptada entre o reator e o sistema de bombeamento.

A análise das espécies químicas ativas na descarga e pós-descarga é feita através de espectroscopia de emissão. Para tanto, utiliza-se um monocromador Jobin-Yvon HR 640 equipado com rede holográfica de 1200 linhas por milímetro, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Os espectros de emissão são obtidos posicionando a rede do monocromador na posição de comprimento de onda de interesse. A aquisição dos dados é feita por um sistema constituído de um processador Spectralink (Jobin-Yvon) e um microcomputador tipo IBM PC. Com a finalidade de serem realizadas medidas ao longo do tubo, uma fibra ótica foi ajustada ao monocromador, possibilitando um fácil deslocamento pelas posições desejadas.

## 3.2 PRESSÃO NA PÓS-DESCARGA

Como o sistema utilizado envolve fluxo de gases em tubos de pequeno diâmetro, faz-se necessária uma análise apurada da pressão ao longo do tubo. Esta não é constante e, portanto, deve-se levar em consideração sua variação longitudinal. Nas condições experimentais utilizadas, o número de Reynolds [39] é em torno de 20, de modo que o fluxo é laminar, e o número de Knudsen [55] é por volta de 0.05, caracterizando fluxo viscoso. Portanto, sendo o fluxo viscoso laminar, a pressão varia segundo a Lei de Poisselle que pode ser expressa por [39]:

$$p = p_0 \sqrt{1 - \frac{z}{Z}} \quad (3.1)$$

onde:

$$Z = \frac{\pi R^4 m p_0^2}{16 \eta Q_m k T} \quad (3.2)$$

$$Q_m = N_L m Q \frac{T_0}{T} \quad (3.3)$$

$N_L$  = número de Loschmidt =  $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

$\eta$  = viscosidade do  $N_2$  =  $1.78 \times 10^{-5} \text{ Kg/ms}$

$m$  = massa molecular do  $N_2$  =  $4.48 \times 10^{-26} \text{ Kg}$

$Q$  = fluxo do  $N_2$  em  $\text{cm}^3/\text{s}$

$k$  = constante de Boltzmann =  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$R$  = raio do tubo

$T_0$  = 273 K

$T \simeq 300 \text{ K}$  (temperatura ambiente)

$p_0$  = pressão medida no início do tubo em  $\text{N/m}^2$

$z$  = posição ao longo do tubo

Na figura 3, é apresentado o resultado desta variação para o tubo de 6 mm de diâmetro interno, fluxo de  $3.2 \text{ cm}^3/\text{s}$  e pressão medida 6.0 Torr. Como o medidor de pressão MKS Baratron se encontra a 30 cm do início da pós-descarga, o ponto inicial de medida da intensidade da emissão,  $z=0.00$ , já apresenta uma queda de pressão .

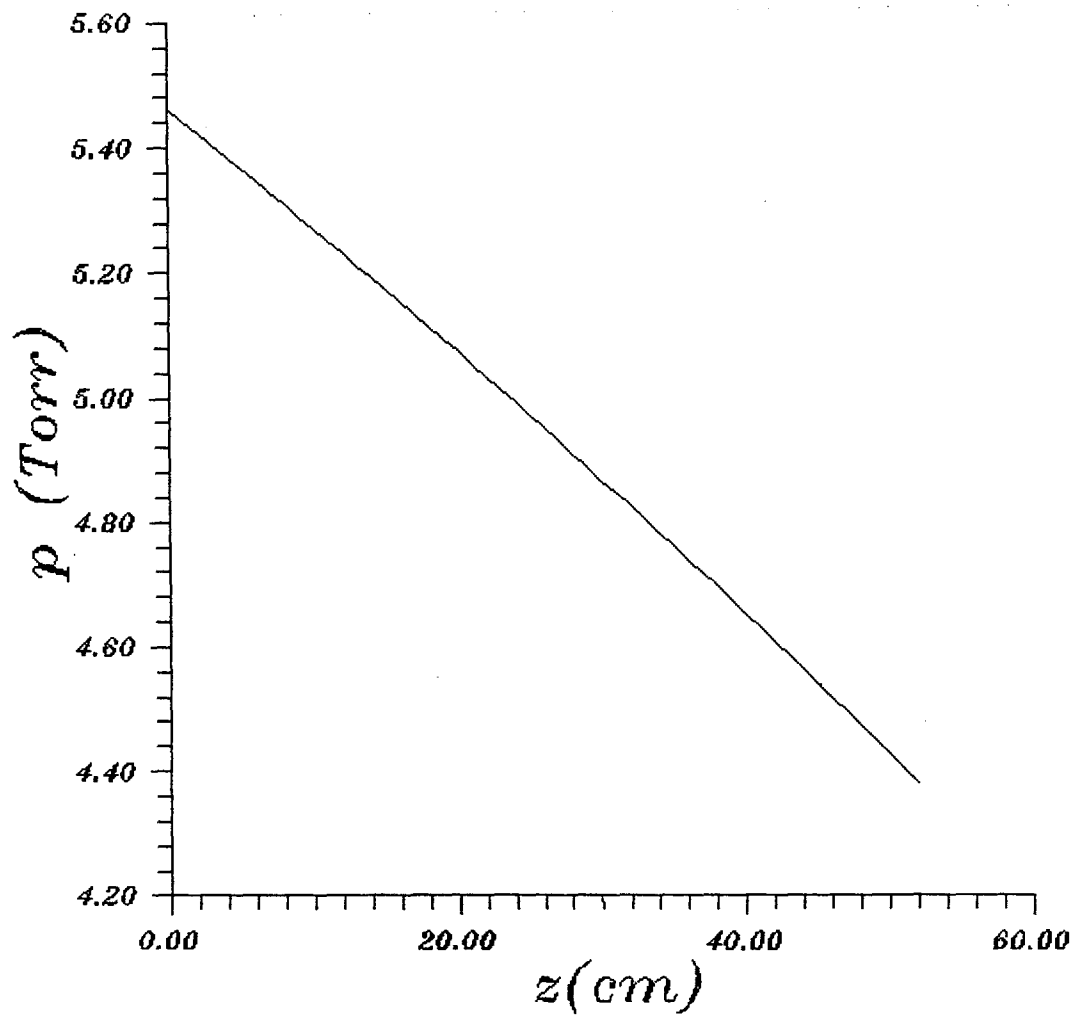


Figura 3: Evolução da pressão como função da posição na pós-descarga, para o tubo de 6mm com fluxo de  $N_2=3.2 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

### 3.3 VELOCIDADE DO GÁS

A velocidade do gás está intimamente ligada à pressão que, por sua vez, está vinculada à Lei de Poiseuille. A velocidade do fluxo, em regime viscoso laminar, é expressa por:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (3.4)$$

onde  $Q$  é a vazão e  $A$  a área da secção transversal do tubo. Como  $Q$  é medida em valores corrigidos às CNTP,  $v$  é expressa por:

$$v(cm/s) = \frac{760(Torr)Q(cm^3/s) T(K)}{\pi R^2(cm^2)p(Torr) T_0(K)} \quad (3.5)$$

Introduzindo a equação (3.1) tem-se:

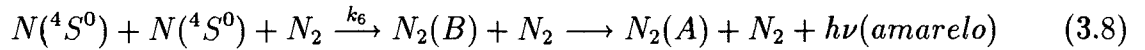
$$v(m/s) = \left( c \sqrt{1 - \frac{z}{Z}} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

onde:

$$c = \frac{R^2 p_0}{2.66 \times 10^{-4} Q} \quad (3.7)$$

### 3.4 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE ÁTOMOS DE NITROGÊNIO

No capítulo 2, foram estudados os processos de formação e recombinação dos átomos de nitrogênio. Estes se recombinam formando moléculas de  $N_2^*$  no estado excitado ( $B^3\Pi_g$ ) que decaem ao estado ( $A^3\Sigma_u^-$ ) emitindo um conjunto de bandas denominado Primeiro Sistema Positivo. Como este processo ocorre preferencialmente no nível ( $B, v = 11$ ) [50], o monocromador foi ajustado sobre a posição desta banda, a  $\lambda = 580$  nm.



Portanto, na experiência, foi medida a intensidade da emissão do  $N_2(B, v = 11)$  que foi relacionada com a concentração do N atômico da seguinte forma:

$$I_{\lambda_{580}} = k A_{11-7} [N_2(B, v = 11)] h\nu = k_{\lambda} [N_2(B, v = 11)] \quad (3.9)$$

$I_{\lambda_{580}}$  = intensidade da emissão do  $N_2(B, v = 11)$

$k$  = constante de calibração do sistema de detecção

$A_{11-7}$  = probabilidade de transição do  $N_2(B, v = 11) \rightarrow N_2(A, v = 7)$

A taxa de formação do  $N_2(B, v = 11)$  é dada por:

$$\frac{d[N_2(B, v = 11)]}{dt} = k_1 [N_2] [N]^2 - \frac{[N_2(B, v = 11)]}{\tau} - k_Q [N_2] [N_2(B, v = 11)] \quad (3.10)$$

$k_1$  = constante de taxa de reação =  $2.09 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  [38]

$\tau$  = tempo de vida média do estado  $N_2(B, v = 11)$

$k_Q$  = constante de "Quenching"

Em regime estacionário  $\frac{d[N_2(B, v=11)]}{dt} = 0$ , logo

$$[N_2(B, v = 11)] = \frac{k_1[N_2][N]^2}{\frac{1}{\tau} + k_Q[N_2]} \quad (3.11)$$

Como a concentração do nitrogênio é da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$   $k_Q[N_2] \gg \frac{1}{\tau}$ ,

de modo que a população de  $N_2(B, v = 11)$  pode ser representada pela equação :

$$[N_2(B, v = 11)] = k'[N]^2 \quad (3.12)$$

De (3.9) em (3.12), tem-se:

$$I_{\lambda_{580}} = k_\lambda k'[N]^2 = k'_\lambda [N]^2 \quad (3.13)$$

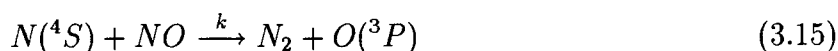
Logo,

$$[N] = K \sqrt{I_{\lambda_{580}}} \quad (3.14)$$

ou seja, a concentração de átomos de nitrogênio,  $[N]$ , pode ser obtida a partir da intensidade de emissão da banda  $I_{\lambda_{580}}$  desde que se determine a constante de calibração  $K$ .

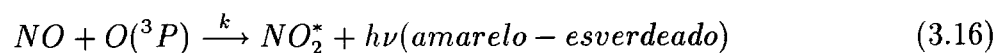
### 3.5 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE CALIBRAÇÃO K

A determinação da concentração absoluta [N], necessária para certas análises dos resultados experimentais, só pode ser obtida se a constante K for conhecida. O método clássico de determinação consiste na utilização da técnica denominada titulação com NO. Este método consiste em introduzir NO no sistema em fluxo e monitorar a variação da coloração da emissão de acordo com a concentração de NO introduzido. À medida que se aumenta a concentração de NO na pós-descarga, a luminescência do  $N_2(B)$  (observada a 580 nm) diminui até atingir um "ponto negro", onde a concentração de NO é igual a concentração de N, pois o NO reage muito rapidamente com os átomos  $N(^4S)$  segundo o processo:



$$k = 4.2 \times 10^{-11} \text{ a } 1.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s} \text{ [31]}$$

consumindo totalmente os átomos  $N(^4S)$ , e, desta forma, eliminando o canal de formação de  $N_2(B)$  dado pela equação (3.8). Aumentando-se ainda mais a concentração de NO, aparece uma luz amarelo-esverdeado (400 - 16000 nm) emitida pelas moléculas  $NO_2^*$  excitadas, que são produzidas através da reação entre as moléculas NO em excesso e os átomos de oxigênio formados pela reação (3.15).



$$k = 6.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s} \text{ [33]}$$



Esta reação é normalmente utilizada para calibração do sistema de detecção na determinação da concentração absoluta de oxigênio atômico [3, 34].

Portanto, sabendo-se a concentração de NO do ponto negro, que é medida a partir do fluxo de NO e das pressões parciais, determina-se a concentração dos átomos de nitrogênio. Como é conhecida a intensidade da banda 580 nm, pode-se então determinar K da equação (3.14).

No experimento, as medidas de concentração de nitrogênio atômico [N] só podem ser realizadas no tubo de 56 mm pois a entrada de NO está acoplada neste tubo (figura 2). Conhecendo-se a concentração do nitrogênio [N<sub>2</sub>], pode-se determinar [N] no ponto de injeção de NO através da relação :

$$\left( \frac{\Phi_{NO}}{\Phi_{N_2}} \right)_{\text{ponto negro}} = \frac{[N]}{[N_2]} \quad (3.17)$$

onde  $\Phi_{NO}$  é o fluxo de NO no ponto negro, ou seja,  $\Phi_{NO} = \Phi_N$ . Os fluxos de NO e N<sub>2</sub> são ajustados pelos fluxímetros e [N<sub>2</sub>] pode ser conhecida através de [39]:

$$[N_2] = 3.5 \times 10^{16} p \quad (3.18)$$

Porém, a pressão no tubo de 56 mm não é conhecida, mas, como a concentração [N] está relacionada com o fluxo de átomos, admite-se que no tubo de 56 mm a relação  $\frac{[N]}{[N_2]}$  seja a mesma que no tubo de menor diâmetro, na mesma posição . Desta forma, calcula-se a pressão pela Lei de Poisselle (eq. 3.1) supondo-se estar o ponto de injeção de NO (ponto M) no tubo de menor diâmetro, e, assim, obtém-se [N<sub>2</sub>] e, conseqüentemente, [N<sub>M</sub>], ou seja, [N] no ponto M (vide figura 4).

A seguir, determina-se [N<sub>0</sub>], isto é, a concentração [N] à distância de 55 cm da descarga (ponto na pós-descarga arbitrariamente escolhido onde medidas da intensidade da emissão foram feitas), considerando-se as perdas essencialmente devido à recombinação , aplicando a equação :

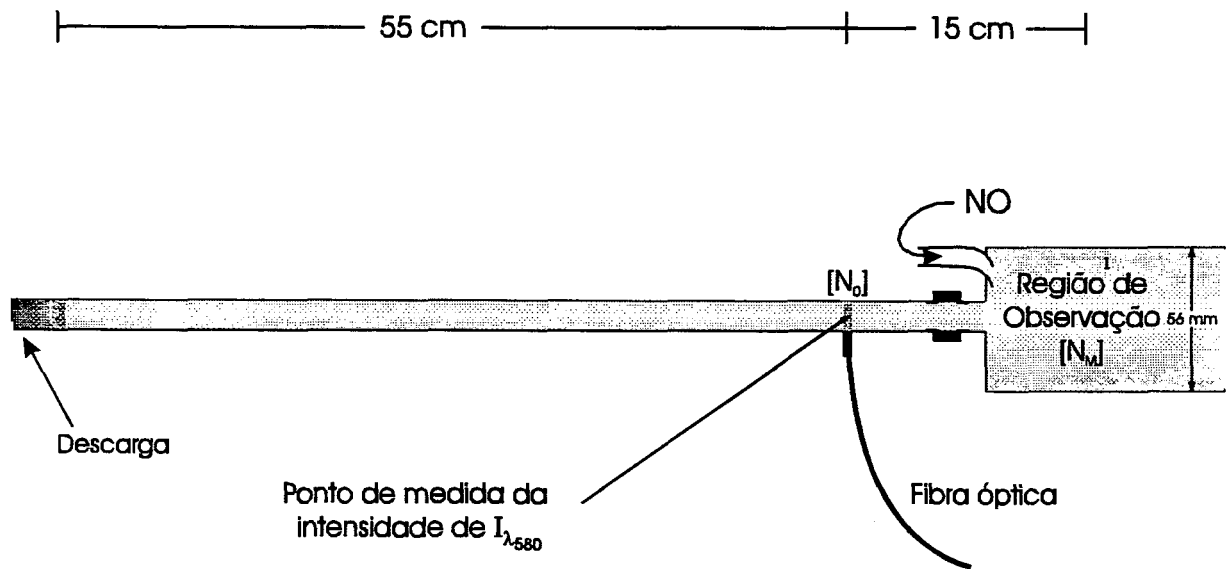


Figura 4: Esquema detalhado do dispositivo experimental utilizado para determinação da constante de calibração K.

<sup>1</sup>Através de medidas e cálculos, pode-se mostrar que nesta região a concentração de átomos de nitrogênio é praticamente constante.

$$\frac{1}{[N_0]} = \frac{1}{[N_M]} - k_6[N_2]\frac{z}{v} \quad (3.19)$$

cujo valor é então relacionado com a intensidade da banda  $N_2(B, v = 11)$ , determinando-se, assim, a constante de calibração K para o referido tubo. Utilizando-se a equação (3.14), pode-se determinar  $[N_0]$ , ou seja:

$$[N_0] = K \sqrt{I_{\lambda_{580}}}$$

O procedimento descrito é repetido para cada tubo uma vez que o volume emissivo de cada um deles é diferente devido à diferença de diâmetro. Na tabela 1, são apresentados os valores de K para os tubos de 8 e 6 mm de diâmetro. Levando-se em consideração as flutuações de pressão e de fluxo, e os erros na determinação do ponto negro, pode-se estimar que os valores de K possuem uma imprecisão da ordem de 20 %.

