

Sandro Fernando Stolf

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DO  $CN$  NUMA  
DESCARGA ELÉTRICA EM FLUXO DE  $N_2 - CH_4$**

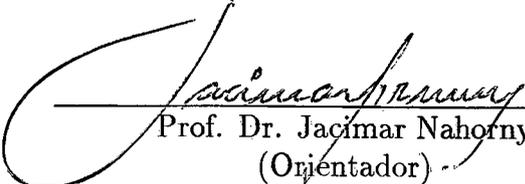
Dissertação submetida ao Curso de  
Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal de Santa Catarina para obtenção do  
grau de **Mestre em Física**  
Orientador: Prof. Dr. Jacimar Nahorny

Florianópolis  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Dezembro 1996

# ESTUDO DA FORMAÇÃO DO CN NUMA DESCARGA ELÉTRICA EM FLUXO DE $N_2 - CH_4$

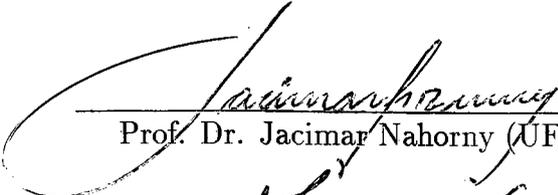
Sandro Fernando Stolf

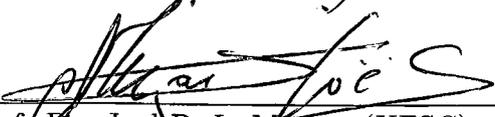
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de  
**Mestre em Física**  
especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo  
Programa de Pós-Graduação.

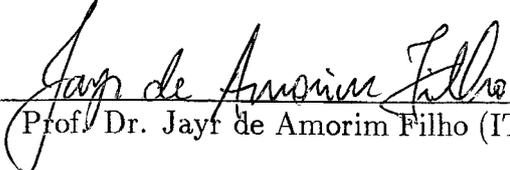
  
Prof. Dr. Jacimar Nahorny  
(Orientador)

  
Prof. Dr. Clederson Paduani  
(Coordenador)

Banca examinadora

  
Prof. Dr. Jacimar Nahorny (UFSC)

  
Prof. Dr. Joel R. L. Muzart (UFSC)

  
Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho (ITA)

À meu pai  
pela liberdade na escolha da profissão

À minha mãe  
pelo incessante incentivo

Ao meu amor  
pela sinceridade

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jacimar Nahorny por aceitar e bem conduzir a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza pelo estímulo à pesquisa científica, pela valorização do estudante e por permitir a realização do presente trabalho em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho por ter aceitado o convite para fazer parte da banca examinadora desse trabalho e com isso, colaborado para a sua melhor qualidade.

Ao Prof. Dr. Joel R. L. Muzart pela sinceridade nas críticas e sugestões.

Ao Prof. Dr. Carlos Viana Speller pelo apoio e coleguismo demonstrados.

Aos professores: Carlos A. Kuhnem, Jürgen F. Stilck, Marcelo Tragtemberg e Teodósio Kroin pelo exemplo que me foram e nos quais tentei balizar minha formação científica.

Aos colegas do curso de Pós-graduação em Física pela divisão das dificuldades e pela união dos esforços .

Ao Luis Felipe por me lembrar que as minhas dificuldades não são as únicas nem as maiores.

A Raquel, minha namorada, pela sinceridade e pelo amor (também à Física) que juntos propiciam nossa felicidade.

Ao Faixa Azul Clube de Amigos por acreditar que "os olho da cobra é verde..."

Aos amigos Elder, Carlos e Valentin pela convivência harmoniosa e ao Roberto pela sua amizade e compreensão.

Aos anônimos contribuintes (dentre os quais eu me incluo) que através dos impostos permitem a elaboração de trabalhos como esse.

Aos agentes financiadores CNPq e CAPES pelo indispensável apoio financeiro.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>9</b>
<b>RESUMO</b>	<b>10</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>11</b>
<b>Introdução</b>	<b>12</b>
<b>1 Aparato Experimental e Métodos de Medidas</b>	<b>14</b>
1.1 Descrição do Experimento . . . . .	14
1.1.1 Sistema de Descarga/Pós-descarga . . . . .	14
1.1.2 Condições de Fluxo . . . . .	16
1.2 Técnicas de Medidas . . . . .	19
1.2.1 Espectroscopia de Emissão . . . . .	19
1.2.2 Concentrações Relativas de CN e N . . . . .	20
1.2.3 Temperatura do Gás . . . . .	22
1.2.4 Campo Elétrico Reduzido . . . . .	27
<b>2 Modelo Teórico</b>	<b>29</b>
2.1 Descarga . . . . .	29
2.1.1 Função de Distribuição de Energia dos Elétrons . . . . .	30
2.1.2 Cinética da Molécula de Nitrogênio . . . . .	31
2.2 Pós-Descarga . . . . .	42
<b>3 Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
3.1 Temperatura do Gás . . . . .	43
3.2 Campo Elétrico Reduzido . . . . .	47
3.3 Função de Distribuição de Energia dos Elétrons . . . . .	51
3.4 Formação do radical $CN(B)$ . . . . .	53
<b>Conclusão</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Sistema de descarga e pós-descarga. . . . .	15
1.2	Distribuição rotacional do segundo sistema positivo do nitrogênio para a banda 0-0 . . . . .	24
1.3	Evolução da condutividade térmica em função da temperatura . . . . .	25
2.1	Variação do campo elétrico em função da corrente da descarga. . . . .	37
2.2	Variação da população vibracional do $N_2(C)$ em função da corrente da descarga. A linha contínua representa o resultado absoluto fornecido pelo modelo. . . . .	38
2.3	Evolução da densidade eletrônica em função da corrente da descarga. . . . .	39
2.4	Evolução da temperatura vibracional em função da corrente da descarga. . . . .	40
2.5	Evolução da temperatura do gás em função da corrente da descarga. . . . .	41
3.1	Evolução do estado $N_2(C)$ em comparação com campo elétrico reduzido em função da porcentagem de metano introduzida na descarga. . . . .	44
3.2	Temperatura do gás avaliada pelo método da distribuição rotacional (*); e à partir da temperatura da parede ( $\times$ ) em função da porcentagem de metano introduzida na descarga. . . . .	46
3.3	Campo elétrico medido na coluna positiva através de sondas de Langmuir. . . . .	47
3.4	Evolução do estado $N_2(B)$ em função da porcentagem de metano introduzida na descarga. . . . .	49
3.5	Campo elétrico reduzido em função da porcentagem de metano introduzida na descarga. . . . .	50
3.6	Função de distribuição de energia dos elétrons. . . . .	52
3.7	Evolução do estado $N_2^+(B)$ em função da porcentagem de metano introduzida na descarga. . . . .	53
3.8	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 0 cm na pós-descarga, 185mm do ânodo. . . . .	56
3.9	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 5 cm na pós-descarga. . . . .	57

3.10	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 10 cm na pós-descarga. . . . .	58
3.11	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 15 cm na pós-descarga. . . . .	59
3.12	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 20 cm na pós-descarga. . . . .	60
3.13	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 25 cm na pós-descarga. . . . .	61
3.14	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 30 cm na pós-descarga. . . . .	62
3.15	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 35 cm na pós-descarga. . . . .	63
3.16	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 40 cm na pós-descarga. . . . .	64
3.17	Evolução das intensidades das bandas $CN(B, 0)$ , $CN(B, 1)$ e átomos de N, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionada à descarga, para a posição 45 cm na pós-descarga. . . . .	65
3.18	Evolução da concentração dos átomos de nitrogênio em função da distância na pós-descarga para 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,20 % de metano na descarga. . . . .	66
3.19	Evolução da banda 0-0 do $CN(B)$ em função da distância na pós-descarga para 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,20 % de metano na descarga. . . . .	67
3.20	Evolução das bandas $CN(B, 0)$ e $CN(B, 1)$ , na região luminescente, em função da porcentagem de $CH_4$ adicionado a descarga. . . . .	68

## RESUMO

Compõe o conteúdo desse trabalho, estudos espectroscópicos de uma descarga em fluxo de misturas  $N_2-CH_4$ , com o objetivo de se investigar os mecanismos de formação do radical ciano ( $CN$ ). Efetuam-se medidas de temperatura do gás à partir da distribuição rotacional do segundo sistema positivo do nitrogênio e da temperatura da parede do tubo. Discutem-se os resultados obtidos e a validade desses dois métodos. O campo elétrico de manutenção da descarga é medido por intermédio de sondas eletrostáticas, em função da porcentagem de  $CH_4$  na descarga. O comportamento desse parâmetro é explicado com base nos processos de ionização associativa envolvendo moléculas em estados metaestáveis. É apresentado um modelo cinético para descargas em  $N_2$  puro, que fornece dados em bom acordo com os resultados experimentais. Esse modelo trata da solução da equação de Boltzmann homogênea para os elétrons, e de uma rotina numérica que descreve de maneira auto-consistente a cinética das partículas pesadas. São propostos, com base na literatura e nos resultados experimentais obtidos, mecanismos de formação do radical ciano ( $CN$ ), para as regiões da coluna positiva e da pós-descarga.

## ABSTRACT

Spectroscopy studies of  $N_2 - CH_4$  mixtures in a flowing glow discharge to investigate the mechanisms of cyano radical formation are the principal aim of this work. Measurements of gas temperature were made by the rotational distribution method of the second positive system of nitrogen and from wall temperature. The validity of the two methods is discussed. A kinetic model for a dc flowing discharge in pure  $N_2$  is presented. The results using this model are in good agreement with the experimental results. The model includes the solution of the homogeneous electron Boltzmann equation, and the rate balance equations for the most important excited vibrational and electronic levels, neutral and ionic species present in the discharge. Mechanisms of  $CN$  formation in the positive column and in the post-discharge region are proposed based on literature and on the experimental data.

# Introdução

O estudo de plasmas reativos em misturas contendo moléculas de nitrogênio, motiva atenção considerável por serem esses comumente empregados no processamento de materiais (“nitretação”, “carbonitretação”) [1, 2, 3]. Recentemente misturas  $N_2 - CH_4$ [4] foram empregadas na obtenção de superfícies metálicas mais resistentes a corrosão e ao desgaste mecânico.

Descargas elétricas em nitrogênio contendo pequenas concentrações de hidrocarbonetos também são usadas para estudos na formação do ciano ( $CN$ ), sendo esse um dos primeiros radicais detectados em abundância no meio interestelar[5]. Sob a ótica do processamento de materiais, a compreensão e o controle da cinética de formação do ciano é de fundamental importância na “carbonitretação” onde este radical está ligado aos mecanismos de produção e perda de átomos de carbono[5, 6, 7, 8]. Uma das possíveis teorias de formação do ciano envolve a recombinação radioativa em um processo a dois corpos, onde  $C$  e  $H$  ou  $C^+$  e  $H$  reagem para formar  $CH$  ou  $CH^+$  respectivamente e então, sucessivas reações químicas levam a formação de várias moléculas diatômicas, incluindo o  $CN$ .

Vale salientar que poucos são os estudos utilizando descargas  $N_2$ -hidrocarbonetos, visto que não existe até o momento um modelo cinético completo descrevendo de maneira correta a complexidade dos mecanismos reacionais envolvidos.

O presente trabalho objetiva investigar os mecanismos de formação do radical  $CN$  em uma descarga em fluxo de  $N_2 - CH_4$  onde o metano participa diretamente da descarga. O inconveniente deste procedimento é a impossibilidade de se aumentar muito a concentração de metano sob pena da formação de uma espécie de filme, cobrindo todo o tubo de descarga. Os experimentos foram efetuados nas seguintes condições :

$$\left\{ \begin{array}{l} i = 50 \text{ mA}; \\ p = 5 \text{ Torr}; \\ \phi_T = 100 \text{ sccm}(= 1,667 \text{ sccs}); \\ \%(CH_4) = 0 - 0,2. \end{array} \right.$$

Os parágrafos seguintes têm o objetivo de introduzir os assuntos tratados em cada capítulo desse trabalho.

No capítulo 1, descreve-se o sistema de descarga e se estabelece o regime de fluxo a que o gás está sujeito no tubo de descarga e pós-descarga. Ainda neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas durante a coleta de dados.

Um modelo para a cinética dos elétrons e outro para a cinética das partículas pesadas está apresentado no capítulo 2, para o caso de descargas em nitrogênio puro. Quanto

as partículas pesadas, o conjunto de reações físico-químicas é o mesmo apresentado para o caso de descargas em misturas  $N_2 - O_2$ , [9] excetuando-se aquelas envolvendo o oxigênio. A validade do modelo alterado, foi comprovada por comparação de seus resultados com os provenientes da experiência.

O capítulo 3 é dedicado a apresentação dos resultados experimentais. Desses resultados e considerando compreendida a cinética do  $N_2$ ; mecanismos reacionais envolvendo o  $CH_4$  e o radical  $CN$ , são propostos e discutidos segundo o conjunto de dados obtidos.

Por fim, as conclusões relativas aos resultados apresentados no capítulo 3 e ao trabalho efetuado estão expostas na respectiva seção.

# Capítulo 1

## Aparato Experimental e Métodos de Medidas

Neste capítulo são apresentados o dispositivo experimental e os fundamentos das técnicas de medidas empregadas. Encontram-se descritos na seção 1.1 os pormenores referentes a montagem dos sistemas de produção da descarga e pós-descarga, dos aparelhos de medidas necessários ao controle dos parâmetros experimentais e aquisição de dados. Devido a sua fundamental importância para o controle da mistura gasosa, dedica-se nessa seção especial atenção ao regime de escoamento gasoso utilizado neste trabalho. Os procedimentos empregados durante a realização das medidas estão descritos na seção 1.2, onde encontram-se especificadas as técnicas de espectroscopia de emissão, concentrações relativas, temperatura do gás e campo elétrico reduzido.

### 1.1 Descrição do Experimento

Será apresentado a seguir, o dispositivo experimental empregado na realização deste trabalho. O dispositivo descrito no parágrafo 1.1.1, é dedicado a um estudo de caráter fundamental das propriedades e do funcionamento de uma descarga elétrica em corrente contínua através de misturas gasosas  $N_2 - CH_4$ . Neste mesmo sistema é possível ainda o estudo da pós-luminescência da descarga, onde são realizadas medidas espectroscópicas com o objetivo de se determinar a concentração relativa de espécies atômicas e moleculares, relevantes para o tratamento de superfícies de materiais metálicos. As considerações sobre o fluxo estabelecido no sistema encontram-se no parágrafo 1.1.2.

#### 1.1.1 Sistema de Descarga/Pós-descarga

Os estudos de caráter fundamental foram realizados no dispositivo mostrado na figura 1.1. Os gases utilizados nesta experiência,  $N_2$  (99,999%) e a mistura  $CH_4-N_2$  (5,0%  $CH_4$ ) são adquiridos da White Martins e usados sem maior purificação. A entrada destes gases no sistema é efetuada por dois controladores de fluxo mássico modelo 825 (Edwards). Após o controle, os gases são misturados e entram em um tubo de Pirex com 7 mm de diâmetro interno e 440 mm de comprimento; que constitui o tubo de descarga. Neste tubo, estão transversalmente dispostos dois eletrodos cilíndricos distanciados de 180 mm. Os eletrodos são construídos em Ni/Cr e suportam correntes de até 100 mA. Duas sondas eletrostáticas de tungstênio distanciadas de 100 mm, estão instaladas axialmente ao tubo

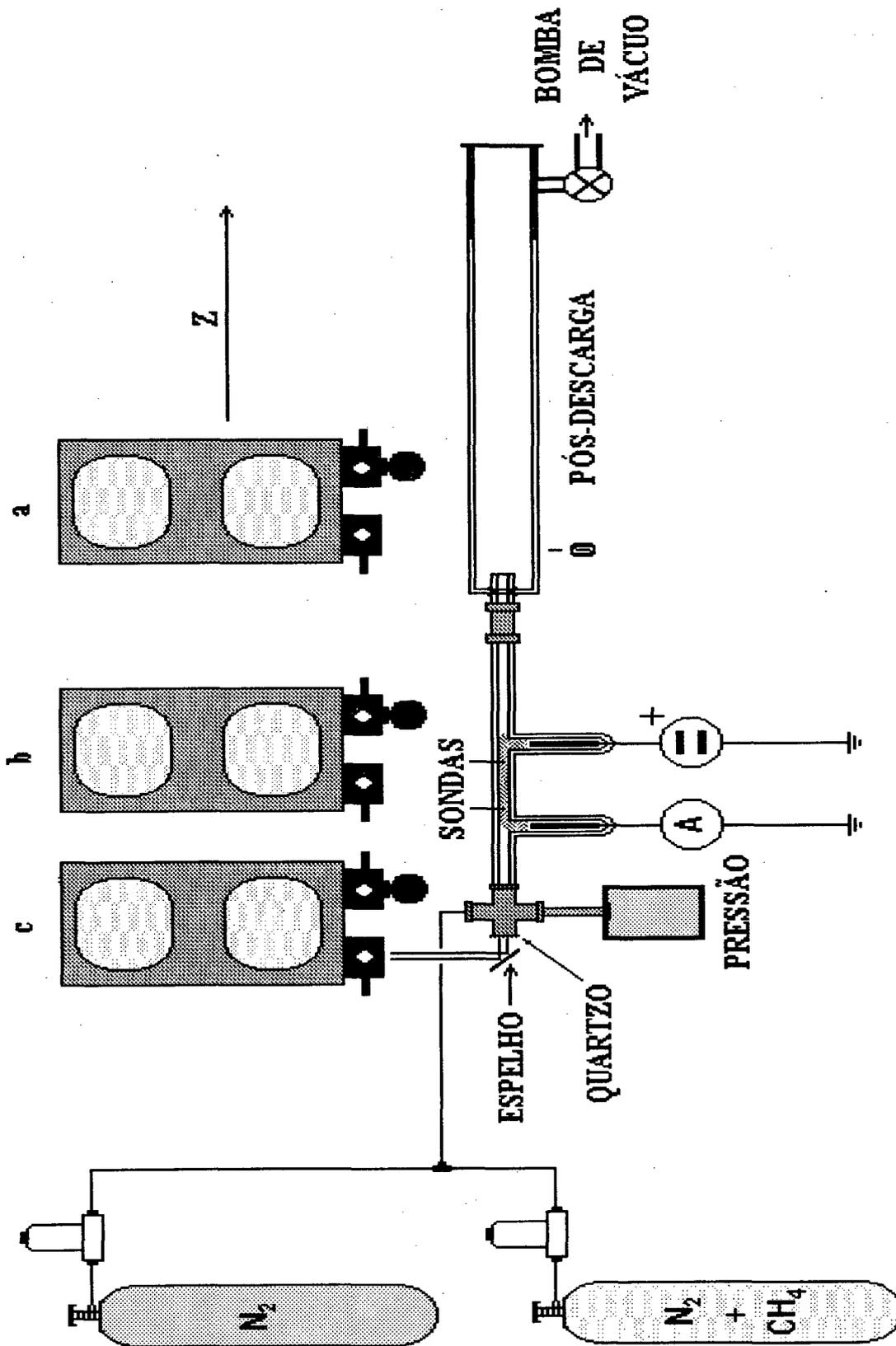


Figura 1.1 Sistema de descarga e pós-descarga.

de descarga de modo a permitir a leitura do valor do campo elétrico. A diferença de potencial que é estabelecida entre as sondas, é medida por intermédio de uma ponta de prova de alta impedância (Fluke 80k-6 - 1000:1) e um multímetro digital Dawer 2020. O meio ativo é gerado e mantido por uma fonte de corrente contínua (4000 V e 50 mA) de fabricação própria; sendo a corrente limitada por um banco de resistores variáveis e a sua medida, efetuada por um multímetro Minipa ET-2020. Entre os eletrodos, um termopar tipo cromel-alumel conectado a um termômetro digital Th1200C fornece o valor da temperatura da parede externa do tubo de descarga.

A pressão no interior do sistema é acompanhada através de um manômetro capacitivo modelo 600 Barocel (Datametrics-Edwards). Os indicadores de pressão e fluxo de gás são do tipo mostradores de painel ECB 450-3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> dígitos. Uma bomba primária de duplo estágio E2M40 (Edwards) com deslocamento nominal de 40 m<sup>3</sup>/h garante o vácuo no sistema.

A pós-descarga tem lugar em um tubo de 56 mm de diâmetro interno e 1000 mm de comprimento conectado axialmente à região da descarga.

As medidas espectroscópicas da descarga e pós-descarga, são realizadas por um monocromador Jobin Yvon HR 640 com distância focal de 640 mm equipado com uma rede de difração de 1200 linhas por milímetro. Na fenda de entrada do monocromador um conjunto de lentes permite um maior aproveitamento do sinal luminoso a ser resolvido. Uma fotomultiplicadora Hamamatzu R928 está conectada na fenda de saída do monocromador. O sinal elétrico desta fotomultiplicadora é levado para um computador IBM-PC através da interface "spectralink". No computador, o programa "Prism" é responsável pelo controle do monocromador e pela aquisição e tratamento dos sinais provenientes da fotomultiplicadora. Para o caso da análise espectroscópica da coluna positiva, as medidas são tomadas axialmente. Para isto, uma janela de quartzo foi colada em uma das extremidades do tubo. O sinal luminoso proveniente da descarga é então conduzido às lentes de focalização com o auxílio de um espelho plano. Na região da pós-descarga, o sinal luminoso foi tomado perpendicularmente ao tubo.

### 1.1.2 Condições de Fluxo

O regime da descarga é dito estacionário, isto significa que a população de átomos e ou moléculas neutras é continuamente alimentada pelo fluxo de gás e os produtos são continuamente bombeados pelo sistema de vácuo.

Para que se possa conhecer as condições de fluxo nesse tipo de descarga é necessário primeiramente, saber qual o livre caminho médio " $L$ " dos átomos e moléculas no tubo. Da teoria cinética dos gases,[10] tem-se a seguinte relação:

$$L = 8,589 \frac{\eta}{p} \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

onde “ $\eta$ ” é a viscosidade expressa em poise, “ $T$ ” a temperatura em Kelvin, “ $p$ ” pressão em Torr e “ $M$ ” massa molar em gramas. Os valores de “ $L$ ” para o nitrogênio e o metano no intervalo de temperaturas entre 200 a 1000 K e 200 a 600 K respectivamente estão apresentados na Tabela 1.1. Então, de posse do livre caminho médio e sendo o raio “ $r$ ” do tubo, a dimensão característica por onde flui o gás, defini-se o número de Knudsen como:

$$\mathcal{K} = \frac{L}{r} \quad (1.2)$$

e estabelecem-se as seguintes condições[10]:

1.  $\mathcal{K} < 0,01 \rightarrow$  fluxo viscoso;
2.  $\mathcal{K} > 1,00 \rightarrow$  fluxo molecular;
3.  $0,01 < \mathcal{K} < 1,00 \rightarrow$  regime transitório.

Gás	T(K)	$\eta$ ( $\mu$ poises)	L (cm) $10^{-4}$	$\mathcal{K} 10^{-4}$	$\mathcal{R} 10^{-4}$
N <sub>2</sub>	200	129	5,92	1,69	11,87
	300	180	10,12	2,89	5,67
	400	222	14,41	4,12	3,45
	500	261	18,94	5,41	2,35
	600	295	23,46	6,70	1,73
	1000	415	42,60	12,2	0,74
CH <sub>4</sub>	200	78	4,67	1,34	11,22
	300	112	8,33	2,38	5,21
	400	143	12,28	3,51	3,06
	500	170	16,32	4,66	2,06
	600	194	20,41	5,83	1,50

**Tabela 1.1** Grandezas físicas características do fluxo em uma descarga elétrica em função da temperatura, segundo o Handbook of chemistry and physics

Outra condição que deve ser verificada para uma completa caracterização do fluxo é o número de Reynolds[10]. Este número permite saber se o regime é laminar ou turbulento e é definido por:

$$\mathcal{R} = \left( \frac{m}{\pi \eta k T} \right) \frac{Q}{r} \quad (1.3)$$

onde “ $m$ ” é a massa molecular, “ $k$ ” a constante de Boltzmann, “ $T$ ” a temperatura em Kelvin, “ $r$ ” o raio do tubo e “ $Q$ ” o fluxo em sccm[11]. De acordo com o número de Reynolds, o fluxo é dividido em:

1.  $\mathcal{R} < 2000$  fluxo laminar;

2.  $\mathcal{R} > 2000$  fluxo turbulento.

Nas condições experimentais utilizadas, não foram encontrados valores de temperatura do gás inferiores a 200 K e nem superiores a 1000 K, para todas as misturas  $N_2 - CH_4$  estudadas; como pode ser verificado na seção 3.1 do capítulo 3. Assim pode-se concluir, de acordo com os resultados obtidos para  $\mathcal{K}$  e  $\mathcal{R}$  apresentados na tabela 1.1, que a descarga opera em regime de escoamento laminar viscoso.

Ainda, com relação a caracterização do fluxo na região da descarga defini-se a velocidade média de escoamento do gás ao longo do tubo como[10]:

$$\bar{v} = \frac{Q}{\pi r^2 p} \quad (1.4)$$

A validade desta expressão depende da não existência de um gradiente axial de pressão que pode ser verificado fazendo-se uso da equação de Poiseuille[10]. Esta equação pode ser expressa por:

$$p(z) = \left( p_o^2 - \frac{16\eta z}{\pi r^4} Q \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

onde além das grandezas já definidas tem-se “ $p_o$ ” a pressão medida no ponto de referência e “ $p(z)$ ” a pressão determinada no ponto “ $z$ ” ao longo da coordenada axial. A equação de Poiseuille será válida se as seguintes condições forem observadas[10]:

1. o gás é incompressível;
2. o perfil da velocidade do fluxo é constante ao longo de todo o comprimento  $l$ ;
3. não existe movimento turbulento no gás;
4. a velocidade do fluxo nas paredes do tubo é zero.

