

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE  
ESTADOS METASTÁVEIS DE GASES NOBRES E HIDROGÊNIO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

**Sonia Maria da Silva**

Florianópolis

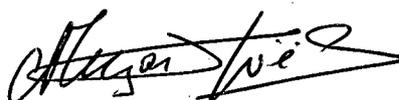
Setembro-1983

Estudo da transferência de Energia entre Estados Metastáveis de  
Gases Nobres e Hidrogênio

Sônia Maria da Silva

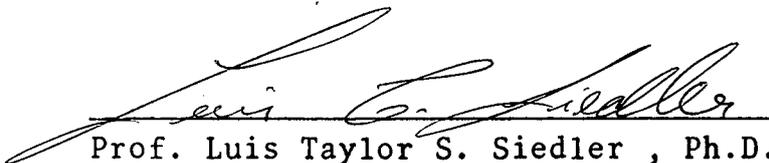
Esta tese foi julgada adequada para obtenção do grau de  
"Mestre em Ciências"

especialização Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo  
Curso de Pós-Graduação.



---

Prof. Joel Luis Renê Muzart, Dr.  
Orientador



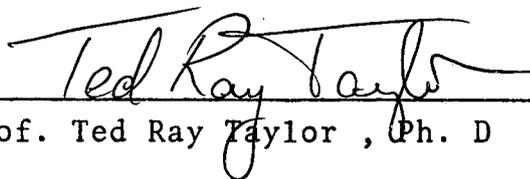
---

Prof. Luis Taylor S. Siedler, Ph.D.



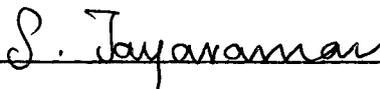
---

Prof. Joel Luis Renê Muzart, Dr.



---

Prof. Ted Ray Taylor, Ph. D



---

Prof. Subramania Jayarama, Ph. D

Aos meus pais, irmãos e a amiga  
Luiza Koyashiki.

A todos aqueles que, não tiveram  
oportunidade de estudar e que  
indiretamente colaboraram no fi-  
nanciamento deste trabalho.

### AGRADECIMENTOS

A todos os amigos que me apoiaram e me "aguentaram" durante o período de realização deste trabalho.

Ao Carlos Duarte pelo eficiente trabalho de datilografia.

Ao João, Joaquim, Tânia e Dagoberto pelo trabalho competente de conserto e confecção de peças.

E, especialmente, ao Professor Joel L.R. Muzart pelo que sua orientação exigente e dedicada representou na minha formação acadêmica.

Como a densidade de átomos nos estados metastáveis é maior do que nos estados radioativos, é possível verificar a destruição dos estados metastáveis estudando a transferência de energia dos átomos excitados para moléculas de hidrogênio através de colisões.

Para isso é necessário medir a densidade de átomos nos estados metastáveis do hélio e do neônio puros e nas misturas ( $H_e + H_2$ ) e ( $N_e + H_2$ ). Estas medidas foram feitas, através de uma descarga luminescente estacionária a uma corrente de 3mA, utilizando o método de absorção ótica.

A análise dos resultados permite a determinação do coeficiente de destruição dos estados metastáveis e pseudo metastáveis do neônio e metastáveis do hélio, em reações de ionização e excitação química.

ABSTRACT

Since the density of atoms in metastable states is larger than that of the radiative states, it is possible to verify the destruction of the metastable states by studying the energy transfer from the excited atoms to oxygen molecules via collisions.

To do this it is necessary to measure the density of atoms in the metastable states of pure helium and neon and in the mixtures (He + H<sub>2</sub>) and (Ne + H<sub>2</sub>). These measurements were made, with a stationary luminous discharge at a current of 3 ma, using the method of optical absorption.

The analysis of the results permits the determination of the destruction coefficient of the metastable and pseudo-metastable states of neon and the metastable states of helium in ionization and chemical excitation reactions.

## CAPÍTULO I

Neste capítulo apresentamos uma breve descrição de uma descarga e estudamos os mecanismos de excitação e desexcitação dos estados metastáveis em uma descarga de gás nobre e mistura de gás nobre com um outro gás.

### 1.1 - Descarga Elétrica

O termo descarga é usado para descrever um gás contendo átomos ou moléculas neutros, ions, elétrons e átomos ou moléculas excitados. Uma descarga pode ser um processo estacionário ou transiente.

A.M. Howatson<sup>[1]</sup> e G. Francis<sup>[2]</sup> classificaram as descargas, de acordo com a corrente, em três tipos:

- (1) Townsend ou escura com correntes menores que  $10^{-6}$  A
- (2) Luminescente com correntes de  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  A e
- (3) Arco com correntes acima de  $10^{-1}$  A

Quando se aplica uma alta tensão (~1000 V) nos eletrodos de um tubo contendo um gás a baixa pressão (~1 Torr), observamos que o gás fica ionizado, emitindo uma luminosidade difusa de cor característica. A descarga é dita luminescente já que nestas condições a desexcitação dos átomos se processa por emissão de luz.

A descarga luminescente apresenta como regiões distintas:

- Região Escura do Cátodo
- Região Negativa

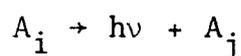
- Região Escura de Faraday
- Coluna Positiva
- Região Anódica

A coluna positiva ocupa a maior parte do comprimento do tubo. Na coluna positiva figura I, podemos destacar que a densidade dos elétrons é praticamente constante ao longo do seu comprimento, o campo elétrico é constante e suficientemente pequeno para que a velocidade de arrasto dos elétrons seja menor do que a velocidade por agitação térmica.

Assim na coluna positiva a condição de neutralidade é verificada ou seja existe um número igual de elétrons e ions, e os efeitos serão regidos pelas condições internas, permitindo, assim, o estudo da transferência de energia entre átomos nos estados metastáveis e moléculas.

## 1.2 - Estados Metastáveis

Seja um átomo em um estado excitado  $A_i$ , ele se desexcita em geral segundo o processo



Isto é o átomo decai segundo as regras de seleção de emissão de luz, por processo dipolar, para um estado excitado  $A_j$  de energia inferior ou para o estado fundamental emitindo um foton de luz de energia  $h\nu$ .

Se no entanto para um certo estado excitado todas as transições por processo dipolar são proibidas, dizemos que tal estado é um estado metastável. Para este estado a desexcitação

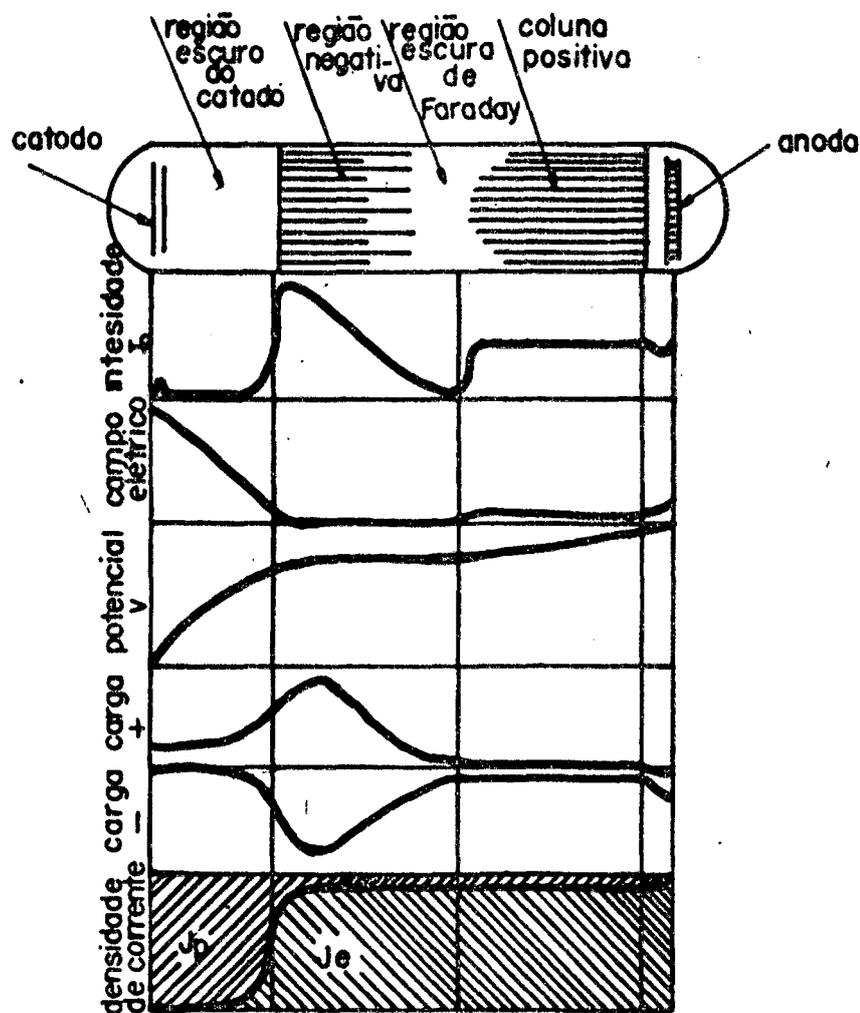


Figura I - Evolução da intensidade de luz  $I_v$ , do campo elétrico, do potencial, da densidade de carga e da densidade de corrente em uma descarga luminescente segundo A.M. Howatson [1].

somente será possível por processos quadripolares elétricos e dipolares magnéticos de pouca probabilidade de forma que a densidade de átomos neste estado seja muito maior que a densidade dos outros estados.