TABELA 1:

D(mm)	$K \left( \frac{cm^{-3}}{(ctg/s)^{1/2}} \right)$
8.0	$1.7 \times 10^{13}$
6.0	$6.9 \times 10^{12}$

A partir destes valores, é determinada a concentração de átomos de nitrogênio no ponto desejado, para cada condição experimental. Na tabela 2, são apresentados valores de  $[N]$  para o tubo de 6 mm, à distância de 44 cm da descarga. O erro destes valores é praticamente o mesmo que para a constante de calibração K, ou seja, em torno de 20 %.

TABELA 2

D=6.0 mm

$$K = 6.9 \times 10^{12} \frac{\text{cm}^{-3}}{(\text{ctg}/\text{s})^{1/2}}$$

z=44.0 cm

P(Torr)	$[N]_{N_2 \text{ puro}}$	$[N]_{1\% H_2}$	$\frac{[N]}{[N_2]} \times 100_{(1\% H_2)}$
3.2	$3.0 \times 10^{14}$	$6.2 \times 10^{14}$	1.0
4.0	$3.6 \times 10^{14}$	$8.4 \times 10^{14}$	1.0
6.0	$4.7 \times 10^{14}$	$9.2 \times 10^{14}$	0.8

### 3.6 CAMPO ELÉTRICO EFETIVO

Ao contrário de uma descarga D.C., em uma descarga H.F. não se pode medir campo elétrico através de sondas Langmuir. Além disto, sendo o campo oscilante, necessita-se definir um campo elétrico efetivo [42] pela relação :

$$E_{ef} = \frac{1}{en_e v_d} \frac{W}{\pi R^2 l} \quad (3.20)$$

onde:

$W$  = potência absorvida

$R$  = raio do tubo

$l$  = comprimento da descarga

$e$  = carga do elétron

$n_e$  = densidade de elétrons

$v_d$  = velocidade de deriva

Como se pode ver na equação (3.20), para se determinar  $E_{ef}$  são necessárias medidas de potência dissipada na coluna de plasma, densidade eletrônica e velocidade de deriva dos elétrons. Mas, como não é possível medir estes parâmetros com os equipamentos disponíveis no laboratório, não se pode determinar  $E_{ef}$  pela dita equação. Porém, demonstrou-se [40] que  $E_{ef}$  pode ser associado ao campo elétrico de manutenção de uma descarga D.C. através da expressão :

$$E_{ef} = \left( \frac{1}{2} \frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \langle E_p \rangle \quad (3.21)$$

sendo:

$\langle E_p \rangle$  = o campo elétrico médio de manutenção de uma descarga D.C.

$\omega$  = a frequência angular de excitação do plasma H.F.

$\nu$  = a frequência de colisão elétron - neutros

Utilizando-se a aproximação do campo elétrico efetivo  $E_{ef}$ , a uma dada frequência, a descarga HF opera nas mesmas condições que a descarga DC, tendo as mesmas propriedades, o mesmo campo elétrico  $E_{ef} = E_{DC} = E$ , os mesmos coeficientes de reação e populações dos estados [41].

Desta forma, uma outra montagem experimental foi feita, a fim de se medir  $E_{DC}$  para, então, determinar-se  $E_{ef}$ . Como mostra a figura 5, foram utilizados dois eletrodos de ferro para gerar uma descarga D.C. em um tubo de vidro Pirex de 1.8 cm de diâmetro interno, sendo duas sondas eletrostáticas implantadas na região de coluna positiva distantes 6 cm uma da outra. Um circuito externo constituído por uma sonda de alta impedância e um voltímetro, permitiu a medida do campo elétrico de manutenção da descarga.

Além do campo elétrico, também mediu-se simultaneamente a intensidade de emissão do estado  $N_2(C)$ , já que eles estão inter-relacionados, pois se admite que o  $N_2(C)$  é formado por impacto eletrônico direto [51]. Os resultados obtidos serão apresentados e analisados no capítulo seguinte no item 4.3.

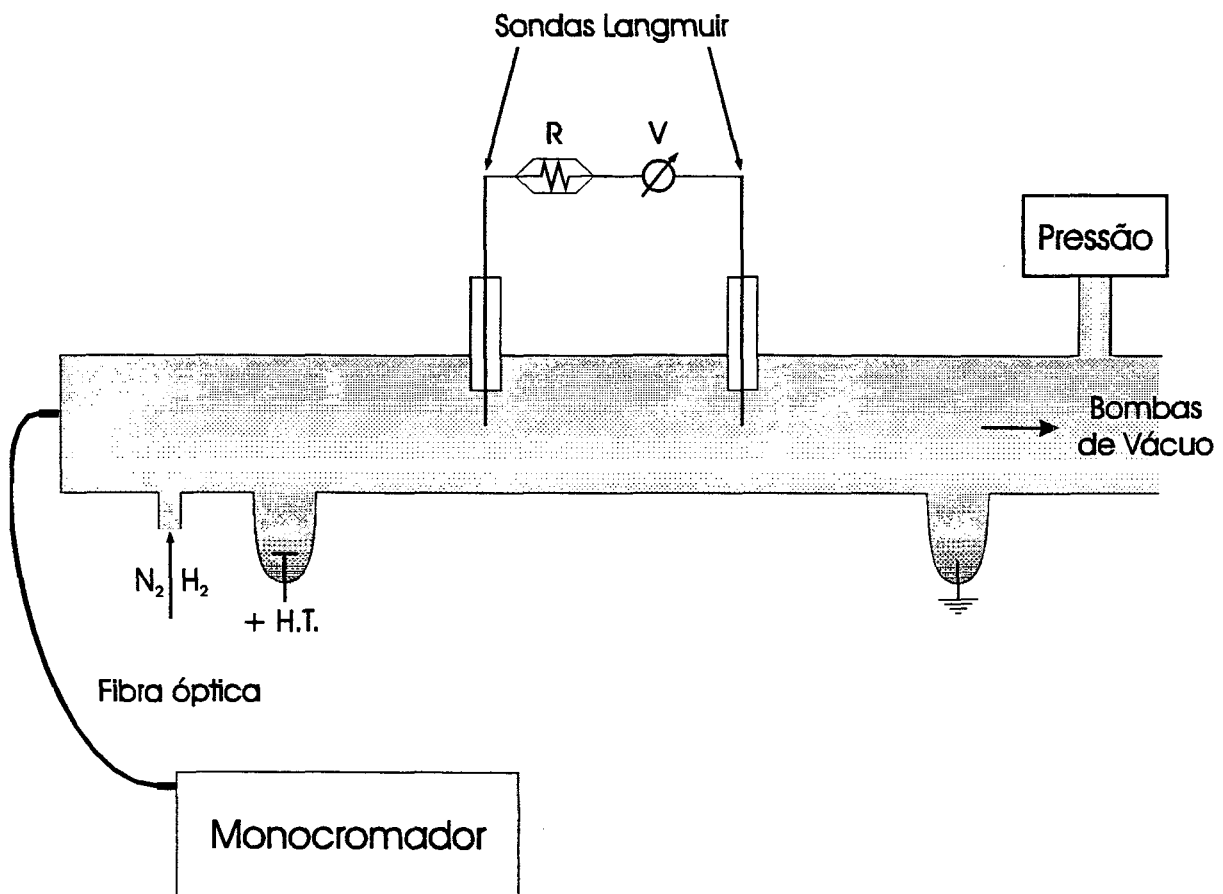


Figura 5: Dispositivo experimental da descarga de corrente contínua (D.C.)

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais e as hipóteses sobre processos relevantes à cinética do nitrogênio atômico, que ocorrem no plasma e na pós-descarga de  $N_2$  quando se introduz traços de  $H_2$ . São apresentados os dados experimentais concomitantemente com os modelos teóricos, seguindo-se comparações e discussões dos resultados.

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PAREDE

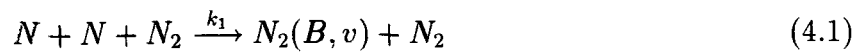
Analisando a evolução da emissão do  $N_2(B, v = 11)$  ao longo do tubo na pós-descarga, observou-se que a introdução de pequenas quantidades de  $H_2$ , em torno de 1%, causa um aumento considerável na intensidade da emissão. À medida que a quantidade de



$H_2$  introduzido é aumentada, percebe-se que a intensidade da emissão decai gradativamente (vide figura 6). O pico na intensidade poderia denotar um aumento da dissociação do  $N_2$ , já que o  $N_2(B)$  na pós-descarga é formado a partir do N atômico. Porém, era necessário verificar se o que estava ocorrendo era realmente um aumento na dissociação do  $N_2$  ou uma diminuição da recombinação do N atômico na parede, levando a um aumento relativo da concentração do N disponível em volume.

A hipótese inicial era que o  $H_2$  e possíveis radicais formados ( $N_xH_y$ ) ocupariam sítios de recombinação na parede do tubo, diminuindo, assim, a recombinação dos átomos de nitrogênio na parede, num processo semelhante àquele demonstrado na referência [3]. Partiu-se desta hipótese, tendo em vista tais trabalhos realizados anteriormente com plasmas de  $O_2$  e  $N_2$ , onde foi demonstrado que o aumento da dissociação do oxigênio na presença de uma baixa porcentagem de nitrogênio apresenta forte dependência com o diâmetro do tubo de descarga, levando a se concluir que este aumento é devido à diminuição de perdas nas paredes.

Considerando que na pós-descarga todo  $N_2(B)$  seja formado através da recombinação do N atômico, as reações que governam a evolução da concentração dos átomos de nitrogênio são expressas por:



$$k_w \simeq \frac{\gamma \langle v \rangle}{2r} \quad [8]$$

$\gamma$  = coeficiente de recombinação na parede

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Esta análise considera desprezível a probabilidade da reação (4.1) ser reversível, pois o  $N_2(B)$  tem um tempo de vida curto e portanto decai antes que possa colidir

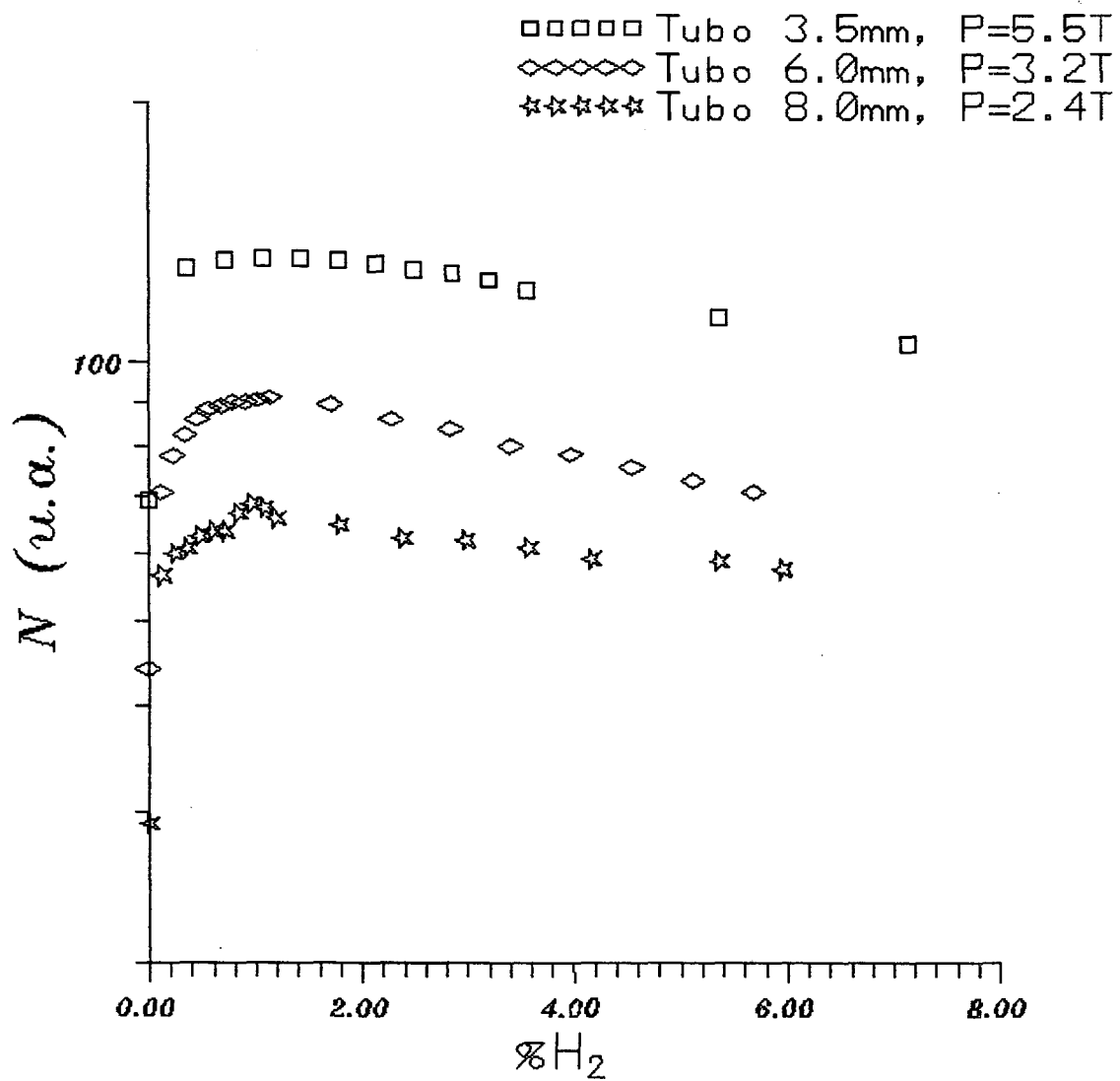


Figura 6 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da porcentagem de hidrogênio.

com  $N_2$  e vir a formar N atômico. Por outro lado, também considera que a dissociação do  $N_2$  ocorre preponderantemente na descarga, de forma que na pós-descarga tem-se, basicamente, perdas e não ganhos relevantes na densidade dos átomos N. Deste modo, a taxa de concentração dos átomos de nitrogênio é:

$$\frac{d[N]}{dt} = -k_1[N]^2[N_2] - k_w[N] \quad (4.3)$$

Para efeito de simplificação da análise, considera-se a hipótese que as perdas na parede são muito mais relevantes que as perdas em volume, isto é,  $k_1[N]^2[N_2] \ll k_w[N]$ <sup>1</sup>, de modo que, a equação (4.3) possa ser reduzida a:

$$\frac{d[N]}{dt} = -k_w[N] \quad (4.4)$$

Integrando-se nos limites abaixo tem-se:

$$\int_{N_0}^N \frac{d[N]}{[N]} = -k_w \int_0^t dt \quad (4.5)$$

$$[N] = [N_0]e^{-k_w t} \quad (4.6)$$

Na equação (4.6) tem-se uma relação temporal, mas as medidas da intensidade da emissão do  $N_2(B)$  são obtidas através de uma variação espacial ao longo do tubo na pós-descarga. Portanto, faz-se necessário uma mudança de variável nesta equação. Porém, o tempo pode ser obtido através da relação  $t = z/v$ , onde  $z$  é a distância ao longo do tubo e  $v$  é a velocidade do gás. Considerando, em uma primeira aproximação, que a velocidade é constante ao longo do tubo<sup>2</sup>, pode-se, então, escrever a equação (4.6) na forma:

<sup>1</sup>Como será visto mais adiante, esta análise é incorreta.

<sup>2</sup>A velocidade é considerada constante, desprezando a influência da Lei de Poiseuille (vide equação (3.1)), pois são analisados apenas os últimos pontos medidos bem no final da pós-descarga, onde a interferência da luz parasita da descarga é mínima. Como neste intervalo analisado a variação da distância é pequena, não há considerável aumento da velocidade.

$$\ln[N] = \ln[N_0] - \frac{k_w}{v} z \quad (4.7)$$

Nas figuras 7, 8 e 9 é apresentado o logaritmo da raiz quadrada da intensidade medida da transição do  $N_2(B, v = 11 \rightarrow 7)$ , (de fato a medida relativa da  $[N]$ ) em função da distância ao longo do tubo, na pós-descarga de nitrogênio puro e misturas de nitrogênio e hidrogênio, para tubos com diferentes diâmetros internos (3.5, 6, 8 mm), à pressão de 6 Torr. Comparando as retas traçadas nos últimos pontos das curvas pertencentes a uma mesma figura, verifica-se que elas não apresentam variações significativas, entre si, nas suas inclinações. Caso fosse correta a hipótese de que a introdução de  $H_2$  modificasse fortemente a perda de átomos de nitrogênio por recombinação na parede, dever-se-iam ter diferentes  $k_w$  de acordo com a concentração de  $H_2$ . Tendo em vista a equação (4.7), as curvas  $\ln\sqrt{I} \times z$  deveriam se aproximar de retas com inclinação diferente para cada sequência de medidas com determinada concentração de  $H_2$ , pois  $k_w/v$  é o coeficiente angular das retas aproximadas, sendo a velocidade a mesma em todas as curvas de cada figura. Como isto não ocorre, conclui-se que a influência da parede na pós-descarga não é relevante no presente caso. Porém, antes de se poder descartar a hipótese da parede, é necessário analisar o que ocorre na descarga, pois os elétrons podem influenciar de alguma forma o processo de recombinação.

A fim de se verificar a influência da parede na descarga, mediu-se a intensidade da emissão do  $N_2(B)$ , como anteriormente, mas foram mantidos constantes o produto pR (pressão  $\times$  raio) e a potência da fonte, de forma a evitar fortes variações na F.D.E.E. (função de distribuição de energia dos elétrons). Embora pequenas variações fossem possíveis devido a diferenças de potência absorvida nas diferentes condições experimentais se existisse uma diminuição das perdas na parede com a presença do hidrogênio, este efeito dependeria da superfície de recombinação, ou seja, do raio do tubo, e, conseqüentemente, a eficiência na dissociação do nitrogênio dependeria do raio (vide figuras 10, 11, 12, 13).