Valendo-se então da equação 1.5 e assumindo-se as quatro condições acima apresentadas, calcula-se a pressão a uma distância de 40 cm de onde é realizada sua medida. Assim verifica-se que:

$$\Delta p \approx 0,01 Torr. \quad (1.6)$$

Sendo o valor de “ $\Delta p$ ”, da ordem da precisão do medidor de pressão, permite assumir que nas condições deste trabalho, não há gradiente de pressão axial e portanto podemos determinar a velocidade média de escoamento do gás à partir da equação 1.4, tal como foi definida. Efetuando-se os cálculos acima propostos chega-se a um valor de 6,6 m/s para a velocidade média das partículas no tubo de descarga.

A região de pós-descarga, pode ser caracterizada como pós-descarga próxima (early afterglow) para regiões entre  $(0,5 - 5) \cdot 10^{-2}$  s e pós-descarga distante (late afterglow), para regiões entre  $(1 - 5) \cdot 10^{-1}$  s[12]. A avaliação das espécies na pós-descarga, foi realizada na pós-descarga distante com um valor de 10,3 cm/s para a velocidade média das partículas.

## 1.2 Técnicas de Medidas

Devido a sua grande importância no âmbito da física experimental, são relatadas nesta seção as técnicas utilizadas para a obtenção dos parâmetros elétricos da descarga bem como dos dados espectroscópicos da região da coluna positiva e da pós-descarga, dando-se os fundamentos teóricos relevantes acerca das medidas efetuadas.

### 1.2.1 Espectroscopia de Emissão

Se um conjunto de átomos ou moléculas for colocado em um ambiente fechado, estes irão absorver energia desse ambiente, por exemplo de um campo eletromagnético. Esta energia poderá ser armazenada na forma de energia cinética translacional, vibracional e/ou rotacional. Como as moléculas e os átomos do gás estarão em movimento, ocorrerão uma variedade de colisões entre as partículas presentes neste ambiente. Usualmente, as partículas possuem duas formas de armazenar energia: energia cinética devido ao seu movimento e energia potencial, que pode ainda aparecer na forma de excitação eletrônica, ionização, etc. Estas colisões, responsáveis pela transferência de energia entre as partículas podem ser divididas em elástica e inelástica.

As colisões elásticas são processos onde ocorrem somente troca de energia cinética. Uma colisão inelástica não apresenta restrição, ou seja, energia potencial também pode ser trocada.

São as colisões inelásticas as responsáveis pelos processos de excitação e relaxação das espécies. No processo de excitação o impacto de um elétron com um átomo ou molécula transfere energia para um elétron ligado, habilitando este a saltar para um nível energético superior, diz-se então que este átomo ou molécula está excitado. No caso de moléculas, excitações vibracionais e rotacionais também são possíveis.

Uma característica evidente da coluna positiva de uma descarga elétrica é sua luminosidade, indicando a presença de processos de emissão espontânea ou relaxação de átomos em estados eletrônicos excitados e/ou moléculas, eletrônica, vibracional e rotacionalmente excitadas.

A luz proveniente da descarga elétrica é analisada pela técnica de espectroscopia de emissão. Esta técnica vale-se de um instrumento denominado espectrômetro ótico ou simplesmente monocromador[13]. A função, deste aparelho é decompor luz policromática em suas componentes monocromáticas e deste modo avaliar a presença e a quantidade destas componentes.

Utiliza-se aqui a espectroscopia de emissão para se determinar a presença e as concentrações relativas dos átomos de nitrogênio ( $[N]$ ) e do radical ciano ( $[CN]$ ), na região da pós-descarga. Para tal emprega-se a técnica descrita no parágrafo seguinte. Quanto a coluna positiva, foram avaliados os seguintes estados:  $CN(B)$ ,  $N_2(B)$ ,  $N_2^+(B)$  e  $N_2(C)$ , em

função das condições experimentais descritas na introdução. As medidas espectroscópicas dos estados acima relacionados foram realizadas segundo o exposto abaixo:

- Na região de pós-descarga, o monocromador foi posicionado transversalmente ao tubo de pós-descarga a uma distância aproximada de 30 cm, como está mostrado na figura 1.1, posição “a”. O sistema ótico focaliza a imagem da região a ser estudada, sobre a fenda de entrada do aparelho, que como a fenda de saída foi ajustada em 300  $\mu\text{m}$  de abertura. Este valor de abertura das fendas implica na perda de resolução, mas é necessário devido ao fraco sinal proveniente da pós-luminescência. Ao longo da pós-descarga, medidas espectroscópicas das emissões das cabeças das bandas (11-7) do  $N_2(B)$ , (0-0) e (1-1) do  $CN(B)$  são realizadas em função da coordenada axial “z”, em intervalos de 5 cm.
- Na descarga, mantendo-se o mesmo sistema ótico de focalização, mas agora deslocando o monocromador para a posição “b”, mostrada na figura 1.1, registram-se as intensidades das cabeças de banda:

(0 - 0) - 3883 Å	$CN(B) \rightarrow CN(X)$
(1 - 1) - 3871 Å	$CN(B) \rightarrow CN(X)$
(11 - 7) - 5804 Å	$N_2(B) \rightarrow N_2(A)$
(0 - 0) - 3371 Å	$N_2(C) \rightarrow N_2(B)$
(0 - 0) - 3914 Å	$N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$

Como trata-se de medidas na região potencialmente luminosa da descarga, as fendas de entrada e saída foram reajustadas para 40  $\mu\text{m}$  de abertura, evitando-se assim uma saturação da fotomultiplicadora e aumentando o poder de resolução do monocromador. Para as medidas do espectro rotacional do segundo sistema positivo do nitrogênio o monocromador é deslocado para a posição “c” (ver figura 1.1), de forma que o sinal luminoso é enviado ao sistema ótico por meio de um espelho plano como descrito no parágrafo 1.1.1.

Para todas as medidas espectroscópicas realizadas, a tensão de alimentação da fotomultiplicadora foi mantida em 800 V.

## 1.2.2 Concentrações Relativas de CN e N

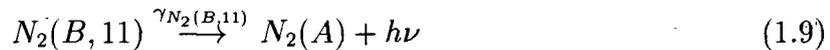
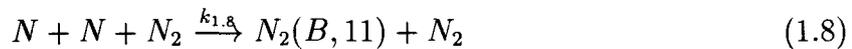
A intensidade emitida por uma transição vibracional, depende diretamente da população “ $n_k$ ” do nível superior, do coeficiente de emissão espontânea “ $A_{ik}$ ”, da diferença em energia entre os níveis superior e inferior “ $h\nu_{ki}$ ” e de uma constante “ $C_\lambda$ ” que traz informações sobre a resposta espectral do sistema de detecção (monocromador, lentes de focalização e fotomultiplicadora) e a geometria do sistema de coleção de luz. Aqui “ $k$ ”

e “*i*” denotam respectivamente o estado superior e inferior. Matematicamente, isto pode ser expresso por:

$$I_{ki} = C_{\lambda} A_{ki} n_k h\nu_{ik} \quad (1.7)$$

onde “*I<sub>ki</sub>*” somente será absoluta se for conhecida a resposta espectral do sistema e se toda luz produzida pela descarga for utilizada na medida. No entanto, esta situação não é fácil de ser implementada na prática. Deste modo as intensidades registradas por este método e por conseguinte as populações dos níveis vibracionais, têm evidentemente um caráter não absoluto.

Na região da pós-descarga, foram observadas as transições vibracionais (0-0) e (1-1) do sistema violeta do CN, e indiretamente através da banda (11-7) do primeiro sistema positivo do nitrogênio, a concentração relativa dos átomos de nitrogênio. A banda referente a transição (11-7) acima citada, é frequentemente utilizada na determinação da concentração de átomos de nitrogênio, [12, 14, 15, 16, 17] através da reação:



onde  $k_{1,8} = 2,4 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}$  [14]. Da condição estacionária estabelecida no parágrafo 1.1.2 implica que a população do estado  $N_2(B, 11)$  não varia quando tomado em função da coordenada temporal “*t*”, ou seja:

$$\frac{d}{dt} [N_2(B, 11)] = k_{1,8} [N][N][N_2] - \gamma_{N_2(B,11)} [N_2(B, 11)] = 0 \quad (1.10)$$

onde “ $\gamma_{N_2(B,11)}$ ” é a constante que denota a perda de  $N_2(B)$  por emissão espontânea. Deste modo a concentração de átomos de nitrogênio [N] dependerá da raiz quadrada da concentração da molécula de nitrogênio no estado (B,11) [17]:

$$[N_2(B, 11)] = \frac{k_{1,8}}{\gamma_{N_2(B,11)}} [N]^2 [N_2]. \quad (1.11)$$

Usando a equação 1.11 na equação 1.7, chega-se a uma expressão para a concentração de átomos de N:

$$\begin{aligned} I_{N_2(B,11)} &= C_{\lambda} [N_2(B, 11)] A_{7,11} h\nu_{11,7} \\ I_{N_2(B,11)} &= C'_{\lambda} [N_2] [N]^2 \\ [N] &= \left( \frac{I_{N_2(B,11)}}{[N_2] C'_{\lambda}} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Portanto pode-se obter a concentração dos átomos de nitrogênio por meio da intensidade da emissão da banda (11-7) do primeiro sistema positivo da molécula de nitrogênio.

### 1.2.3 Temperatura do Gás

Entre os vários parâmetros de funcionamento de uma descarga elétrica, a temperatura do gás " $T_g$ ", destaca-se pela sua importância tanto do ponto de vista da física fundamental quanto das aplicações de tais descargas. Com este parâmetro pode-se fazer o balanço térmico da descarga e assim determinar a quantidade de energia dissipada na coluna positiva, que é transformada em calor. Determina-se também, a partir de " $T_g$ ", a densidade das espécies neutras ( $n_o$ ) e por conseqüência o campo elétrico reduzido ( $E/n_o$ ), sendo este essencial para a obtenção da solução da equação de Boltzmann para os elétrons.

Desta maneira para se obter o valor de " $T_g$ ", em função das condições experimentais de operação da descarga elétrica estudada, faz-se uso de duas técnicas experimentais. A primeira permite obter o valor de " $T_g$ " à partir da distribuição rotacional de um determinado nível vibracional; a segunda consiste em determinar " $T_g$ " com base na solução da equação de transferência de calor e da medida da temperatura da parede do tubo de descarga. Estas duas técnicas são discutidas na seqüência desta seção.

#### Temperatura determinada por espectroscopia de emissão

A distribuição dos níveis rotacionais de moléculas no estado fundamental é essencialmente igual a temperatura de translação das moléculas do gás. Isto acontece devido ao elevado número de colisões neutro-neutro ( $\approx 10^5 s^{-1}$ ) que permite uma rápida redistribuição de energia entre rotação e translação, desde que a energia entre os níveis rotacionais seja menor do que a energia de translação. Portanto, para se saber a temperatura do gás em uma determinada condição, basta se conhecer a distribuição rotacional de um nível vibracional das moléculas no estado eletrônico fundamental. Como a molécula de nitrogênio é apolar, ela não apresenta momento de dipolo induzido. Portanto, não há transição entre níveis vibracionais (rotacionais) de um mesmo estado eletrônico (neste caso o fundamental). Deste modo torna-se necessário analisar a estrutura rotacional de estados eletrônicos excitados. O equilíbrio entre a temperatura " $T_r$ " fornecida pela distribuição rotacional de um estado eletrônico excitado e a temperatura do gás, pode ser aceito se o tempo de vida do estado excitado for grande o suficiente para permitir que as colisões entre as moléculas deste estado e as moléculas do estado fundamental, resultem em uma redistribuição de energia, ou seja, entrem em equilíbrio termodinâmico.

Se a condição descrita no parágrafo anterior não for verificada, pode-se ainda determinar " $T_r$ " a partir do espectro rotacional do estado excitado. Para isto ser possível, o processo de excitação para o estado superior a partir do estado fundamental deverá ocorrer única e exclusivamente por impacto eletrônico direto, respeitando o princípio de Frank e Condon [18]. Isto verificado, garante que a distribuição rotacional do estado fundamental é "copiada" para o estado superior [19]. Ainda deve-se impor a condição de que o único

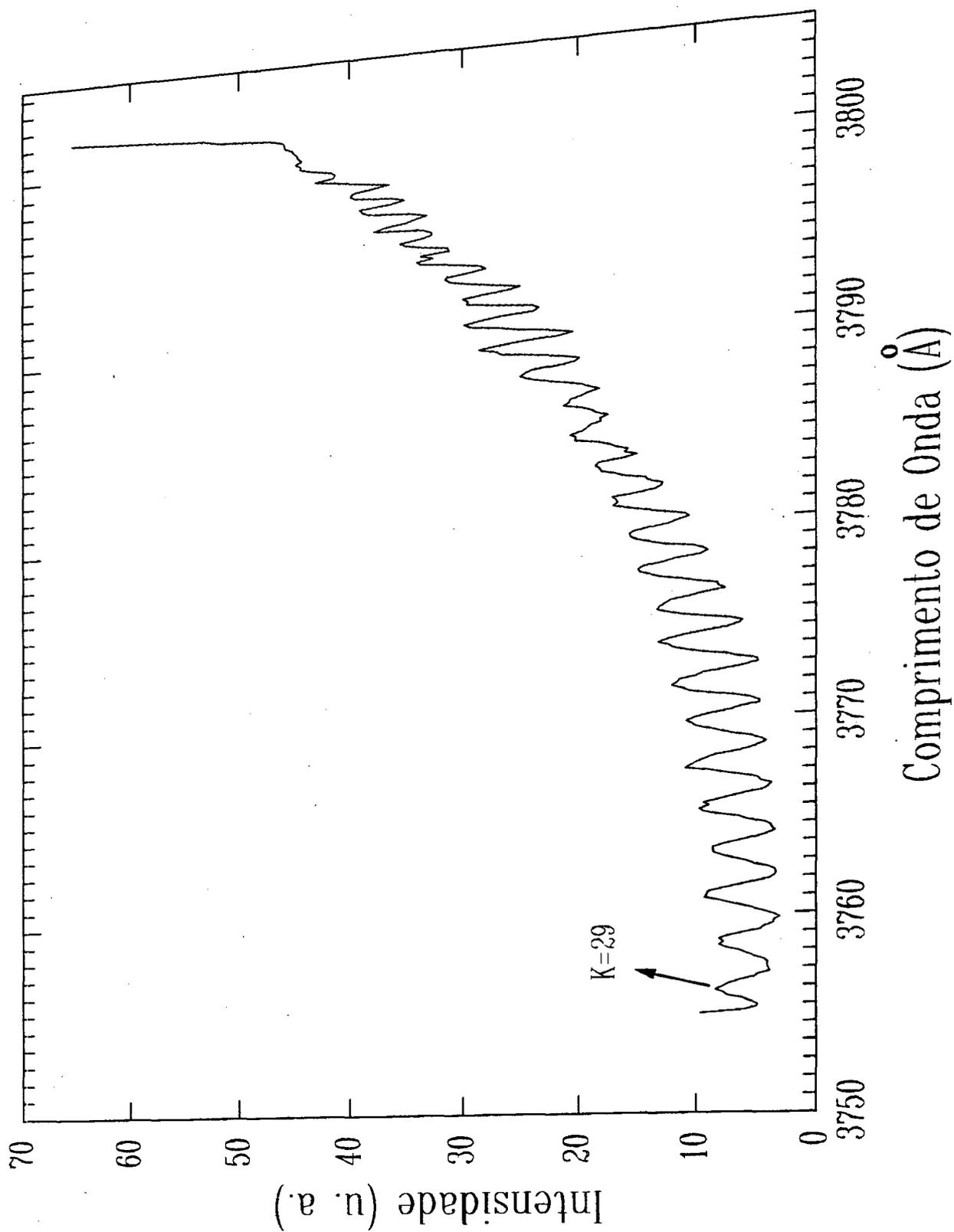


Figura 1.2 Distribuição rotacional do segundo sistema positivo do nitrogênio para a banda 0-0

meio de destruição do estado excitado seja a emissão espontânea .

Com estas premissas, levanta-se a distribuição rotacional das seqüências (0-0), (0-2) e (0-3) do segundo sistema positivo do nitrogênio. A figura 1.2 apresenta um exemplo típico destas bandas.

As estruturas rotacionais dos estados  $N_2(C^3\Pi_g)$  e  $N_2(B^3\Pi_u)$  são descritas por:

$$\vec{K} = \vec{\Lambda} + \vec{N}$$

onde “ $\vec{K}$ ” é o momento angular de rotação e “ $\vec{N}$ ” o momento de rotação dos elétrons em torno dos núcleos. Para os níveis elevados, “ $\vec{K}$ ” é suficientemente grande para interagir diretamente com o spin total dos elétrons, “ $\vec{S}$ ”:

$$\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}.$$

Assumindo-se um distribuição de Boltzmann, a intensidade das raias rotacionais do estado  $N_2(C^3\Pi_g)$  no ramo  $\mathbf{R}$ [18] é dado por:

$$I(J') = \nu^4 S(J') \exp \left[ \frac{-hcB_v K'(J'+1)}{kT_r} \right] \quad (1.13)$$

Onde “ $J'$ ” é o nível rotacional do estado  $N_2(C^3\Pi_g)$ , “ $I(J')$ ” a intensidade da raia rotacional, “ $B_v$ ” a constante vibracional do nível superior, “ $\nu$ ” a frequência de transição, “ $S(J')$ ” o fator de Hönl-London[18] e “ $T_r$ ” a temperatura rotacional. Ao se traçar um gráfico de  $\ln(I(J')/\nu^4 S(J'))$  em função de  $J'(J'+1)$ , obtem-se uma reta de cuja inclinação “ $\alpha$ ” resulta a temperatura rotacional do estado  $N_2(C^3\Pi_g)$ , segundo a expressão[18]:

$$T_r = \frac{-hcB_v}{k\alpha}. \quad (1.14)$$

Como já foi verificado em trabalhos anteriores[20], a temperatura rotacional obtida através da transição  $N_2(C^3\Pi_g) \rightarrow N_2(B^3\Pi_u)$  é representativa da temperatura do gás.

### Temperatura determinada à partir da temperatura da parede

Através da medida da temperatura da parede externa do tubo de descarga, pode-se estimar a temperatura do gás, se:

toda a potência injetada na coluna positiva for dissipada sob a forma de calor.

Para descrever a variação radial da temperatura do gás fez-se uso da equação de Elenbaas-Heller[21] para transferência de calor.

$$\nabla(\kappa \nabla T_g) = -\vec{j}(r) \cdot \vec{E} \quad (1.15)$$

onde “ $\nabla T_g$ ” é o gradiente da temperatura do gás “ $T_g$ ”, “ $\kappa$ ” é a condutividade térmica do gás neutro, “ $\vec{j}(r)$ ” a densidade de corrente da descarga e “ $\vec{E}$ ”, o campo elétrico. O produto “ $\vec{j}(r) \cdot \vec{E}$ ” é a potência “ $P(r)$ ” por unidade de volume dissipada na coluna positiva. O sinal negativo aparece para que seja satisfeito o segundo princípio da termodinâmica[22]. Para uma geometria cilíndrica e assumindo que a descarga é homogênea nos graus de liberdade azimutal e longitudinal, com relação à temperatura e a corrente da descarga, a equação 1.15 será escrita como:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \kappa(T_g) \frac{dT}{dr} \right) = -j(r)E \quad (1.16)$$

onde verifica-se que “ $\kappa$ ” depende da temperatura do gás “ $T_g$ ”[23] segundo a relação,

$$\kappa(T_g) = \kappa_0 \cdot T^m$$

$$\kappa(T_g) = 2,44 \cdot 10^{-3} T^{0,81} \quad \text{para o nitrogênio}$$

$$\kappa(T_g) = 2,51 \cdot 10^{-4} T^{1,27} \quad \text{para o metano} \quad (1.17)$$

Estas relações foram obtidas a partir dos dados apresentados na figura 1.3.

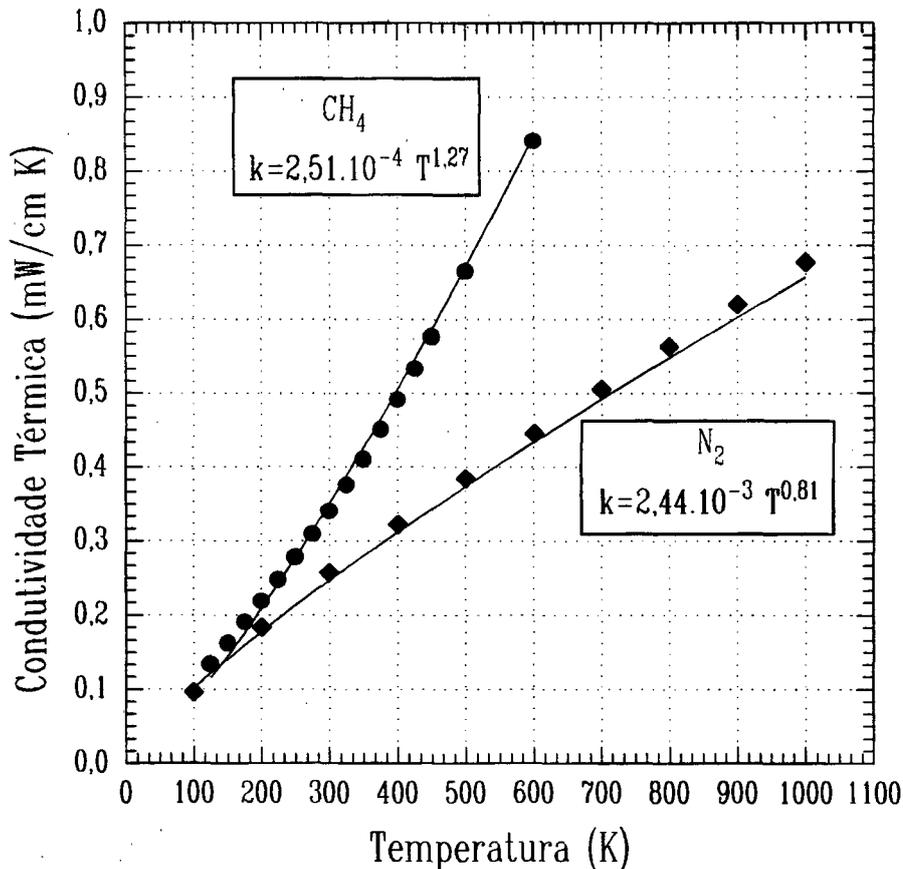


Figura 1.3 Evolução da condutividade térmica em função da temperatura

Para se determinar  $P(r) = j(r).E$ , será utilizado um perfil de Bessel para a distribuição radial de densidade de corrente[24]:

$$j(r) = j_0 J_0 \left( \frac{2,405r}{r_0} \right) \quad (1.18)$$

sendo “ $r_0$ ” o raio do tubo, “ $r$ ” a posição radial relativa ao centro do tubo, “ $j_0$ ” o valor da densidade de corrente em  $r = 0$  e  $J_0(2,405r/r_0)$  a função de Bessel de ordem zero de modo que para:

$$r = \begin{cases} 0 \rightarrow J_0(0) = 1 \\ r_0 \rightarrow J_0(2,405) = 0 \end{cases} \quad (1.19)$$

A corrente da descarga é obtida integrando-se a densidade de corrente, segundo a expressão abaixo:

$$i = \int_0^{r_0} j_0 J_0 \left( \frac{2,405 r}{r_0} \right) 2\pi r dr. \quad (1.20)$$

A resolução da integral acima fornece a densidade de corrente:

$$j_0 = \frac{2,316}{\pi r_0^2} i. \quad (1.21)$$

E desta maneira, chega-se a expressão para a potência dissipada por unidade de volume na coluna positiva:

$$P(r) = \frac{2,316}{\pi r_0^2} i J_0 \left( \frac{2,405}{r_0} r \right) E. \quad (1.22)$$

onde “ $E$ ” representa o módulo do campo elétrico axial.

Usando a expressão 1.22 a equação para transferência de calor pode ser escrita como:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \kappa(T_g) \frac{dT}{dr} \right) + \delta J_0 \left( \frac{2,405}{r_0} r \right) = 0 \quad (1.23)$$

com  $\delta = \frac{2,316}{\pi r_0^2} i E$ .

Da integração da equação 1.23 resulta a lei para a variação da temperatura em função do raio do tubo  $r$ :

$$T_g^{(m+1)}(r) - T_g^{(m+1)}(r_0) = \frac{\delta (m+1)}{\kappa_0} \left( \frac{r_0}{2,405} \right)^2 J_0 \left( \frac{2,405}{r_0} r \right). \quad (1.24)$$

Como as medidas de temperatura foram realizadas com o termopar instalado na parede externa do tubo, e supondo que não há diferença significativa entre a temperatura da parede interna com a externa, então pode-se dizer que,

$$T_{parede} \equiv T_g(r_0)$$

então a temperatura no centro do tubo será dada por:

$$T_g(0) = \left[ T_{parede}^{(m+1)} + \frac{\delta (m+1)}{\kappa_0} \left( \frac{r_0}{2,405} \right)^2 \right]^{\frac{1}{m+1}} \quad (1.25)$$

Os valores de  $\kappa_o$  e  $m$  são aqueles da equação 1.17 para o nitrogênio e  $r_o$  é igual a 3,5mm. A validade desta equação será discutida no capítulo 3, à partir dos dados experimentais obtidos.