Em geral a desexcitação de um estado metastável acontece através de colisão inelástica com um outro átomo ou com outras moléculas, colisão eletrônica ou ainda por difusão.

Segundo A. Ricard<sup>[3]</sup> a variação temporal da densidade de átomos nos estados metastáveis ( $N_M$ ) para um gás puro é

$$\frac{\partial N_M}{\partial t} = K_1 I - N_M \left( \frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p \right) \quad (1)$$

O termo  $K_1 I = N_0 n_e C^M$  representa os processos de criação de átomos no estado metastável por colisões eletrônicas;  $C^M$  é o coeficiente de criação por colisões eletrônicas,  $N_0$  a densidade de átomos no estado fundamental,  $n_e$  a densidade eletrônica e  $I$  a corrente.

$\frac{K_2}{p} = \frac{D_M}{p\Lambda^2}$  representa o processo de destruição dos estados metastáveis por difusão para as paredes. Admitimos assim, que o átomo em um estado metastável perde energia na colisão inelástica com a parede do tubo de descarga, voltando para o estado fundamental.  $D_M$  é o coeficiente de difusão dado em ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\Lambda$  é o comprimento característico da difusão dado por

$\frac{1}{\Lambda^2} = \left( \frac{5,8}{R^2} + \frac{\pi^2}{L^2} \right) \text{cm}^{-2}$ ; onde  $R$  é o raio do tubo;  $L$  o comprimento do tubo e  $p$  a pressão total.

A destruição dos estados metastáveis por colisão com átomos no estado fundamental é representado por

$K_3p = N_0 \langle \sigma_M^0 \rangle \bar{v}_{OM} \cdot \langle \sigma_M^0 \rangle$  é a seção eficaz para a colisão,  $\bar{v}_{OM}$  a velocidade média dos átomos no estado fundamental e os átomos num estado metastável e  $N_0$  é a densidade de átomos no estado fundamental.

O termo  $K_4Ip = n_e C_M$  representa o processo de destruição do estado metastável por colisões com elétrons.  $C_M$  é o coeficiente de destruição para o processo.

No estado estacionário temos  $\frac{\partial N_M}{\partial t} = 0$  e portanto, a densidade de átomos no estado metastável para o gás puro é

$$N_M = \frac{K_1 p}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p} \quad (2)$$

A. Ricard<sup>[3]</sup> mostra que para uma descarga de gás nobre em um tubo de oito milímetros de diâmetro, com correntes de 2 a 100 mA e pressões de 0,3 a 10 Torr, os coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são constantes na aproximação de um estado metastável único.

### 1.3 - Estados Pseudo Metastáveis

Nos estados pseudo metastáveis, a transição para o estado fundamental é permitida pelas regras de seleção, mas segundo T. Holstein<sup>[4]</sup> eles tem uma reabsorção considerável, fazendo com que a densidade dos átomos neste estado seja da mesma ordem de grandeza que a densidade dos estados metastáveis. Assim o processo de destruição por colisões inelásticas com moléculas é tão importante para os estados pseudo metastáveis quanto para os estados metastáveis.

Segundo A. Ricard<sup>[3]</sup> podemos representar a taxa de destruição dos átomos nos estados pseudo metastáveis por transição radiativa para o estado fundamental por  $gA$ . Onde  $g$  é o fator de fuga correspondente a transição e  $A$  a transição espontânea de Einstein.

Para os estados pseudo-metastáveis a equação (2) torna-se

$$N_M = \frac{K_1 I}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + gA} \quad (3)$$

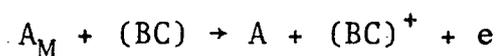
Como o objetivo é o estudo da destruição dos estados metastáveis, presentes em uma coluna positiva, em função de impurezas trataremos a seguir da interação entre estes átomos excitados com as impurezas.

#### 1.4 - Mecanismos de Transferência de Energia entre Átomos no Estado Excitado com Moléculas

Os mecanismos de transferência em uma descarga estática são descritos pelas reações de ionização química e excitação química.

(1) Reação de Ionização Química.

Este processo também chamado de efeito penning é caracterizado pela reação



$A_M$  representa um átomo em um estado metastável,  $(BC)$  o

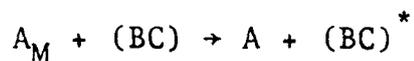
reagente molecular, A um átomo no estado fundamental e  $(BC)^+$  o reagente molecular ionizado.

Este mecanismo de ionização é particularmente seletivo, já que o elétron liberado leva o excesso de energia. Este efeito se produz quando a energia do átomo em um estado metastável ( $A_M$ ) é superior ao potencial de ionização do reagente molecular (BC).

## (2) Reação de Excitação Química.

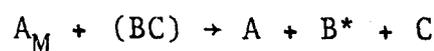
As reações de excitação química são caracterizadas pelos seguintes processos.

- Excitação do Reagente molecular



onde  $(BC)^*$  representa o reagente molecular excitado.

- Dissociação do Reagente Molecular



onde  $B^*$  representa um átomo excitado e C um átomo no estado fundamental.

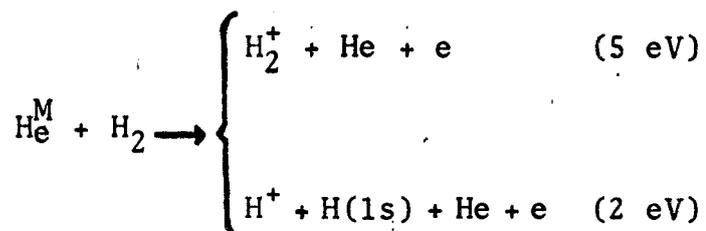
Os mecanismos caracterizados pelas reações de excitação química, em geral são pouco seletivo devido a condição de equilíbrio, mas segundo Delcroix, Ferreira e Ricard<sup>[5]</sup> são tão eficazes quanto o efeito penning.

1.5 - Mecanismo de Transferência de Energia em nossa Experiência e Definição do Coeficiente de Destruição.

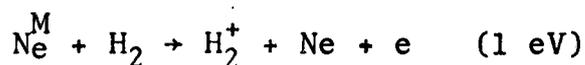
Em nosso trabalho estudamos os gases hélio e neônio na presença de hidrogênio. Portanto conhecendo a energia de ionização do hidrogênio e a energia dos estados metastáveis do hélio e do neônio podemos escrever as possíveis reações para a nossa experiência.

Segundo J.L. Delcroix<sup>[6]</sup> a energia de ionização para  $H_2^+$  é 15,4 eV e para a dissociação e ionização  $H^+ + H(1s)$  é 18 eV.  $H(1s)$  é o hidrogênio no estado fundamental.

A energia dos metastáveis do hélio é aproximadamente 20 eV e portanto, as possíveis reações são



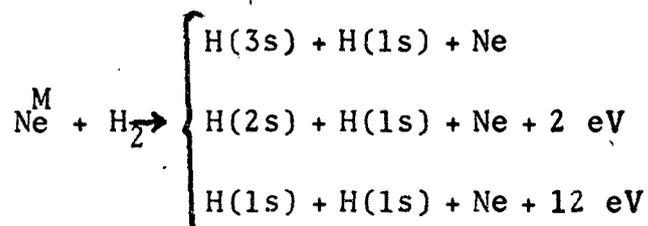
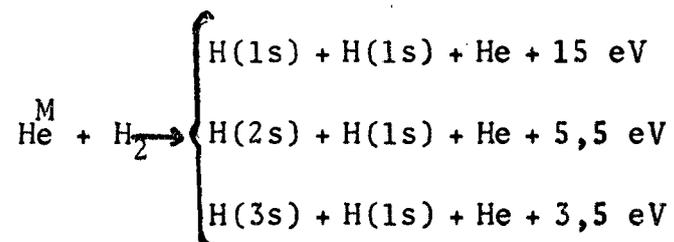
Para o neônio a energia dos estados metastáveis é de aproximadamente 16,6 eV e a única reação possível é



Nas reações acima 5,2 e 1 eV é o excesso de energia levado pelo elétron.

Para as reações de excitação a energia de dissociação para o hidrogênio em  $H(1s) + H(1s)$ ,  $H(3s) + H(1s)$  e  $H(2s) + H(1s)$  segundo J.L. Delcroix<sup>[6]</sup> é respectivamente 4,4, 16,5 e 14,6 eV.

As possíveis reações para o hélio e neônio são



O coeficiente ( $k$ ) que representa a destruição do estado metastável e pseudo metastável por colisões com moléculas de hidrogênio pode ser definido por

$$n_{\text{H}_2} k = n_{\text{H}_2} \langle \sigma_{\text{M}}^{\text{H}_2} \rangle \bar{v}_{\text{M-H}_2} \quad \text{onde} \quad \langle \sigma_{\text{M}}^{\text{H}_2} \rangle \text{ é a seção efi}$$

caz de colisão entre átomos excitados e moléculas de hidrogênio,  $\bar{v}_{\text{M-H}_2}$  a velocidade relativa média, suposta constante, entre átomos excitados e moléculas e  $n_{\text{H}_2}$  a densidade de moléculas de hidrogênio.