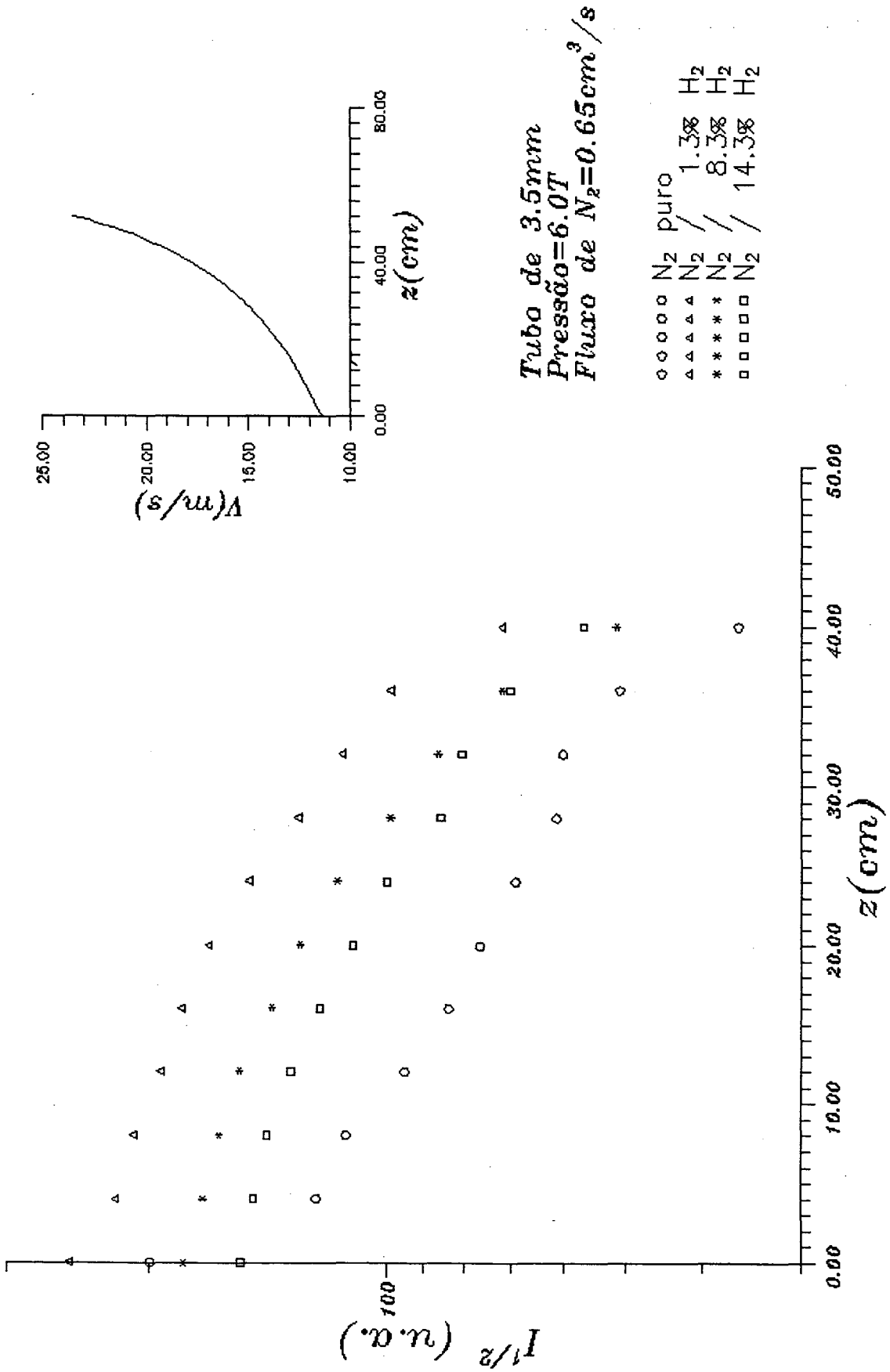


Figura 7 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da posição, para várias concentrações de H<sub>2</sub>. A direita, é mostrado a velocidade do fluxo em função da posição.

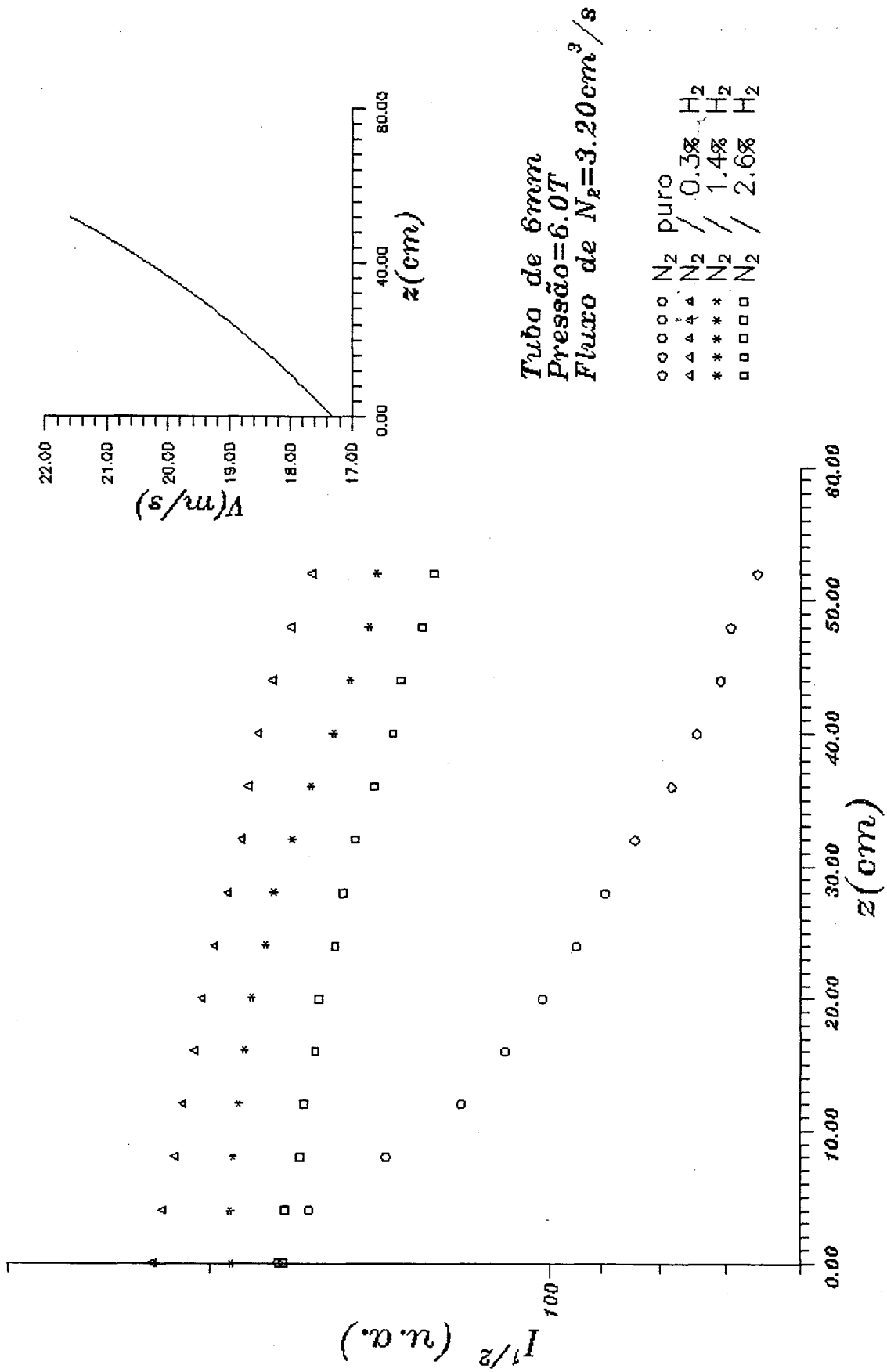


Figura 8 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da posição, para várias concentrações de  $H_2$ . A direita, é mostrado a velocidade do fluxo em função da posição.

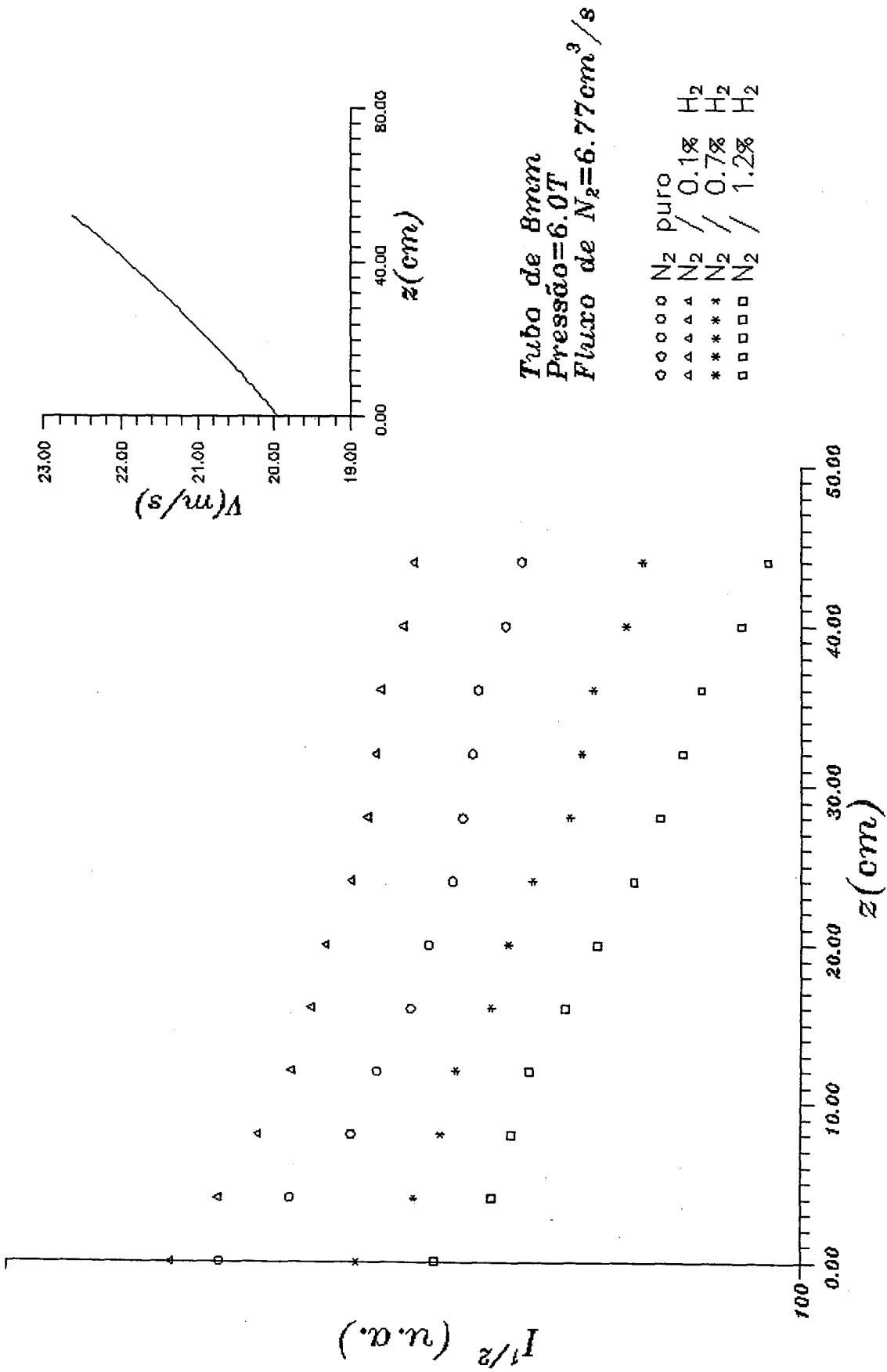
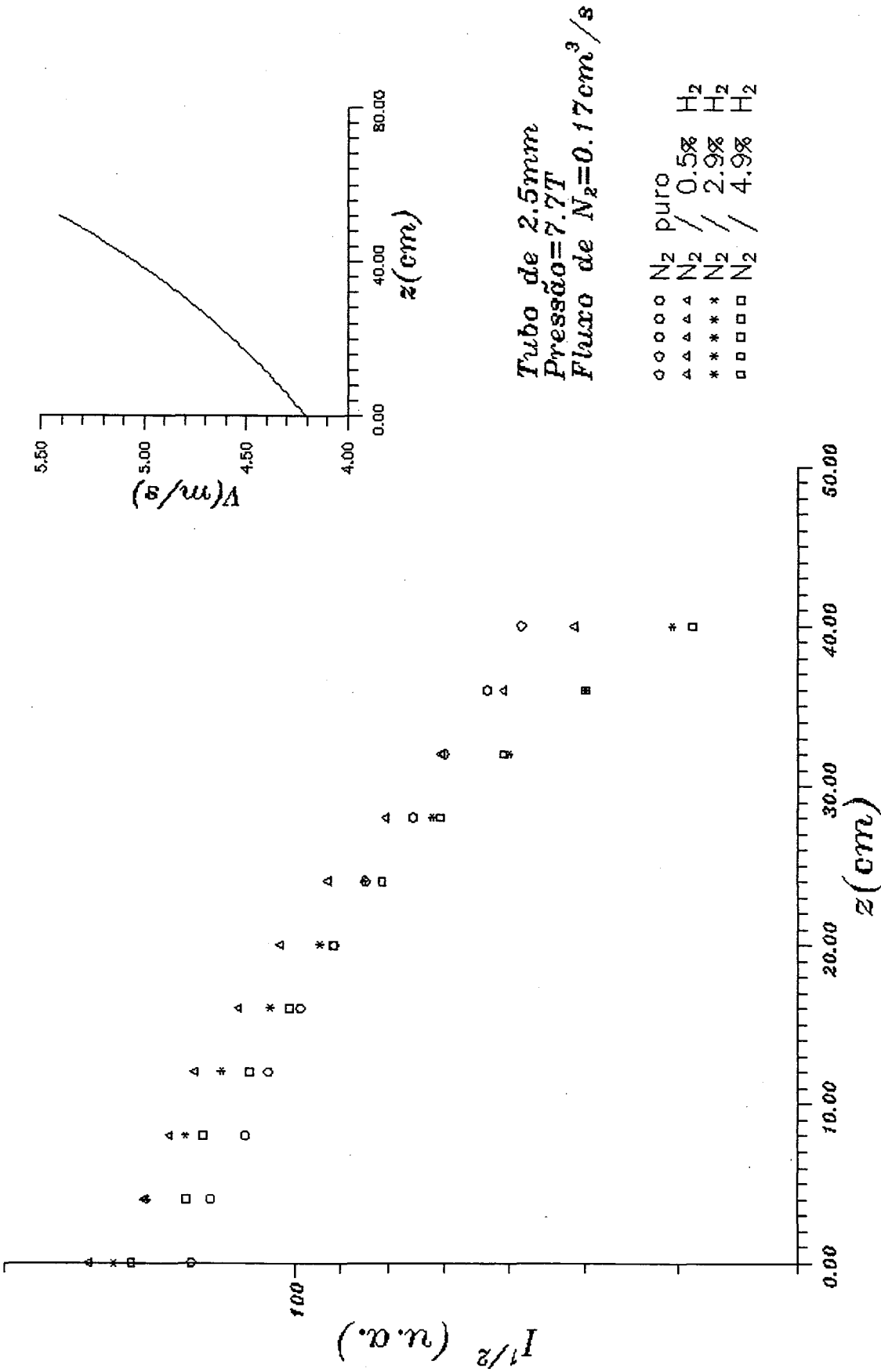


Figura 9 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da posição, para várias concentrações de  $H_2$ . A direita, é mostrado a velocidade do fluxo em função da posição.