### 1.2.4 Campo Elétrico Reduzido

O campo elétrico estabelecido na região luminescente[25, 11] atua sobre as partículas carregadas do gás, ou seja, elétrons e íons. Os elétrons são pouco massivos, portanto adquirem uma energia muito maior do que a energia adquirida pelos íons. Deste modo, a densidade de corrente eletrônica é muito maior que a densidade de corrente iônica[11]. Isto implica que as sondas eletrostáticas que estiverem instaladas axialmente na região da coluna positiva, serão muito mais atingidas por elétrons que por íons. Pode-se dizer então que estas sondas adquirem uma carga efetiva negativa, ou seja, estão polarizadas negativamente[11]. Contudo, analisando-se as sondas separadamente, pode-se verificar que, a sonda que estiver mais próxima do catôdo da descarga será polarizada menos negativamente do que aquela que estiver mais próxima do ânodo. Como os elétrons são acelerados do catôdo para o ânodo, sua energia aumenta quando estes estiverem mais próximos do ânodo. Com energia maior, o número de colisões também será maior; portanto a sonda que estiver mais próxima do ânodo será polarizada mais negativamente. Assim sendo, estabelece-se uma diferença entre os potenciais das duas sondas. Esta diferença de potencial medida por intermédio de uma sonda de alta impedância, fornece o módulo do campo elétrico segundo a relação:

$$|\vec{E}|_{axial} = \frac{\Delta U}{\Delta x} \quad (1.26)$$

onde “ $\Delta U$ ” é a diferença de potencial elétrico e “ $\Delta x$ ”, a distância que separa as duas sondas.

A corrente coletada pela sonda de alta impedância é 10.000 vezes menor que a corrente de manutenção da descarga, ou seja, esta perturbação pode certamente ser desconsiderada.

Contudo, como será visto no capítulo seguinte, o parâmetro mais importante para qualquer análise na coluna positiva, é a razão entre campo elétrico e a densidade de neutros da descarga. Esta razão denominada *campo elétrico reduzido* e denotada por  $E/n_o$  é fundamental na obtenção da função de distribuição dos elétrons e indispensável na determinação dos coeficientes de excitação dos estados atômicos e moleculares. A razão  $E/n_o$ , é representativa da energia que o elétron ganha do campo elétrico no livre caminho médio.

A densidade de neutros  $n_o$ , é calculada utilizando-se a equação dos gases perfeitos,

$$n_o = 9,66 \cdot 10^{18} \cdot \frac{p}{T} \quad (1.27)$$

onde, " $p$ " é a pressão em Torr, " $T$ " a temperatura do gás em Kelvin.

## Capítulo 2

### Modelo Teórico

Um modelo teórico procura descrever ou explicar as propriedades de um sistema real. Quanto melhor for o acordo entre o modelo e a realidade, mais informações são conhecidas e maior é o controle sobre o referido sistema.

Neste capítulo, trata-se em primeiro lugar de compreender o comportamento dos elétrons na coluna positiva da descarga. Isto é efetuado por um programa desenvolvido pela equipe do professor C. M. Ferreira do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa[26]. Este programa será sucintamente descrito na seção 2.1.1. Deste modelo obtemos a Função de Distribuição de Energia dos Elétrons (F.D.E.E.), que é a solução da Equação de Boltzmann para os elétrons.

Os processos envolvendo partículas pesadas, que ocorrem na região da descarga e pós-descarga, são os principais objetos de estudo deste trabalho com base na solução numérica de um sistema de equações diferenciais envolvendo ganhos e perdas de espécies atômicas e moleculares em estados neutro e excitados. Este segundo modelo, que constitui a cinética das espécies citadas, foi inicialmente desenvolvido pelo professor B. Gordiets do Instituto Lebedev de Moscou, para descargas elétricas em misturas Nitrogênio-Oxigênio[27]. Na seção 2.1.2 está descrito o referido modelo para a região da descarga, com base nas modificações efetuadas para adaptá-lo às condições experimentais deste trabalho. Ainda nesta seção são apresentadas as considerações necessárias ao cálculo das densidades de espécies ativas para a região da pós-descarga, à partir dos cálculos realizados na coluna positiva.

Os mecanismos cinéticos envolvendo a molécula de metano serão apresentados no capítulo 3 durante as discussões dos resultados encontrados.

#### 2.1 Descarga

De maneira simples, define-se descarga elétrica como a passagem de corrente elétrica através de um meio gasoso. Quando isto acontecer, serão formadas várias regiões de características distintas, dentre as quais destacam-se: a região catódica, a região anódica e a região luminescente [11, 25]. Da região luminescente, faz parte a coluna positiva, que é o objeto de estudo deste trabalho. Esta região, por sua vez tem a propriedade de ser axialmente uniforme com relação aos parâmetros elétricos espaciais e óticos, constituindo

aproximadamente o que se conhece como plasma fracamente ionizado.

### 2.1.1 Função de Distribuição de Energia dos Elétrons

Numa descarga os elétrons de energia média, não tem condições de ionizar as partículas neutras, apesar de sua energia ser razoavelmente alta. Portanto não são estes elétrons os responsáveis pela manutenção da descarga. Como conseqüência, torna-se necessário descrever todos os elétrons da descarga. Felizmente pode-se utilizar aqui os conhecimentos adquiridos da Mecânica Estatística, ou seja, os elétrons podem ser descritos por uma *função de distribuição*  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ .

Levando em conta as colisões sofridas pelos elétrons, a função de distribuição é regida pela equação,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_r(\vec{v}f) + \nabla_v(\vec{a}f) = B(f) \quad (2.1)$$

onde “ $\vec{a}$ ” é a aceleração dos elétrons devido ao campo elétrico, “ $\vec{v}$ ” a velocidade e “ $B(f)$ ” a *integral de colisão*. A equação 2.1 é conhecida como *Equação de Boltzmann*. Para tornar mais claro a função dos termos que a compõe, a *Equação de Boltzmann* pode ser escrita como[26]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} \left[ \left( \frac{eE}{N} \right)^2 \frac{u}{3 \sum_s \delta_s \sigma_{cs}^e} \frac{df}{du} + \left( \sum_s \delta_s \frac{2m}{M_s} \sigma_{cs} \right) u^2 \left( f + kT_g \frac{df}{du} \right) + 4 \left( \sum_s \delta_s B_{0s} \sigma_{0s} \right) u f \right] \\ + \sum_s \delta_s \left\{ \sum_Y \left[ (u + u_Y) \sigma_{X,0}^Y(u + u_Y) f(u + u_Y) - u \sigma_{X,0}^Y(u) f(u) \right] \right\} \\ + \sum_s \delta_s \left\{ \sum_{i < j} [\delta_{is} ((u + u_{ij}) \sigma_{ij}(u + u_{ij}) f(u + u_{ij}) - u \sigma_{ij}(u) f(u)) \right. \\ \left. + \delta_{js} (u \sigma_{ij}(u) f(u - u_{ij}) - (u + u_{ij}) \sigma_{ij}(u + u_{ij}) f(u))] \right\} = 0 \quad (2.2) \end{aligned}$$

O **primeiro termo**, representa a energia fornecida aos elétrons pelo campo elétrico “ $E$ ” estabelecido na coluna positiva, onde “ $e$ ” é o módulo da carga do elétron, “ $\delta_s$ ” é a concentração relativa da espécie “ $s$ ” na mistura, “ $\sigma_{cs}^e$ ” é a seção de choque eficaz para transferência de momento.

O **segundo termo** é representativo da perda de energia devido as colisões elásticas, onde “ $M_s$ ” é a massa da espécie neutra “ $s$ ”, “ $m$ ” a massa do elétron, “ $k$ ” a constante de Boltzmann, “ $T_g$ ” a temperatura do gás.

O **terceiro termo** é o responsável pela perda de energia na excitação e relaxação dos níveis rotacionais. Neste termo os processos de excitação rotacional são admitidos como sendo colisões elásticas, onde “ $B_0$ ” é a constante rotacional e “ $\sigma_0$ ” a seção de choque correspondente.

O **quarto termo** concerne a ação das colisões inelásticas para a excitação dos níveis eletrônicos, das espécies neutras. Onde " $\sigma_{X,0}^Y$ " representa a seção de choque eficaz de excitação do estado eletrônico "Y" a partir do fundamental " $X, v = 0$ ". A validade desta expressão está condicionada as seguintes hipóteses:

- Somente são considerados excitação eletrônica à partir do estado fundamental da molécula;
- As interações superelásticas são desprezadas;
- Todas as moléculas que estão no estado fundamental são consideradas no nível vibracional  $v = 0$ ;

O **quinto termo** é referente a excitação dos níveis vibracionais. Aqui, as funções de distribuição para o nitrogênio puro são fortemente dependentes dos processos superelásticos de colisão com moléculas vibracionalmente excitadas. Onde " $\delta_{is}$ " é a distribuição vibracional da espécie "s" no estado quântico "i".

A solução da equação 2.2 , como já mencionado na introdução deste capítulo, é obtida a partir de um conjunto de rotinas numéricas e tem como parâmetros de entrada, o campo elétrico reduzido ( $E/n_0$ ), a temperatura vibracional ( $T_v$ ) e a temperatura do gás ( $T_g$ ).

### 2.1.2 Cinética da Molécula de Nitrogênio

Em se tratando de descargas elétricas em nitrogênio puro é necessário um conjunto completo de equações diferenciais homogêneas para descrever a totalidade das reações físico-químicas presentes na coluna positiva. Este conjunto de reações, apresentado nas tabelas a seguir, é resolvido simultaneamente com as equações que descrevem o campo elétrico reduzido, a densidade de elétrons, a frequência de colisão elétron-neutro e a função de distribuição vibracional do nitrogênio no estado eletrônico fundamental.

**ESTADO  $N_2(A \ ^3\Sigma_u^+)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(A)$		
2	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$1,34 \cdot 10^5 s^{-1}$	[28]
3	$N_2(B) + N_2(v-6) \rightarrow N_2(A) + N_2(v > 5)$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[27]
4	$N_2(v > 11) + N_2(v > 11) \rightarrow N_2(A) + N_2(X)$	$1 \cdot 10^{-16} cm^3/s$	[27]
5	$N + N + M(N_2) \rightarrow N_2(A) + M$	$1,7 \cdot 10^{-32} cm^6/s$	[29, 30]
6	$N + N + N \rightarrow N_2(A) + N$	$1,0 \cdot 10^{-32} cm^6/s$	[29, 30]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(A) \rightarrow N_2(X) + h\nu$	$0,5 s^{-1}$	[28]
2	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X) + N(^4S)$	$2 \cdot 10^{-12} cm^3/s$	[27]
3	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2(X) + N(^2P)$	$4 \cdot 10^{-11} (300/T)^{2/3} cm^3/s$	[31]
4	$N_2(A) + N_2(v > 30) \rightarrow N_4^+ + e$	$1 \cdot 10^{-13} cm^3/s$	[27]
5	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(X) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-16} cm^3/s$	[27]
6	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[32]
7	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$1,5 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[33]
8	$N_2(A) + N_2(v > 6) \rightarrow N_2(B) + N_2(v-6)$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[27]
9	$N_2(a') + N_2(A) \rightarrow N_4^+ + e$	$6 \cdot 10^{-12} cm^3/s$	[27]

**ESTADO  $-N_2(B \ ^3\Pi_g)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X, v) \rightarrow N_2(B) + e$		
2	$N_2(B') \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$3,4 \cdot 10^4 s^{-1}$	[28]
3	$N_2(A, v') + N_2(A, v'') \rightarrow N_2(X, v''') + N_2(B, v)$	$3 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[33]
4	$N_2(A) + N_2(X, v > 5) \rightarrow N_2(B) + N_2(X, v-6)$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[34, 35]
5	$2N_2(X, v > 13) \rightarrow N_2(X) + N_2(B)$	$1 \cdot 10^{-15} cm^3/s$	[32]
6	$N_2(a') + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$1,9 \cdot 10^{-13} cm^3/s$	[36, 37]
7	$N_2(W) + M \rightarrow N_2(B) + M$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[38, 39, 40]
8	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$2,4 \cdot 10^{-33} cm^6/s$	[14, 29, 30]
9	$N + N + N \rightarrow N_2(B) + N$	$1,4 \cdot 10^{-32} cm^6/s$	[29, 30]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(B, v'') \rightarrow N_2(A) + h\nu$	$1,34 \cdot 10^5 s^{-1}$	[28]
2	$N_2(B) + N_2(X, v-6) \rightarrow N_2(A) + N_2(X, v > 5)$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[27]
3	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(W) + N_2$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[38, 39, 40]
4	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(B') + N_2$	$1 \cdot 10^{-10} cm^3/s$	[41]

**ESTADO  $-N_2(C \ ^3\Pi_u)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(C)$		
2	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$1,5 \cdot 10^{-10} (300/T)^{2,64} cm^3/s$	[42]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$2,47 \cdot 10^7 s^{-1}$	[43]
2	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(a') + N_2(X)$	$1 \cdot 10^{-11} cm^3/s$	[44, 45]

Capítulo 2. Modelo Teórico

**ESTADO  $-N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ )**

N	Formação	k	Ref.
1	$N(^2P) + N(^2D) \rightarrow N_2^+ + e$	$1.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	
2	$N^+ + N_2 + N \rightarrow N_2^+ + N_2(X)$	$1.10^{-29} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
3	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+ + N_2$	$6, 6.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
4	$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2N_2$	$2, 1.10^{-16} \exp(T/121) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$5.10^{-29} \text{cm}^6/\text{s}$	[27]
2	$N_2^+ + N \rightarrow N^+ + N_2$	$7, 2.10^{-13} (T/300) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
3	$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$	$2.10^{-7} \cdot (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
4	$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$1, 8.10^{-8} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]

**ESTADO  $N_3^+$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	$9.10^{-30} \cdot \exp(400/T) \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
2	$N_2^+ + N_2 + N \rightarrow N_3^+ + N_2$	$9.10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+ + N_2$	$6, 6.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
2	$N_3^+ + e \rightarrow N_2 + N$	$2.10^{-7} \cdot (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N_4^+$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N_2(A) + N_2(v > 30) \rightarrow N_4^+ + e$	$1.10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
2	$N_2(a') + N_2(A) \rightarrow N_4^+ + e$	$1, 5.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
3	$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	$1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
4	$N_2(a'') + N_2(v > 12) \rightarrow N_4^+ + e$	$1.10^{-11} \exp(-640/T) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
5	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$5.10^{-29} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
6	$N_2(v > 32) + N_2(v > 32) \rightarrow N_4^+ + e$	$3.10^{-15} \exp(-1160/T) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2N_2(X)$	$2, 1.10^{-16} \exp(T/121) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
2	$N_4^+ + N \rightarrow N^+ + 2N_2(X)$	$1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
3	$N_4^+ + e \rightarrow N_2(X) + N_2(X)$	$2.10^{-6} \cdot (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N_2(W^3\Delta_u)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(W) + e$		
2	$N_2(B) + M \rightarrow N_2(W) + M$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[38, 39, 40]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(W) \rightarrow N_2(X) + h\nu$	$0, 154 \text{s}^{-1}$	[28]
2	$N_2(W) + M \rightarrow N_2(B) + M$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[38, 39, 40]

**ESTADO  $N_2(B' \Sigma_u^-)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(B') + e$		
2	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(B') + N_2$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[41]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(B') \rightarrow N_2(B) + h\nu$	$3,4.10^4 \text{s}^{-1}$	[28]
2	$N_2(B') + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[41]

**ESTADO  $N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(a') + e$		
2	$N_2(a) \rightarrow N_2(a') + h\nu$	$1,3.10^2 \text{s}^{-1}$	[28]
3	$N_2(a) + M \rightarrow N_2(a') + M$	$2,1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[46]
4	$N_2(W) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[34]
5	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(a') + N_2(X)$	$1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[45, 44]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(a') \rightarrow N_2(X) + h\nu$	$1.10^2 \text{s}^{-1}$	[36, 37]
2	$N_2(a') + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$2.10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
3	$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	$6.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
4	$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	$5.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
5	$N_2(a') + M \rightarrow N_2(a) + M$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[46]
6	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(w) + N_2$	$1.10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[34]

**ESTADO  $N_2(a'' \ ^1\Sigma_g^+)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(a'') + e$		
2	$N_2(v > 24) + N_2(v > 24) \rightarrow N_2(a'') + N_2(X)$	$1,6.10^{-15} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(a'') + N_2(X) \rightarrow 2N_2(X)$	$1.10^{-14} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
2	$N_2(a'') + N_2(v > 12) \rightarrow N_4^+ + e$	$1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]

**ESTADO  $N_2(a \ ^1\Pi_g)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(a) + e$		
2	$N_2(w) \rightarrow N_2(a) + h\nu$	$1,5.10^3 \text{s}^{-1}$	[28]
3	$N_2(a') + M \rightarrow N_2(a) + M$	$2,3.10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$	[46]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(a) \rightarrow N_2(X) + h\nu$	$8,55.10^3 \text{s}^{-1}$	[28]
2	$N_2(a) \rightarrow N_2(a') + h\nu$	$1,3.10^2 \text{s}^{-1}$	[28]
3	$N_2(a) + M \rightarrow N_2(a') + M$	$2,1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[46]

**ESTADO  $N(^2P)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N_2 + N(^2P)$	$5.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
2	$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$1,8.10^{-8} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N(^2P) \rightarrow N(^4S) + h\nu$	$5,4.10^{-3} \text{s}^{-1}$	[31]
2	$N(^2P) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + N_2(X)$	$2.10^{-18} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
3	$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow N + N(^4S)$	$1,8.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
4	$N(^2P) + N(^2D) \rightarrow N_2^+ + e$	$1.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N(^2D)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N(^2P) + N_2(X) \rightarrow N(^2D) + N_2(X)$	$2.10^{-18} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
2	$N_2^+ + e \rightarrow N + N(^2D)$	$2.10^{-7} (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N(^2D) \rightarrow N(^4S) + h\nu$	$1,1.10^{-5} \text{s}^{-1}$	[28]
2	$N(^2D) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + N_2(X)$	$6.10^{-15} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
3	$N(^2P) + N(^2D) \rightarrow N_2^+ + e$	$1.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N(^4S)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N(^2D) \rightarrow N(^4S) + h\nu$	$1,1.10^{-5} \text{s}^{-1}$	[47]
2	$N(^2P) \rightarrow N(^4S) + h\nu$	$7,7.10^{-2} \text{s}^{-1}$	[47]
3	$N(^2D) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + N_2(X)$	$6.10^{-15} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
4	$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow 2N$	$1,8.10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
5	$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$	$2.10^{-7} \cdot (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
6	$N_2^+ + e \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$1,8.10^{-8} \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
7	$N_3^+ + e \rightarrow N_2(X) + N(^4S)$	$2.10^{-7} \cdot (300/T_e)^{1/2} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N(^4S) + N(^4S) + N(^4S) \rightarrow N_2(X) + N(^4S)$	$1,9.10^{-33} \text{cm}^6/\text{s}$	[42, 30]
2	$N(^4S) + N(^4S) + N_2 \rightarrow N_2(X) + N_2(X)$	$8,27.10^{-34} \cdot \exp(500/T) \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
3	$N^+ + N(^4S) + M \rightarrow N_2^+ + M$	$1.10^{-29} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
4	$N_2^+ + N(^4S) + N_2(X) \rightarrow N_3^+ + N_2(X)$	$9.10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
5	$N_2^+ + N(^4S) \rightarrow N^+ + N_2(X)$	$7,2.10^{-13} (T/300) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
6	$N_3^+ + N(^4S) \rightarrow N_2^+ + N_2(X)$	$6,6.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
7	$N_4^+ + N(^4S) \rightarrow N^+ + 2N_2(X)$	$1.10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N^+$**

N	Formação	k	Ref.
1	$N_2^+ + N \rightarrow N^+ + N_2(X)$	$7, 2 \cdot 10^{-13} (T/300) \text{cm}^3/\text{s}$	[27]
2	$N_4^+ + N \rightarrow N^+ + 2N_2(X)$	$1 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s}$	[42]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N^+ + N_2(X) + N_2(X) \rightarrow N_3^+ + N_2(X)$	$9 \cdot 10^{-30} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]
2	$N^+ + N + M \rightarrow N_2^+ + M$	$1 \cdot 10^{-29} \text{cm}^6/\text{s}$	[42]

**ESTADO  $N_2(w \ ^1\Delta_u)$**

N	Formação	k	Ref.
1	$e + N_2(X) \rightarrow N_2(w) + e$		
2	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(w) + N_2$	$1 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[34]
N	Destruição	k	Ref.
1	$N_2(w) \rightarrow N_2(a) + h\nu$	$1, 51 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$	[28]
2	$N_2(w) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	$1 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$	[34]

Os coeficientes das reações de colisão eletrônica apresentados nas tabelas acima, são calculados por aproximação analítica. Os cálculos são efetuados mediante a entrada dos seguintes parâmetros: corrente de descarga, pressão, temperatura e o fluxo total do gás; o comprimento da coluna positiva, do tubo de descarga e de pós-descarga assim como seus respectivos diâmetros.

Com a eliminação, mencionada no início deste capítulo, de toda a cinética envolvendo o oxigênio, o modelo original foi significativamente alterado. Desta maneira, cumpre então a verificação de sua validade para o caso de uma descarga em  $N_2$  puro. Tendo em vista a boa precisão das medidas do campo elétrico ( $E$ ) de manutenção da descarga e sabendo-se que diretamente deste parâmetro advém o campo elétrico reduzido ( $E/n_o$ ), que por sua vez é fundamental na solução da Equação de Boltzmann; tomou-se o mesmo como primeiro parâmetro a ser comparado com os valores calculados pelo modelo, nas mesmas condições experimentais dos valores medidos. Seguindo o procedimento experimental descrito no primeiro capítulo, foram feitas medidas de campo elétrico e intensidade relativa do segundo sistema positivo do nitrogênio com o objetivo de verificar o modelo na descarga de  $N_2$  puro. A comparação entre os dados experimentais do campo elétrico e os respectivos valores teóricos, apresentados na figura 2.1, demonstram excelente concordância. Observa-se na figura 2.2, os valores experimentais de vários níveis vibracionais do segundo sistema positivo do nitrogênio. A curva contínua, nesta mesma figura, representa o valor absoluto da concentração do estado anteriormente citado.