### 1.6 - Equação da Densidade para o Estado Metastável e Pseudo Metastável

A equação da densidade para estados metastáveis e pseudo metastáveis na presença de impurezas, a partir da eq. (3) e acrescentando o termo de destruição por colisão com o hidrogênio, podemos escrever

$$(N_M)_{H_2} = \frac{K_1 I}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + gA + n_{H_2} k} \quad (4)$$

Para os estados metastáveis  $gA = 0$ , pois para estes estados a transição para o fundamental é proibida.

Na nossa experiência a quantidade de hidrogênio é muito menor que a quantidade de gás nobre (He ou Ne), de forma que os coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  e  $gA$  possam ser considerados constantes. Sendo assim, podemos escrever que

$$\frac{N_M}{(N_M)_{H_2}} = 1 + \frac{N_{H_2} k}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + gA} \quad (5)$$

A partir desta equação, podemos estudar a evolução dos estados metastáveis em função da quantidade de hidrogênio.

## CAPÍTULO II

Na primeira parte deste capítulo faremos um estudo de um método de medir a densidade de átomos nos estados metastáveis por absorção ótica, deixando para uma segunda parte a descrição da montagem experimental.

### 2.1 - Princípio de Medida por Absorção Ótica

Se um feixe paralelo de luz de uma fonte que emite um espectro contínuo passa através de um tubo de descarga que contém um gás monoatômico a intensidade de luz transmitida ( $I_\nu$ ), apresenta uma distribuição na frequência como a mostrada na figura II. Através dessa figura verificamos que o gás apresenta uma absorção ao redor da frequência  $\nu_0$ .

A intensidade de luz transmitida é dada por

$$I = I_{\nu_0} e^{-K_\nu L} \quad (6)$$

onde  $K_\nu$  é o coeficiente de absorção do gás para uma dada frequência e  $L$  o comprimento do tubo de absorção.

#### 2.1.1 - Efeitos de Alargamento de uma Linha.

A necessidade de tratar os efeitos de alargamento de uma linha é devido a diferença entre a largura da linha emitida pela fonte e da luz emitida pelo plasma.

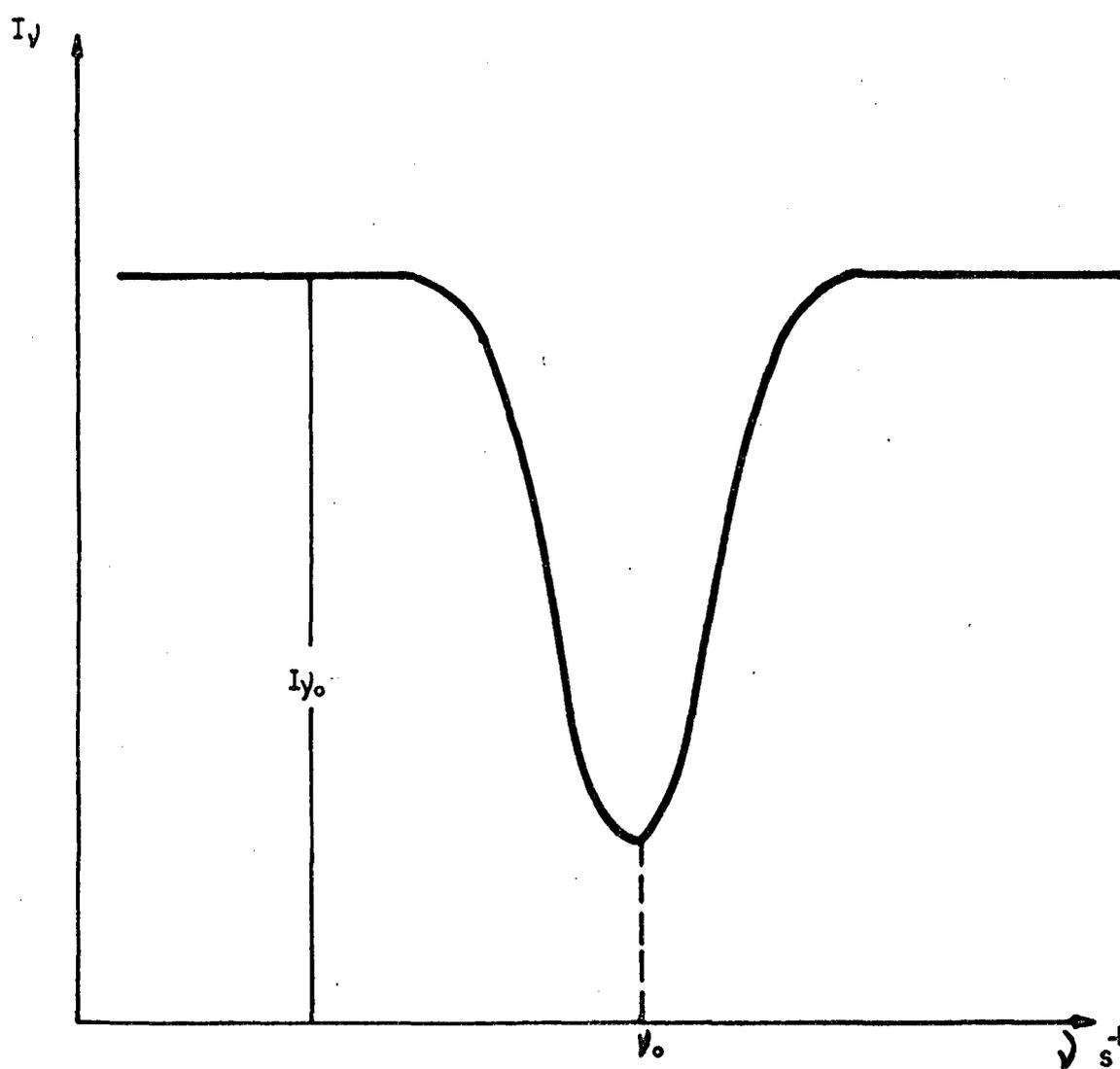


Figura II - Esquema de uma linha que apresenta uma absorção na frequência  $\nu_0$ .

Em geral cinco processos contribuem para o alargamento de uma linha e são classificados como segue.

- (1) Alargamento Natural - devido ao tempo finito do estado excitado.
- (2) Efeito Doppler - devido ao movimento térmico dos átomos.
- (3) Alargamento de Lorentz - devido a colisão com moléculas de um outro gás.
- (4) Alargamento de Holtsmark - devido as colisões com outros átomos.
- (5) Efeito Stark - devido a colisão com elétrons e íons.

Em muitos casos é possível trabalhar com simplificações, onde um ou dois processos são predominantes. A.C.G. Mitchell e M.W. Zemansky<sup>[7]</sup> e A. Ricard<sup>[3]</sup> estudaram estes processos e mostraram que

(1) Em um gás pouco ionizado e a uma pressão de até 10 Torr os efeitos Stark, Holtsmark e Natural podem ser ignorados.

(2) Se a pressão do gás estranho, que é misturado ao gás absorvente, for de 1 a 5 Torr, a contribuição do efeito de Lorentz é muito pequeno comparado ao efeito Doppler.

Em nosso trabalho as condições experimentais são semelhantes as de A. Ricard<sup>[3]</sup> e a pressão do gás estranho varia de aproximadamente  $5 \times 10^{-4}$  a  $4 \times 10^{-2}$  Torr. Portanto, em nosso caso o efeito Doppler é predominante e o alargamento da linha será puramente devido ao efeito Doppler.

### 2.1.2 - Expressão para o Coeficiente de Absorção.

Uma expressão para o coeficiente de absorção considerando o efeito Doppler foi desenvolvida por W. Voigt<sup>[7]</sup> e é dada por

$$K_{\nu} = K_{\nu_0} e^{-\left[ \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D} \cdot \sqrt{\ln 2} \right]^2} \quad (7)$$

onde  $K_{\nu_0}$  é o coeficiente de absorção no centro da linha,  $\nu_0$  a frequência no centro da linha e  $\Delta\nu_D$  o alargamento Doppler que é dado por

$$\Delta\nu_D = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2R \ln 2}{M}} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (8)$$

Sendo T a temperatura absoluta, M o peso molecular, R a constante dos gases perfeitos e c a velocidade da luz.

A.C.G. Mitchell e M.W. Zemansky<sup>[7]</sup>, com base na teoria clássica de dispersão de elétrons, encontraram a seguinte expressão para  $K_{\nu_0}$

$$K_{\nu_0} = \frac{2\pi e^2}{\Delta\nu_D m c} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot N \cdot f. \quad (9)$$

onde N é a densidade de átomos, f a força de oscilador da linha e m a massa do elétron.

Expressando  $\Delta\nu_D$  em  $\text{cm}^{-1}$  na expressão (9) obtemos a seguinte expressão para  $K_{\nu_0}$  em  $\text{cm}^{-1}$

$$K_{\nu_0} = \frac{2\pi e^2}{\Delta\nu_D m c^2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot N \cdot f. \quad (10)$$

Na seção seguinte estudamos como obter o coeficiente de absorção  $K_{\nu_0}$  a partir das medidas de absorção.