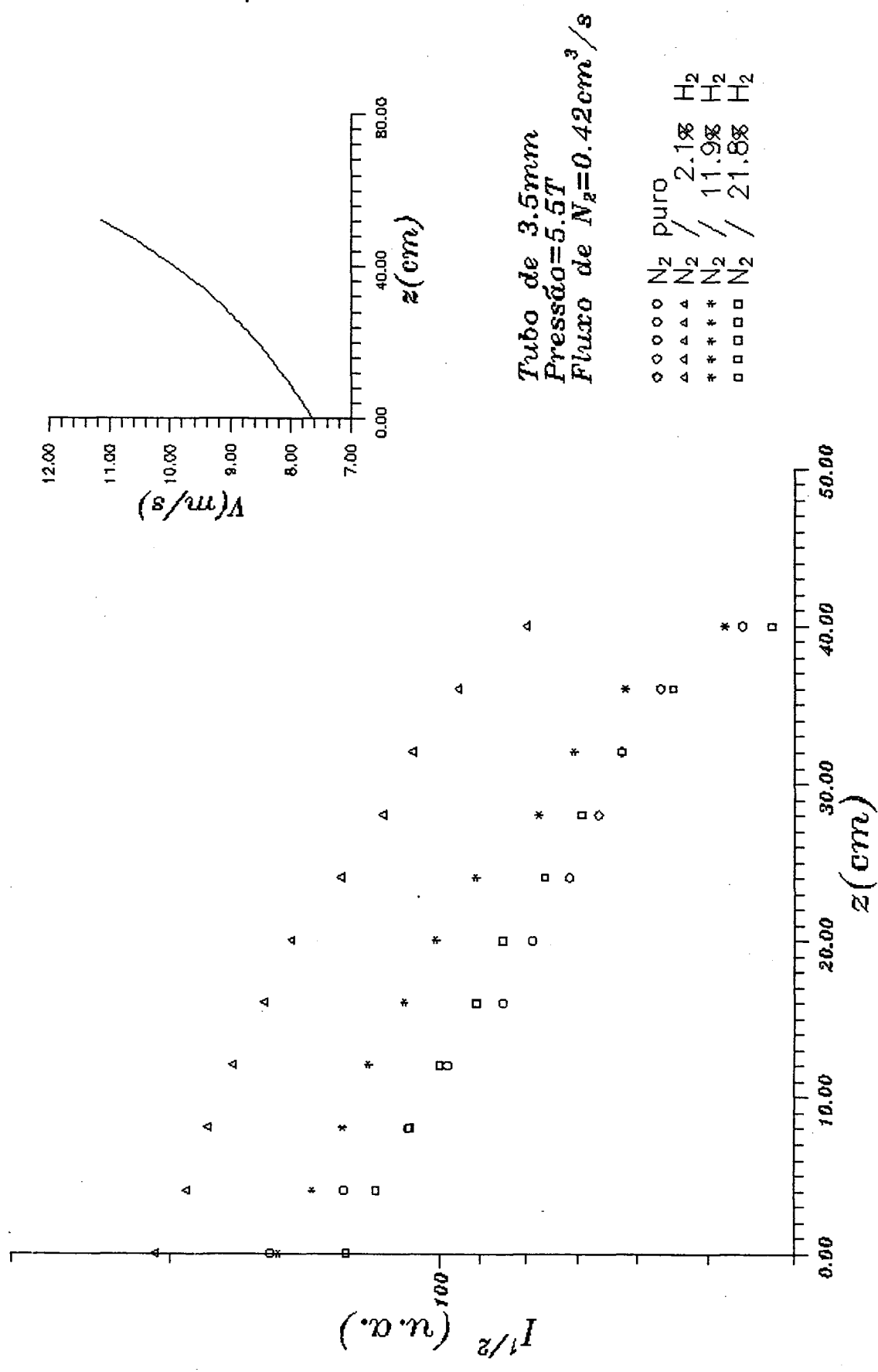


Figura 11 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da posição, para várias concentrações de H<sub>2</sub>. A direita, é mostrado a velocidade do fluxo em função da posição.

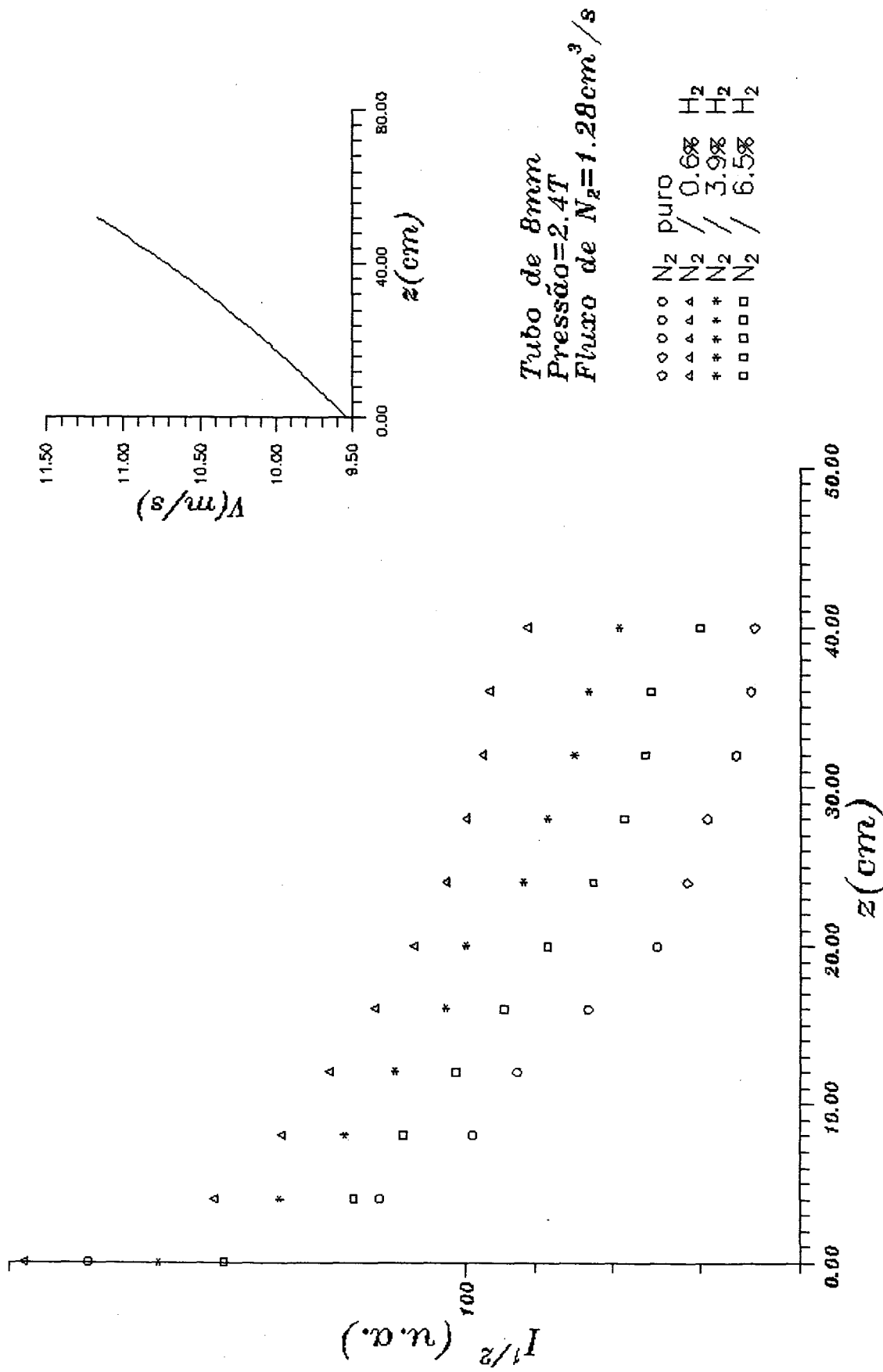


Figura 13 : Variação da concentração relativa de nitrogênio atômico na pós-descarga em função da posição, para várias concentrações de  $H_2$ . A direita, é mostrado a velocidade do fluxo em função da posição.

De acordo com a tabela de eficiência de dissociação , definida por:

$$E = \frac{[N]_{[H_2]=1\%}}{[N]_{[H_2]=0\%}} \quad (4.8)$$

TABELA 3

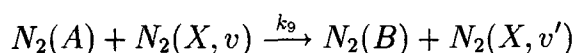
PR = 9.6 Torr mm

R(mm)	P(Torr)	E
1.25	7.7	1.1
1.75	5.5	1.9
3.00	3.2	2.1
4.00	2.4	2.3-1.44

vê-se que pouca variação é obtida de tubo para tubo comparando-se com o caso do oxigênio relatado na referência [3]. A eficiência não obedece a nenhuma lei do tipo  $E \rightarrow f(R)$  ou  $f(R^2)$ , além disto, em contraste com o caso da influência da parede na recombinação do oxigênio, o efeito do hidrogênio é menor em tubos menores. As variações podem ser devidas às próprias oscilações da descarga de um tubo para outro, como por exemplo variações da potência absorvida. Não se pode, por conseguinte, justificar o fenômeno do aumento da dissociação do nitrogênio na presença de traços de hidrogênio, através de um processo de diminuição das perdas por recombinação na parede do tubo, seja na descarga ou pós-descarga.

## 4.2 INFLUÊNCIA DAS REAÇÕES PARASITAS

Como se pode observar nas figuras 7 a 13, cada curva apresenta características diferentes no seu início (região mais próxima da descarga) e nos seus últimos pontos (região de pós-descarga típica). Convém observar que este efeito é mais evidente no tubo com 6 mm de diâmetro interno para a curva obtida com o nitrogênio puro, independentemente da pressão. Nota-se, também, que para cada tubo, as curvas possuem características próprias, tanto na forma como na disposição entre si, que tendem a se repetir mesmo com a variação da pressão. A fim de melhor estudar estes comportamentos, foram obtidos os espectros e as respectivas distribuições vibracionais relativas do estado excitado  $N_2(B)$ . Como pode ser evidenciado nas figuras 14, 15, 16, 17, a excitação vibracional é fortemente dependente da posição e da concentração de  $H_2$ . Logo, conclui-se que não é somente por recombinação de átomos de nitrogênio que o estado  $N_2(B)$  é formado, quando inexistente  $H_2$  ou se está muito próximo da descarga. Isto se deve ao fato de próximo à descarga ter-se a presença da reação (2.9):



cujo  $N_2(B)$  possui uma distribuição vibracional completamente distinta daquela devida ao  $N_2(B)$  formado através da recombinação dos átomos N [11]. Desta forma, o decaimento inicial pode ser explicado, não como uma perda devido à parede, mas devido a uma destruição do  $N_2(A)$ , precursor do  $N_2(B)$ . Quando é introduzido  $H_2$ , o  $N_2(A)$  é destruído pela reação:



de modo que, numa posição distante da descarga, todas as moléculas  $N_2(A)$  são destruídas pela reação (4.9) e pela parede do tubo através da reação:

Tubo de 6mm  
 Pressão=6.0T  
 Fluxo de N<sub>2</sub>=3.20cm<sup>3</sup>/s

○-○-○-○ N<sub>2</sub> puro  
 ▲-▲-▲-▲ N<sub>2</sub> / 0.3% H<sub>2</sub>  
 \*-\*-\*-\* N<sub>2</sub> / 1.4% H<sub>2</sub>  
 □-□-□-□ N<sub>2</sub> / 2.6% H<sub>2</sub>

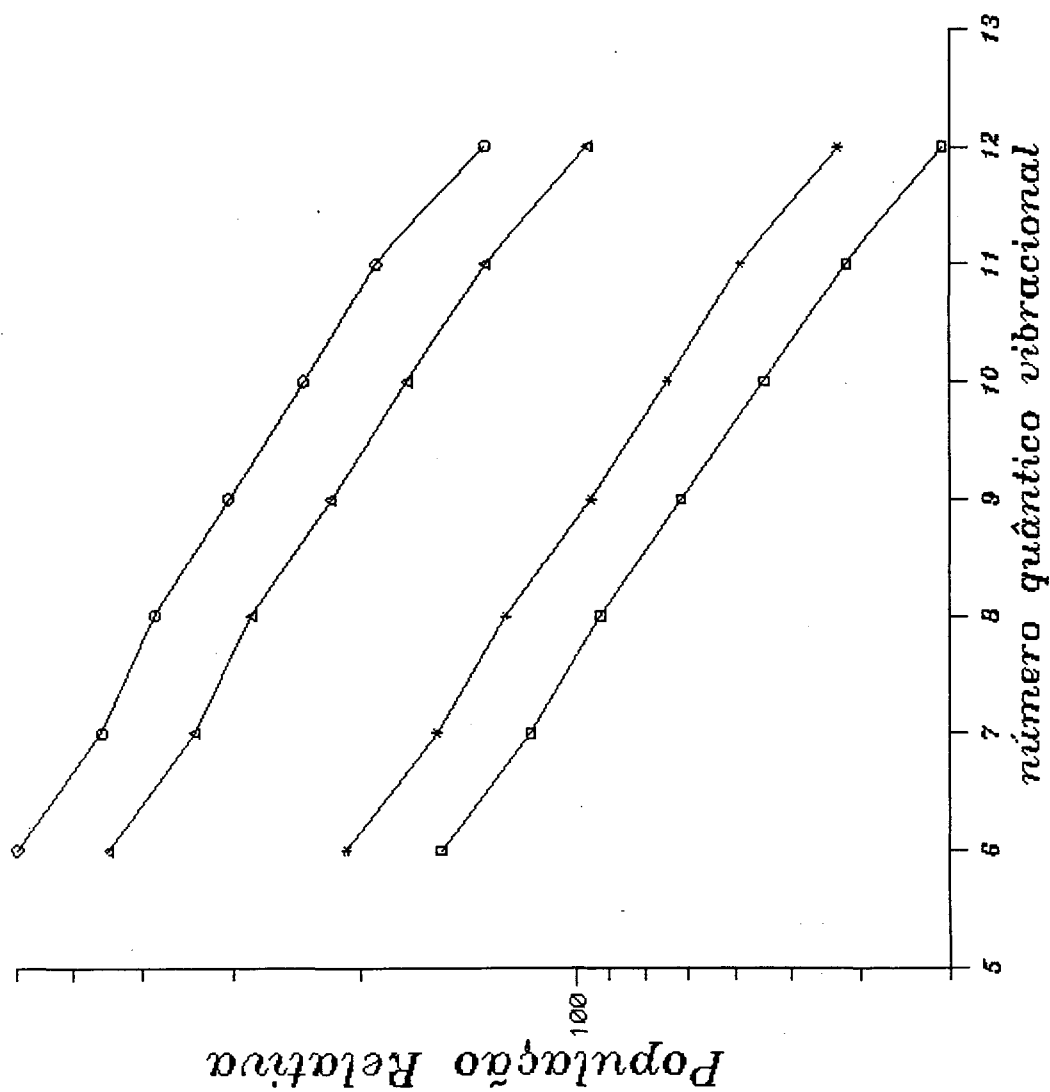


Figura 14 - Distribuição Vibracional do Estado N<sub>2</sub>(B) na Descarga

$z=0.00\text{cm}$   
 Tubo de 6mm  
 Pressão=6.0T  
 Fluxo de  $N_2=3.20\text{cm}^3/\text{s}$

○-○-○-○-○	$N_2$ puro	$H_2$
△-△-△-△-△	$N_2$ / 0.3%	$H_2$
+ - + - + - +	$N_2$ / 1.4%	$H_2$
□-□-□-□-□	$N_2$ / 2.6%	$H_2$

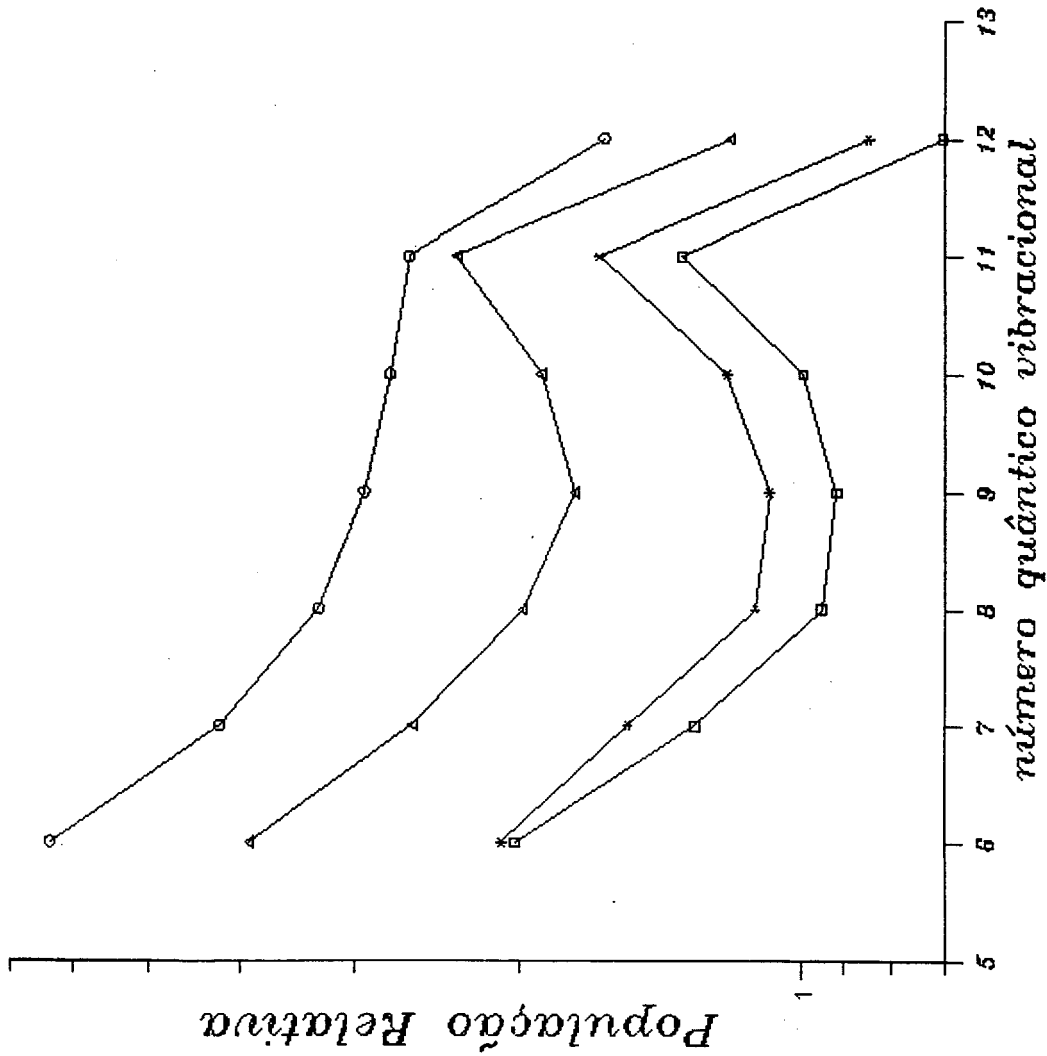


Figura 15 - Distribuição Vibracional do Estado  $N_2(B)$  na pós-descarga

$z=24.00\text{cm}$   
 Tubo de  $6\text{mm}$   
 Pressão= $6.0\text{T}$   
 Fluxo de  $N_2=3.20\text{cm}^3/\text{s}$