Nota-se claramente que o perfil da curva calculada é muito semelhante a evolução dos valores determinados experimentalmente. Evidentemente por serem os dados experimentais valores relativos, só é possível comparar a evolução do comportamento do  $N_2(C)$

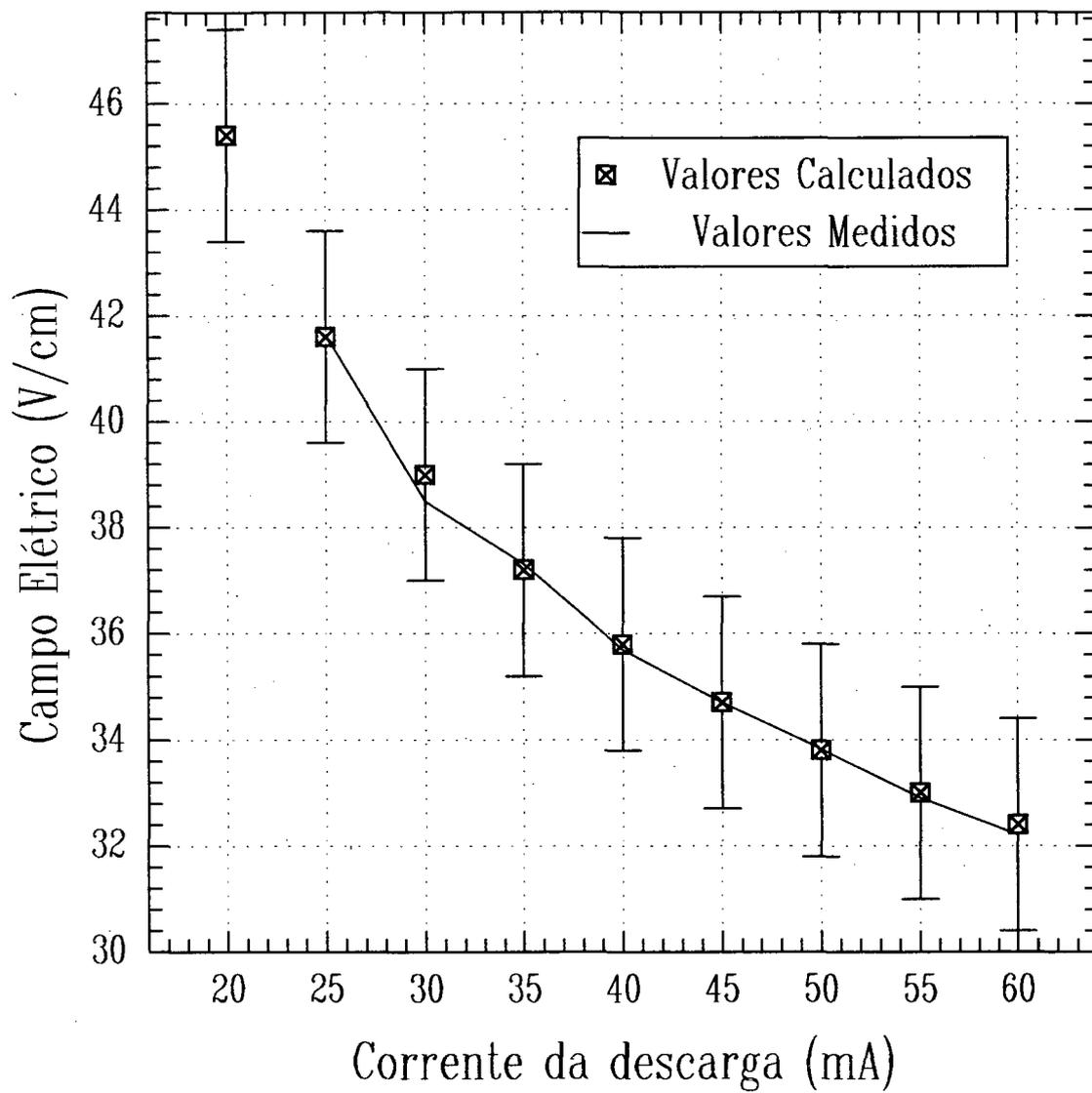
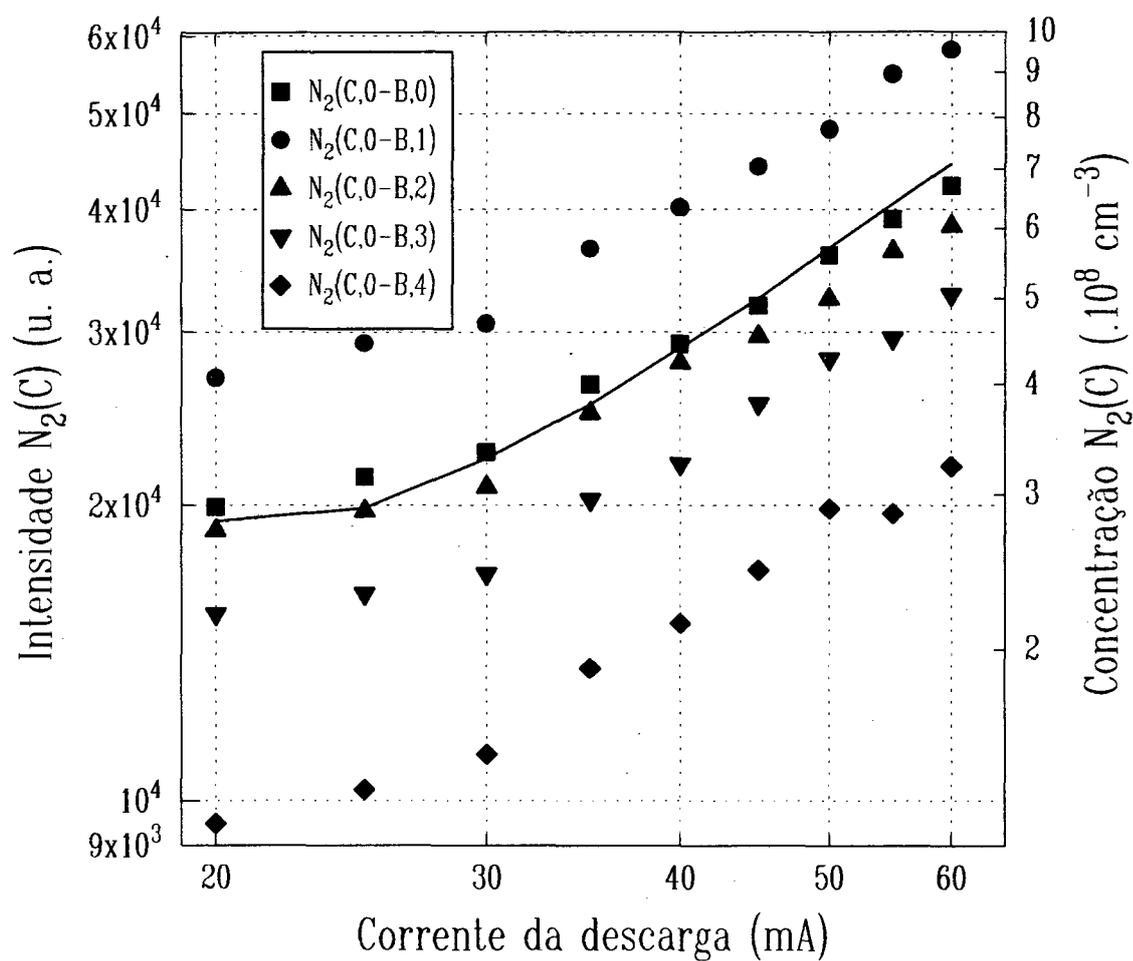
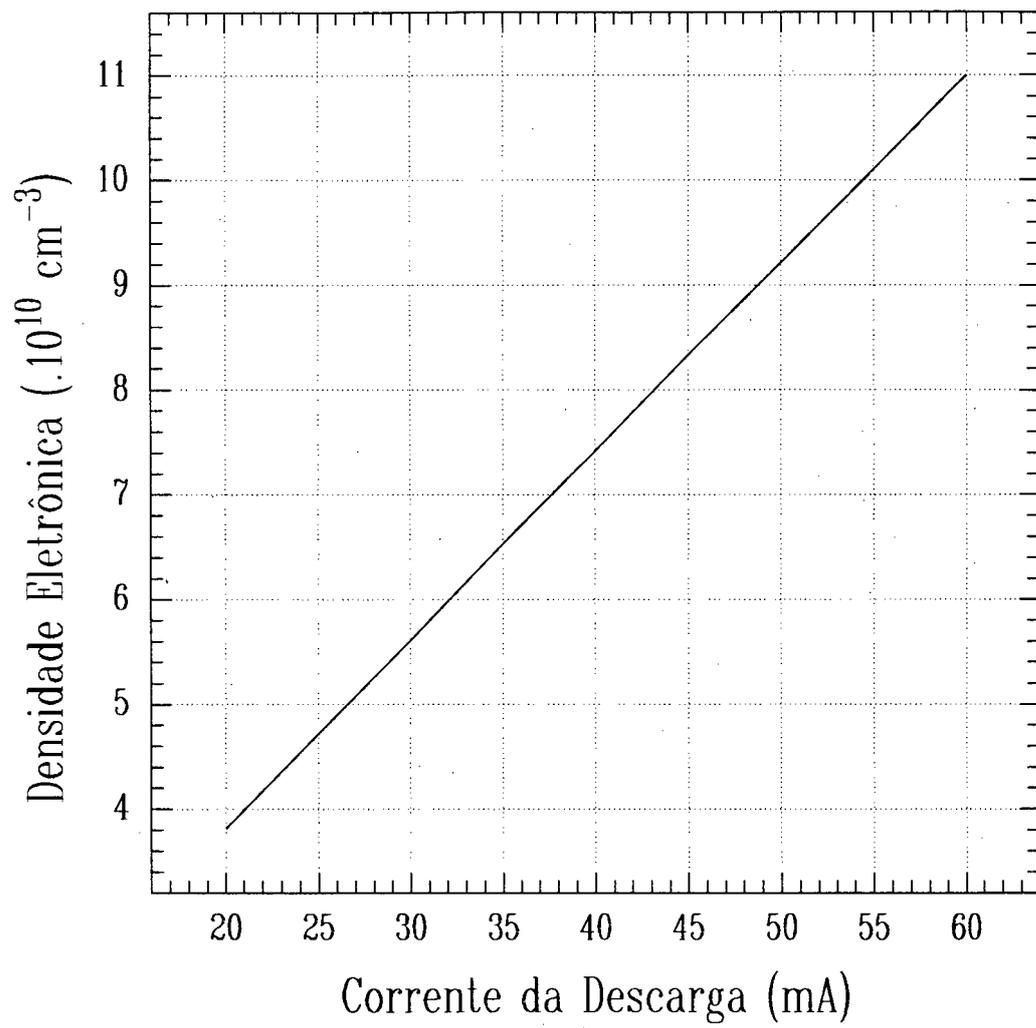


Figura 2.1 Variação do campo elétrico em função da corrente da descarga.



**Figura 2.2** Variação da população vibracional do  $N_2(C)$  em função da corrente da descarga. A linha contínua representa o resultado absoluto fornecido pelo modelo.



**Figura 2.3** Evolução da densidade eletrônica em função da corrente da descarga.

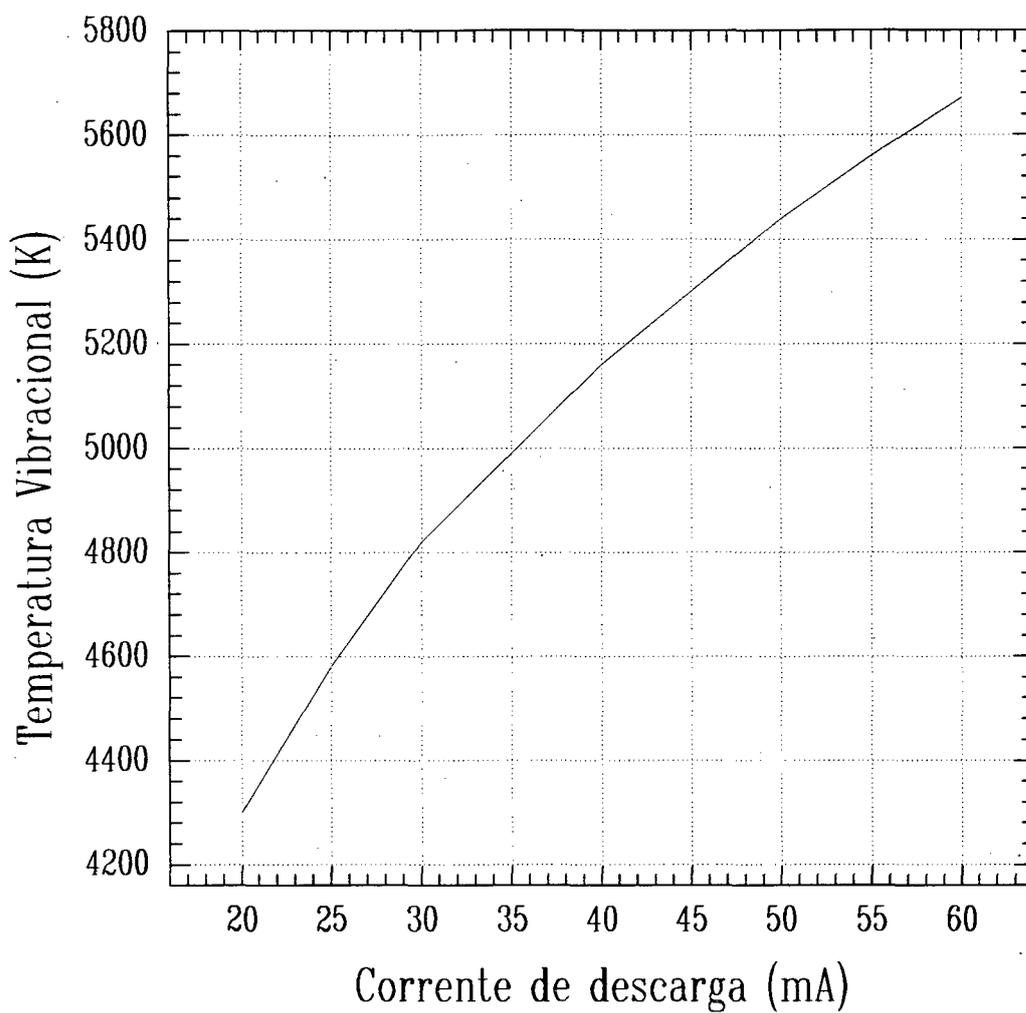


Figura 2.4 Evolução da temperatura vibracional em função da corrente da descarga.

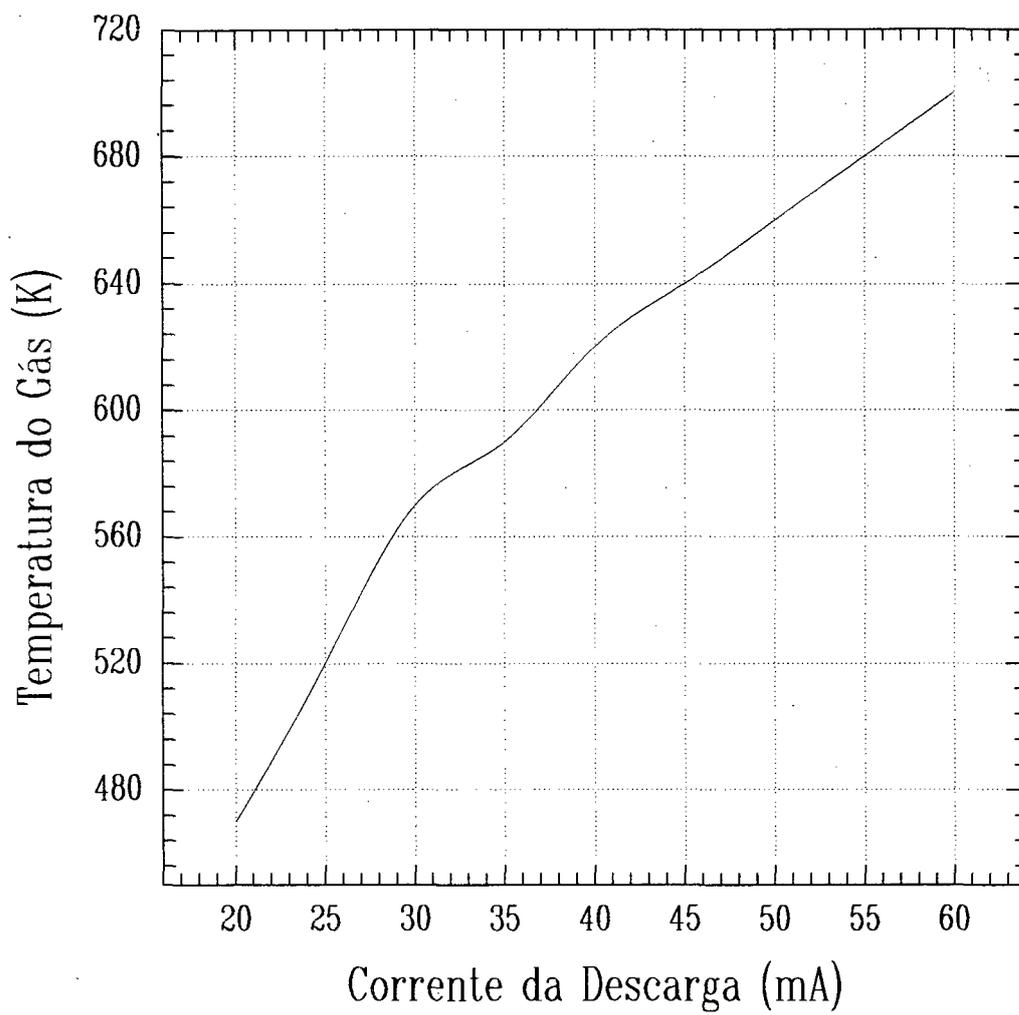


Figura 2.5 Evolução da temperatura do gás em função da corrente da descarga.

em função da corrente da descarga. Verifica-se ainda que as inclinações das curvas teórica e experimental mudam para valores de corrente diferentes. A explicação para esse comportamento surge da não inclusão no modelo, do mecanismo de formação do estado  $N_2(C)$  pelo estado  $N_2(E)$ . Apesar disso pode-se concluir, que o acordo entre os resultados teórico e experimental é excelente.

À partir das duas comparações efetuadas, conclui-se que o modelo alterado descreve de maneira bastante satisfatória o comportamento de uma descarga para a condição de  $N_2$  puro.

O modelo proposto ainda efetua os cálculos de outras espécies presentes numa descarga em  $N_2$  puro; são elas:  $N_2(A)$ ,  $N_2(B)$ ,  $N_2(a)$ ,  $N_2(W)$ ,  $N_2(a')$ ,  $N_2(a'')$ ,  $N_2(w)$ ,  $N_2(B')$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+(B)$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(^4S)$ . Podem ser ainda calculadas: a densidade eletrônica (fig. 2.3), a temperatura vibrational (fig. 2.4) e temperatura do gás (fig. 2.5) entre outros resultados importantes fornecidos pelo modelo cinético.

## 2.2 Pós-Descarga

A região de pós descarga como o próprio nome diz é a região que vem imediatamente após a região da descarga. Esta é livre de campo elétrico e como consequência, as densidades eletrônica e iônica decrescem muito rapidamente nesta região. É uma região caracterizada pela relaxação das espécies excitadas. Porém ainda pode-se encontrar atividade na pós-descarga, quando estados excitados metaestáveis reagem com espécies neutras ou mesmo entre si. Destas reações surgem processos emissivos que por conseguinte podem ser acompanhados por espectroscopia ótica.

Os processos envolvendo partículas pesadas na região da pós-descarga, são os mesmos já apresentados na seção 2.1. Mas, devido a não existência de campo elétrico e a queda acentuada da densidade eletrônica, as reações envolvendo elétrons são desconsideradas. Portanto espera-se que os produtos surgidos na pós-descarga advenham de reações que envolvam principalmente estados metaestáveis e processos recombinatórios. Além da já mencionada inexistência de elétrons, esta região ainda apresenta uma acentuada perda de espécies por recombinação com as paredes do tubo. Na pós-descarga próxima, a competição dos processos de formação com os de destruição por difusão para a parede, é vencida pelos primeiros. Mas a medida que incrementa-se a posição, os processos de formação se tornam bastante escassos, privilegiando desta forma a destruição das espécies por recombinação na parede.

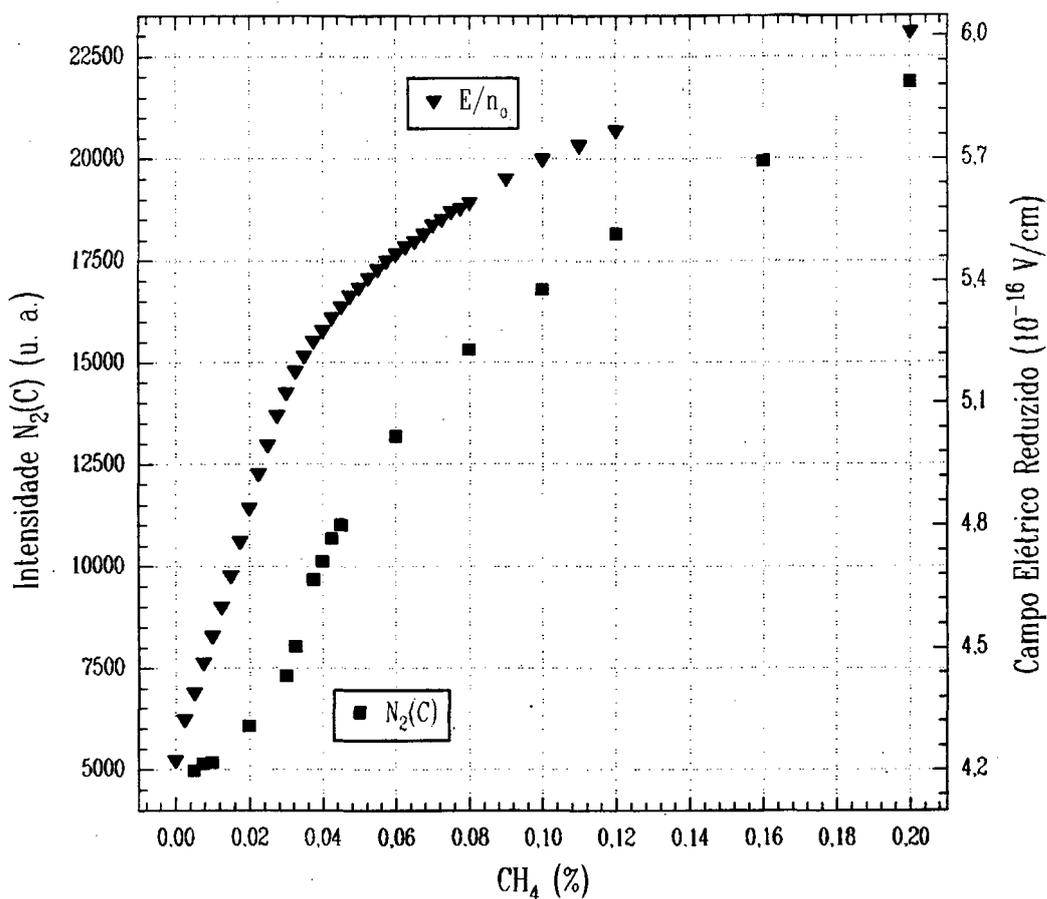
## Capítulo 3

### Resultados e Discussões

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho são agora discutidos com base na cinética apresentada no capítulo 2 para o nitrogênio. A seção 3.1 trata a temperatura do gás na coluna positiva bem como a validade dos métodos experimentais empregados. O campo elétrico reduzido, parâmetro importante para a correta caracterização de uma descarga, está apresentado na seção 3.2, onde discute-se a sua evolução em função da concentração de  $CH_4$ . Nesta mesma seção, encontra-se a evolução da espécie  $N_2(B)$  na descarga que auxilia a compreensão do comportamento do campo elétrico. Na seção 3.3, são apresentados os resultados do modelo para o cálculo da F.D.E.E.. Nesta mesma seção, a evolução do íon molecular do nitrogênio na descarga, também é apresentada com o intuito de melhor se compreender os resultados do modelo. E finalmente na seção 3.4, os mecanismos cinéticos necessários ao entendimento dos processos envolvendo o metano, são expostos e discutidos.

#### 3.1 Temperatura do Gás

Apresentam-se nesta seção, os valores de temperatura do gás na região da descarga, determinados segundo as técnicas descritas no parágrafo 1.2.3. Os pontos representados por asteriscos na figura 3.2, apresentam a temperatura do gás determinada pelo método da distribuição rotacional. Utilizou-se para tal, as emissões do segundo sistema positivo do nitrogênio, notadamente a média entre as temperaturas rotacionais das emissões  $N_2(C, 0 - B, 0)$  e  $N_2(C, 0 - B, 2)$ . A utilização deste método, como visto anteriormente, exige que o estado eletrônico  $C^3\Pi_u$  da molécula de nitrogênio, seja populado exclusivamente por impacto eletrônico direto à partir do estado fundamental. Quando esta exigência não for cumprida, a precisão do método fica seriamente comprometida, podendo não ser aceitável seu emprego. A verificação do processo de formação do estado  $N_2(C)$ , pode ser efetuada com base na figura 3.1. Nesta figura, observa-se que a população do estado  $N_2(C, 0)$  segue o comportamento do campo elétrico, para concentrações de  $CH_4$  maiores que 0,03 %. Isso é uma boa indicação de que o estado  $N_2(C, 0)$  esteja sendo formado por impacto eletrônico. Porém, não é suficiente para descartar outros processos de população que serão vistos a seguir. Por outro lado, na faixa que vai de 0,00 a 0,03 % observa-se um aumento de população para o  $N_2(C)$  que difere de modo evidente



**Figura 3.1** Evolução do estado  $N_2(C)$  em comparação com campo elétrico reduzido em função da porcentagem de metano introduzida na descarga.

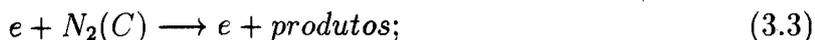
do comportamento apresentado pelo  $E/n_0$ . A explicação certamente está no fato de que nesta região, a formação do estado  $N_2(C)$  ocorre por processos outros que unicamente por impacto eletrônico, devendo ser formado por processos que envolvam metaestáveis, por exemplo: à partir do estado  $N_2(A)$ [32]. Deste modo, com o aumento da concentração de  $CH_4$  na descarga, destróem-se os metaestáveis, passando a ser então o impacto eletrônico direto o processo de população preponderante. Considerando os mecanismos cinéticos que envolvem a formação e destruição do estado eletrônico  $C^3\Pi_u$  do nitrogênio, tem-se a população por impacto eletrônico direto à partir do estado fundamental do nitrogênio:



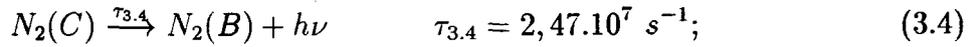
a população do estado por colisão entre metaestáveis,



perdas por colisão eletrônica,



por relaxação para o nível  $N_2(B)$ ,



e por colisão com o estado fundamental;



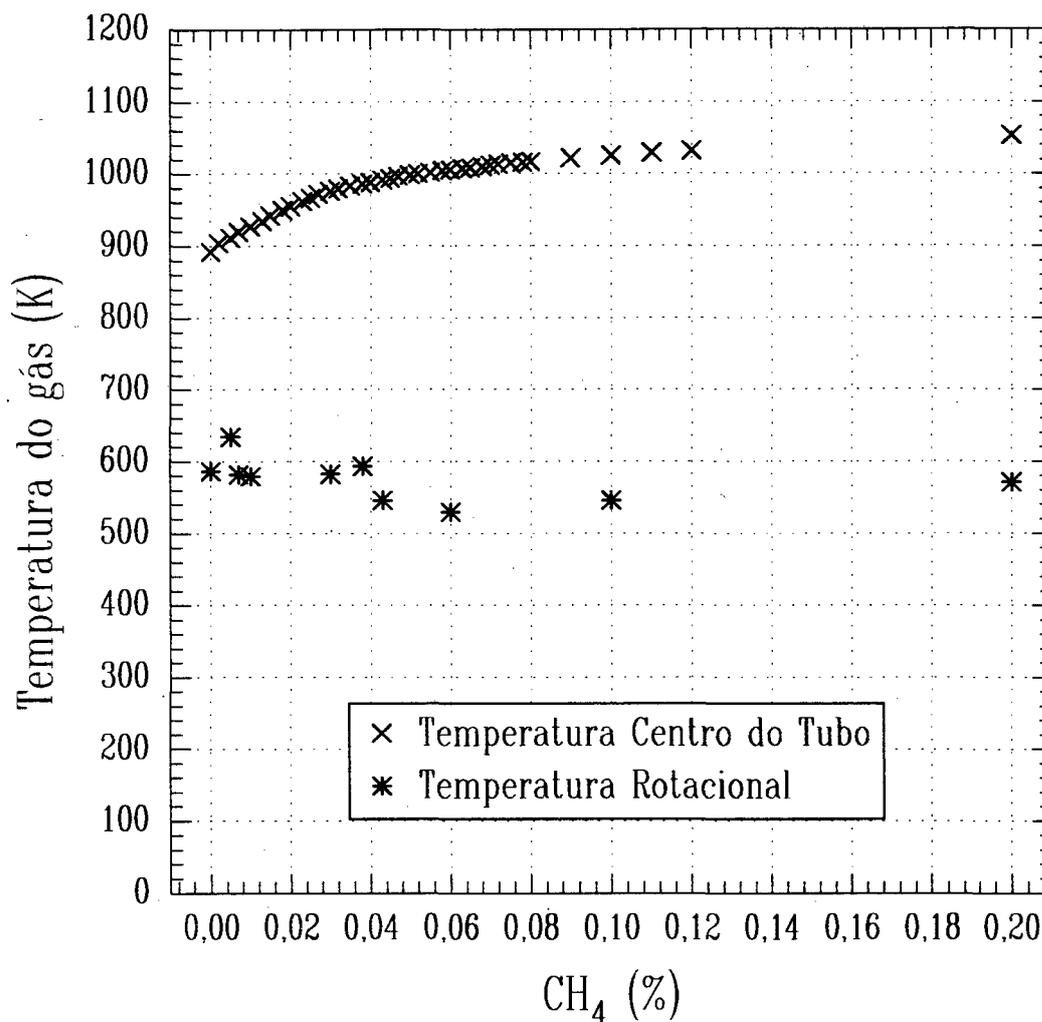
Donde resulta a equação de balanço cinético para o estado  $N_2(C)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_2(C) = & C \cdot [N_2(X)] \cdot n_e + k_{3.2} \cdot [N_2(A)] \cdot [N_2(A)] - C' \cdot [N_2(C)] \cdot n_e \\ & - k_{3.5} \cdot [N_2(C)] \cdot [N_2(X)] - \tau_{3.4} \cdot [N_2(C)] \end{aligned} \quad (3.6)$$

O tempo de vida do estado excitado,  $N_2(C)$  é relativamente curto ( $\simeq 10^{-8}$  s) para que o mesmo possa efetuar um número importante de colisões com qualquer outra espécie presente na descarga. Deste modo, as reações por colisões eletrônicas (3.3) e com  $N_2$  no estado fundamental (3.5) terão pouca influência na equação 3.6. Ainda, se o metaestável  $N_2(A)$  for suprimido da equação acima, a população do estado  $N_2(C)$  em função da corrente da descarga deverá seguir uma curva que varia de acordo com a densidade eletrônica (linear) e com o coeficiente de excitação 3.1 (função de  $E/N$ ). Voltando a figura 2.2 no capítulo anterior, que mostra os valores medidos e calculados da população do  $N_2(C)$  em função da corrente para uma descarga em  $N_2$  puro, vê-se que a 30mA ocorre uma mudança acentuada na inclinação da curva, definindo duas regiões; tendo-se como preponderante na primeira região ( $0 < i \leq 30mA$ ), a formação do  $N_2(C)$  à partir da reação 3.2 e na segunda ( $i > 30mA$ ), o impacto eletrônico direto. Esta mudança de mecanismos de formação do estado  $C \ ^3\Pi_u$ , está ligada ao coeficiente da reação 3.2 que é uma função da temperatura do gás. Como este trabalho foi efetuado a uma corrente de 50 mA, há uma forte tendência do impacto eletrônico ser o principal mecanismo de população do estado  $N_2(C)$ .