### 2.1.3 - Absorção de uma Linha.

Se a radiação ressonante de uma lâmpada espectral passar através de uma descarga gasosa, cujo gás é o mesmo da lâmpada, então a absorção é definida por

$$A = \frac{\text{Intensidade incidente} - \text{Intensidade transmitida}}{\text{Intensidade incidente}}$$

A.C.G. Mitchell e M.W. Zemansky<sup>[7]</sup> deduziram uma equação para a absorção em função do coeficiente de absorção

$$A_{\alpha} = \frac{K_{\nu_0} L}{(1 + \alpha^2)^{1/2}} - \frac{(K_{\nu_0} L)^2}{2! (1 + 2\alpha^2)^{1/2}} + \dots + (-1)^n \frac{(K_{\nu_0} L)^n}{n! (1 + n\alpha^2)^{1/2}} \quad (11)$$

onde

$$\alpha = \frac{\text{Largura da linha emitida}}{\text{Largura da linha que apresenta absorção}}$$

Os resultados de um cálculo numérico da relação (11) são apresentados na figura III na forma de curvas  $K_{\nu_0} L = f(A_{\alpha})$  para valores de  $\alpha = 1, 1,5$  e  $2$ .

Um estudo complementar, ver apêndice I, mostra que para nossa experiência  $\alpha$  tem o valor  $1,5$ .

Portanto, medindo a absorção  $A_{\alpha}$  podemos a partir da figura III obter  $K_{\nu_0} L$ , e com as equações (8) e (10) calcular a densidade nos estados metastáveis.

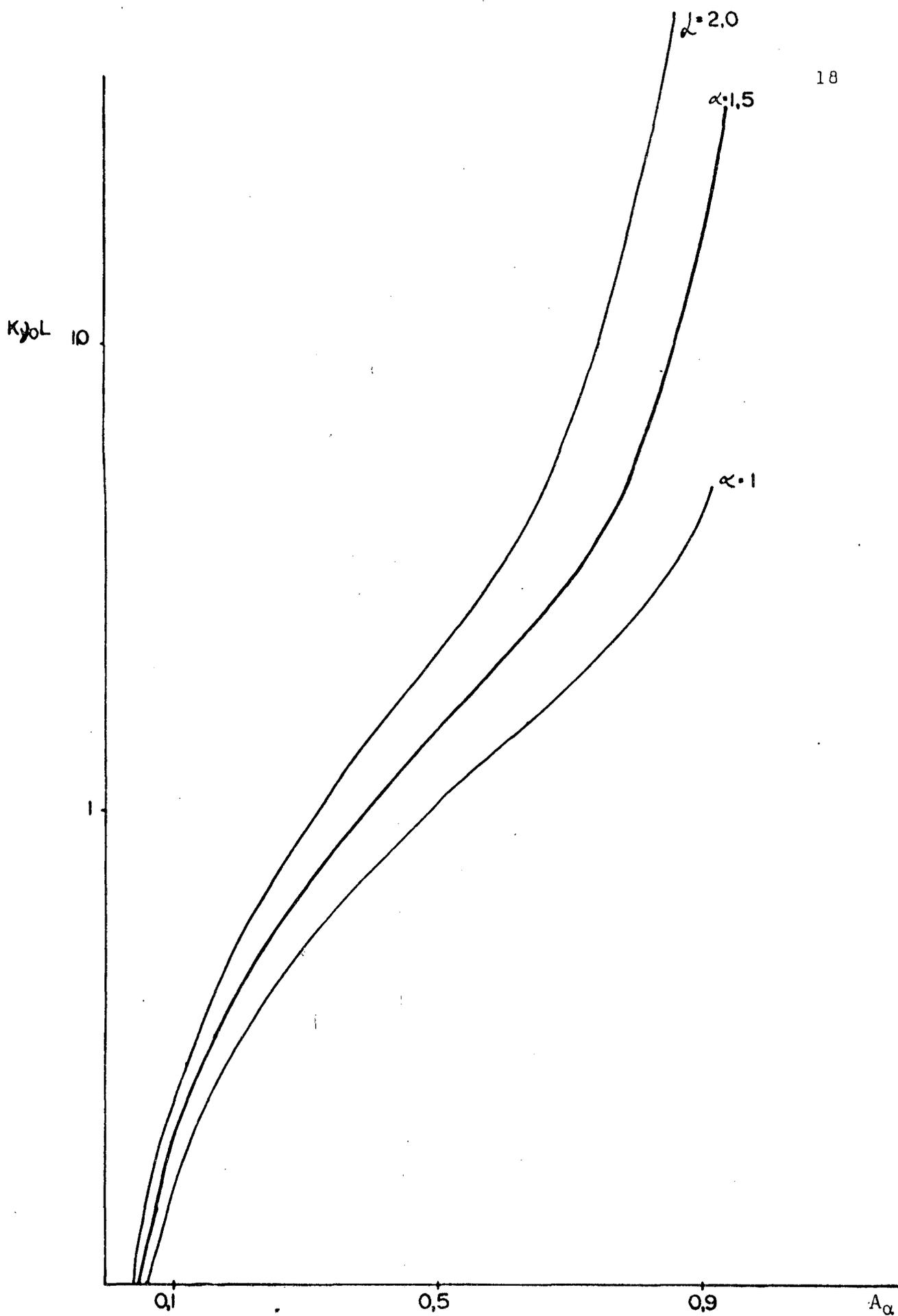


Figura III - Valores de  $K_{v0}L$  em função da absorção para  $\alpha = 1,0, 1,5$  e  $2,0$ .

## 2.2 - Montagem Experimental

A figura IV mostra o esquema da montagem experimental que utilizamos para determinar a absorção de determinadas linhas em uma descarga gasosa de hélio ou neônio.

O tubo usado para descarga é de quartzo, com janelas de pirex e nas laterais o ânodo e cátodo. O ânodo e cátodo foram colocados afastados do tubo de absorção para que as medidas sejam feitas na coluna positiva, onde temos a condição de neutralidade. A coluna positiva teve 16 cm de comprimento.

Como fonte de luz, utilizamos uma lâmpada espectral de hélio ou neônio com 10 mm de diâmetro ou corrente de 1 A.

Para obter uma medida de absorção precisa, é conveniente que o feixe de luz no tubo de absorção seja paralelo. Isto foi possível utilizando a lente  $F_1$ . Depois de atravessar o tubo de absorção o feixe é focalizado na fenda de entrada do espectrômetro pela lente  $F_2$ .

O espectrômetro é ajustado para selecionar a linha desejada. A intensidade do sinal luminoso detectado pela fotomultiplicadora é amplificado com o "lock-in".

Um milivoltímetro eletrônico é usado para medir a diferença de potencial na saída da fotomultiplicadora. Podemos assim, controlar a tensão aplicada a fotomultiplicadora para a amplificação do sinal evitando sobrecarga.