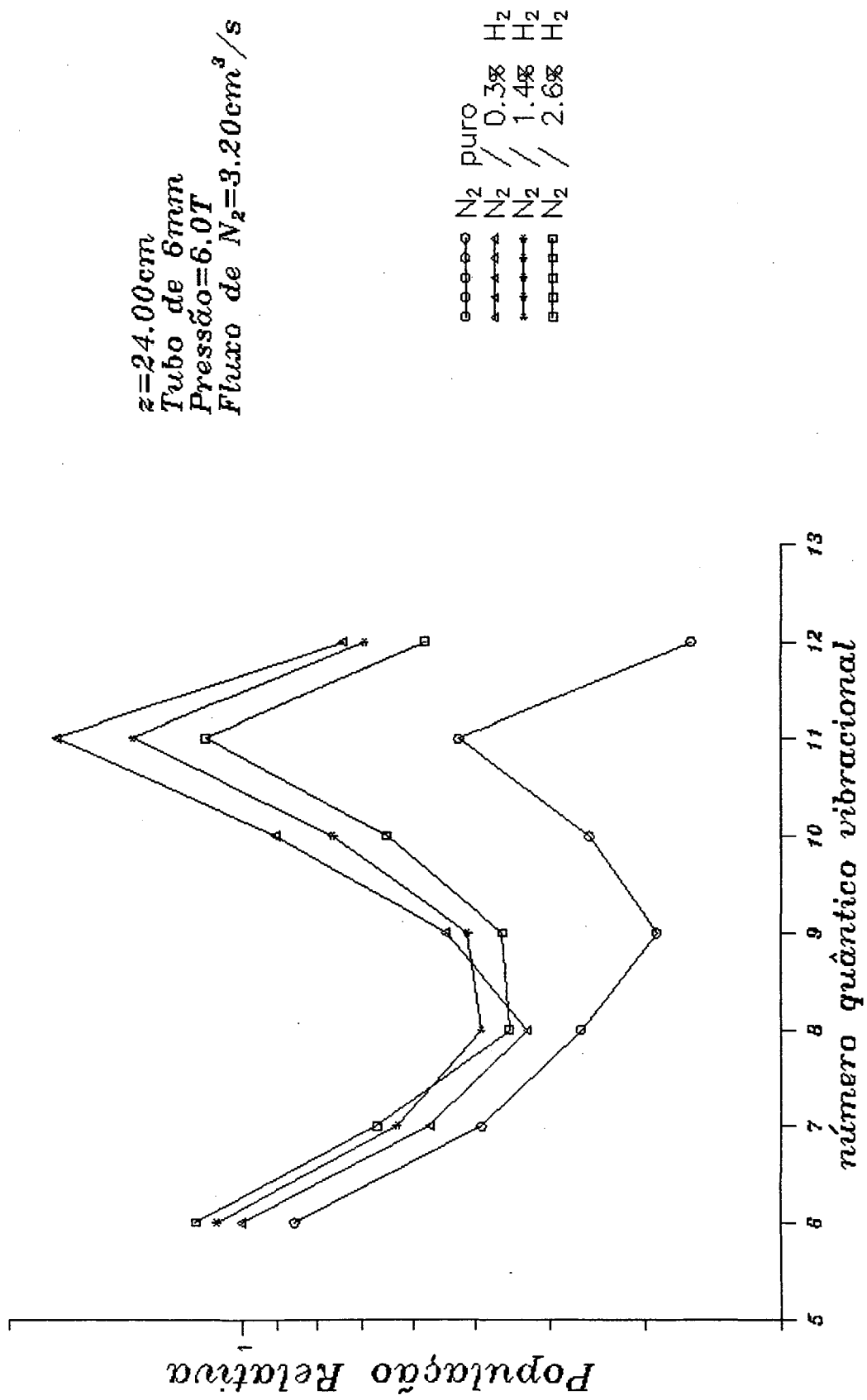


Figura 16 - Distribuição Vibracional do Estado  $N_2(B)$  na pós-descarga

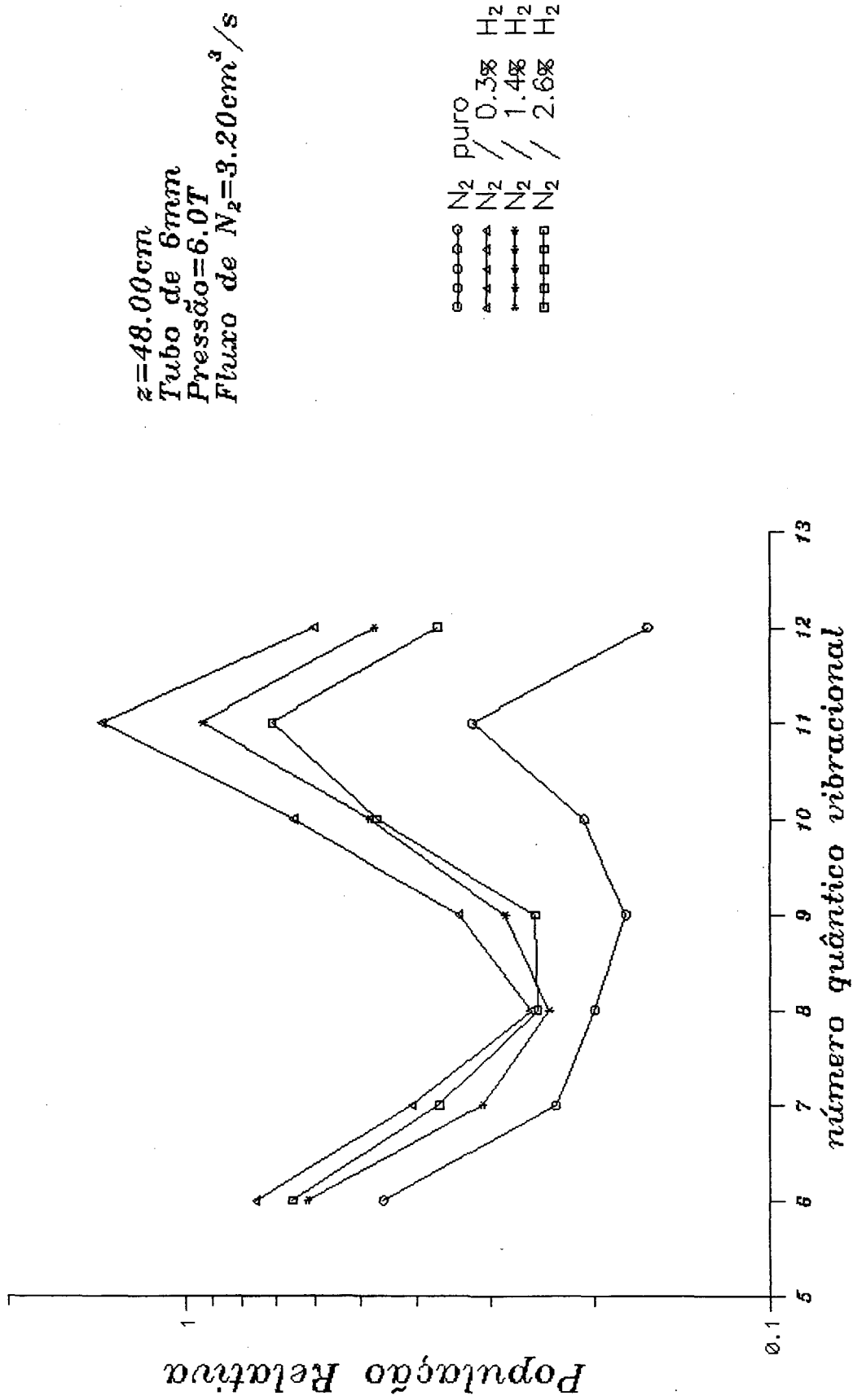


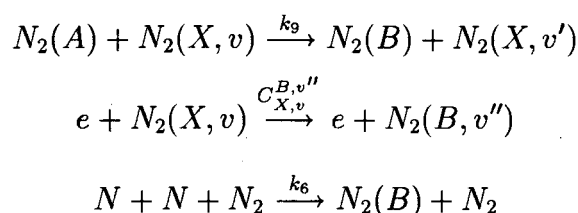
Figura 17 - Distribuição Vibracional do Estado  $N_2(B)$  na pós-descarga





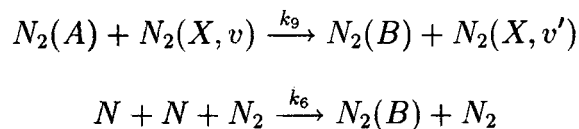
restando apenas a recombinação do nitrogênio como processo de formação do  $N_2(B)$ .

Na figura 14, obtida na descarga, a distribuição vibracional do  $N_2(B)$  é Boltzmanniana, o que é típico da descarga. As reações de formação do  $N_2(B)$ , anteriormente apresentadas no Capítulo 2, são :



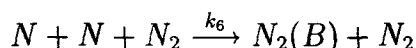
Verifica-se que com a introdução do  $H_2$  a concentração do  $N_2(B)$  diminui, o que pode ser atribuído à reação (4.9).

Na figura 15, obtida na pós-descarga imediatamente posterior à descarga, observa-se que a forma da distribuição muda, mas as populações relativas do  $N_2(B)$  para o nitrogênio puro são maiores que para as misturas  $N_2/H_2$ . Tem-se as seguintes reações para formação do  $N_2(B)$  :



Pode-se observar que, na presença do  $H_2$ , a distribuição vibracional do  $N_2(B)$  assemelha-se mais àquelas obtidas na pós-descarga em posições distantes da descarga (vide figuras 16 e 17), onde o  $N_2(A)$  já foi consumido pelas reações (4.9) e (4.10) ao longo do tubo. As populações relativas dos níveis vibracionais do estado  $N_2(B)$  obtidas com  $N_2$  puro são mais elevadas que aquelas obtidas com  $N_2/H_2$ , tanto na descarga como na pós-descarga próxima.

Nas figuras 16 e 17, todas as distribuições vibracionais do  $N_2(B)$  têm formas semelhantes, sendo que as populações relativas para o  $N_2$  puro são menores que para as misturas  $N_2/H_2$ . Nestas regiões da pós-descarga, tem-se, no que diz respeito à formação do  $N_2(B)$ , somente a reação :



pois o  $N_2(A)$  é destruído pelo hidrogênio.

Tendo a análise feita acima como base, fica justificado nosso procedimento anterior de serem levados em consideração apenas os últimos pontos das curvas  $\ln\sqrt{I} \times z$  no estudo da influência da parede na pós-descarga. Pois, como foi visto, são as tangentes às curvas  $\ln\sqrt{I} \times z$  para  $z$  elevado que, na realidade, representam a evolução de  $N$  como função de  $z$ . Estas tangentes, como foi mostrado anteriormente, possuem mesma inclinação tanto para o  $N_2$  puro como para os casos onde  $H_2$  está presente, evidenciando, assim, que o aumento da densidade do  $N$  atômico não é devido à diminuição das perdas na parede do tubo pelo processo de recombinação. Contudo, as distribuições mais elevadas na presença do hidrogênio denotam a existência de processos que justifiquem este aumento, que é percebido com clareza na figura 18.

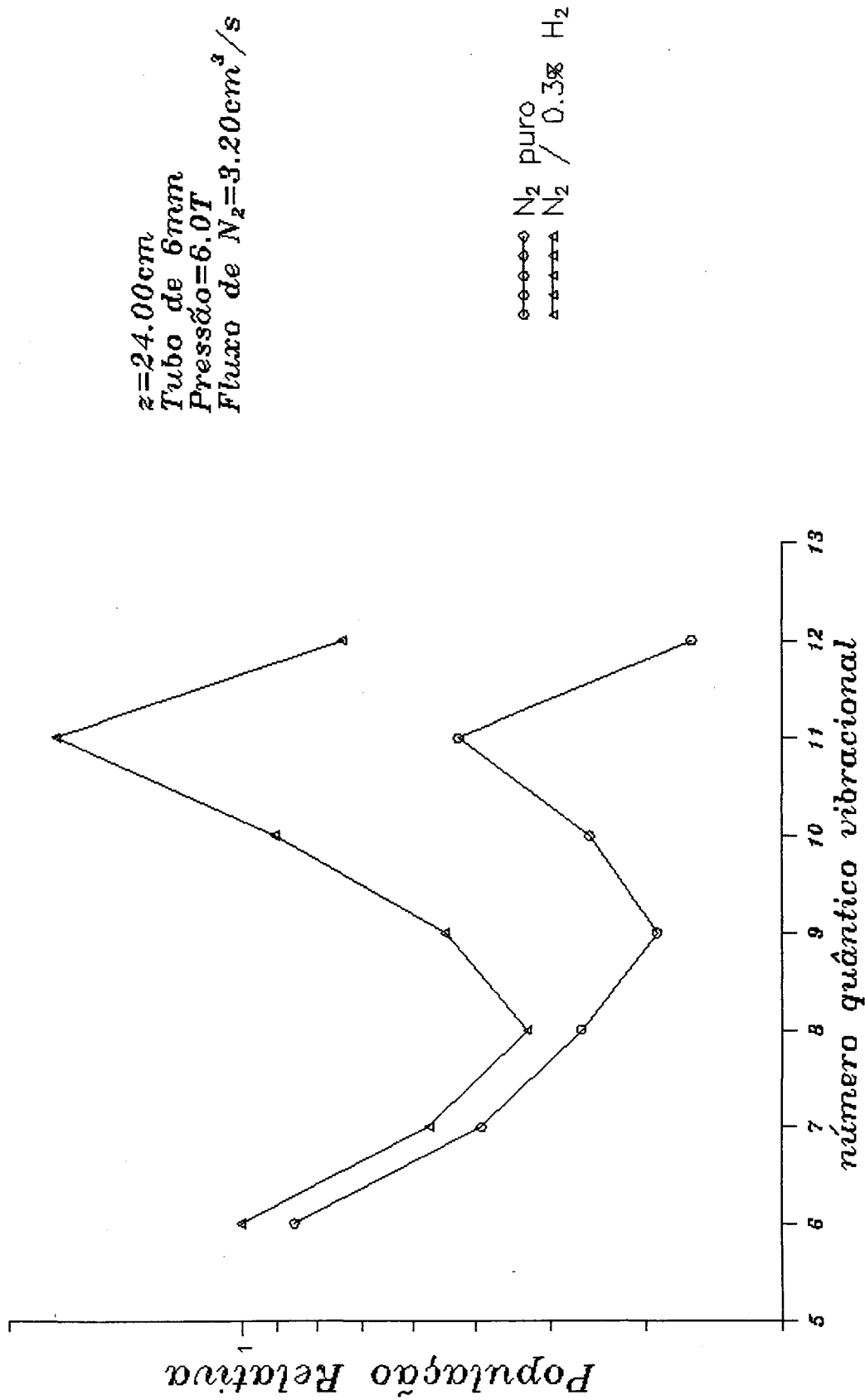


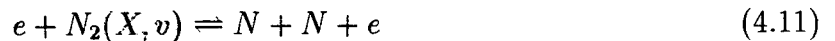
Figura 18 - Distribuição Vibracional do Estado  $N_2(B)$  na pós-descarga

### 4.3 ESTUDO DA DISSOCIAÇÃO DO $N_2$ CONSIDERANDO-SE AS COLISÕES V-V E V-T

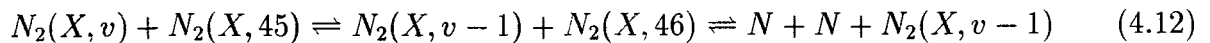
Até o presente momento as colisões V-V e V-T não haviam sido analisadas especificamente, embora seu papel na dissociação do  $N_2$  já houvesse sido mencionado no Capítulo 2, pois nas presentes condições de pressão de trabalho (2 - 10 Torr) a dissociação por impacto eletrônico direto não é a predominante. Porém, quando anteriormente a influência da parede foi analisada, levou-se em consideração a perda de átomos de nitrogênio devido à recombinação na parede, mas não se considerou a sua influência no processo de desexcitação vibracional do gás. Na análise que se segue, as colisões V-V e V-T são enfocadas detidamente como fatores predominantes na dissociação do  $N_2$  em volume, e inclui-se no termo de perdas a desexcitação vibracional na parede.

Dentro desta perspectiva, as principais reações de produção e perda de átomos de nitrogênio são :

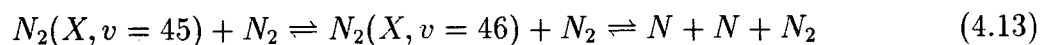
a) Impacto eletrônico direto



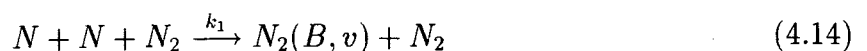
b) Colisão Vibracional-Vibracional



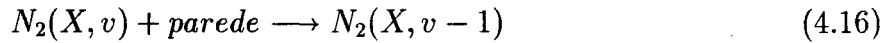
c) Colisão Vibracional-Translacional



d) Recombinação a três corpos em volume



e) Perdas na parede



Onde  $v=46$  é um pseudo-nível no continuum.