Conquanto as explicações acima põem uma certa quantidade de dúvidas no método utilizado, este ainda é bastante difundido [16, 48, 19, 49] e neste trabalho, o único possível de ser empregado dada a não disponibilidade de instrumentação para aplicação de técnica mais confiável. [49, 50]

Uma tentativa de se conseguir avaliar a temperatura do gás foi empreendida pelo método da difusão do calor, conforme seção 1.2.3. Neste método supõe-se que toda a potência injetada na descarga é dissipada sob a forma de calor, aquecendo principalmente a parede do tubo. Foi medida então, a temperatura na parede externa do tubo de descarga por intermédio de um termopar ali colocado. De posse dos valores medidos pelo termopar, utiliza-se a equação de Elenbaas-Heller[21] para se calcular a temperatura no centro do tubo, que será igual a temperatura dos neutros. Pode-se verificar na figura 3.2 que o valor encontrado por este método está em desacordo com a temperatura avaliada segundo o



**Figura 3.2** Temperatura do gás avaliada pelo método da distribuição rotacional (\*); e à partir da temperatura da parede (x) em função da porcentagem de metano introduzida na descarga.

método da distribuição rotacional. Este desacordo se mantém mesmo se for utilizado uma barra de erros de 30 % (valor estimado) nos pontos da temperatura rotacional. Isso indica claramente, que a suposição inicialmente efetuada não é válida. Portanto, outros processos tais como: a radiação ultravioleta, a radiação visível e o aquecimento da pós-descarga pelos metaestáveis excitados por colisões eletrônicas na descarga, não são desprezíveis para a avaliação da temperatura do gás, como pensava-se anteriormente.

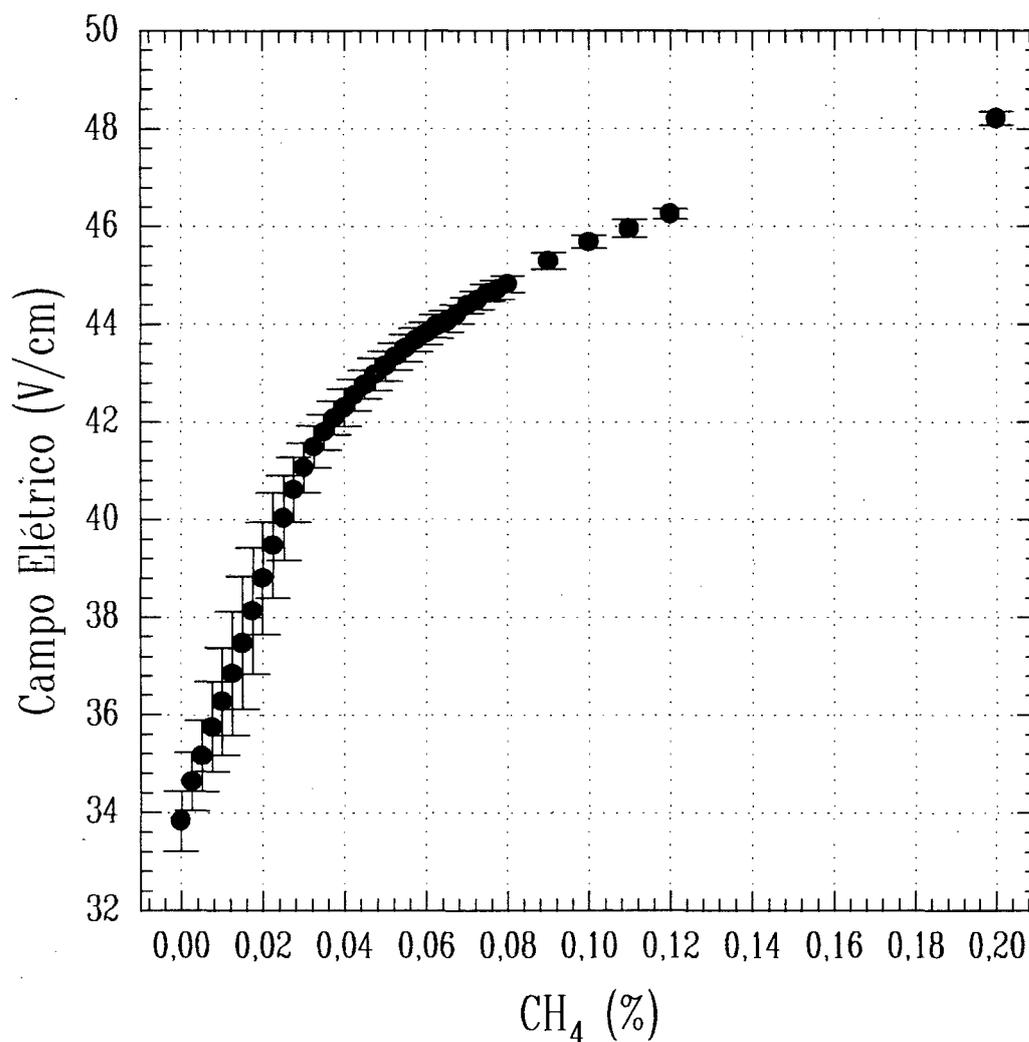
Vale salientar que outros métodos podem ser empregados para a determinação da temperatura do gás. As técnicas de fluorescência induzida por laser, efeito optogalvânico, alargamento Doppler de uma raia e CARS (Coherent Anti-stokes Raman Scattering) são também utilizadas na determinação da temperatura do gás [49]. Porém estas técnicas demandam equipamentos especiais não disponíveis quando da realização deste trabalho.

Portanto segundo o exposto acima, foi utilizado neste trabalho a temperatura

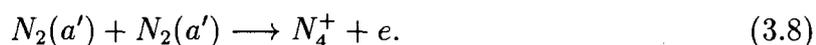
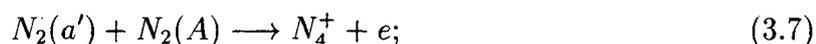
avaliada pela técnica da distribuição rotacional, em torno de  $600K$ , como temperatura do gás.

### 3.2 Campo Elétrico Reduzido

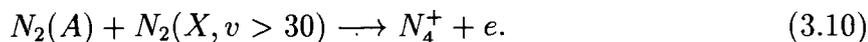
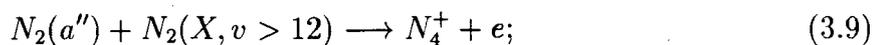
O campo elétrico medido na região da coluna positiva, através de sondas de Langmuir, está apresentado na figura 3.3. Analisando a referida figura, observa-se que no intervalo entre 0,00 e 0,04 % de metano adicionado à descarga, ocorre um aumento bastante acentuado do campo elétrico. Para a compreensão deste comportamento, considera-se para uma descarga em  $N_2$  puro, as reações entre metaestáveis:[27]



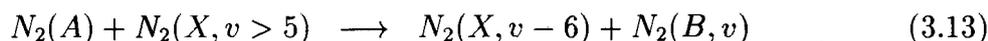
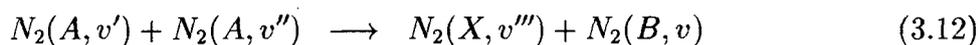
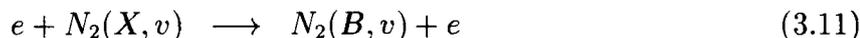
**Figura 3.3** Campo elétrico medido na coluna positiva através de sondas de Langmuir.



E entre estados vibracionalmente excitados e metaestáveis, através das reações [27]:



Os mecanismos de ionização associativa acima relacionados desempenham um papel fundamental no processo de manutenção da descarga e são majoritários frente aos processos de ionização por impacto eletrônico, pois as energias envolvidas nos processos de excitação das espécies metaestáveis envolvidas na formação do íon  $N_4^+$  são menores que as energias necessárias para promover a ionização diretamente por impacto eletrônico à partir do estado fundamental. Todavia quando outro gás for adicionado à descarga, neste caso o metano, este promoverá a destruição dos metaestáveis e paralelamente, a queda da densidade eletrônica. A comprovação da destruição dos metaestáveis pelo metano, pode ser admitida se for considerado como exemplo, a formação do estado  $N_2(B)$ . As reações para a formação desse estado estão relacionadas na tabela correspondente no capítulo 2. dentre àquelas, destacam-se:



Na figura 3.4 observa-se uma acentuada queda na intensidade do estado eletrônico  $N_2(B)$ ,

Espécie	Energia de Ionização (eV)
$N_2$	15,58
$N$	14,55
$CH_4$	12,6
$CH_3$	9,81
$CH_2$	10,35
$CN$	13,6
$H_2$	15,43
$C$	10,5

**Tabela 3.1** Energia de ionização de algumas prováveis espécies presentes na descarga

na faixa que vai de 0,00 % a 0,04 % de metano adicionado à descarga. Fica claro pela observação da figura 3.4, que para o nitrogênio puro a reação de impacto eletrônico não é suficiente para explicar a formação do  $N_2(B)$ . Também fica evidente, o “quenching” do  $CH_4$  sobre os metaestáveis do nitrogênio. Como consequência da destruição das espécies metaestáveis, os mecanismos de ionização por impacto de elétrons começam a ganhar importância.

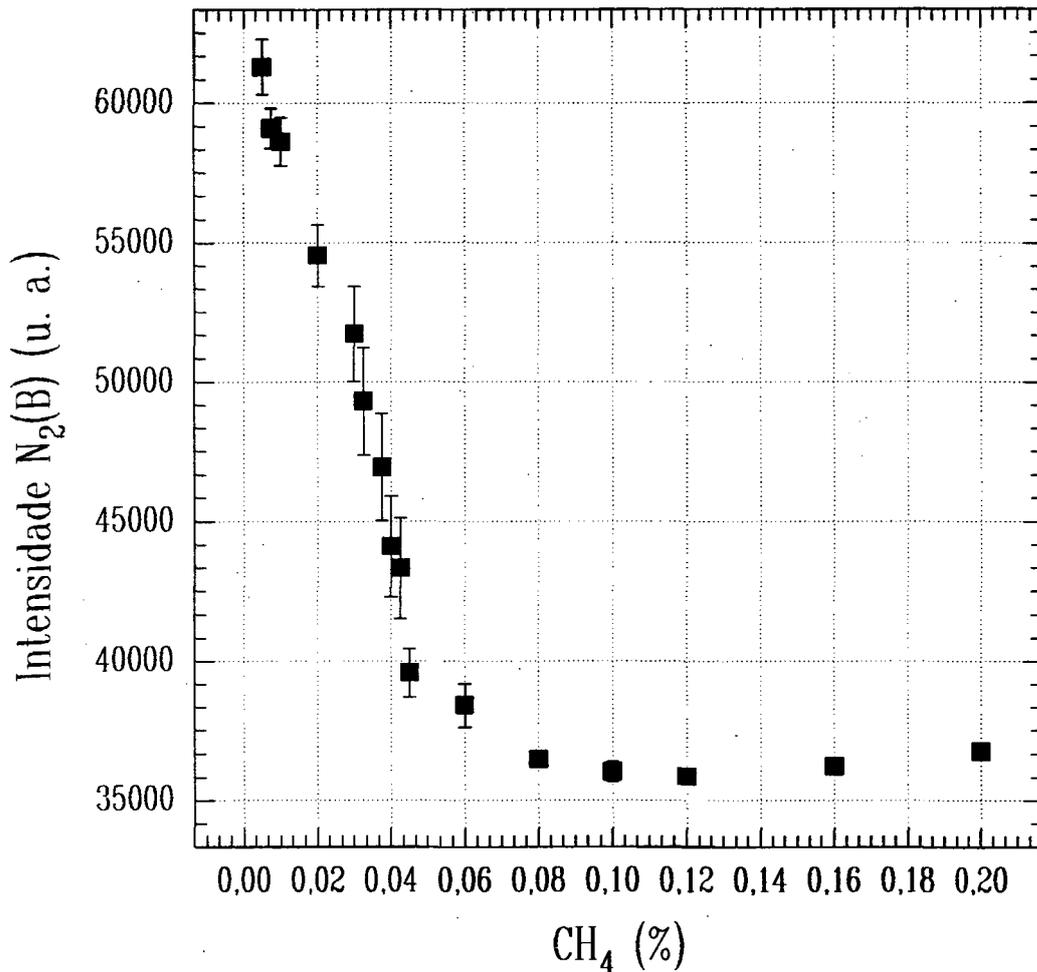
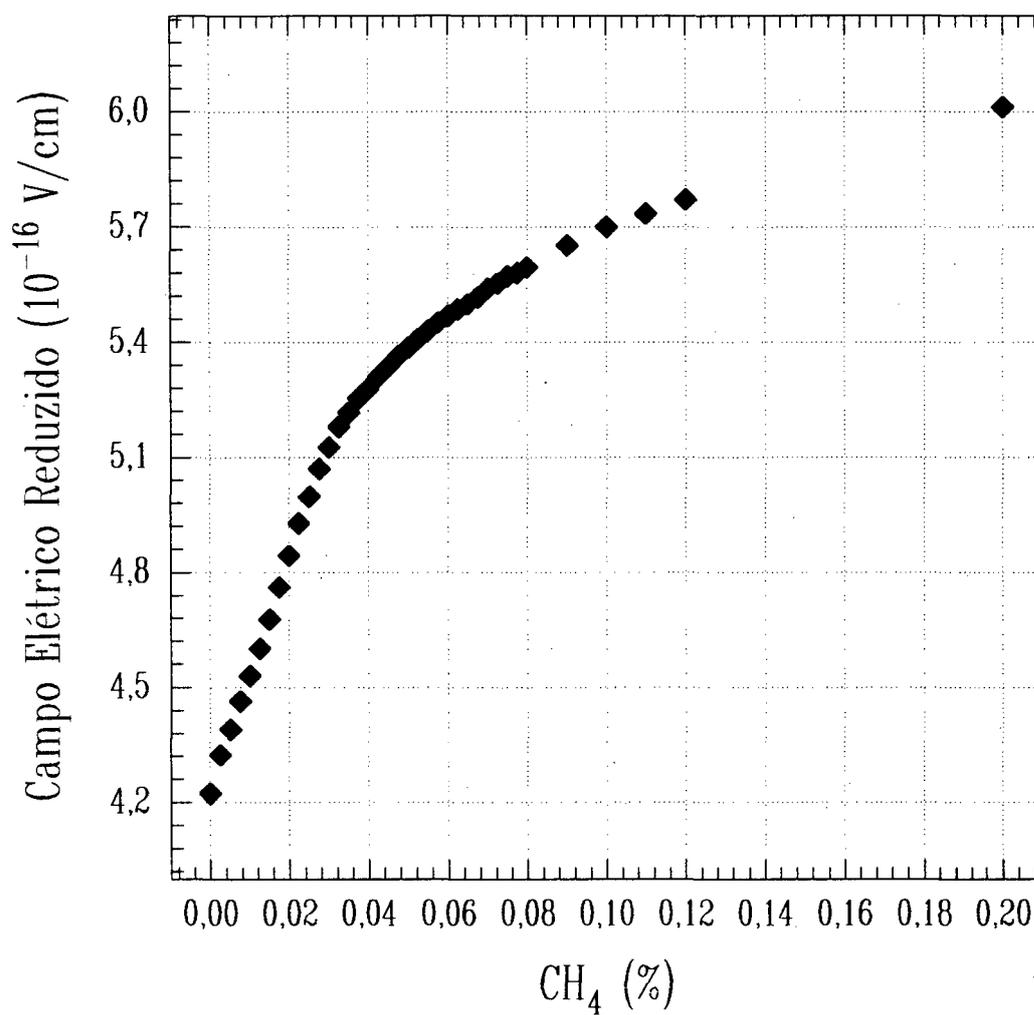


Figura 3.4 Evolução do estado  $N_2(B)$  em função da porcentagem de metano introduzida na descarga.

O resultado direto da queda da densidade eletrônica é a queda da corrente da descarga prejudicando a manutenção da mesma. A solução então é aumentar a energia dos elétrons, através do aumento do campo elétrico, para manter a corrente constante. Acrescentando-se metano à descarga além de 0,04 %, a concentração desse gás começa a ser importante, alterando os mecanismos de formação de íons. Por observação da tabela 3.1[51] vê-se que a formação de íons por colisões eletrônicas com moléculas de  $CH_4$  ou outro hidrocarboneto é preferencial em relação às moléculas de nitrogênio, devido a baixa energia envolvida nos primeiros. Essa alteração de processos de ionização, fará com que não seja preciso um aumento considerável no campo para manter a corrente constante.

O campo elétrico reduzido, parâmetro essencial para o cálculo da Função de Distribuição de Energia dos Elétrons, está apresentado na figura 3.5



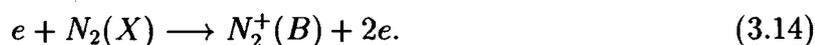
**Figura 3.5** Campo elétrico reduzido em função da porcentagem de metano introduzida na descarga.

### 3.3 Função de Distribuição de Energia dos Elétrons

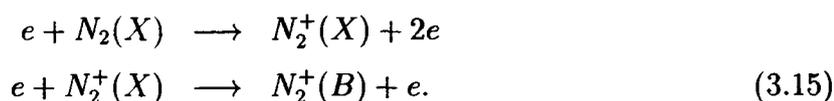
Segundo o modelo descrito na seção 2.1.1, calcula-se a função de distribuição de energia dos elétrons. Os resultados aqui apresentados pressupõem uma descarga em  $N_2$  puro, com  $T_v = 5440K$ , sendo esse valor calculado pelo modelo cinético das partículas pesadas. Os parâmetros de  $E/n_0$  e  $T_g$  usados, são os valores apresentados nas figuras 3.5 e 3.2 respectivamente, medidos em função da porcentagem de  $CH_4$ . A rotina numérica, não preve a presença do metano para o cálculo da *Equação de Boltzmann*. Porém essa deficiência, não deve causar uma variação muito acentuada na F.D.E.E. pois a porcentagem máxima de  $CH_4$  em nitrogênio é de 0,2 %. Além disso, o parâmetro de maior relevância neste cálculo é o campo elétrico reduzido. Assim os valores da F.D.E.E., não devem ser tomados como conclusivos.

São apresentados na figura 3.6, os resultados para a F.D.E.E. obtidos para valores de campo elétrico reduzido correspondentes a diferentes concentrações de  $CH_4$  na descarga.

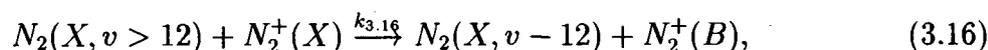
Verifica-se que a “cauda” da F.D.E.E. sofre um progressivo aumento à partir de 4 eV, quando do aumento de  $E/n_0$ . Esse acréscimo deverá ser refletido no aumento dos coeficientes dos processos que envolvem colisões eletrônicas com o nitrogênio e o metano. Também os coeficientes de transporte para os elétrons sofrerão influência com o aumento da “cauda” da F.D.E.E. Mas, atenção deve ser tomada aqui, pois a introdução do  $CH_4$  na descarga irá provocar o arrefecimento da distribuição vibracional do nitrogênio. Uma evidência desse efeito é conseguida, considerando-se uma cinética simples de formação do íon  $N_2^+(B)$ . Três processos podem ser considerados para a sua formação, o primeiro é o impacto eletrônico à partir do estado fundamental da molécula de nitrogênio:



O segundo é a ionização em duas etapas:



E o terceiro, a reação exotérmica quasi-ressonante de troca de energia V-E:



com coeficiente  $k_{3.16} \approx 10^{-11} cm^3/s$ . Dos três mecanismos apresentados, verifica-se que o processo 3.16 é o preponderante na cinética do  $N_2^+(B)$ . Isso é observado na figura 3.7, onde apesar do aumento da F.D.E.E., causado pela introdução de metano na descarga, o íon  $N_2^+(B)$  sofre uma queda bastante acentuada até o ponto 0,04 %. Portanto, a adição de  $CH_4$  na descarga, irá consumir os metaestáveis  $N_2(X, v > 12)$  acarretando a queda