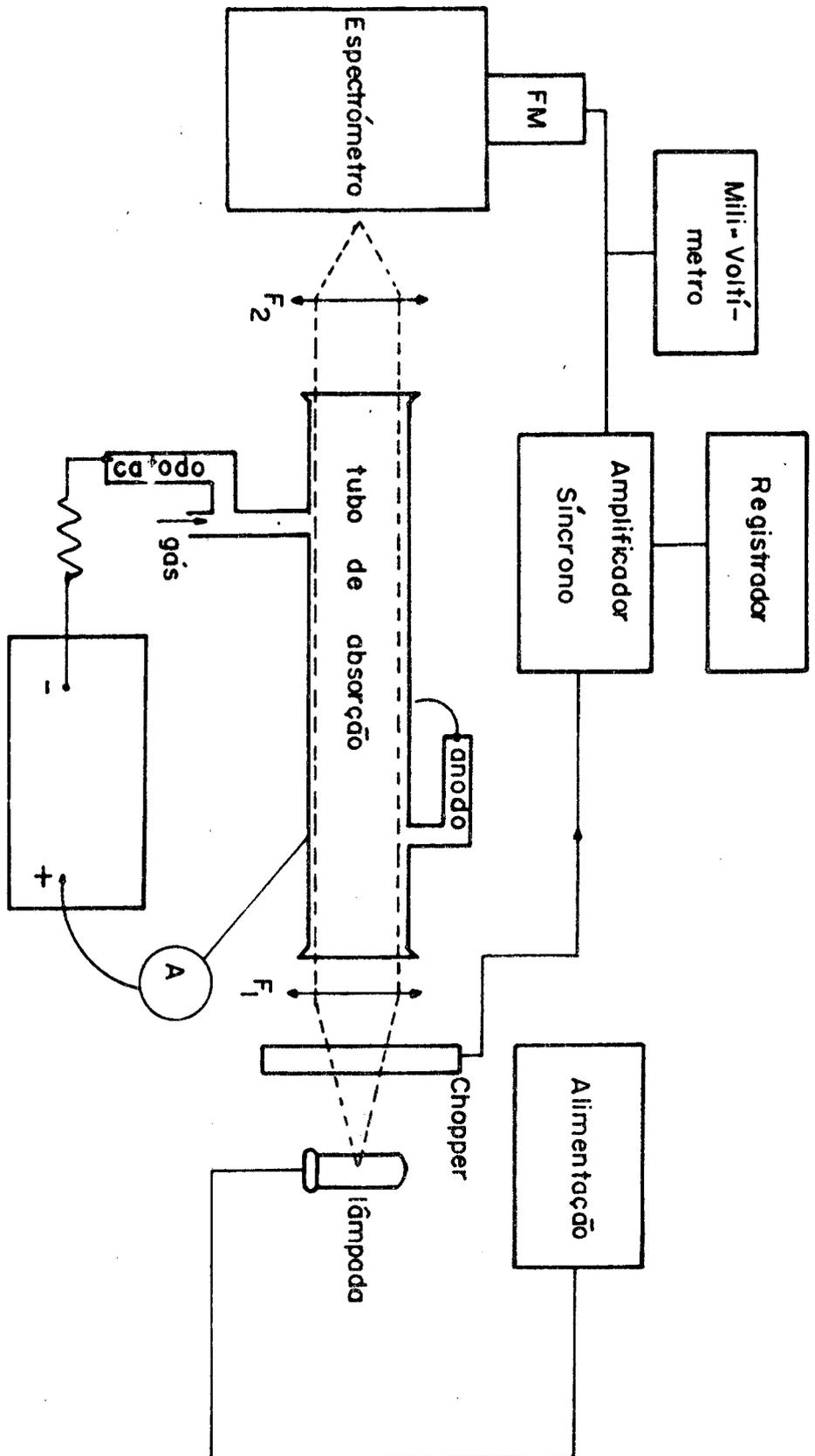


Figura IV - Esquema experimental utilizado para medidas de absorção ótica.

### 2.2.1 - Sistema de Vácuo.

O sistema utilizado, com os seus componentes, é esquematizado na figura V e de acordo com a numeração da figura temos

- 1 - Bomba primária (mecânica)
- 2 - Bomba de difusão
- 3 - Fonte de alimentação
- 4 - Reservatório
- 5 - Recipiente de Hidrogênio
- 6 - Recipiente de hélio ou neônio
- 7 - Medidores de pressão.

Para medir a pressão utilizamos dois medidores, um da Leybold (TR201), cujo princípio de medida é a condutividade térmica e o outro um medidor penning. O medidor modelo TR201 foi usado para a faixa de  $10^{-2}$  a 10 Torr e o medidor penning para pressões de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  Torr. O medidor penning foi usado para medir o vácuo limite, e para verificar a limpeza do sistema.

### 2.2.2 - Limpeza do Sistema de Vácuo.

Para limpar o sistema de vácuo, este foi envolvido com uma resistência e aquecido, mantendo uma temperatura média de  $130^{\circ}\text{C}$ , oito horas por dia. Para evitar perda de calor para o meio, essa resistência foi coberta com amianto.

Segundo A. Ricard<sup>[3]</sup>, a densidade de átomos no estado metastável é muito sensível a impurezas e conseqüentemente a absorção varia com impurezas.

Depois de dias consecutivos de aquecimento verificamos

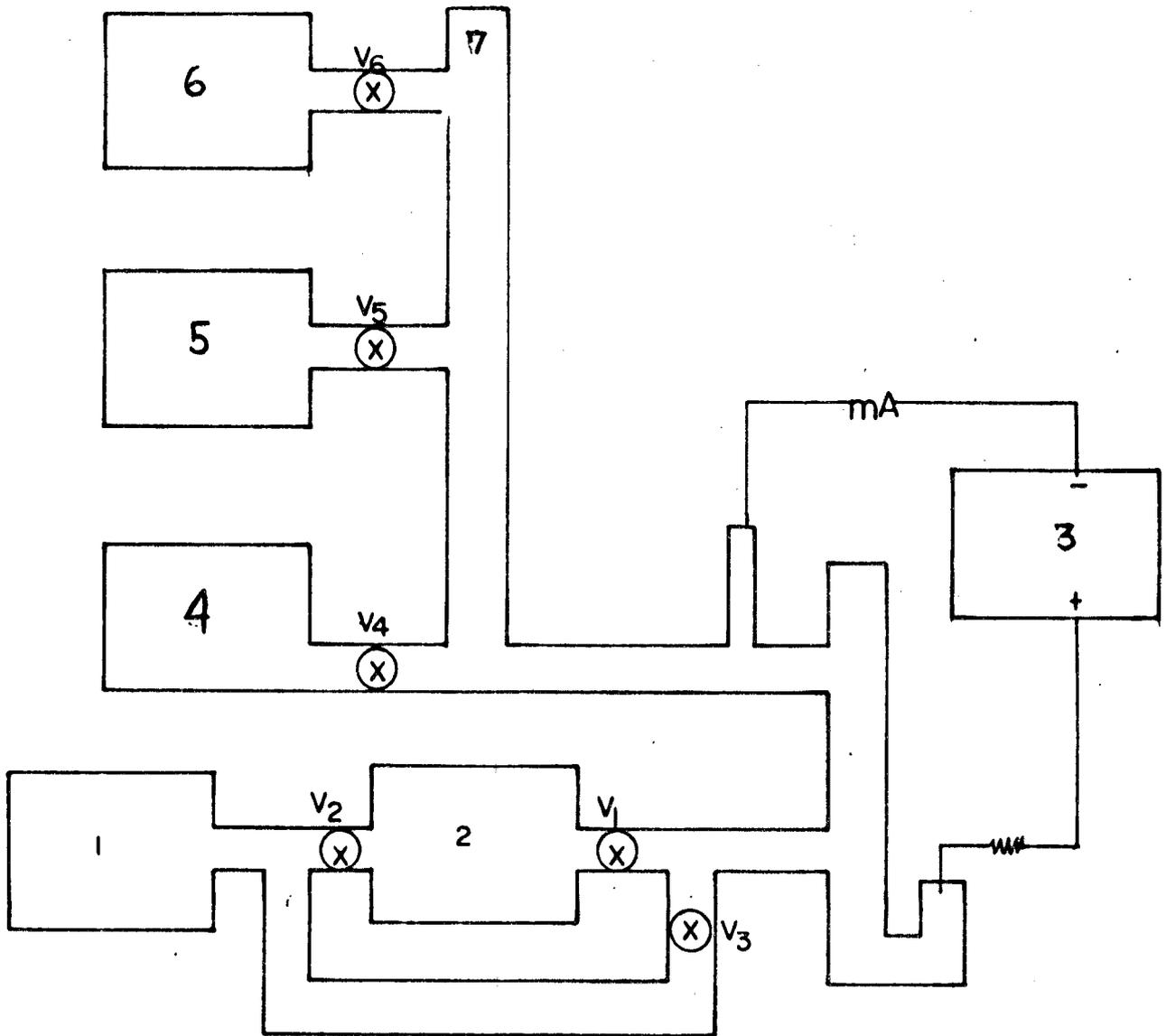


Figura V - Esquema do sistema de vácuo.

que o sistema estava limpo, medimos a absorção da linha 5015 Å do hélio e notamos que durante 30 minutos a absorção não muda. Considerando que o tempo de nossas medidas não ultrapassa cinco minutos, podemos concluir que a degasagem do sistema é suficientemente pequena para não influir nas medidas.

### 2.2.3 - Calibração dos Medidores.

Para calibrar os dois medidores de pressão usamos o medidor Kammerér, no qual a leitura de pressão é direta. Este medidor não pode ser usado durante as medidas por ser de difícil manuseio e por não permitir a limpeza adequada do sistema de vácuo. A calibração é feita variando a pressão do sistema e verificando a equivalência do medidor Kammerer com a escala linear do medidor TR 201. Permitindo, assim, traçar as curvas de calibração mostradas na figura VI.

### 2.2.4 - Descrição do Método de Medida.

Apresentamos nas figuras VII e VIII os primeiros níveis de energia do néonio e do hélio.

Nelas indicamos os comprimentos de onda das linhas que vamos utilizar para as medidas. Essas linhas foram escolhidas, considerando o comprimento do tubo de descarga e o valor da força de oscilador  $f$  de cada uma de modo que  $0,3 < K_{v_0} L < 10$ .