Em condições estacionárias, a população de átomos de nitrogênio,  $N$ , pode ser representada pela seguinte equação simbólica:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{e-N} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{V-N} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{T-N} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{perdas} = 0 \quad (4.17)$$

sendo que cada termo pode ser assim escrito:

Termo eletrônico:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{e-N} = \sum_v^{45} C_{X,v}^N N_2(X, v) n_e = n_e N_2 \sum_v^{45} \delta_v C_{X,v}^N \quad (4.18)$$

Dissociação por transferência vibracional-vibracional:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{V-N} = \sum_v^{45} k_v N_2(X, v) N_2(X, 45) = N_2^2 \delta_{45} \sum_v^{45} \delta_v P_{45,46}^{v,v-1} \quad (4.19)$$

Dissociação por transferência vibracional-translacional:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{T-N} = k_T N_2(X, 45) N_2 = N_2^2 \delta_{45} P_{45,46} \quad (4.20)$$

Total de perdas de átomos  $N$ :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{perdas} = \alpha N \quad (4.21)$$

onde  $\alpha$  é um coeficiente efetivo de perda de átomos de nitrogênio,  $\delta_v = \frac{N_2(X,v)}{N_2}$  é a população relativa de  $N_2(X, v)$  a qual depende da função de distribuição de energia dos elétrons (F.D.E.E.),  $C_{X,v}^N$  e  $P$  são coeficientes das respectivas reações e  $N_2$  é a concentração total de nitrogênio. Substituindo-se os termos acima na equação (4.17), obtém-se a seguinte expressão para a concentração de átomos de nitrogênio na descarga:

$$N = \frac{n_e N_2 \sum_v^{45} \delta_v C_{X,v}^N + N_2^2 (\delta_{45} \sum_v^{45} \delta_v P_{45,46}^{v,v-1} + \delta_{45} P_{45,46})}{\alpha} \quad (4.22)$$

A resolução desta equação depende da F.D.E.E. e das F.D.V.s (funções de distribuição vibracional) do  $N_2$  e  $H_2$ , pois o coeficiente de dissociação  $C_{X,v}^N$  depende da F.D.E.E. e, conseqüentemente, do campo elétrico reduzido ( $E/\mathcal{N}_t$ ), onde  $\mathcal{N}_t$  representa a concentração de moléculas neutras. As reações (4.12) e (4.13) dependem diretamente da F.D.V. do  $N_2(X, v)$ , a qual é dependente da densidade e da energia dos elétrons, logo, é função do  $E/\mathcal{N}_t$ . Quando hidrogênio é introduzido à descarga, ele é excitado vibracionalmente, fazendo-se necessário também levar em consideração a sua função de distribuição vibracional, que por sua vez também depende do  $E/\mathcal{N}_t$ . Além disto, deve-se considerar a alteração do campo elétrico com a variação da concentração de hidrogênio. Portanto, para se avaliar a evolução da concentração dos átomos de nitrogênio na descarga, é fundamental determinar-se o comportamento do campo elétrico, pois, pode-se afirmar que aquela é função do campo elétrico reduzido  $E/\mathcal{N}_t$  e da concentração de hidrogênio.

Como já foi explicado no capítulo anterior, não é possível determinar diretamente o campo elétrico pelo dispositivo experimental. Assim sendo, propõe-se a obtenção de seu comportamento através da evolução do estado  $N_2(C)$ . Sabendo-se que o estado  $N_2(C)$  é formado por impacto eletrônico direto [51], pode-se, em primeira aproximação, considerar que a variação da população relativa deste estado está correlacionada com o comportamento do campo elétrico. É mostrado na figura 19 a variação da população relativa do estado  $N_2(C)$  na descarga H.F. em função da porcentagem de hidrogênio, para tubos de diâmetro diferentes. Observa-se o mesmo comportamento para os diversos tubos, ou seja, um aumento da população relativa quando é introduzida na descarga pequena porcentagem de hidrogênio. Na figura 20, pode-se observar os resultados obtidos da descarga D.C. para o campo elétrico e o  $N_2(C)$  em função da concentração de  $H_2$ .

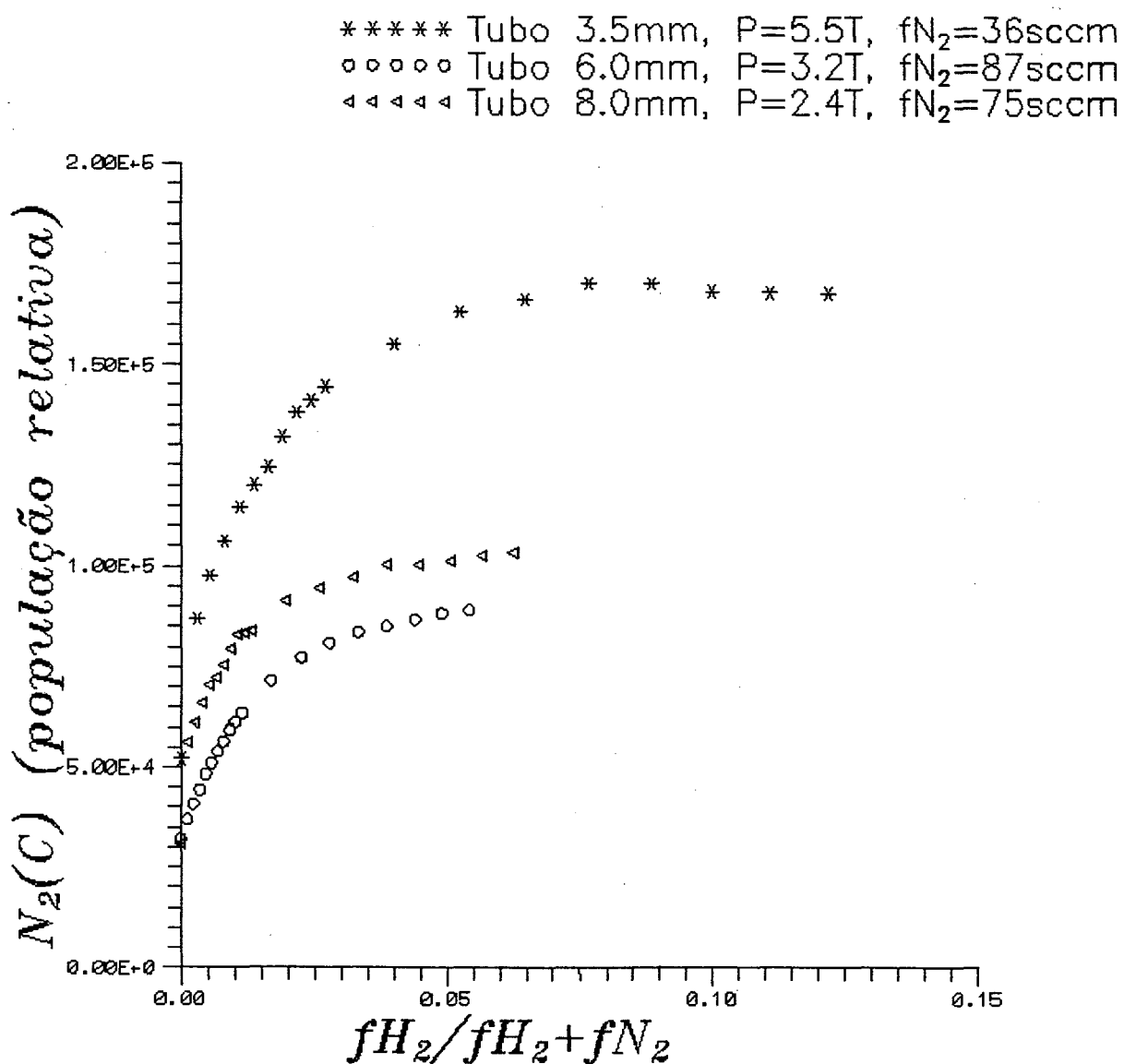


Figura 19 : Variação da população relativa do estado  $N_2(C)$ , na descarga HF, em função da concentração de  $H_2$ , para vários tubos.

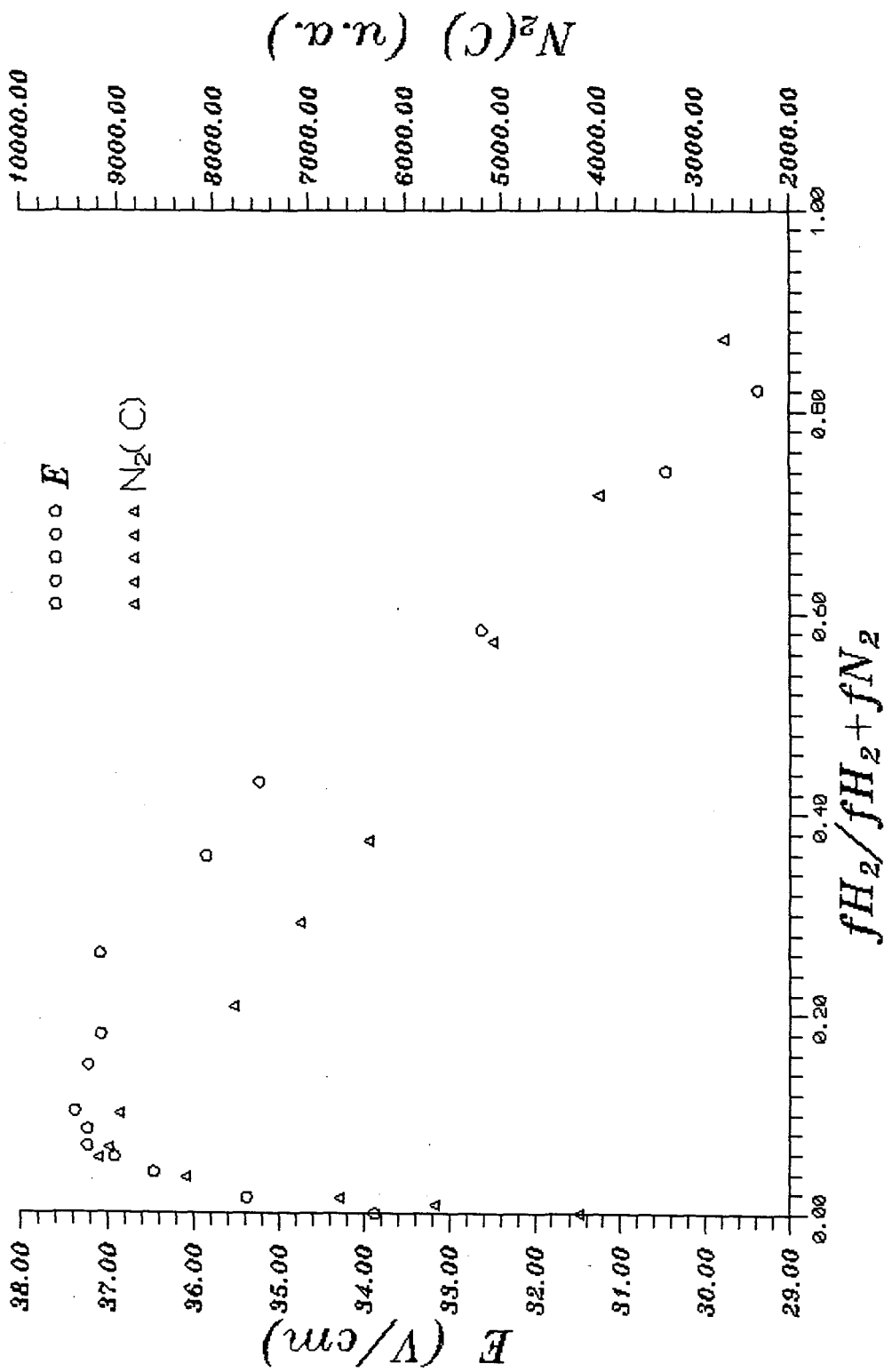


Figura 20 : Evolução do campo elétrico e da população relativa do estado  $N_2(C)$  na descarga D.C. em função da concentração de  $H_2$ , a 2 Torr de pressão e 15mA de corrente.



Tendo em vista esta correlação entre o campo elétrico e a concentração de  $N_2(C)$ , supõe-se que ela seja a mesma na descarga H.F. e na D.C.. Desta forma, a partir dos resultados de  $E \rightarrow f(H_2)$  e da correlação  $E \leftrightarrow N_2(C)$  obtidos na descarga D.C., determina-se  $E \rightarrow f(H_2)$  na descarga H.F. utilizando-se os valores de  $N_2(C)$  como função da concentração de hidrogênio obtidos nesta descarga.

Na figura 21, é mostrada a intensidade de emissão do estado  $N_2(C)$  em função do campo elétrico, estando ambos normalizados em relação aos respectivos valores medidos com  $N_2$  puro. Os pontos experimentais foram obtidos na descarga D.C., cada qual para uma determinada concentração de  $H_2$ .

Na figura 22, é apresentado a intensidade de emissão do estado  $N_2(C)$ , também normalizada em relação ao valor medido a  $H_2 = 0$ , obtida na descarga H.F. no tubo de 3.5 mm a 5.5 Torr. A linha traçada representa o campo elétrico efetivo calculado a partir da função linear obtida na figura 21 e os dados para  $N_2(C)$  plotados nesta figura.

É importante salientar que a evolução do campo elétrico efetivo em função de  $H_2$ , assim determinada para a descarga H.F., serve apenas como uma indicação qualitativa, uma vez que, não se pode assegurar que a densidade eletrônica,  $n_e$ , permaneça constante em função de  $H_2$ . Este fator é relevante, pois, a concentração de  $N_2(C)$  é dependente de  $n_e N_2 c(E/\mathcal{N}_t)$ , onde  $c(E/\mathcal{N}_t)$  é o coeficiente de excitação. Além disto, a temperatura e a F.D.E.E. não devem ser as mesmas nas descargas D.C. e H.F., embora teve-se o cuidado de manter o produto  $pR$  aproximadamente o mesmo. Apesar destas considerações, pode-se sustentar que existe um aumento do campo elétrico efetivo com a introdução de  $H_2$  na descarga H.F. e que este seria o responsável pelo aumento da dissociação, assim como é o responsável pelo aumento da população de  $N_2(C)$ .

Tendo em vista os dados experimentais e a análise acima, conclui-se que a introdução de pequena porcentagem de hidrogênio na descarga produz dois efeitos que podem ser relacionados com a equação (4.22). De uma parte o aumento do coeficiente  $C_{X,v}^N$

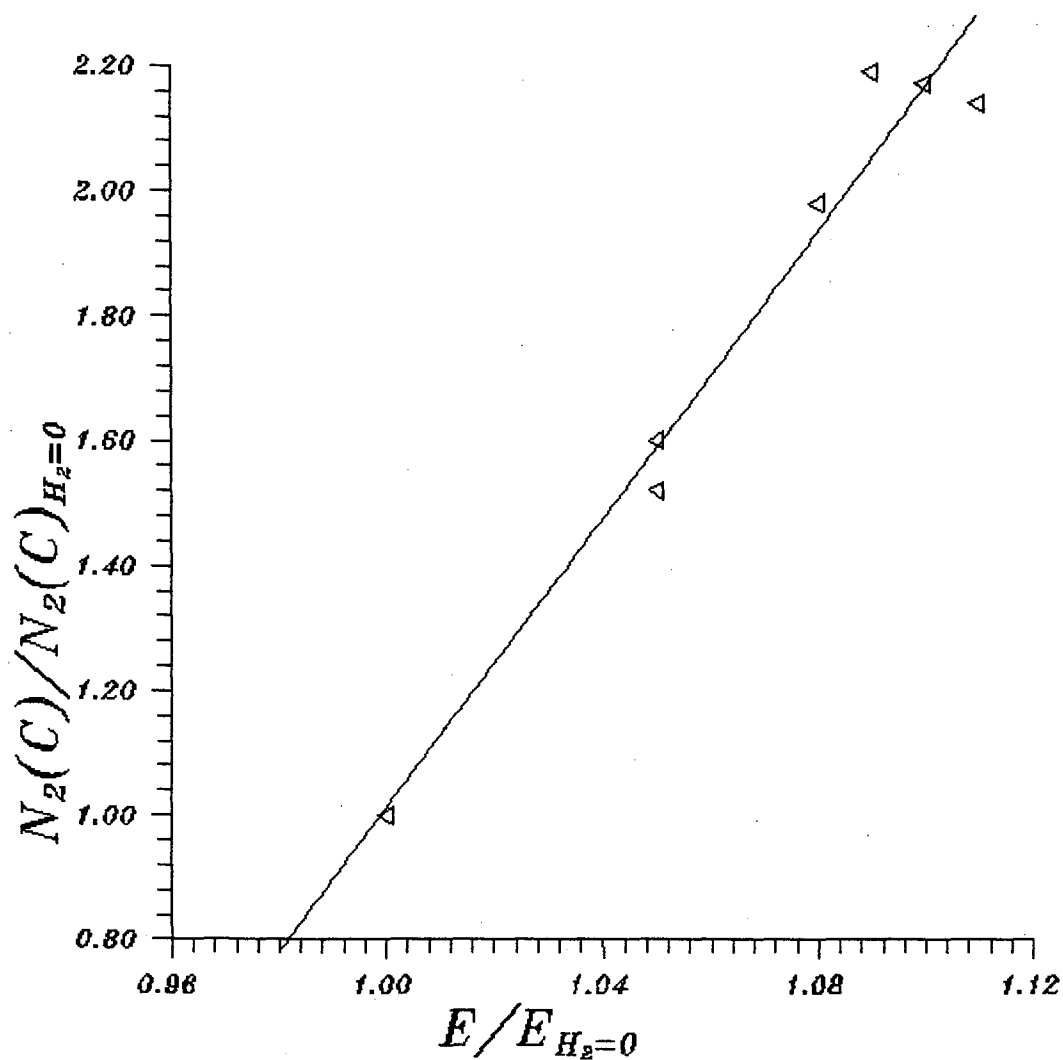


Figura 21: Intensidade de emissão do estado  $N_2(C)$  normalizada pelo valor medido a  $H_2=0$  em função do campo elétrico, também normalizado a  $H_2=0$ .