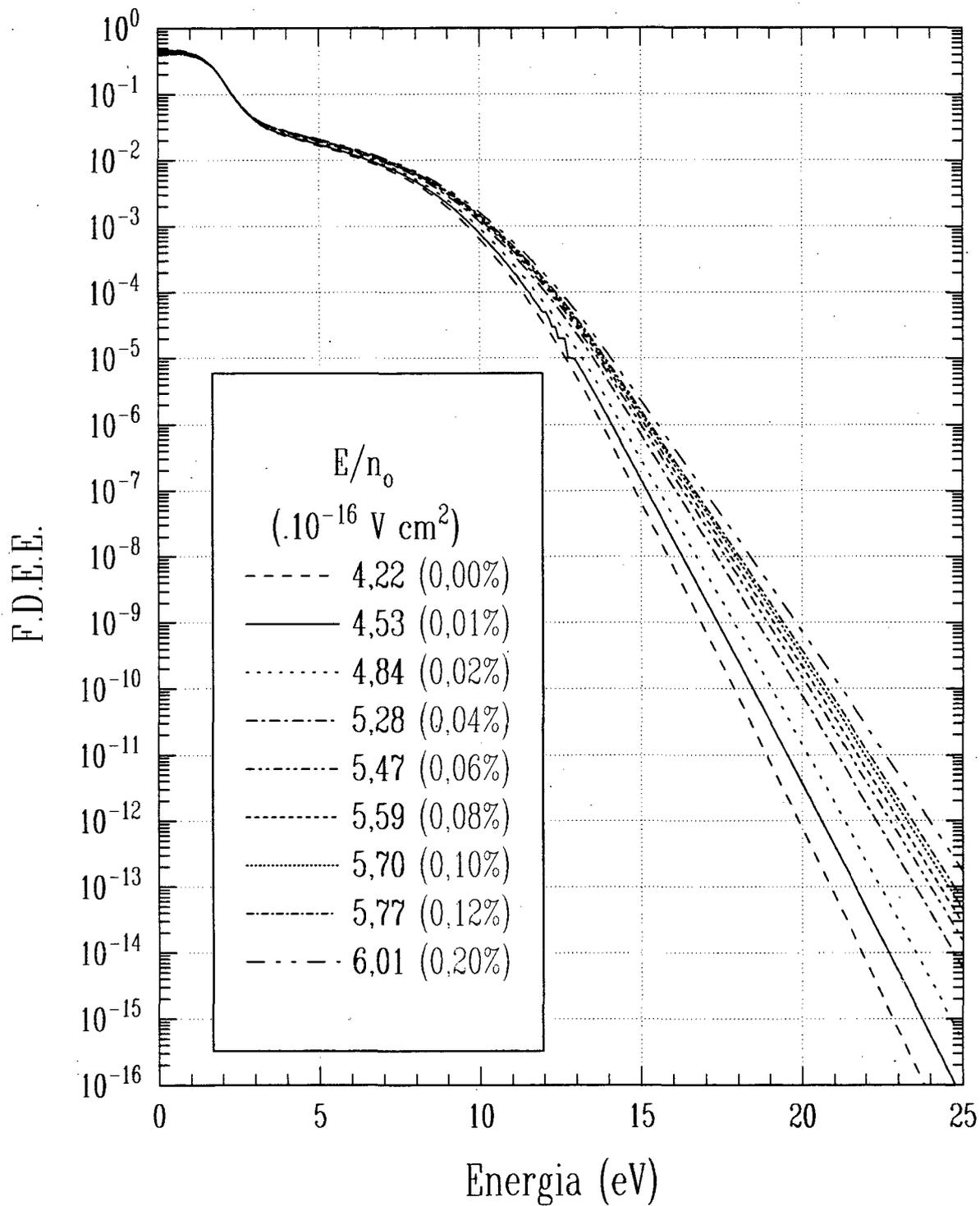
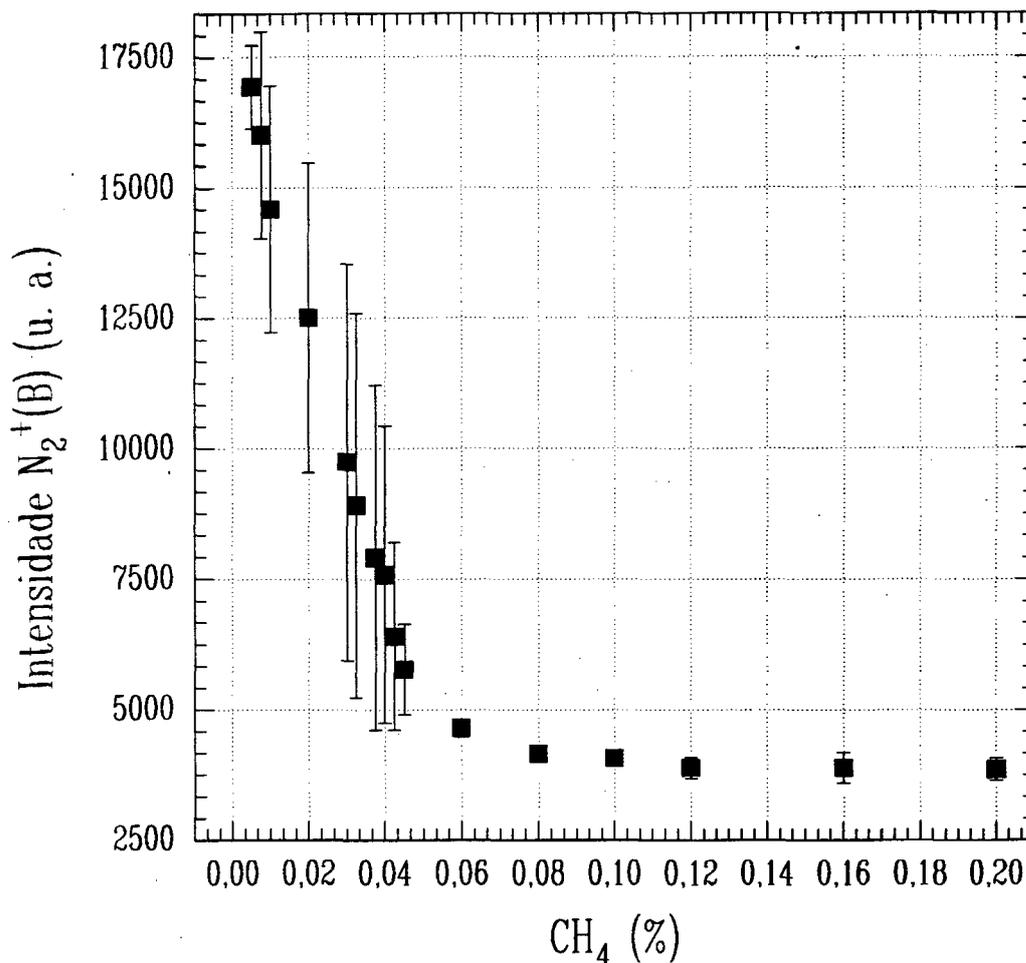
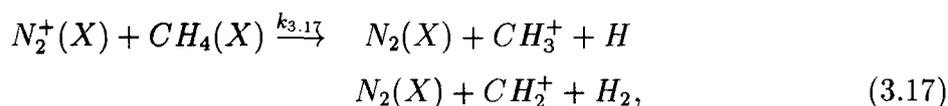


Figura 3.6 Função de distribuição de energia dos elétrons.



**Figura 3.7** Evolução do estado  $N_2^+(B)$  em função da porcentagem de metano introduzida na descarga.

de  $N_2^+(B)$ . A formação de  $N_2^+(B)$  será ainda prejudicada pela reação de transferência de carga que envolve o metano:



com coeficiente  $k_{3.17} = (1 - 1,3) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ [52]. Vê-se então que os processos de impacto eletrônico somente passarão a desempenhar papel importante à partir de 0,04 % de  $CH_4$  introduzido na descarga, onde serão concorrentes com os processos de destruição, mantendo a concentração de  $N_2^+(B)$  constante.

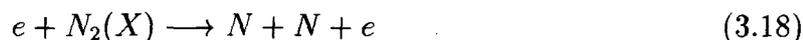
### 3.4 Formação do radical $CN(B)$

A técnica descrita na seção 1.2.1 foi utilizada na investigação da presença de radicais  $CN$  nas regiões da descarga e pós-descarga. As bandas violeta e vermelha desse

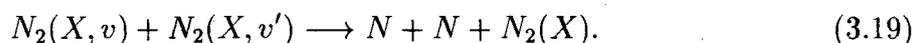
radical são emitidas quando compostos orgânicos são misturados ao nitrogênio ativado. [7, 8, 5, 6, 53] Neste trabalho, a mistura do hidrocarboneto metano com o nitrogênio, foi efetuada antes da descarga. Desse modo, à cinética de formação do  $CN$  serão adicionados os processos de colisão eletrônica.

Para a monitoração dos radicais  $CN$ , foram escolhidas as cabeças de banda  $0 - 0$  e  $1 - 1$  da transição eletrônica  $CN(B\ ^2\Sigma^+ \rightarrow X\ ^2\Sigma^+)$  por serem estas, as mais intensas.

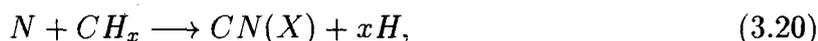
Pode-se verificar, (figuras 3.8 a 3.17) que o comportamento do radical ciano ( $CN$ ) na pós-descarga, sofre uma influência bastante forte dos átomos de nitrogênio. Para baixas concentrações de metano, até em torno de 0,02 %, ocorre um aumento da dissociação do nitrogênio na região luminescente segundo os processos de colisão eletrônica,



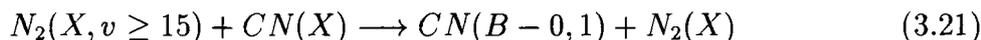
e colisão entre metaestáveis vibracionalmente excitados:



O nitrogênio atômico produzido na descarga, será transportado para a pós-descarga onde participará de forma eficiente na reação[54]:



com constante de reação  $k = (1-2) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  para  $x = 3$  e  $k = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$  para  $x = 1$ . Os radicais  $CH_x$  por sua vez, são obtidos tanto através de colisões eletrônicas, como também por colisões com metaestáveis do nitrogênio com moléculas de metano. O processo de dissociação do metano é facilitado devido a baixa energia envolvida. Pode-se então concluir, que o fluxo de radicais  $CH_x$  para a pós-descarga, aumenta devido ao aumento do campo elétrico na descarga e da concentração de metano, levando por consequência a uma maior taxa de formação de  $CN(X)$ . A excitação do  $CN(X)$  na pós-descarga, é efetuada pelas moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas,[6]



com constante de reação  $k = 1,66 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ .

À partir de uma certa porcentagem de metano na descarga, a concentração de nitrogênio atômico começa a cair. Essa queda se dá por dois processos principais; o “resfriamento” (quenching) das vibrações das moléculas de nitrogênio e o consumo de  $N$  pela reação 3.20. No início, nem a queda dos átomos de nitrogênio nem o “quenching” do  $N_2(X, v)$  é sentida na produção do  $CN(B)$ . Mas, em torno de 0,03 % de metano, as duas bandas do radical ciano apresentam uma espécie de patamar. O surgimento desse patamar deve-se as respectivas quedas na concentração de nitrogênio atômico e na quantidade de moléculas de nitrogênio vibracionalmente excitadas.

No intervalo de 0,04 % a 0,12 % de metano na descarga, ocorre um novo aumento na concentração dos átomos de nitrogênio. A adição de metano na descarga, modifica a F.D.E.E. (3.3), aumentando a densidade de elétrons mais energéticos. Esse efeito recai sobre os processos de impacto eletrônico, aumentando novamente a dissociação do nitrogênio. Esse por sua vez, em conjunto com o  $CH_x$  produzido na pós-descarga, por intermédio de colisões com metaestáveis de nitrogênio, continua a alimentar a reação de formação de  $CN(X)$ . Conseqüentemente, aumentando a concentração de  $CN(B)$ .

O perfil de queda apresentado pelo nitrogênio atômico para concentrações acima de 0,12 %, é copiado pelo radical  $CN$ , evidenciando que a reação 3.20 é bastante eficiente neste sistema.

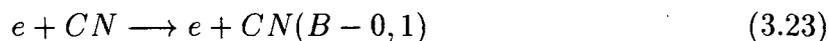
Outro comportamento verificado nas figuras 3.8 a 3.17, é o deslocamento do pico do nitrogênio atômico em direção a porcentagens menores de  $CH_4$  à proporção que se incrementa o ponto onde a medida é efetuada. A produção de  $CH_x$  na pós-descarga, através de colisões com  $N_2(X, v)$  resulta no consumo de  $N$  segundo a reação 3.20. Ocorre que para os primeiros pontos da pós-descarga, a concentração de  $N$  é suficientemente elevada para que esse efeito seja percebido. Porém, para pontos mais distantes não se verifica a formação de  $N$  na pós-descarga (figura 3.18), mas somente a perda por processos recombinatórios e principalmente por difusão para as paredes. O mesmo fenômeno é verificado para o radical  $CN$  figura 3.19. Já a concentração de  $CH_x$  aumenta devido ao acréscimo de  $CH_4$ , então o consumo de  $N$ , pela reação 3.20, começa a ser mais evidente para porcentagens menores de  $CH_4$ , deslocando o pico do  $N$ .

Os resultados para a região luminescente (Figura 3.20), mostram um comportamento semelhante ao observado na pós-descarga. As diferenças principais ocorrem para baixas porcentagens de metano adicionado à descarga.

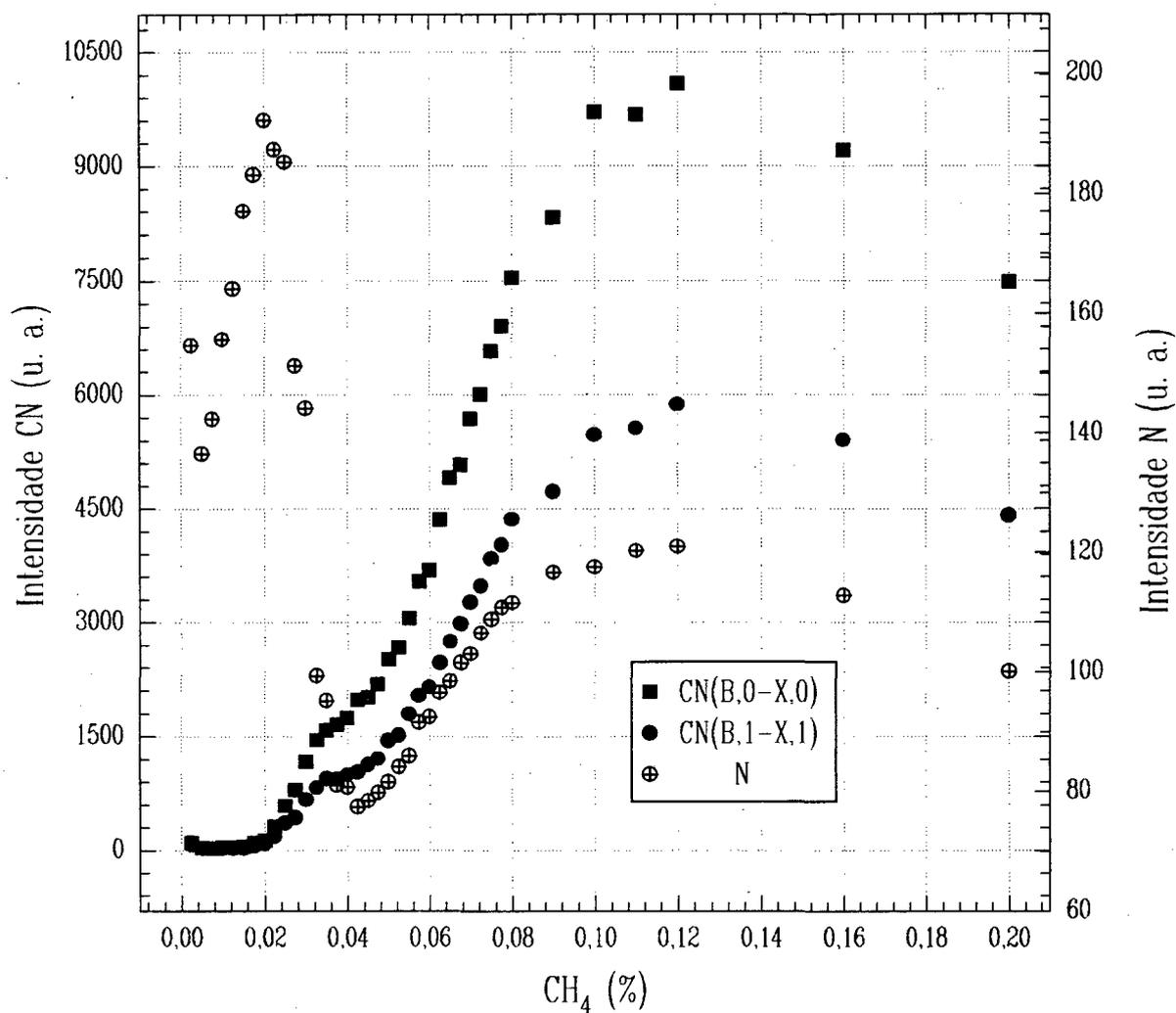
A reação de colisão eletrônica à partir do estado fundamental da molécula de  $CH_4$  é o principal processo de dissociação de metano na descarga.



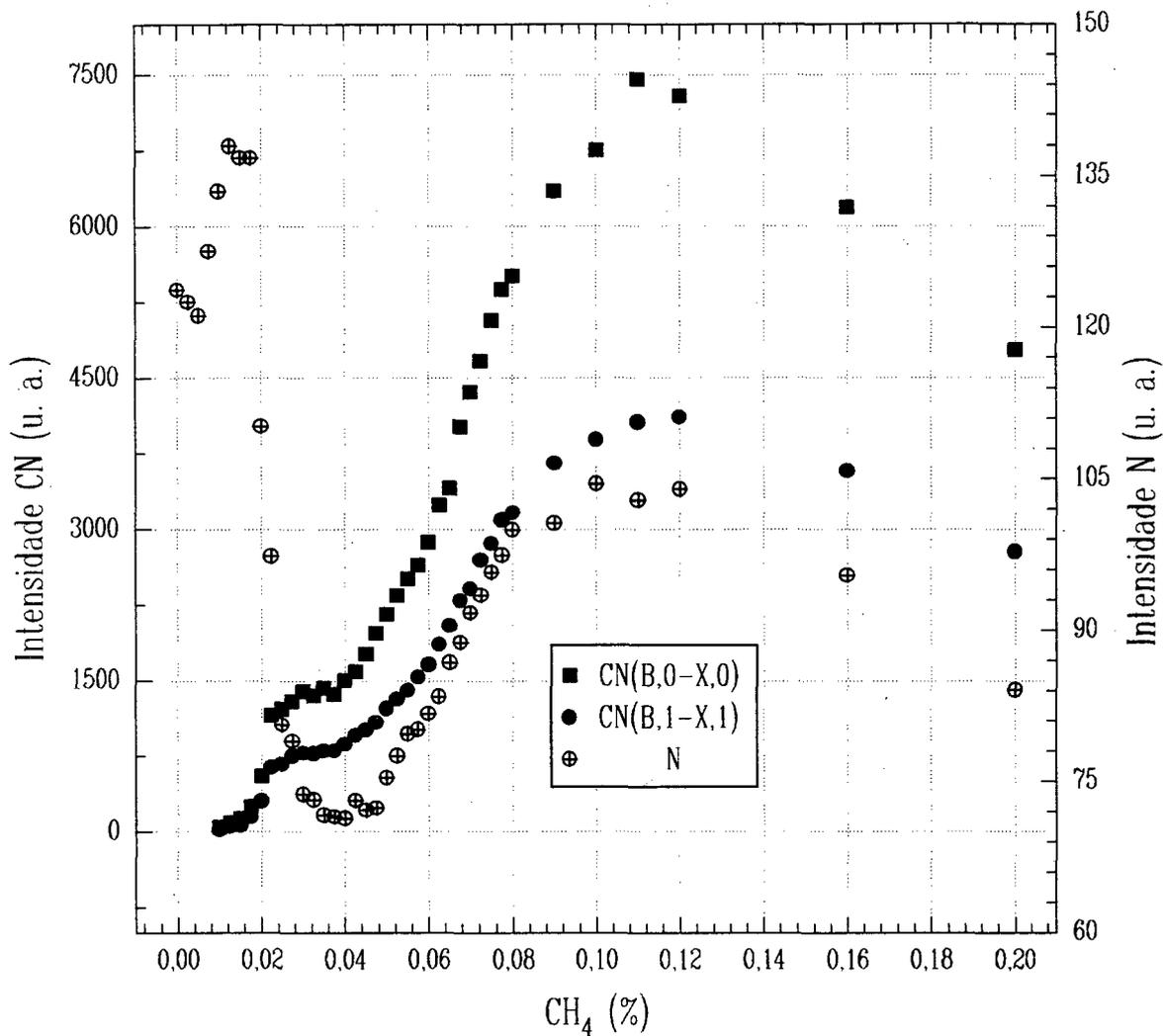
O metano tem baixa energia de dissociação, produz  $CH_3 + H$  com apenas 4,53 eV. A formação de  $CN(X)$  segue o mesmo mecanismo proposto na pós-descarga. Por sua vez, à produção de espécies excitadas do radical  $CN$  será acrescentado o impacto eletrônico,



O processo 3.21 será também importante na descarga, sobretudo para baixas porcentagens de metano. Pode-se observar que no intervalo entre 0,00 % a 0,02 % de metano adicionado à descarga, a banda 0 - 0 do  $CN(B)$  apresenta um ligeiro decréscimo na sua intensidade. Decréscimo esse advindo do "resfriamento" (quenching) da distribuição vibracional das moléculas de nitrogênio com o aumento da concentração de  $CH_4$  na descarga.



**Figura 3.8** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 0 cm na pós-descarga, 185mm do anódo.



**Figura 3.9** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B, 0)$ ,  $CN(B, 1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 5 cm na pós-descarga.

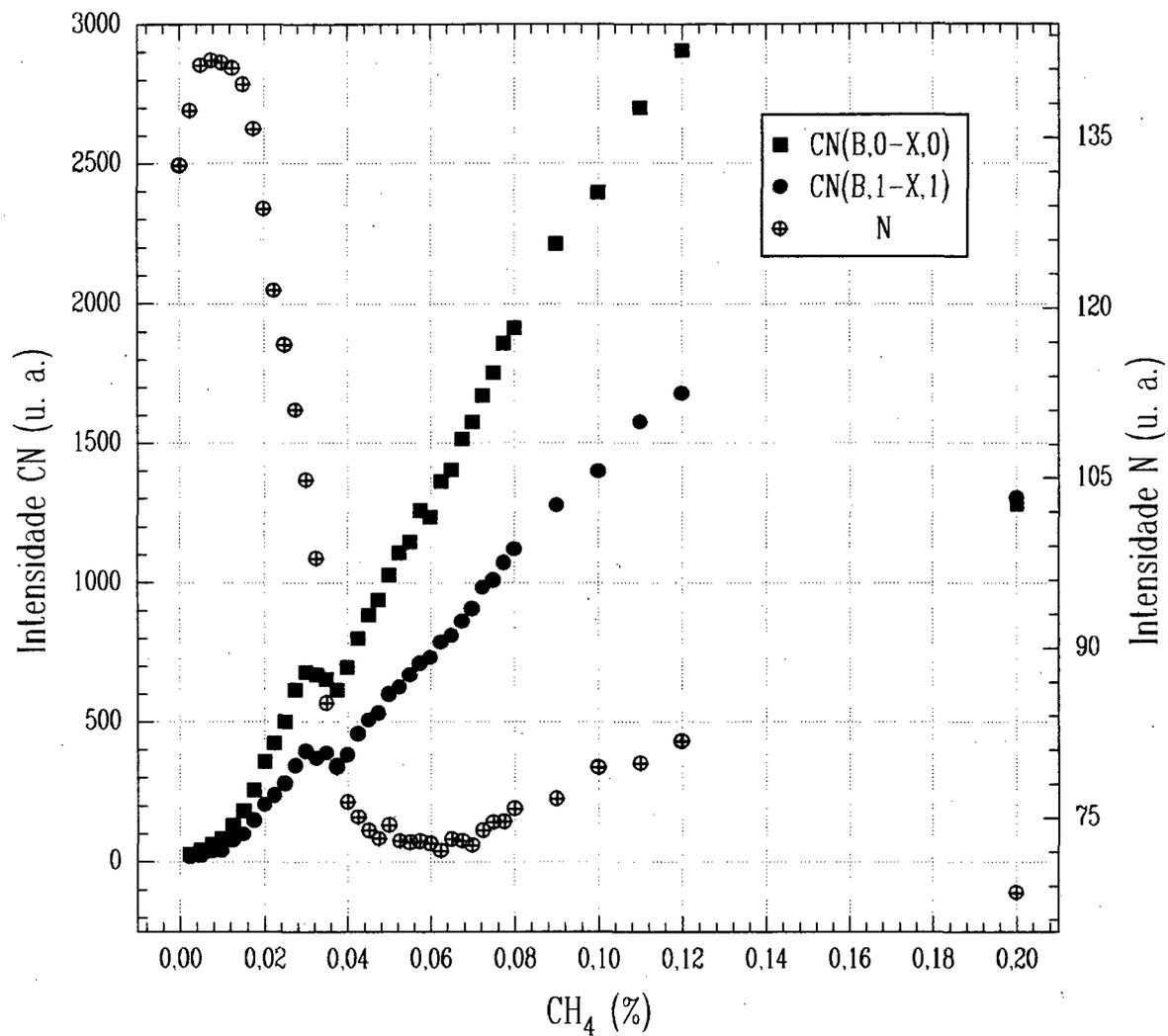


Figura 3.10 Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 10 cm na pós-descarga.