Podemos verificar pela figura III que para  $K_{v_0} L < 0,3$  ou  $K_{v_0} L > 10$  a curva tem uma inclinação maior com o eixo  $K_{v_0} L$  e

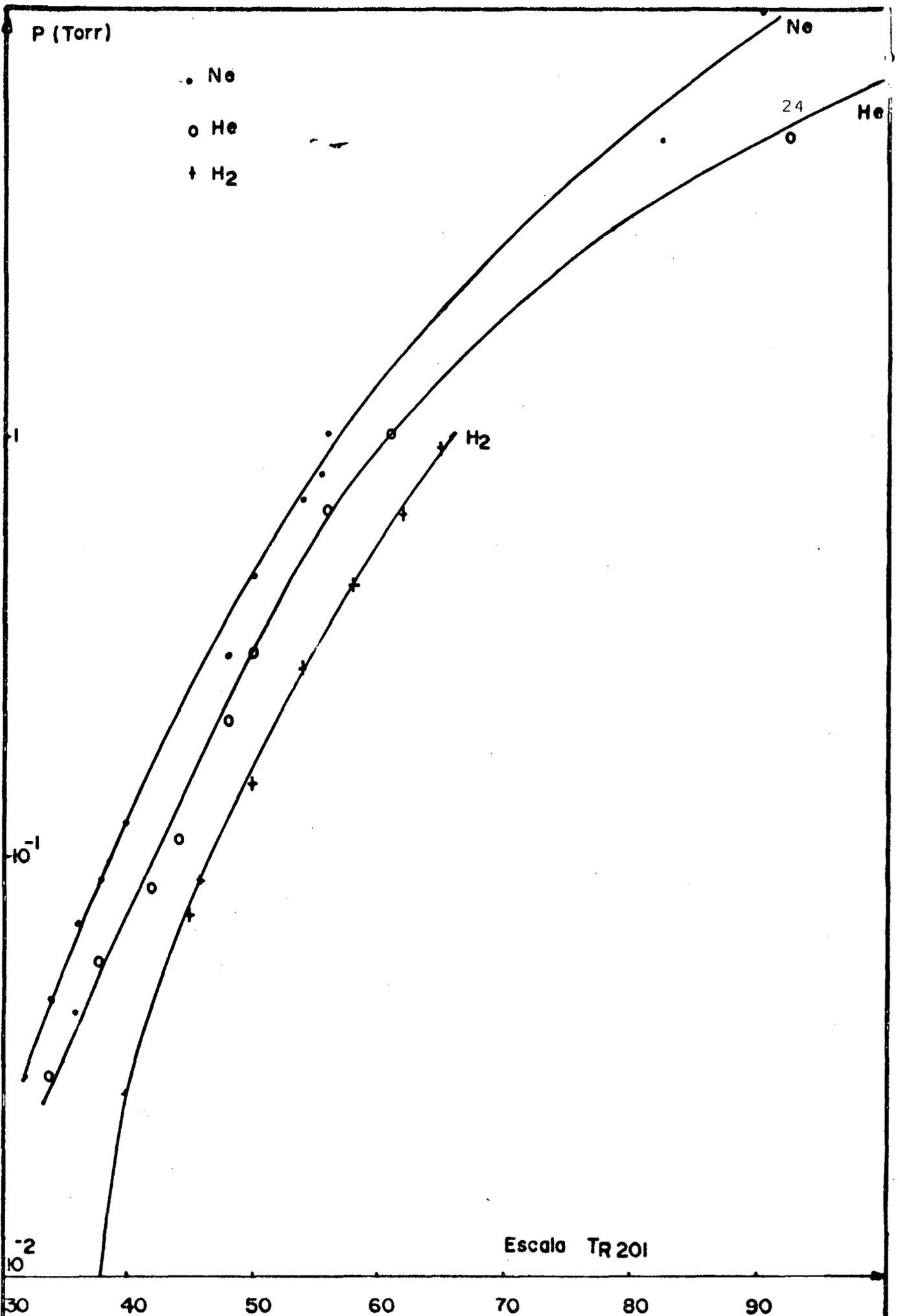


Figura VI - Curvas de calibração para o medidor de pressão TR 201.

portanto qualquer erro experimental na medida de absorção introduz um erro maior na determinação de  $K_{\nu_0} L$ . Na faixa intermediária onde a inclinação é menor a propagação do erro é menor.

Com o auxílio do espectrômetro, identificamos o centro da linha da luz emitida pela lâmpada e registramos sua intensidade de  $I_{\nu_0}$  sem descarga. A seguir é feita uma descarga no tubo de descarga.

A luz emitida pela lâmpada é modulada por um "chopper". Como a luz detectada pela fotomultiplicadora é amplificada com o "lock-in" ajustado na frequência do "chopper", o "lock-in" permite que a luz da lâmpada seja registrada, eliminando assim a luz emitida pela descarga.

O feixe de luz de intensidade  $I_{\nu_0}$  atravessa a descarga, saindo com uma intensidade  $I_{\nu}$  que é registrada.

A figura IX mostra um exemplo de medida de absorção efetuada durante o experimento.

### 2.3 - Equações Numéricas

Utilizando o sistema C.G.S. e as equações estabelecidas anteriormente, determinaremos as relações que serão usadas para obter a densidade dos estados metastáveis.

Da equação (8) temos

$$\Delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (12)$$

e da equação (10) encontramos



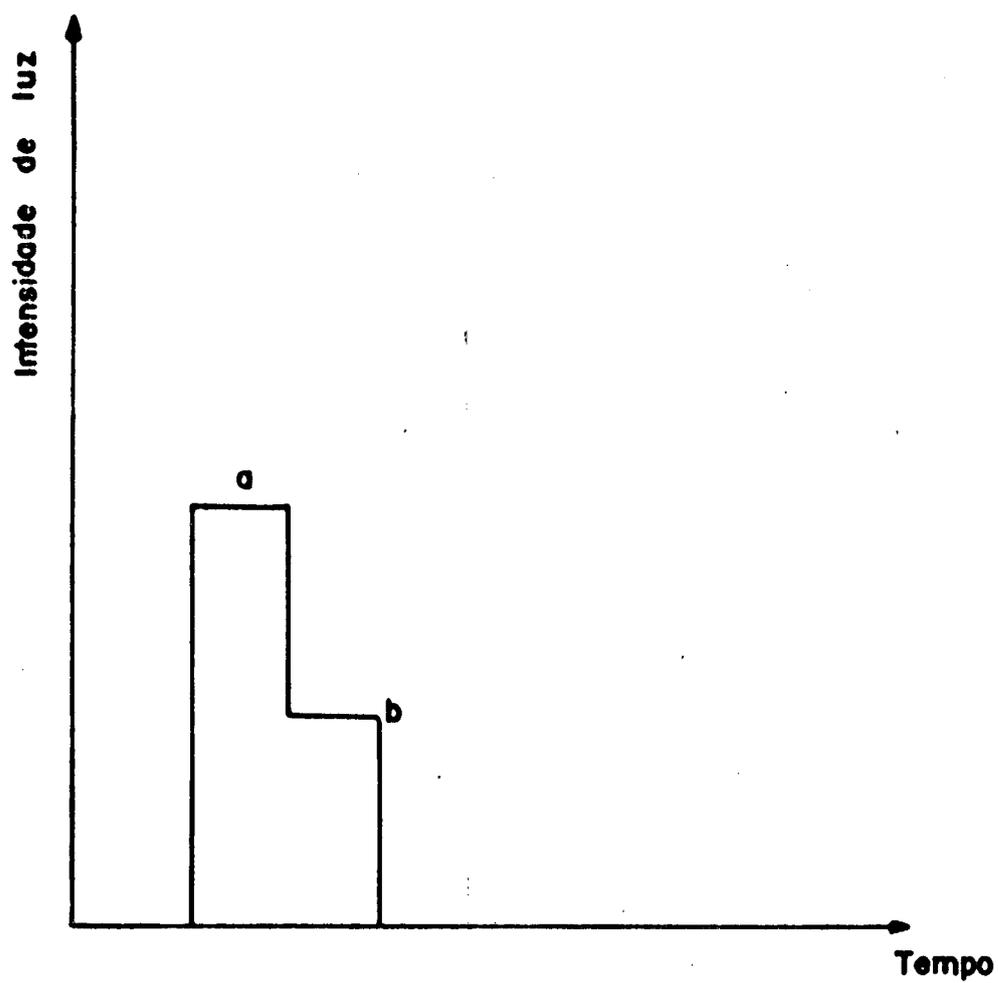


Figura IX - Medida de absorção.

- a) Intensidade de luz sem descarga.
- b) Intensidade de luz com descarga.

$$K_{\nu_0} = 8,32 \times 10^{-13} \frac{N f}{\Delta \nu_D} \quad (13)$$

e como o comprimento do tubo é 16 cm obtemos

$$K_{\nu_0} L = 1,33 \times 10^{-11} \frac{N f}{\Delta \nu_D} \quad (14)$$

A densidade de átomos no estado metastável para o gás puro é dada a partir da equação (14) por

$$N_M = \frac{K_{\nu_0} L \cdot \Delta \nu_D}{1,33 \times 10^{-11} f} \quad (15)$$

Os valores de  $\nu_0$ ,  $\Delta \nu_D$ ,  $f$  e a relação de  $N_M$  em função de  $K_{\nu_0} L$  para o hélio e neônio são apresentados nas tabelas I e II respectivamente. Os valores de  $f$  utilizados são aqueles de W.L. Wiese, M.N. Smith, E.B.M. Glennon [8].

	$2^1s$ $\lambda = 5015 \text{ \AA}$	$2^3s$ $\lambda = 3889 \text{ \AA}$
$\nu_0 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$1,99 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$
$\Delta\nu_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	0,123	0,159
$f^{[8]}$	0,151	0,064
$N_M$	$6,12 \times 10^{10} K_{\nu_0} L$	$1,86 \times 10^{11} K_{\nu_0} L$

TABELA I - VALORES PARA O HÉLIO.