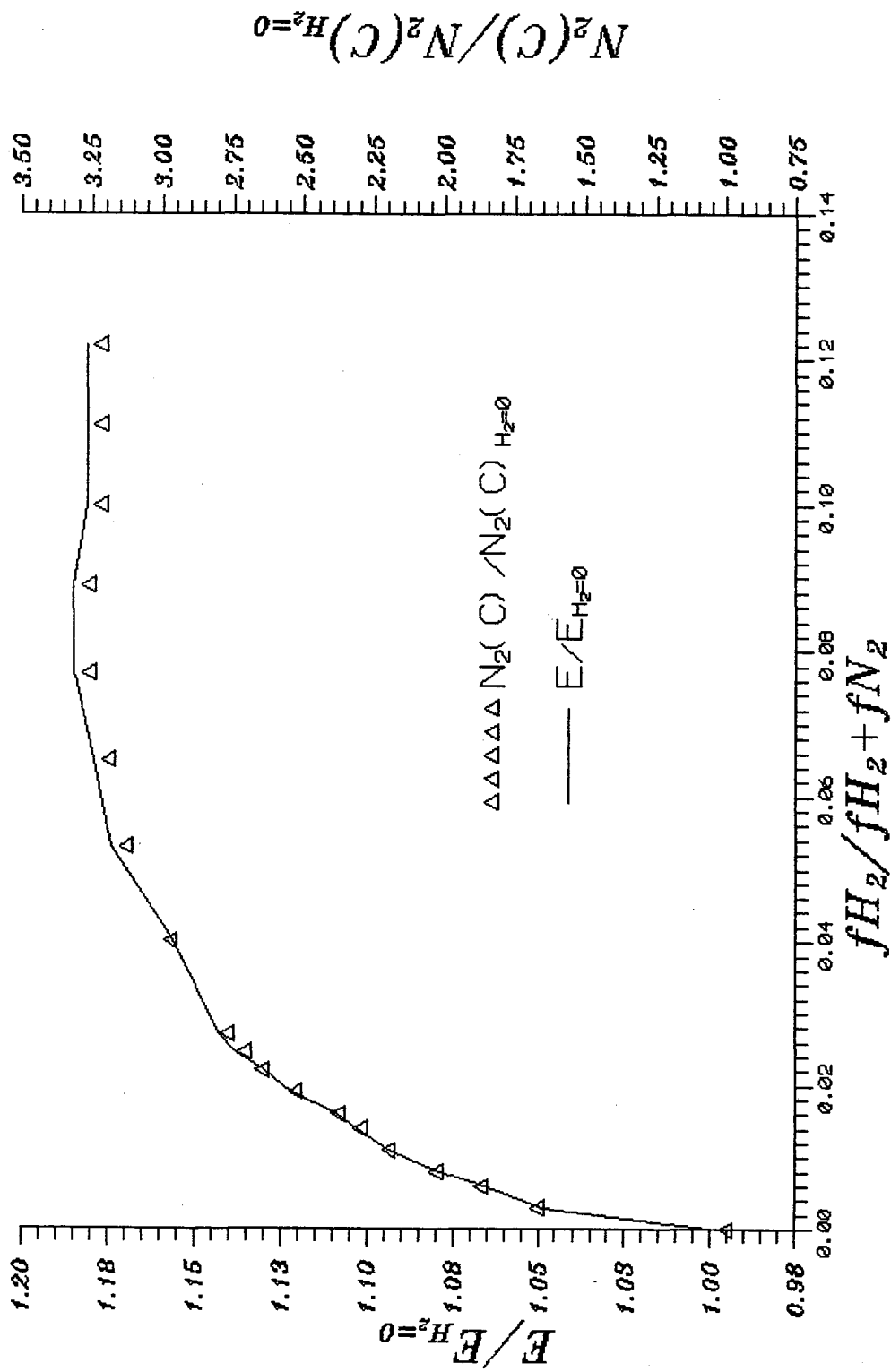


Figura 22 : Evolução do campo elétrico e da população relativa do estado  $N_2(C)$  na descarga H.F. em função da concentração de  $H_2$  .

e da população relativa do  $N_2(X, v)$  devido ao aumento do campo elétrico efetivo, e de outra o "Quenching" dos níveis vibracionais do  $N_2(X, v)$  por transferências V-V e V-T, o que já foi relatado por Loreiro [1]. Na literatura [52, 53], encontram-se casos onde foram propostas leis semi-empíricas para emissões do plasma dependentes do campo elétrico. Estas leis apresentam a intensidade de determinada emissão como função do campo elétrico elevado a um expoente determinado empiricamente. A seguir, propõe-se uma equação simplificada, nos moldes das já referidas leis, tendo em conta a equação (4.22), para a concentração de átomos de nitrogênio em função do parâmetro  $E/E_0$  e da concentração de  $H_2$ .

$$N = \frac{a(E/E_0)^{\beta_1} + b(E/E_0)^{\beta_2} + c(E/E_0)^{\beta_3}}{1 + BH_2} \quad (4.23)$$

onde a, b, c e B são constantes que dependem dos vários fatores explicitados na equação (4.22).  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são coeficientes que estabelecem a forma de dependência de cada processo com o campo elétrico reduzido. O primeiro termo à direita da equação (4.22) é devido à dissociação por impacto eletrônico direto, podendo ser desprezado se comparado aos termos referentes à dissociação V-V e V-T [1]. Assim sendo, a concentração de N na descarga pode ser descrita qualitativamente por:

$$N = \frac{c(E/E_0)^{\beta_3}}{1 + BH_2} \left(1 + \frac{b}{c}(E/E_0)^{\beta_2 - \beta_3}\right) \quad (4.24)$$

Esta equação explica o comportamento dos átomos de nitrogênio como função de  $H_2$ , ou seja, o fato de sua população aumentar para baixas concentrações de  $H_2$ , devido ao aumento do campo elétrico, e decrescer para concentrações relativamente elevadas de  $H_2$ , pois nestas condições o campo elétrico praticamente independe de  $H_2$ .

Na figura 23, obtida na pós-descarga, verifica-se que a forma das curvas é praticamente independente da concentração de  $H_2$ . Daí se conclui que o efeito do hidrogênio na concentração de átomos N na pós-descarga é praticamente desprezível.

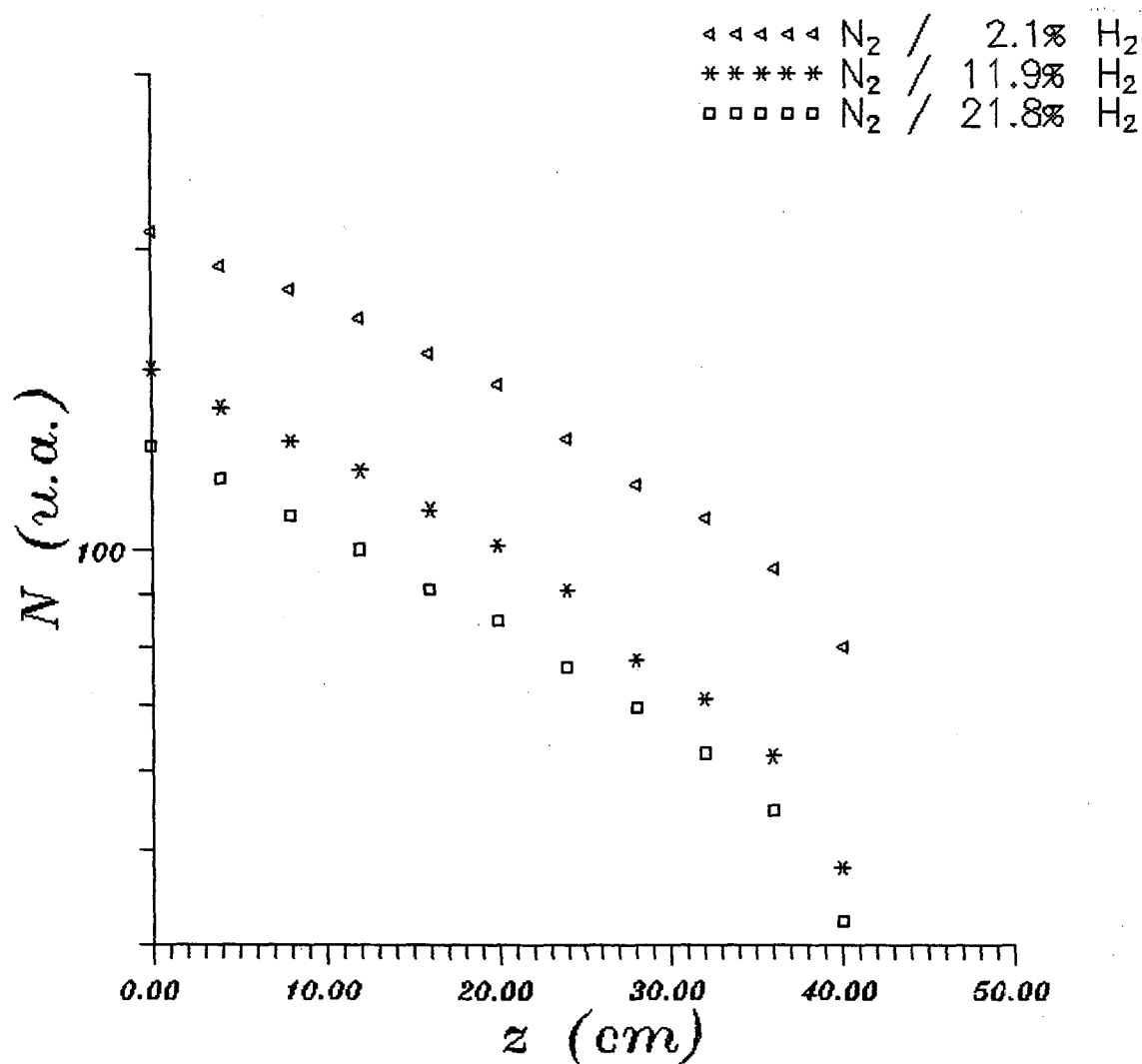


Figura 23 : Variação da concentração relativa do nitrogênio atômico em função da posição para várias concentrações de  $H_2$ .

Tubo de 3.5mm  
 Pressão=5.5T  
 Fluxo de  $N_2=0.42\text{cm}^3/\text{s}$

Uma possível explicação deste fenômeno, seria considerar o átomo de hidrogênio como principal agente nas colisões V-T, na descarga, levando à desativação do  $N_2(X, v)$ , e conseqüente diminuição da dissociação do  $N_2$  para altas concentrações de  $H_2$ , quando já não se tem o efeito do campo elétrico. Porém, como estes átomos reagem rapidamente, eles não sobrevivem na pós-descarga próxima, e portanto não exercem influência na dissociação do  $N_2$  nesta região. De qualquer forma, o fato dos dados experimentais não indicarem uma influência relevante do  $H_2$  na pós-descarga, faz com que se conclua que o comportamento do nitrogênio atômico  $N \rightarrow f(H_2)$  na pós-descarga seja o mesmo que na descarga.

Na figura 24, são mostradas evoluções da concentração dos átomos de nitrogênio ao longo da pós-descarga para tubos com diâmetro diferentes. Verifica-se que a variação da concentração de N como função de  $z$  é diferente para cada tubo, ocorrendo maiores perdas para tubos de menor diâmetro, e apresentando um decaimento não exponencial. Estes fatos podem estar relacionados com perdas nas paredes, o que será discutido mais adiante.

Os resultados acima expostos são interpretados considerando-se que os termos de transferência vibracional e translacional continuam a produzir a dissociação do  $N_2$  na pós-descarga próxima. Nesta região não há campo elétrico, portanto os átomos N são produzidos somente pelas transferências V-V e V-T. As perdas de átomos N são devidas à recombinação na parede e à recombinação a três corpos em volume. Além disto, ocorre o "Quenching" do  $N_2(X, v)$  pelo  $N_2$  e  $H_2$ , ou seja, há uma desexcitação dos diversos níveis vibracionais do  $N_2(X, v)$  através de colisões com  $N_2$  e  $H_2$ , diminuindo a produção de nitrogênio atômico. Sendo a dissociação do  $N_2$  devida basicamente a processos V-V e V-T envolvendo colisões com o nível vibracional  $v = 45$ , pode-se expressar a variação da concentração de N na pós-descarga por:

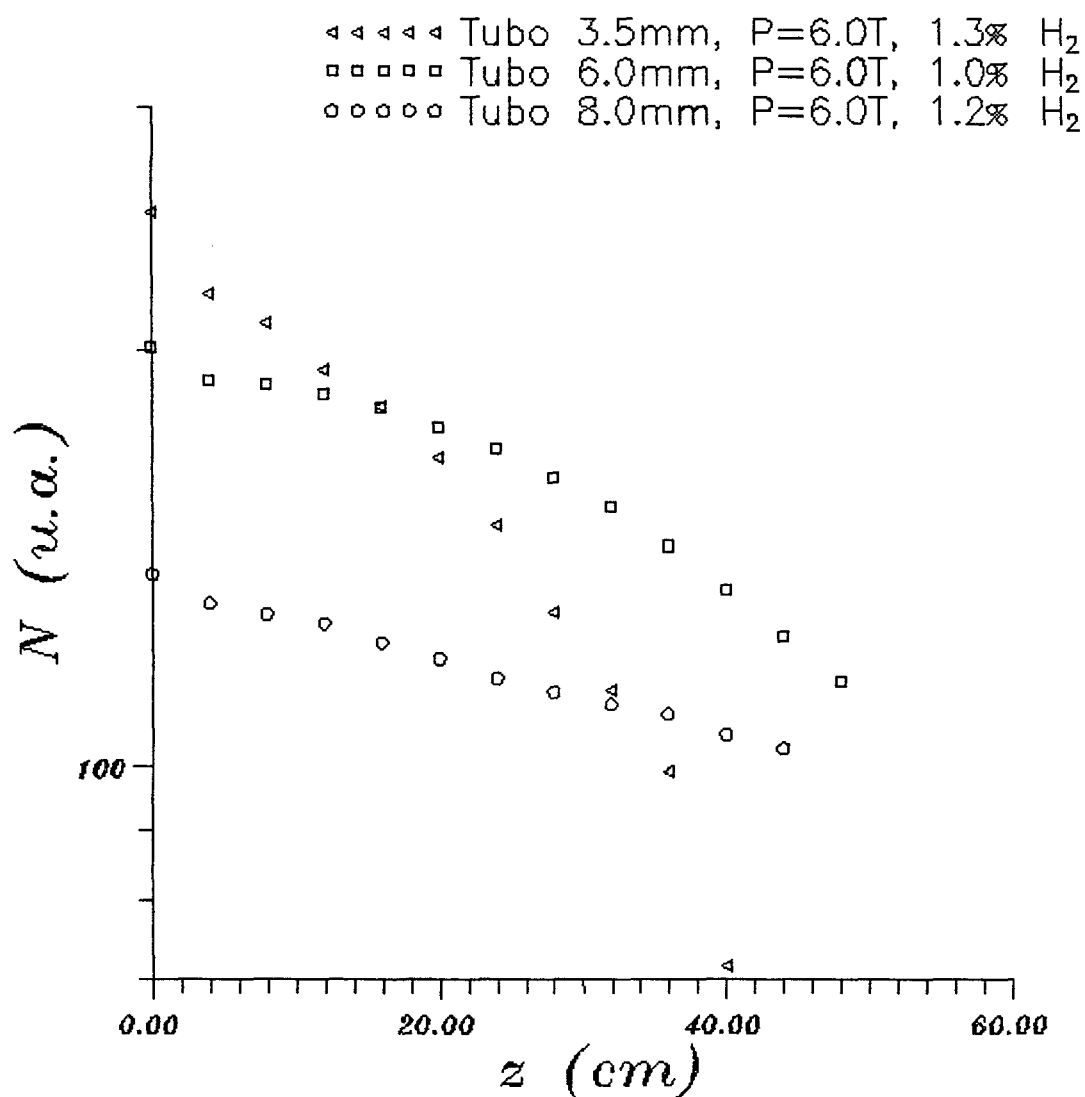


Figura 24: Variação da concentração relativa do nitrogênio atômico em função da posição, para vários tubos, com mesma porcentagem de H<sub>2</sub>.

$$\begin{aligned} \left( v \frac{dN}{dz} \right) = & \sum_v^{45} P_{45,46}^{v,v-1} N_2(X, v) N_2(X, 45) + P_T^{N_2} N_2(X, 45) N_2 \\ & + P_T^{H_2} N_2(X, 45) H_2 - k_1 N^2 N_2 - k_w N \end{aligned} \quad (4.25)$$

onde  $k_1$  é o coeficiente de recombinação a três corpos,  $k_w$  é o coeficiente de recombinação na parede,  $P$  são coeficientes das respectivas reações  $N_2 - N_2$  e  $N_2 - H_2$ , e  $N_2$  é a concentração do nitrogênio molecular. É importante ressaltar que para tubos de diâmetros reduzidos, como é o caso,  $v$ ,  $N$ ,  $N_2$  e  $H_2$  são dependentes de  $z$ , o que deve ser considerado na análise, usando-se a Lei de Poiseuille.