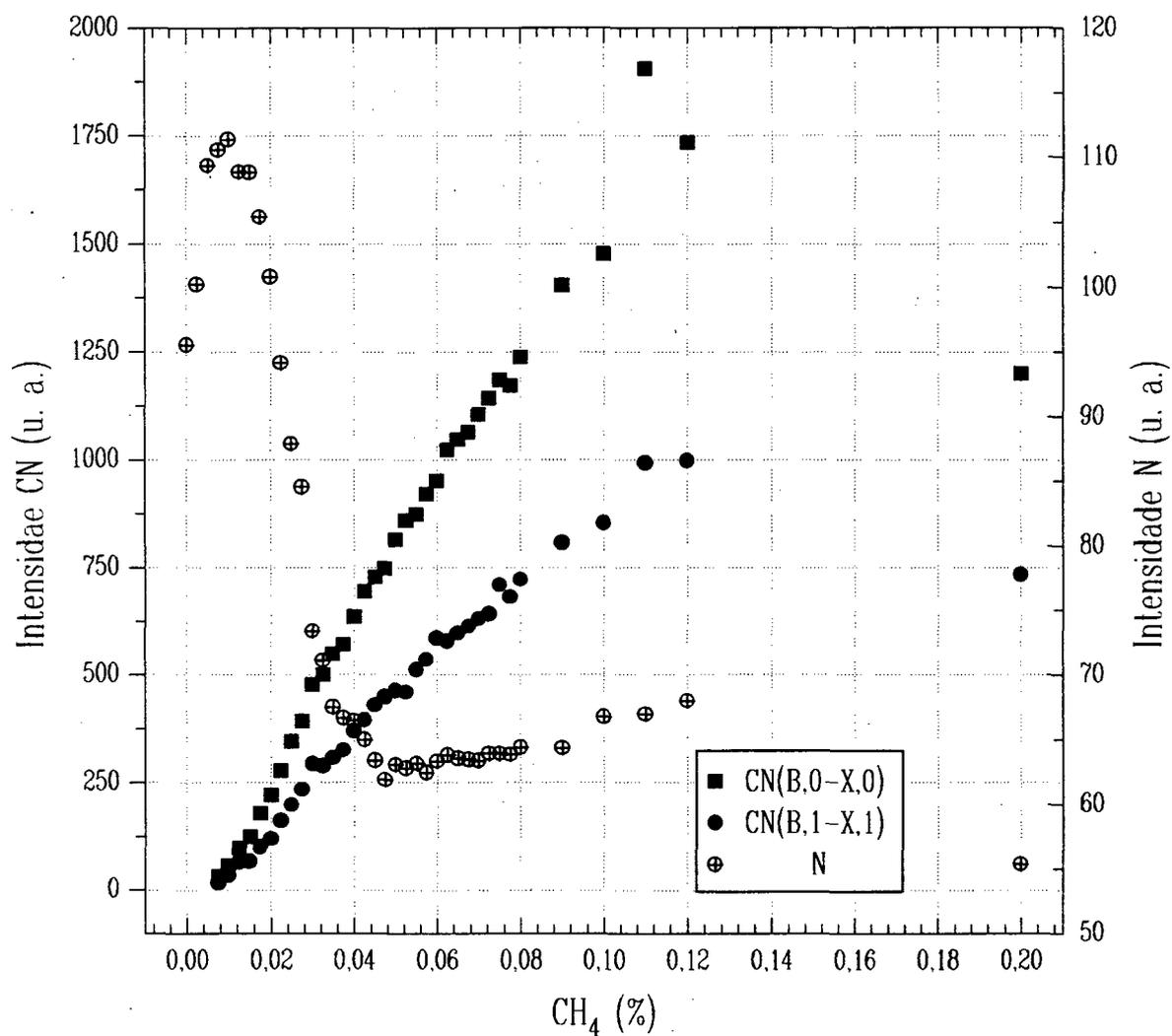
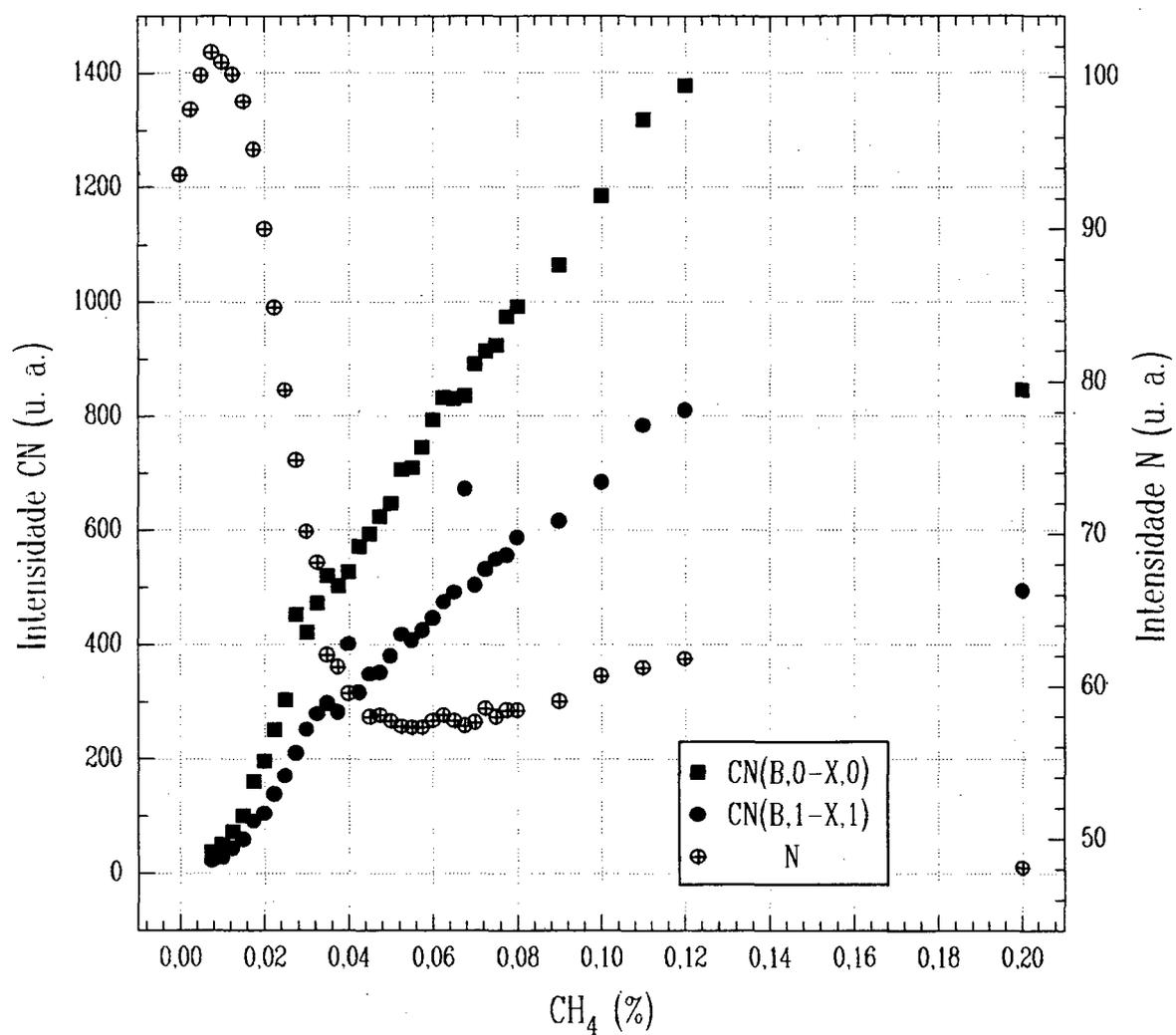


Figura 3.11 Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 15 cm na pós-descarga.



**Figura 3.12** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 20 cm na pós-descarga.

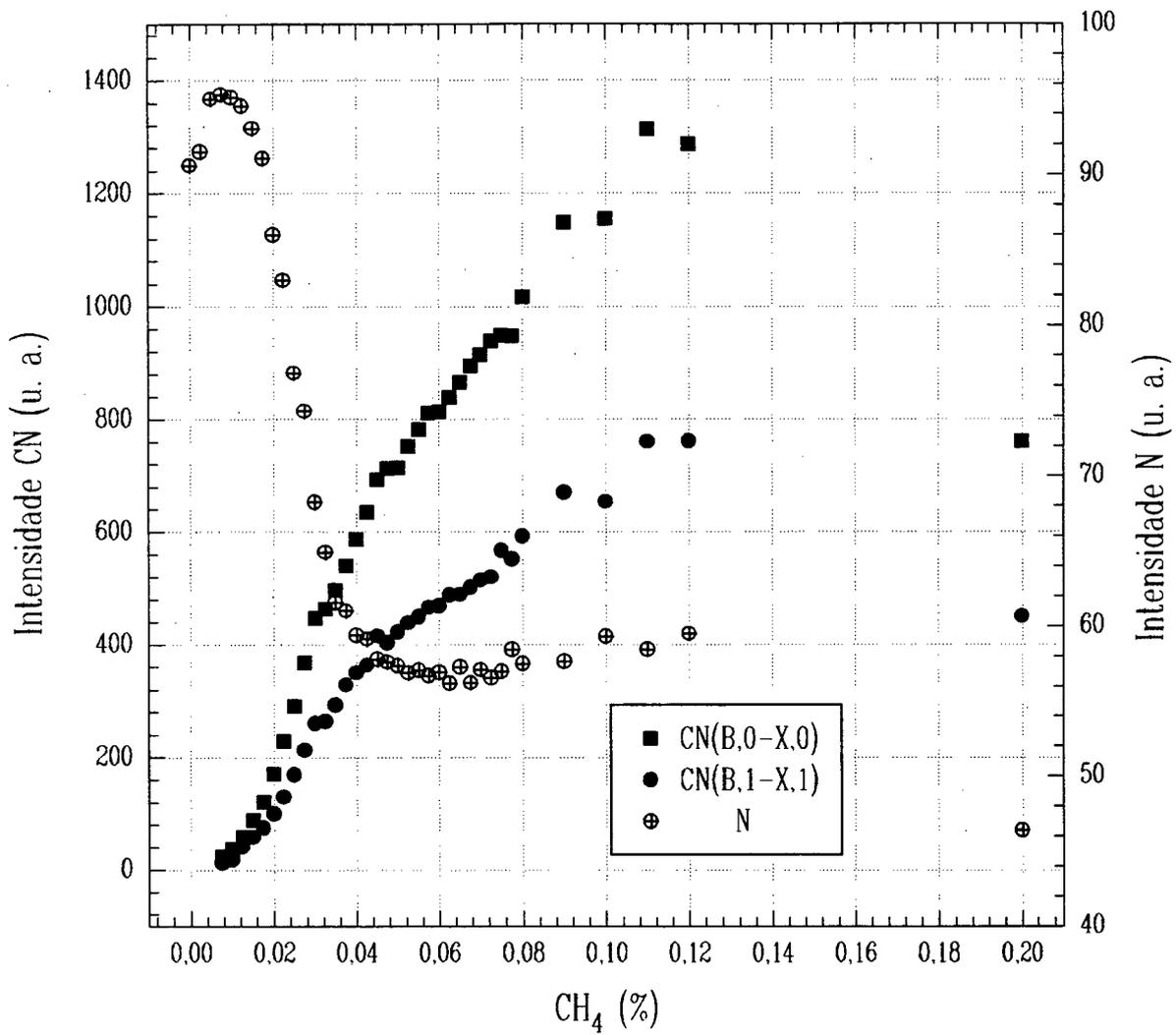


Figura 3.13 Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 25 cm na pós-descarga.

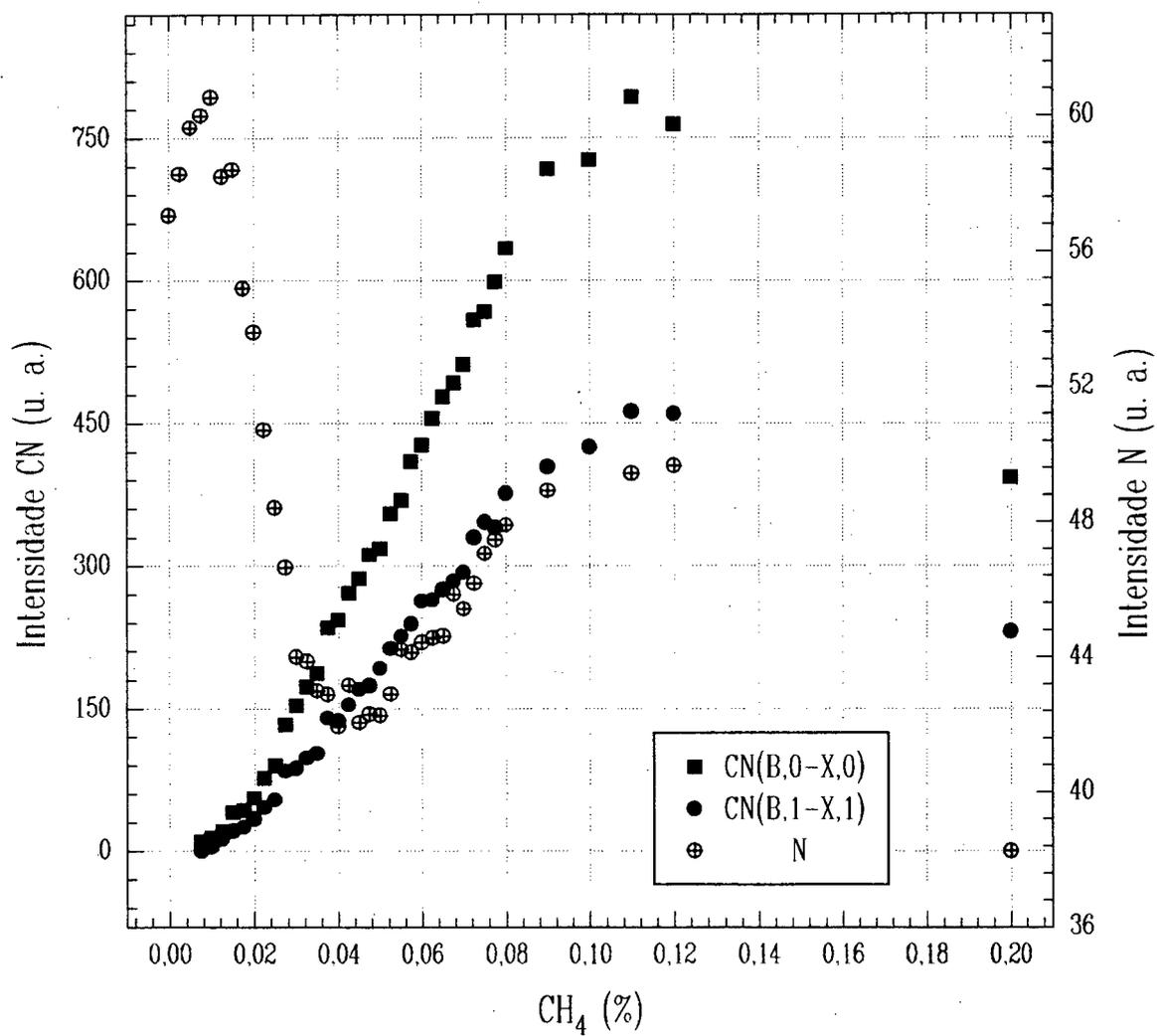
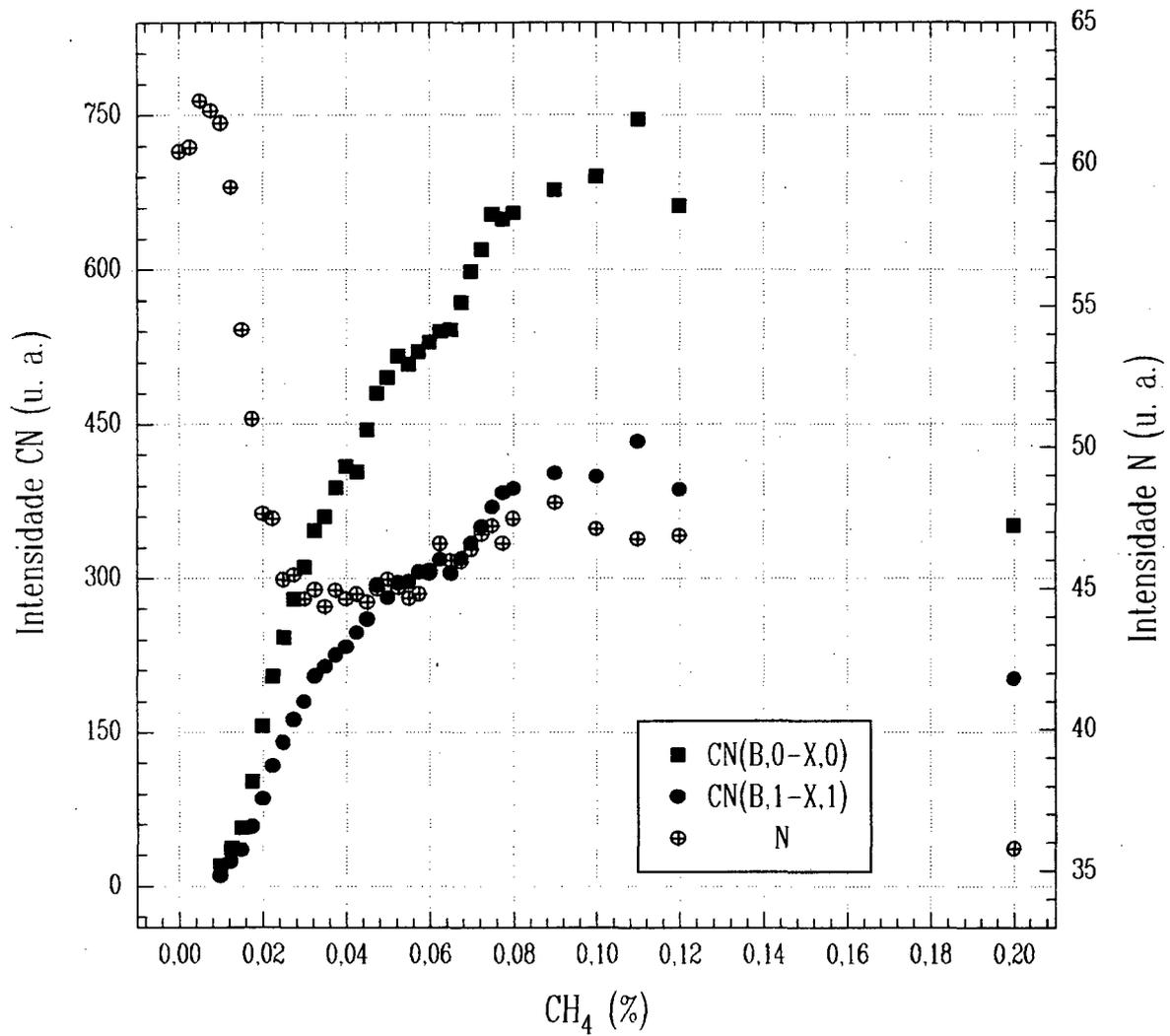
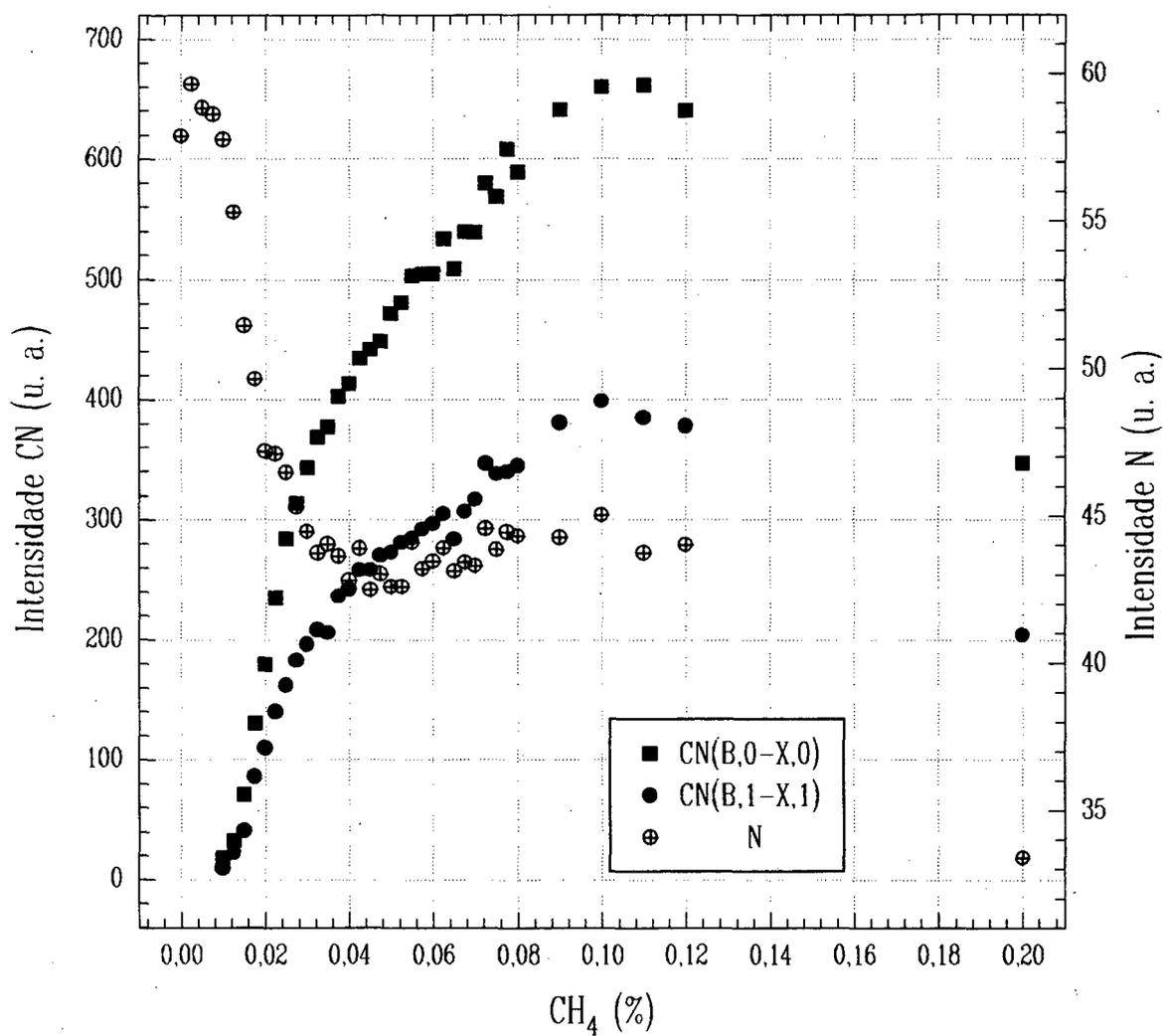


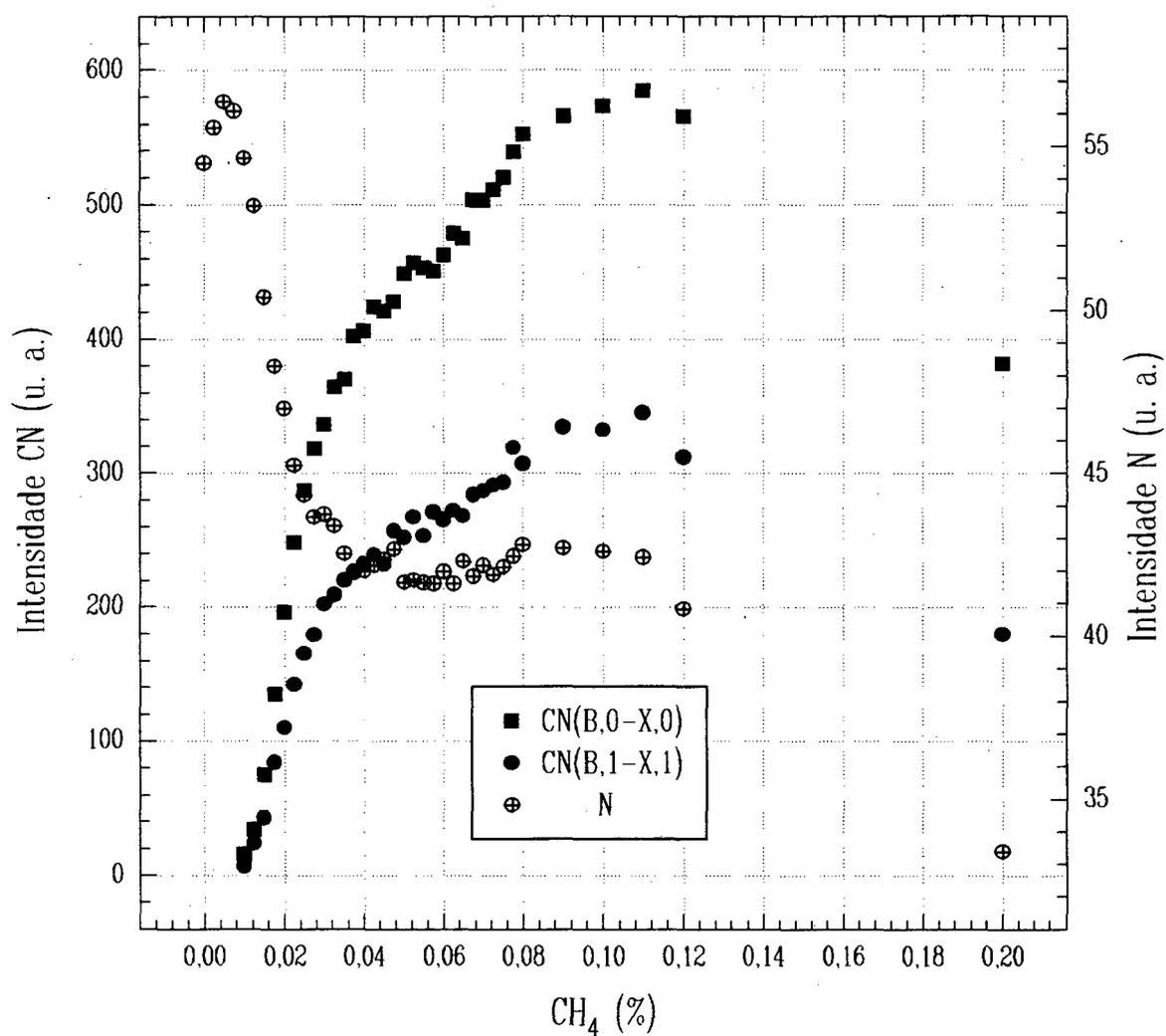
Figura 3.14 Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 30 cm na pós-descarga.