	$1P_1$ $\lambda = 6678 \text{ \AA}$	$3P_0$ $\lambda = 6533 \text{ \AA}$	$3P_1$ $\lambda = 6096 \text{ \AA}$	$3P_2$ $\lambda = 5882 \text{ \AA}$	$3P_2$ $\lambda = 6217 \text{ \AA}$
$\nu_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$1,5 \times 10^4$	$1,53 \times 10^4$	$1,64 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	$1,6 \times 10^4$
$\Delta\nu_D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,0415	0,0423	0,0453	0,0407	0,0445
$f$ [8]	0,265	0,246	0,157	0,039	0,027
$N_M$	$1,17 \times 10^{10} K_{\nu_0} L$	$1,31 \times 10^{10} K_{\nu_0} L$	$2,2 \times 10^{10} K_{\nu_0} L$	$8,87 \times 10^{10} K_{\nu_0} L$	$1,24 \times 10^{11} K_{\nu_0} L$

TABELA II - VALORES PARA O NEÓNIO

### CAPÍTULO III

#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Na primeira parte deste capítulo, apresentamos os valores da densidade para átomos nos estados metastáveis do hélio e do neônio encontrados em nossa experiência. Discutiremos sua validade comparando-os com valores da Literatura. O cálculo do coeficiente de destruição ( $k$ ) e do tempo de reação são tratados na segunda parte.

#### 3.1 - Densidade de Átomos nos Estados Metastáveis ( $N^M$ ) do Hélio e Neônio Puros.

Obtida a absorção, como descrita no capítulo II, podemos através do gráfico apresentado na figura III encontrar os valores de  $K_{\nu_0} L$ . Substituindo nas relações das tabelas I e II, encontramos a densidade  $N^M$  de átomos nos estados metastáveis do hélio e do neônio puros.

Os resultados são apresentados nas tabelas III a VI. Nas tabelas o símbolo  $N_M^*$  significa valores encontrados por A. Ricard<sup>[3]</sup> e são usados para comparação. Os resultados da densidade obtidos em nossa experiência, exceto para o nível  $1P_1$  do neônio, são de duas a quatro vezes menores do que os valores encontrados por A. Ricard.

Os valores obtidos para o nível  $1P_1$  do neônio são equivalentes aos valores encontrados por Ricard<sup>[3]</sup>; com isso podemos eliminar a hipótese de erro na montagem experimental ou na deter

NÍVEL E $\lambda$	$A_{\alpha}$	$K_{\nu_0} L$	$N_M$	$N_M^*$
$2^1S$ 5015 Å	0,61	2,3	$1,4 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{11}$
$2^3S$ 3889 Å	0,60	2,2	$4,1 \times 10^{11}$	$1,3 \times 10^{12}$

TABELA III - DENSIDADE NOS ESTADOS METASTÁVEIS DO HÉ-  
LIO COM  $p = 2$  torr e  $I = 3$  mA.

NÍVEL E $\lambda$	$A_{\alpha}$	$K_{V_0} L$	$N_M$	$N_M^*$
$^1P_1$ 6678 Å	0,42	1,1	$1,3 \times 10^{10}$	$1,4 \times 10^{10}$
$^3P_0$ 6533 Å	0,62	2,4	$3,1 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{11}$
$^3P_1$ 6096 Å	0,61	2,3	$5,1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$
$^3P_2$ 6217 Å	0,45	1,3	$1,6 \times 10^{11}$	$5,5 \times 10^{11}$
$^3P_2$ 5882 Å	0,60	2,2	$2,0 \times 10^{11}$	$5,5 \times 10^{11}$

TABELA IV - DENSIDADE NOS ESTADOS METASTÁVEIS DO NEÔNIO COM  $p = 1$  torr e  $I = 3$  mA.

NÍVEL E $\lambda$	$A_{\alpha}$	$K_{\nu_0} L$	$N_M$	$N_M^*$
$^1P_1$ 6678 Å	0,41	1,08	$1,3 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{10}$
$^3P_0$ 6533 Å	0,81	6,2	$8,1 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{10}$
$^3P_1$ 6096 Å	0,81	6,2	$1,4 \times 10^{11}$	$3,5 \times 10^{11}$
$^3P_2$ 6217 Å	0,66	2,7	$3,3 \times 10^{11}$	$10,5 \times 10^{11}$
$^3P_2$ 5882 Å	0,75	4,1	$3,6 \times 10^{11}$	$10,5 \times 10^{11}$

TABELA V - DENSIDADE NOS ESTADOS METASTÁVEIS DO NEÔ-  
NIO COM  $p = 2$  torr e  $I = 3$  mA.

NIVEL E $\lambda$	$A_{\alpha}$	$K_{\nu_0} L$	$N_M$	$N_M^*$
$^1P_1$ 6678 Å	0,33	0,80	$9,4 \times 10^9$	$1,3 \times 10^{10}$
$^3P_0$ 6533 Å	0,79	5,4	$7,1 \times 10^{10}$	$2,2 \times 10^{11}$
$^3P_1$ 6096 Å	0,88	13	$2,9 \times 10^{11}$	$4,3 \times 10^{11}$
$^3P_2$ 6217 Å	0,68	3,0	$3,7 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$
$^3P_2$ 5882 Å	0,77	4,6	$4,1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$

TABELA VI - DENSIDADE DE ÁTOMOS NOS ESTADOS METASTÁVEIS DO NEÔNIO COM  $p = 5$  torr e  $I = 3$  mA.

minação do coeficiente.

Por outro lado encontramos densidades menores para os outros níveis do Neônio e do Hélio. Como verificamos que a degasagem no sistema não é responsável pela destruição dos átomos metastáveis, atribuímos essa diferença a existência de vapor de óleo no sistema que não tem "trap".

No caso do nível  $1P_1$  o principal fator de desexcitação é o termo  $gA$  que é muito grande e, em consequência, pequenas quantidades de vapor de óleo não vão afetá-lo.

Supondo que a temperatura dos átomos não muda quando o hidrogênio é misturado ao gás em estudo, e como a linha analisada continua a mesma podemos utilizar a equação (15) para descrever a densidade do estado  $1P_1$  em função do hidrogênio.

$$(N^M)_{H_2} = \frac{(K_{v_o} L)_{H_2} \Delta)_D}{1,33 \times 10^{-11} f} \quad (16)$$

De modo que

$$\frac{N^M}{(N^M)_{H_2}} = \frac{K_{v_o} L}{(K_{v_o} L)_{H_2}} \quad (17)$$

Substituindo na equação (5), encontramos

$$\frac{K_{v_o} L}{(K_{v_o} L)_{H_2}} = 1 + \frac{n_{H_2} k}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + gA} \quad (18)$$

onde  $n_{H_2}$  é a densidade de moléculas de hidrogênio.

Medindo a absorção sem e com hidrogênio obtemos, como mostrado no capítulo II, os valores do produto  $K_{v_o} L$  para o gás puro e  $(K_{v_o} L)_{H_2}$  para a mistura. Obtidos esses valores podemos traçar para o nível  $1P_1$  os gráficos de  $\frac{K_{v_o} L}{(K_{v_o} L)_{H_2}}$  em função da pressão de hidrogênio.