A equação (4.26) pode ainda ser simplificada se o termo referente às colisões V-V for desconsiderado em comparação ao termo das colisões V-T, que lhe é apreciavelmente superior. Além disto, pode-se representar a população do nível  $N_2(X, v = 45)$ , que é despovoada pela desativação na parede e por "Quenching" pelo  $N_2$  e  $H_2$ , através da expressão :

$$v \left( \frac{dN_2(X, v = 45)}{dz} \right) = \text{ganho} - \text{perda} \quad (4.26)$$

Explicitando os termos de ganho e perda, e integrando a equação acima, tem-se:

$$N_2(X, v = 45) = N_2(X, v = 45)_{z=0} \exp - \Gamma \left( \frac{D}{\Lambda^2} + k_{N_2} N_2 + k_{H_2} H_2 - g \right) z / v \quad (4.27)$$

onde  $g$  representa um fator de *ganho* devido a transferências V-V e V-T, e considerando que a probabilidade de desativação na parede,  $\gamma'$ , para o  $N_2(X, v = 45)$  seja 1, de forma que a perda na parede seja:  $k_w^{N_2(X, v=45)} = \left( \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{2R}{\gamma' 2 < v >} \right)^{-1} = \frac{D}{\Lambda^2}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\Lambda = \frac{R}{2.405}$ .  $\Gamma$  é um parâmetro de correção de fluxo [57],  $\Gamma = 0.63$ , e  $k_{N_2, H_2}$  os respectivos coeficientes de "Quenching". Introduzindo-se a equação (28) na (26), tem-se:



$$\left( v \frac{dN}{dz} \right) = M_0 \exp - \left( \beta \frac{z}{v} \right) - k_1 N^2 N_2 - k_w N \quad (4.28)$$

onde:

$$\beta = \Gamma \left( \frac{D}{\Lambda^2} + k_{N_2} N_2 + k_{H_2} H_2 - g \right)$$

$$M_0 = N_2(0) \delta_{45} (P_{45,46}^{H_2} H_2(0) + P_{45,46}^{N_2} N_2(0)) = v \left( \frac{dN}{dz} \right)_{z=0} + k_1 N(0)^2 N_2(0) + k_w N(0)$$

$M_0$  é determinado através dos resultados experimentais obtidos para a concentração absoluta do nitrogênio atômico e do nitrogênio molecular a  $z = 0$ ,  $N(0)$  e  $N_2(0)$ , e pela derivada da curva  $N(z)$  como função de  $z$  a  $z = 0$ .

Na figura 25, tem-se as curvas experimentais (representadas pelos símbolos), e as respectivas curvas teóricas (representadas pelas linhas cheias) obtidas através da equação (4.29). Nos cálculos foi levada em consideração a variação da pressão ao longo do tubo segundo a lei de Poisselle, portanto, a velocidade foi determinada pela equação (3.7) e a concentração do nitrogênio molecular pela equação (3.18). Utilizou-se:

$$k_w^N = \gamma \frac{\langle v \rangle}{2R} = 0.112 s^{-1}$$

com a probabilidade de recombinação na parede para os átomos de nitrogênio,  $\gamma = 10^{-6}$ . Como se pode observar, há um bom acordo entre os resultados experimentais e os do modelo. O valor do coeficiente da exponencial,  $\beta$ , que melhor ajustou as respectivas curvas foi 12 para o tubo de 8.0 mm de diâmetro, 22 para o de 6.0 mm, e 64 para o de 3.5 mm. Estes resultados mostram que  $\beta$  é proporcional a  $\frac{1}{R^2}$ , sendo a constante de proporcionalidade aproximadamente 1,95 cm<sup>2</sup>/s. Este fato pode ser interpretado como uma evidência de que o termo de perda por difusão para o  $N_2(X, v = 45)$  é dominante em relação aos demais

termos da exponencial, pois  $k_w$  é proporcional a  $\frac{1}{R^2}$ . Porém, pode ocorrer que os outros dois termos da exponencial, ou seja, os de "Quenching" pelo  $N_2$  e  $H_2$ , também dependam de  $\frac{1}{R^2}$ , indiretamente. O que leva a aventar esta hipótese, é o fato do coeficiente de difusão  $D$  calculado a partir de  $\beta$ , desconsiderando-se os termos de "Quenching", ser muito pequeno, aproximadamente  $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Embora não se encontre na literatura valores de  $D$  para o  $N_2(X, v = 45)$  de forma a se poder comparar com o valor calculado.

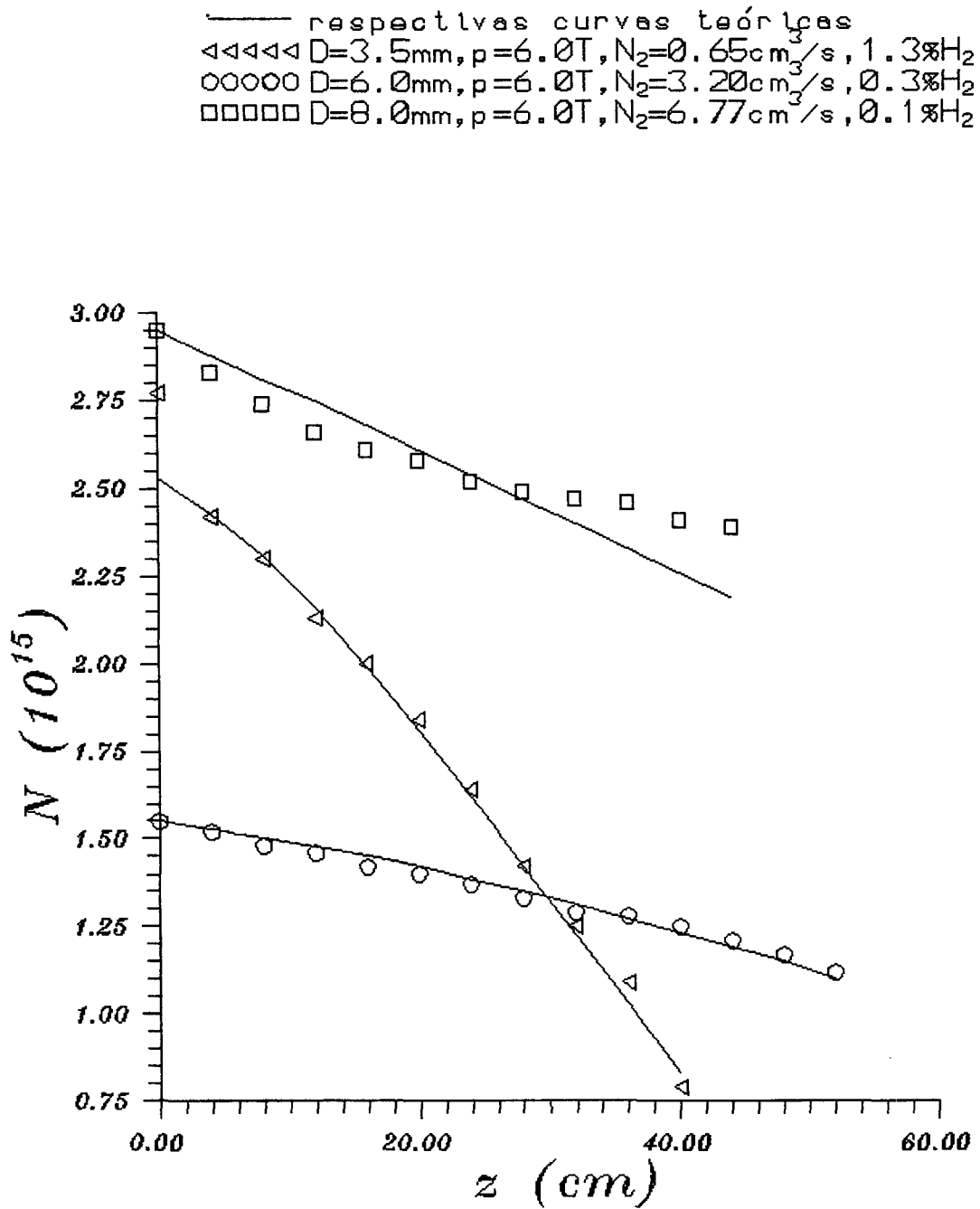


Figura 25: Comparação entre a evolução da concentração absoluta de nitrogênio atômico medida e a calculada, em função da posição, para vários tubos.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram alguns fatos importantes no que concerne ao comportamento do plasma de nitrogênio quando é introduzido hidrogênio.

A adição de  $H_2$ , mesmo em pequenas quantidades, altera consideravelmente a cinética da descarga. Este efeito é verificado pela alteração no campo elétrico efetivo, na intensidade das emissões dos estados  $N_2(B)$  e  $N_2(C)$ , na dissociação do nitrogênio; estando todo este conjunto de fatores inter-relacionados.

A influência exercida pelo hidrogênio depende fundamentalmente da sua concentração, já que para pequenas porcentagens constata-se um aumento significativo na produção de nitrogênio atômico, que é seguido de um decaimento à medida que a concentração de  $H_2$  é aumentada. Este fenômeno repete-se para o campo elétrico, que é determinado através de sua correlação com a população do estado  $N_2(C)$ .

As medidas de intensidade de emissão do estado  $N_2(B)$ , feitas na pós-descarga para vários tubos, mostraram, por um lado, que o Hidrogênio não altera significativamente as perdas na parede, por outro, que para cada tubo o conjunto de curvas obtidas com  $N_2$  e  $N_2 / H_2$  apresenta características próprias, não demonstrando, porém, influência

devida ao  $H_2$ . Assim sendo, conclui-se que o hidrogênio não exerce influência relevante na pós-descarga.

Os resultados obtidos para a intensidade de emissão do  $N_2(C)$  e campo elétrico na descarga H. F. e D.C. demonstraram a influência do  $H_2$  na descarga. Através da análise do comportamento do campo elétrico, baseado no  $N_2(C)$ , conclui-se que a elevação do campo, gerada pela introdução de pequena porcentagem de  $H_2$ , é responsável indiretamente pelo aumento da dissociação do nitrogênio. Este efeito último é na verdade consequência direta do aumento da temperatura vibracional do  $N_2(X, v)$ , causado pela elevação do campo elétrico. Este aumento da temperatura vibracional do  $N_2(X, v)$  propicia a dissociação por colisões V-V e V-T, já que os níveis vibracionais superiores tornam-se mais povoados. Assim sendo, é de fato o aumento no termo de ganho devido às colisões V-V e V-T que gera um pico na concentração do nitrogênio atômico. O decaimento que se segue ocorre devido à posterior supremacia do termo de "Quenching" quando se continua a acrescentar  $H_2$ .

O modelo construído com base na análise acima, apresenta resultados coerentes com os dados experimentais, demonstrando a consistência da abordagem.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOUREIRO, J. and RICARD, A.; J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 163-176.
2. LOUREIRO, J., FERREIRA, C. M., CAPITELLI, M., GORSE, C. and CACCIATORE, M.; J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 1371-83.
3. DE SOUZA, A. R., MAHLMANN, C. M., MUZART, J. L. and SPELLER, C. V.; J. Phys. D Appl. Phys. 26 (1993) 2164-67.
4. BRUNET, H. and ROCCA-SERRA, J.; J. Appl. Phys. 57 (1985)
5. SOBRINHO, A. S. S., DE SOUZA, A. R., DRAGO, V. and MUZART, J. L.; Rev. Bras. Inst. e Fis. Apl. vol.8, 3 (1993) 84-92.
6. GOTTSCHO, R. A. and MILLER, T. A.; Pure & Appl. Chem. 56, Num. 2 (1984) 189-208.
7. TIBBETTS, G.; J. Appl. Phys. 45 (1974) 5072-73.
8. LOUREIRO, J.; Tese de Doutorado, IST/Universidade Técnica de Lisboa (1987).
9. RICARD, A., MALVOS, H. and MICHEL, H.; Rev. Bras. de Aplic. de Vácuo 11, Num. 1 (1992) 33-38.
10. LOFTHUS, A. and KRUPENIE, P. H.; J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 6, Num. 1 (1977).
11. PIPER, L. G.; J. Chem. Phys. 91(2), (1989) 864.
12. CERNOGORA, G., HOCHARD, L., TOUZEAU, M. and FERREIRA, C. M.; J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 14 (1981) 2977.

13. CACCIATORE, M., CAPITELLI, M. and GORSE, C.; Chem. Phys. 66 (1982) 141.
14. ROHLENA, K. and MASEK, K.; Acta Phys. Slov. 35 (1985a) 141.
15. ROHLENA, K. and MASEK, K.; Proc. "7th Intern. Symp. on Plasma Chem.", Eindhoven (Netherlands), (1985b) 1377-82.
16. KOSSYI, I. A., KOSTINSKI, A. Y., MATVEYEV, A. A. and SULAKOV, V. P.; Source Sci. Technol. 1 (1992) 207.
17. PRAVILOV, A. M., SMIRNOVA, L. G. and VILESOV, A. F.; Chem. Phys. Lett. 144 (1988) 469.
18. YOUNG, R. A., St. JOHN, G. A.; J. Chem. Phys. 57 (1972) 4835.
19. GOLD, M. F., THRUSH, B. A.; Faraday Discuss. Chem. Soc. 53 (1972b) 233.
20. VIDAUD, P. H., WAYNE, R. P., YARON, M. and VON ENGEL, A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 72 (1976) 1185.
21. RICARD, A., OSEGUERA, J., FALK, L., MICHEL, H. and GANTOIS, M.; IEEE Trans. on Plasma Sc. 18 (1990) 940.
22. YOUNG, R. A. and St. JOHN, P. D.; J. Chem. Phys. 48 (1968) 895-7.
23. BRANDT, B.; Proc. "VI Conf. Intern. Phénomènes d'Ionisation dans les Gaz" Vol.1 (1963) Paris, 43.
24. YAMASHITA, T.; J. Chem. Phys. 70 (1979) 4248-53.
25. SPENCE, D. and BURROW, P. D.; J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 57 (1972) 5516.
26. MORGAN, J. E. and SCHIFF, H. I.; Canad. J. Chem. 42 (1964) 2300-2.
27. SMITH, W. V.; J. Chem. Phys. 11 (1943) 110.

28. LAIDLER, K. J.; J. Phys. Chem. 53 (1949) 712.
29. GARSCADDEN, A. and NAGPAL, R.; Plasma Source Sci. Technol. (1994).
30. SOBRINHO, A. S. S.; Tese de Mestrado, UFSC (1993).
31. WRITHT, A. N. and NELSON, C. A.; Acad. Press. (1968).
32. KRETSCHMER, C. B. and PETERSEN, H. L.; J. Chem. Phys. 39 (1963) 1772.
33. FONTIJN, A., MEYER, C. B. and SCHIFF, H. I.; J. Chem. Phys. 40 (1964) 64.
34. KIN, C. Y. and BOUDART, M.; J. Phys. D 26 (1993) 163-176.
35. FERGUSON, E. E., FEHSENFELD, F. C. and SCHMELTEKOPF, A. L.; Advances in Atomic and Molecular Physics V, edited by D. R. Bates (Academic, New York, 1970).
36. MOISAN, M., LEPRINCE, P., BEAUDRY, C. and BLOYET, E.; IEEE Trans. Plasma Sci., PS-3 (1975) 55; US Patent: 4,049,940 (1977).
37. RICARD, A., BESNER, A., HUBERT, J. and MOISAN, M.; J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 21 (1988) L579.
38. CERNOGORA, G.; Tese de Doutorado, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay (1980).
39. DE SOUZA, A. R.; Tese de Doutorado, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay (1985).
40. SAFARI, R.; Tese de Doutorado, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay (1992).
41. MOISAN, M. and PELLETIER, J.; Microwave excited plasmas - Plasma Technology Vol. 4, New York: Elsevier (1992).
42. GORDIETS, B. and RICARD, A.; Plasma Sources Sci. Technol. 2 (1993) 158-163.



43. WINTERS, H. F.; J. Chem. Phys. 44 (1966) 1472.
44. NAHORNY, J., FERREIRA, C. M., GORDIETS, B., PAGNON, D., TOUZEAU, M. and VIALLE, M.; J.Phys D:Appl. Phys. 28 (1985) 738-747.
45. RICARD, A.; Rev. Phys. Appl. 24 (1989) 251-256.
46. KAUFMAN, F. and KELSO, J. R.; J.Chem. Phys. 32 (1960) 301.
47. BROWN, R. L.; J. Phys. Chem. 71 (1967) 2492.
48. MOISAN, M., LEPRINCE, P., MAREC, J. and ZAKZEWSKI, Z.; IEE conf.Pub. 143 (1976) 382.
49. PIPER, L. G., CALEDONIA, G.E. and KENNEALY, J.P.; J.Chem. Phys. 75 (1981) 2847.
50. RICARD, A. and DE SOUZA, A. R.; J. Phys. III. 4 (1994) 2593.
51. GOLDEN, D. E., BURNS, D. J. and SUTELIFFE, V.C.; Jr. Physcal Review A. 10 (6) (1974) 2123.
52. LAPORTE, C., BLOYET, E., DERVESEVIC, E., LEPRINCE, P., MAREC, J., POUHEY, M. and SAADA, S.; XVI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Dusseldorf (Germany) Vol.4 Inst. for Theoretical Physics - University of Dusseldorf (1983) 472-473.
53. BOISSE-LAPORTE, C., GRANIER, A., BLOYET, E., LEPRINCE, P. and MAREC, J.; J. Appl. Phys. 61 (1987) 1740.
54. HUDIS, M.; J. Appl. Phys. 44 (1973) 1489.
55. CHAPMANN, B.; Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching; New York, John - Willey & Sons (1980).
56. GORDIETS, B., MAMEDOV, S. and SHELEPIN, L.; Sov. Phys. JETP 40 (1975) 640.

57. DE SOUZA, A. R., GOUSSET, G., TOUZEAU, M. and KHIET, T.; J. Phys. B  
18 (1985) L661.