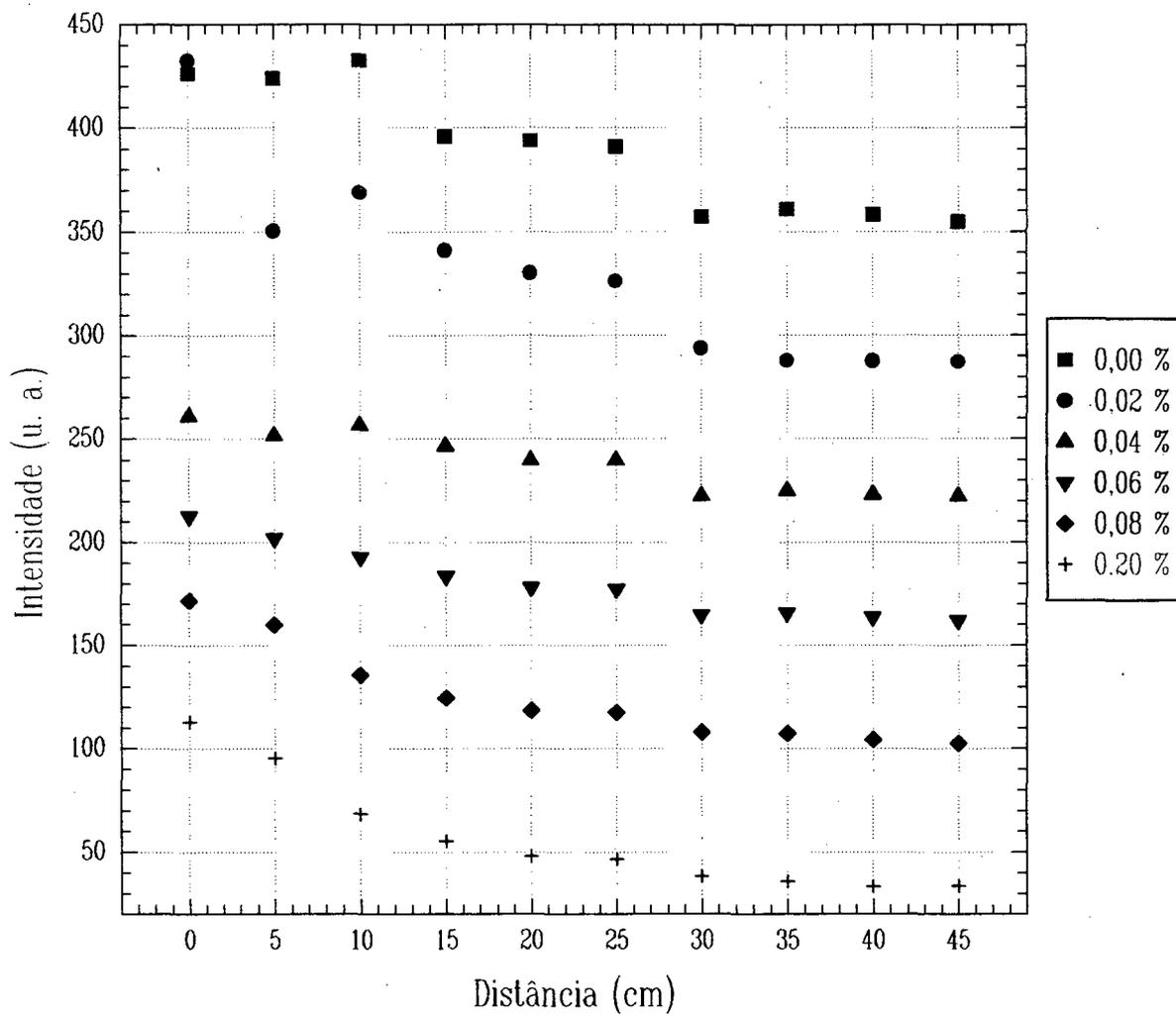
**Figura 3.15** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 35 cm na pós-descarga.



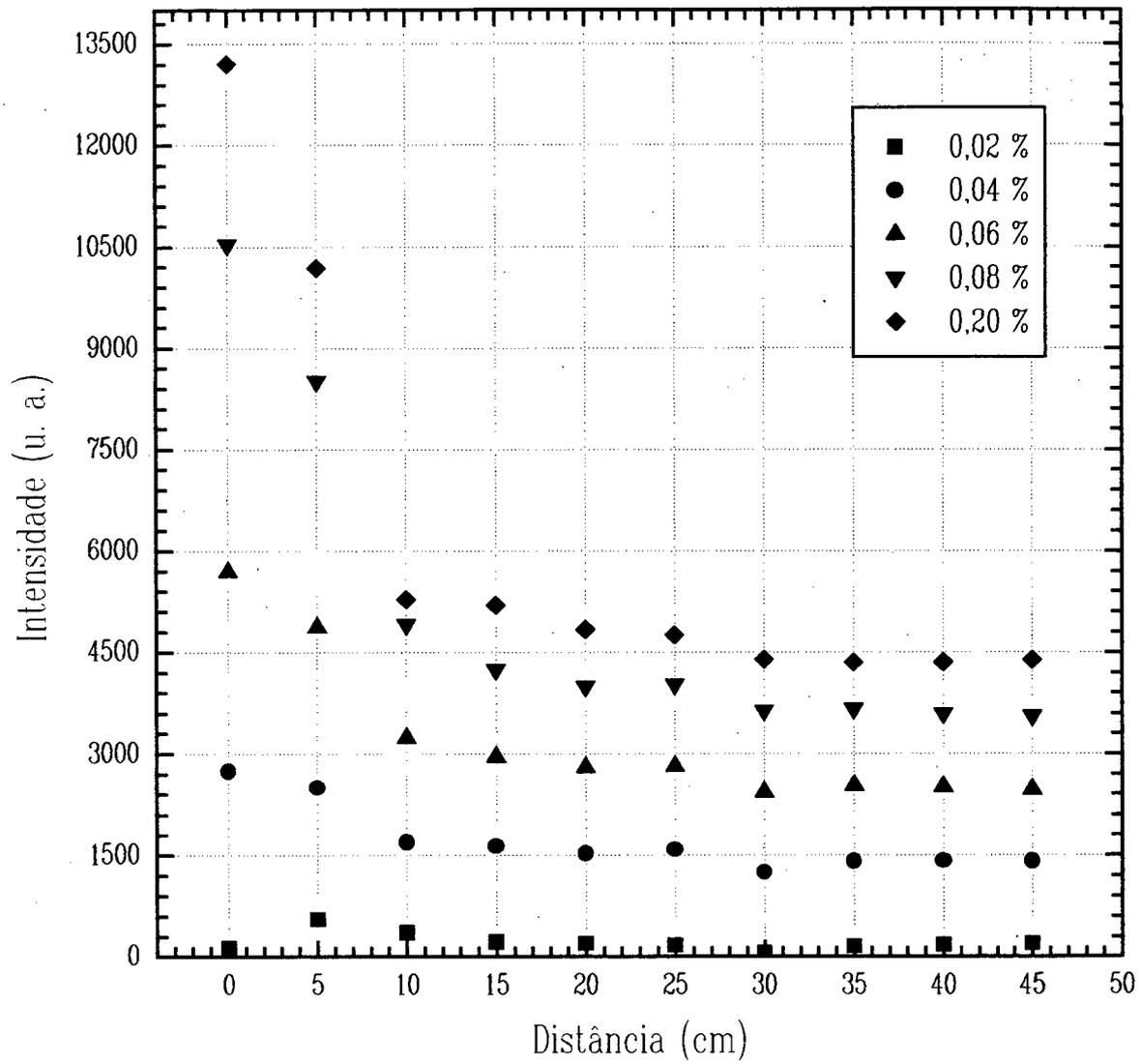
**Figura 3.16** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 40 cm na pós-descarga.



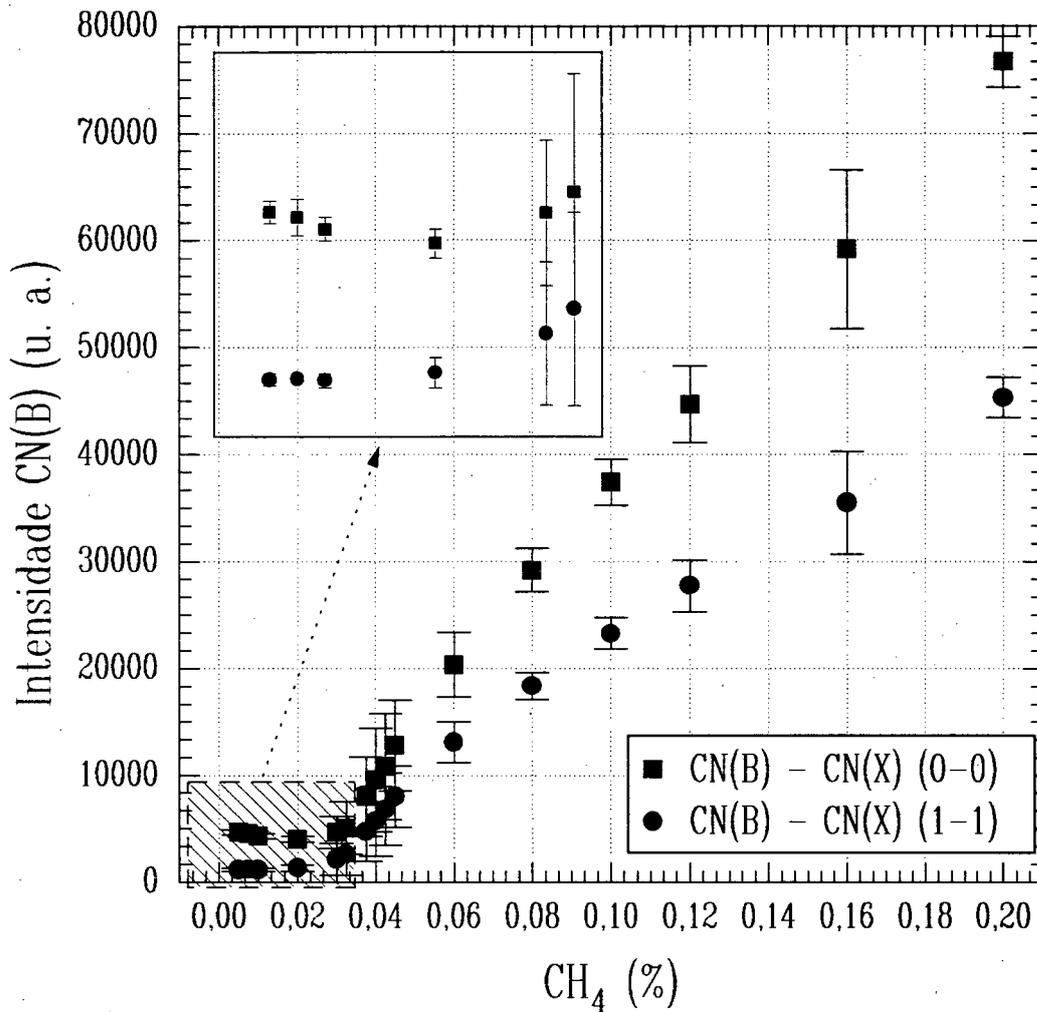
**Figura 3.17** Evolução das intensidades das bandas  $CN(B,0)$ ,  $CN(B,1)$  e átomos de  $N$ , em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionada à descarga, para a posição 45 cm na pós-descarga.



**Figura 3.18** Evolução da concentração dos átomos de nitrogênio em função da distância na pós-descarga para 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,20 % de metano na descarga.



**Figura 3.19** Evolução da banda 0 – 0 do  $CN(B)$  em função da distância na pós-descarga para 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,20 % de metano na descarga.



**Figura 3.20** Evolução das bandas  $CN(B,0)$  e  $CN(B,1)$ , na região luminescente, em função da porcentagem de  $CH_4$  adicionado a descarga.

Para porcentagens superiores a 0,02, verifica-se um aumento crescente na intensidade das bandas do  $CN(B)$ . Esse comportamento será resultado do aumento da concentração de  $CH_4$  conjugado com o aumento da F.D.E.E., segundo o processo 3.23, aumentando sua eficiência.

## Conclusão

O trabalho apresentado, teve como principal objetivo o estudo da formação do radical  $CN$  numa descarga elétrica em misturas nitrogênio-metano. Apesar do caráter experimental, apresenta-se no capítulo 2 as considerações necessárias para a elaboração de um modelo teórico capaz de bem reproduzir os resultados experimentais. Estuda-se a solução da equação de Boltzmann para os elétrons calculando-a com base num modelo já estabelecido para o caso de descargas em nitrogênio puro[26]. Considerando misturas  $N_2 - CH_4$ , algumas hipóteses são apresentadas permitindo prever o comportamento da F.D.E.E. de forma aproximada.

Quanto a cinética das partículas pesadas, o modelo utilizado é uma adaptação daquele existentes para misturas  $N_2 - O_2$ [16, 27, 55] cujo as reações envolvendo oxigênio foram suprimidas, passando então a responder por uma descarga em  $N_2$  puro. Sua validade pôde ser constatada pelo excelente acordo obtido com os valores medidos de campo elétrico. Também verificou-se um bom acordo para o comportamento da população relativa do segundo sistema positivo do nitrogênio ( $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ ).

Dos parâmetros experimentais medidos a temperatura do gás foi avaliada, à partir do espectro de raias rotacionais do segundo sistema positivo do nitrogênio, uma vez que assume-se para as condições experimentais deste trabalho, o impacto eletrônico direto como processo preponderante na formação do estado  $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ . Outra tentativa de se obter a temperatura do gás foi feita com base na medida da temperatura da parede do tubo de descarga. Este método pressupõe que toda a potência na coluna positiva é dissipada sob a forma de calor. Os resultados obtidos por esse método se mostram incoerentes uma vez que os valores de temperatura do gás assim determinados são muito superiores àqueles obtidos pelo método da espectroscopia rotacional.

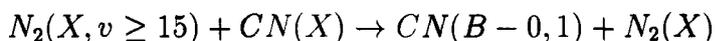
O campo elétrico de manutenção da descarga, mostra um comportamento que evidência uma mudança do processo de ionização a medida que se aumenta a porcentagem de  $CH_4$ . Em nitrogênio puro é predominante a ionização associativa envolvendo metaestáveis  $N_2(A)$ ,  $N_2(X, v > 12)$  e  $N_2(a')$ . Com a introdução de  $CH_4$ , tanto o  $N_2(A)$  quanto o nitrogênio vibracionalmente excitado, são destruídos prevalecendo então a ionização por impacto eletrônico direto. A destruição desses metaestáveis fica evidenciada através da cinética de formação e o comportamento da intensidade da bandas de emissão do primeiro sistema positivo e negativo do nitrogênio.

A cinética de formação do  $CN$  apresentada na seção 3.4, mostra a eficiência da

reação:



que associada a



e aos processos de formação de  $N$  na descarga, explicam de forma bastante satisfatória o comportamento do  $CN(B)$  na pós-descarga.

Os objetivos desse trabalho incluem, além do já citado no primeiro parágrafo, a compreensão dos processo envolvendo  $N_2$  puro, através do estudo do modelo cinético apresentado; a introdução do metano na descarga e a obtenção de um conjunto de dados experimentais; a proposição de uma cinética para o metano, explicando os resultados obtidos e a incorporação dessa cinética ao modelo apresentado. Fica faltando portanto, a inclusão ao modelo da cinética envolvendo o metano, que além de não ser tarefa fácil, demanda um tempo bem maior que o disponível para a realização deste trabalho. Sugere-se então, a referida cinética como um possível trabalho teórico a nível de mestrado. Também, a cinética de formação do estado  $N_2(C)$ , deve ser melhor investigada quanto a participação do estado  $N_2(E)$  na sua formação; para que deste modo, possa-se obter valores de temperatura do gás mais confiáveis quando for utilizada a técnica de espectros raias rotacionais do segundo sistema positivo do nitrogênio. Trabalhos fundamentais que utilizem espectrometria de massa são de grande importância para melhor se compreender a cinética envolvida, uma vez que a espectroscopia de emissão não é suficiente na análise de um meio ativo de tal complexidade. Durante a realização deste trabalho verificou-se várias vezes a contaminação da descarga pelos eletrodos. Portanto melhores diagnósticos seriam realizados por métodos de produção da descarga elétrica sem eletrodos

## BIBLIOGRAFIA

- [1] LAWALL, I. T.; MUZART, J. L.; KUHN-ARROYO, I; SOUZA, A. R. Macroscopic characteristics of plasma-nitrided aisi 4340. *J. Mat. Sci.*, 28,5036–5039, 1993.
- [2] KATSUYOSHI, Terakado; RYOISHI, Urao; MIYAJIRO, Ohmori. Simultaneous plasma treatment for carburizing and carbonitriding using hollow cathode discharge. *Met. Mat. Trans.*, 27A,401–405, February 1996.
- [3] STRAFFELINI, G.; MOLINARI, A.; TESI, B.; BACCI, T. Influence of plasma nitriding on rolling-sliding wear of *Fe – Mo* sintered steels. *Mat. Sci. Tech.*, 11,351–356, April 1995.
- [4] RICARD, A.; MALVOS, H.; MICHEL, H. *Brazil J. Vac. Appl.*, 11,33, 1992.
- [5] WASHIDA, N.; KLEY, D.; BECKER, K. H.; GROTH, W. Experimental study of the  $C(^3P) + N(^4S) + M \rightarrow CN(B\ ^2\Sigma^+) + M$  recombination. *J. Chem. Phys.*, 63(10),4230–4241, November 1975.
- [6] PROVENCHER, G. M.; McKENNEY, J. *CN* emission in active nitrogen. ii. the role of energy transfer and atom transfer reaction in  $CN(X\ ^2\Sigma^+)$  excitation. *Canad. J. Chem.*, 50, 1972.
- [7] SAFRANY, David R.; JASTER, Walter. The effect of additives upon the reaction of cyanogen with active nitrogen, reactions of carbon atoms, *CN* radicals, and the chemiluminescent reaction of  $C_2N$  radicals with atomic oxygen. *J. Phys. Chem.*, 72(9),3318–3322, September 1968.
- [8] SAFRANY, David R.; JASTER, Walter. Reactions of hydrocarbons with mixtures of active nitrogen atoms. ii. "anomalous" reactions, the reaction of cyanogen, hydrogen cyanide, and acetylene. *J. Phys. Chem.*, 72(9),3305–3318, September 1968.
- [9] NAHORNY, J. *Étude de la cinétique d'une décharge électrique dans les mélanges Azote-Oxygène*. Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay, Decembre 1995. 150p. (Thèse, Docteur en Sciences).
- [10] DUSHMAN, Saul; LAFFERTY, J. M. *Scientific foundations of vacuum technique*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1962.
- [11] CHAPMAN, Brian N. *Glow discharge processes*. John Wiley & Sons, 1980.

- [12] Ricard, A.; de Souza, A. R. Active species in  $N_2$  flowing post-discharges. *J. Phys. III France*, 4,2593–2600, December 1994.
- [13] JAMES, John Francis. *The design of optical spectrometers*. Chapman and Hall, 1969.
- [14] BECKER, K. H.; FINK, E. H.; GROTH, W.; JUD, W.; KLEY, D.  $N_2$  formation in the lewis-rayleigh afterglow. *Faraday discussions Chem. soc.*, 53,35–51, 1972.
- [15] MALVOS, H.; RICARD, A.; MOISAN, M.; HUBERT, J. Spectroscopy of Ar –  $N_2$  microwave flowing post-discharges. *Colloque de Physique*, 51(18-C5),313–319, Septembre 1990.
- [16] NAHORNY, J.; FERREIRA, C.M.; GORDIETS, B.; PAGNON, D.; TOUZEAU, M.; and VIALLE, M. Experimental and theoretical investigation. *J.Phys. D: Appl.Phys*, 28,738–747, 1995.
- [17] AMORIM, J.; BARAVIAN, G.; and RICAR A. Production of N, H, and NH active species in  $N_2 - H_2$  dc flowing discharge. *Plasma Chem. and Plasma Process.*, 15(4), 1995.
- [18] HERZBERG, Gerhard. *Molecular spectra and molecular structure*, volume 1. Krieger publishing company, 2 edition, 1989.
- [19] OCHKIN, V. N.; SAVINOV, S. Yu.; SOBOLEV, N. N. Nonequilibrium distribution of  $N_2(C^3\Pi)$  molecules over the rotational levels in a gas discharge. *Sov. Phys. JETP*, 48(2),232–237, August 1978.
- [20] PLAIN, A.; RICARD, A. Temperature measurement of an  $N_2$  glow discharge by emission spectroscopy. *Phys. Lett.*, 95A(5),235–238, May 1983.
- [21] EDEN, J. G.; CHERRINGTON, B. E. Radial neutral gas temperature and density profiles in low-pressure argon discharges. *J. Appl. Phys.*, 44(11),4920–4926, November 1973.
- [22] REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGRAW-HILL Book Company, 1985.
- [23] LIDE, David L., editor. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press Inc., 76 edition, 1995-1996.
- [24] CHERRINGTON, Blake E. *Gaseous electronics and gas lasers*. Pergamon Press, England, 1979.

- [25] HIRSH, Merle N.; OSKAM, H. J. *Gaseous electronics - Electrical discharges*, volume 1. Academic Press, 1978.
- [26] GUERRA, Vasco António Dinis Leitão. Cinética dos eletrões em descargas luminiscentes na mistura  $N_2 - O_2$ . Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa - Portugal, Fevereiro 1994. 110p. (Dissertação, Mestrado em Física)
- [27] GORDIETS, Boris F.; FERREIRA, Carlos M.; GUERRA, Vasco L.; LOUREIRO, Jorge M. A. H.; NAHORNY, Jacimar; PAGNON, Daniel; TOUZEAU, Michel; VIALLE, Marinette. Kinetic of a low-pressure  $N_2 - O_2$  flowing glow discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 23(4),750-768, August 1995.
- [28] LOFTHUS, A.; KRUPENIE, Paul H. The spectrum of molecular nitrogen. *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 6(1), 1977.
- [29] DELCROIX, J. L.; FERREIRA, C. M.; RICARD, A. *Principles of laser plasmas*, chapter 5. John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- [30] KRIVONOSOVA, O. E.; LOSEV, S. A.; NALIVAICO, V. P.; MUKOSEEV, Yu. K.; SHATALOV, O. P. *Plasma chemistry*, volume 14, pages 3-31. John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.
- [31] PIPER, L. G. The excitation of  $N(^2P)$  by  $N_2(A^3\Sigma_u^+, v' = 0 - 1)$ . *J. Chem. Phys.*, 90(12),7087-7095, June 1989.
- [32] PIPER, L. G. State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  energy pooling reactions. i. the formation of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and Herman infrared system. *J. Chem. Phys.*, 88(1),231-239, January 1988.
- [33] PIPER, L. G. State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  energy pooling reactions. ii. the formation and quenching of  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 1 - 12)$ . *J. Chem. Phys.*, 88(11),6911-6921, June 1988.
- [34] SLOVETSKI, D. I. *Mechanisms of chemical reactions in the non-equilibrium plasma*. Nauka, Moscow, 1980.
- [35] BOGATOV, N. A.; GITELIN, M. S.; GOLUBEV, S. V.; RAZIN, S. V. In *XIX ICPIG*, page 604, Belgrade, 1989.
- [36] DREYER, J. W.; PERNER, D. The desactivation of  $N_2(B^3\Pi_g, v = 0, 2)$  and  $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v = 0)$  by nitrogen. *Chem. Phys. Lett.*, 16(1),169, 1972.
- [37] PIPER, L. G. Quenching rate coefficients for  $n_2(a'^1\Sigma_u^-)$ . *J. Chem. Phys.*, 87(3),1625-1629, August 1987.

- [38] SADEGHI, N.; SETSER, D. W. Collisional coupling and relaxation of  $N_2(b\ ^3\Pi_g)$  and  $N_2(W\ ^3\Delta_u)$  vibrational levels in *Ar* and *Ne*. *J. Chem. Phys.*, 79,2710–2726, 1983.
- [39] MORRILL, Jeff S.; BENESCH, William M. Role of  $n_2(A'\ ^5\Sigma_g^+)$  in the enhancement of  $N_2(B\ ^3\Pi_g, v = 10)$  populations in the afterglow. *J. Chem. Phys.*, 101(8),6529–6537, October 1994.
- [40] ROTEM, A.; NADLER, I.; ROSENWAKS, S. *Chem. Phys. Lett.*, 83,281, 1981.
- [41] GASTNER, E. M.; THRUSH, B. A. *Proc. Roy. Soc. London, A* 346,121, 1975.
- [42] KOSSYI, I. A.; KOSTINSKY, A. Yu.; MATVEYEV, A. A.; SILAKOV, V. P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 1,207–220, 1992.
- [43] SIMON, M. D.; WUERKER, R. F.; WONG, A. Y. Measurement of the  $C\ ^3\Pi_u$  radiative lifetime of  $N_2$  by laser-induced fluorescence. *Phys. Rev. A*, 50(4),2978–2980, October 1994.
- [44] CALEAR, A. B.; WOOD, P. M. Rates of energy transfer from  $N_2(A\ ^3\Sigma_u^+)$  to various molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 67,272–288, 1971.
- [45] CALO, J. M.; AXTMANN, R. C. *J. Chem. Phys.*, 54,1332, 1971.
- [46] MAGNE, L. *Etude di singulet metastable de l'azote moleculaire et des atomes d'origine dans les descharges et post-descharges*. Université de Paris-Sud - Centre d'Orsay, 1991. 200p. (Thèse, Docteur en Sciences).
- [47] WIESE, W.; SMITH, M. W.; GLENNON, B. M. *Atomic transition probabilities*. Volume 1. National Bureau of Standards, Washington D. C., May 1966.
- [48] de SOUZA, A.R.; TOUZEAU, M.; MUZART, J. R. L. Temperature measurements in a glow discharge from the rotational spectra of excited  $N_2$  molecules. *Rev. Fis. Apl. Ins.*, 3(1),53–63, 1988.
- [49] JOLLY, Jacques. Diagnostics laser dans le plasma froids. *J. Phys. III France*, 5,1089–1113, July 1995.
- [50] MASSABIEAUX, B.; GOUSSET, G.; LEFEBVRE, M.; PÉALAT, M. Determination of  $N_2(X)$  vibrational level populations and rotational temperature using C.A.R.S. in a d. c. low pressure discharge. *J. Physique*, 48,1939–1949, Novembre 1987.
- [51] LEVIN, Rhoda D.; LIAS, Sharon G. *Ionization potencial and appearance potencial measurements, 1971-1981*. National Bureau of Standards, U. S. A., 1982.

- [52] RICARD, A. *Reactive Plasmas*. Société Française de Vide, 1996.
- [53] BAYES, Kyle D. A study of the emission from active nitrogen flames. *Can. J. Chem.*, 39,1047–1085, 1961.
- [54] RICARD, A.; MALVOS, H.; BORDELEAU, S.; HUBERT, J. Production of active species in a common flowing post-discharge of an  $Ar - N_2$  plasma and an  $Ar - N_2 - CH_4$  plasma. *J.Phys. D: Appl. Phys.*, 27,504–508, 1994.
- [55] GORDIETS, B.; FERREIRA, C. M.; NAHORNY, J.; PAGNON, D.; TOUZEAU, M.; VIALLE, M. Surface kinetics of  $N$  and  $N$  atoms in  $N_2 - O_2$  discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29,1021–1031, 1996.