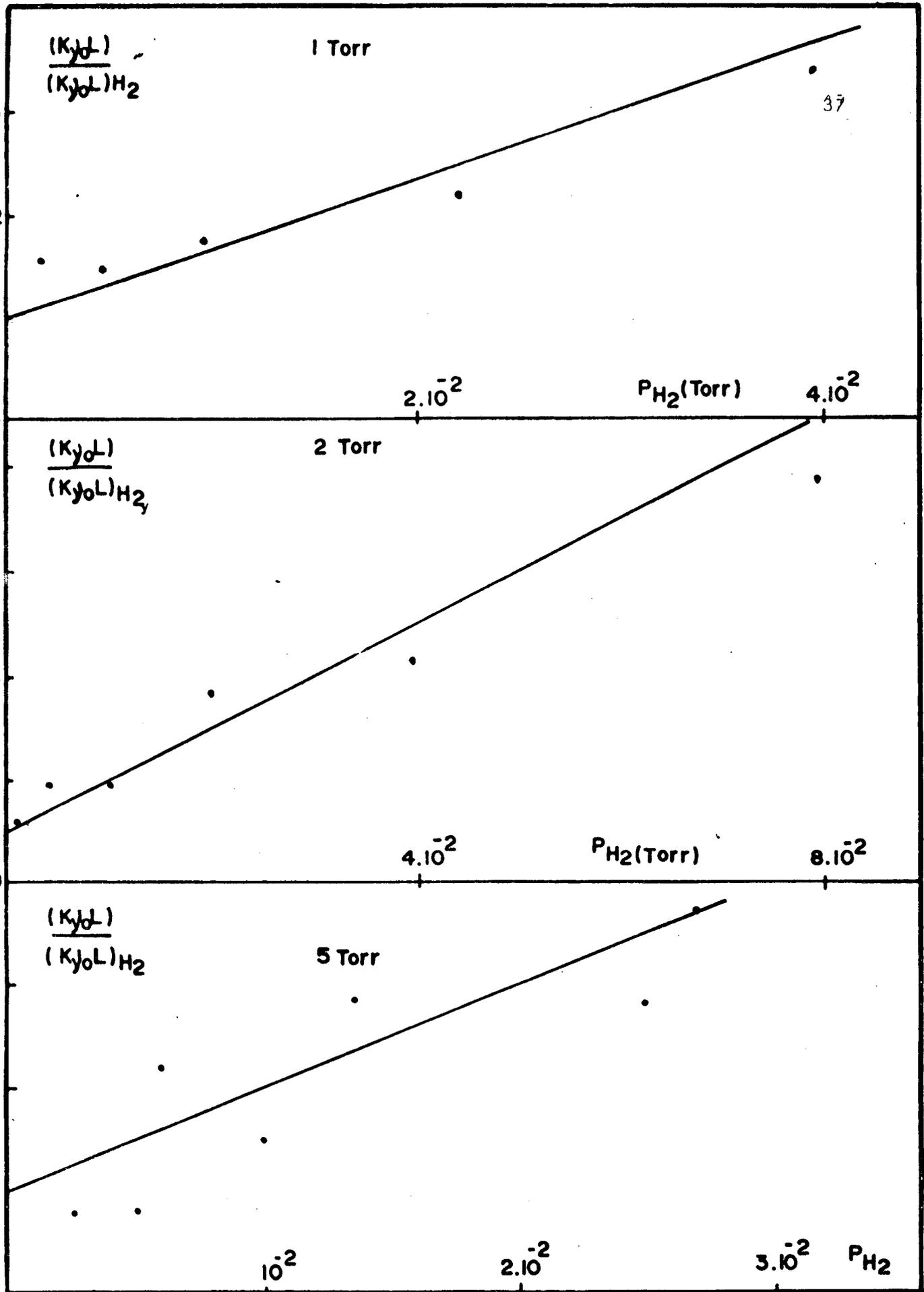


Figura X - Evolução  $\frac{K_{y0}L}{(K_{y0}L)_{H_2}}$  em função da pressão de hidrogênio para o nível  $1p_1$  do neônio em uma descarga com corrente de 3 mA.

Os gráficos estão apresentados na figura X.

O número total de átomos ( $n_T$ ) por unidade de volume pode ser calculado pela relação de Loschmidt ( $n_L = P/KT$ ). Para pressões de 1,2 e 5 torr obtemos, respectivamente,  $3,2 \times 10^{16}$ ,  $6,4 \times 10^{10}$  e  $16 \times 10^{16}$  átomos por  $\text{cm}^3$ .

A equação (18) que descreve a evolução da densidade do nível  $1P_1$  em função da quantidade de hidrogênio na descarga, mostra que o quociente  $\frac{K_{v_0} L}{(K_{v_0} L)_{H_2}}$  em função da densidade de moléculas de hidrogênio ( $n_{H_2}$ ) é uma reta cujo coeficiente linear é um. Os resultados experimentais mostrados na figura X comprovam o modelo teórico.

A equação (18) mostra que o coeficiente angular é

$$C = \frac{k}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + gA} \quad (19)$$

A equação (19) mostra que o coeficiente de destruição  $k$  do nível  $1P_1$  do neônio, é obtido a partir da medida do coeficiente angular das retas da figura X desde que sejam conhecidos  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4 I$  e  $gA$ .

### 3.2 - Cálculo do Fator de Fuga $g$ e do Coeficiente de Destruição do Estado Pseudo Metastável $1P_1$ do Neônio.

Para  $1P_1$  o termo  $g$ , segundo T. Holstein<sup>[4]</sup> depende do valor de  $K_{v_0} R$ , sendo  $R$  o raio do tubo. O fator  $g = 1,6 T(R)$  é válido para a condição  $K_{v_0} R \gg 1$ , onde

$$T(R) = \frac{1}{K_{v_0} R (\pi \log K_{v_0} R)^{1/2}} \quad (20)$$

Portanto, o coeficiente de destruição por transição radiativa para o estado pseudo metastável é dado por

$$gA = \frac{1,6 A}{K_{v_0} R (\pi \log K_{v_0} R)^{1/2}} \quad (21)$$

Podemos, através da equação (13) e com os valores de alargamento da linha por efeito Doppler ( $\Delta_{v_D}$ ), das forças de oscilador ( $f$ ) e do número de átomos no estado fundamental ( $n_T$ ), calcular os valores de  $K_{v_0} R$ . Com a equação (21) podemos calcular  $gA$  para a transição radiativa do nível  $1P_1$ . Esses valores são apresentados na tabela VIII.

Com os valores de  $K_{v_0} R$  da tabela VIII, verificamos que  $K_{v_0} R \gg 1$ , portanto a relação utilizada para o cálculo da desexcitação por transferência radiativa é correta.

Analisando os valores de  $gA$  da tabela VIII vemos que  $gA$  é aproximadamente uma constante ( $K_5$ ) dividido pela pressão,  $\frac{K_5}{p} = gA$ .

Podemos verificar a partir da equação (2) que a densidade ( $N^M$ ), passa por um valor máximo para pressão  $p_m$  e neste valor, podemos avaliar  $K_3 + K_4 I$ .

Para encontrar  $p_m$ , fizemos uma medida da absorção variando a pressão sem verificar a cada instante a intensidade da luz incidente. O nosso resultado apesar de aproximado está de acordo com o encontrado por A. Ricard<sup>[3]</sup>.

Para o nível  $1P_1$  encontramos  $p_m = 2,8$  torr.

Segundo A.V. Phelps<sup>[9]</sup> para o nível metastável  $1P_1$  do

	$\lambda = 736 \text{ \AA}$
	$^1P_1$
$\nu_0 (\text{cm}^{-1})$	$1,36 \times 10^5$
$\Delta\nu_D (\text{cm}^{-1})$	0,376
$f^{[8]}$	0,162
$A^{[8]}$	$6,64 \times 10^8$

TABELA VII - VALOR DA FREQUÊNCIA NO CENTRO DA LINHA, DO ALARGAMENTO DEVIDO AO EFEITO DOPPLER, DA FORÇA DE OSCILADOR E DA TRANSIÇÃO EXPONTÂNEA DE EINSTEIN PARA O NEÔNIO. ( $^1P_1$ )

$^1P_1$		
P(torr)	$K_{\nu_0} R$	gA
1	$4,6 \times 10^3$	$6,8 \times 10^4$
2	$9,2 \times 10^3$	$3,3 \times 10^4$
5	$2,3 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$

TABELA VIII - VALORES DE  $K_{\nu_0} R$  E DO COEFICIENTE POR TRANSIÇÃO RADIATIVA DO NÍVEL  $^1P_1$  DO NEÔNIO.

neônio  $K_2$  é desprezível frente a  $K_5$  e de acordo com a equação (3) temos

$$N_M = \frac{K_1 I}{K_3 p + K_4 I p + gA}$$

como  $gA = \frac{K_5}{p}$

$$\frac{N_M}{p} = - \frac{K_5}{p^2} + K_3 + K_4 I$$

Para densidade máxima

$$K_3 + K_4 I = \frac{K_5}{p^2}$$

Com os dados da tabela VIII podemos calcular o valor médio de  $gA$  e obter

$$(K_5) 1p_1 = 66.300$$

A partir do valor de  $p_m$  encontramos

$$K_3 + K_4 I = 8400$$

Utilizando o valor exato de  $gA$ , podemos escrever a relação de  $k_{H_2}$  para o nível  $1p_1$ .

Sendo  $C^*$  os coeficientes angulares dos gráficos da figura X podemos escrever a partir da equação (19)

$$k_{H_2}^{1p_1} = (gA + 8400 p) \frac{C^*}{n}$$

onde  $n = 3,2 \times 10^{16}$  moléculas por  $cm^3$ .

Os valores de  $k_{H_2}$  e  $C^*$  são apresentados na tabela IX.

NÍVEL	P(torr)	C*	$k_{H_2}$ cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup>
$^1P_1$	1	66	$1,6 \times 10^{-10}$
	2	100	$1,6 \times 10^{-10}$
	5	100	$1,7 \times 10^{-10}$

TABELA IX - VALORES PARA O NEÔNIO.  $^1P_1$ .

### 3.3 - Determinação do Coeficiente k para os Níveis Metastáveis do Hélio e Metastáveis e Pseudo Metastáveis do Neônio.

Observamos na primeira parte deste capítulo que as impurezas contidas na descarga mesmo sem hidrogênio, afetam sensivelmente os níveis  $2^1s$  e  $2^3s$  do hélio e  $3p_0$ ,  $3p_2$  e  $3p_1$  do neônio. De forma que o método de cálculo do coeficiente k utilizado para o nível  $1p_1$  não é mais válido.

Devemos acrescentar um termo  $k_x n_x$  na equação (2) para representar a destruição pelas impurezas desconhecidas;  $k_x$  é o coeficiente de destruição médio das impurezas e  $n_x$  é a densidade de impurezas. A equação torna-se

$$N_x^M = \frac{K_1 I}{\frac{K_2}{p} + K_3 p + K_4 I p + K_x n_x} \quad (23)$$

$N_x^M$  é a densidade de Metastáveis com impurezas desconhecidas x.

A equação que descreve a evolução da densidade em função do hidrogênio é

$$N_{x+H_2}^M = \frac{K_1 I}{\frac{K_2}{p} + K_5 p + K_4 I p + k_x n_x + k_{H_2} n_{H_2}} \quad (24)$$

De modo que

$$\frac{1}{N_{x+H_2}^M} - \frac{1}{N_x^M} = \frac{1}{N_x^M} \left( \frac{N_x^M}{N_{x+H_2}^M} - 1 \right) = \frac{k_{H_2} n_{H_2}}{K_1 I}$$

$$\text{Sabemos que } \frac{N_x^M}{N_{x+H_2}^M} = \frac{(K_{v_0} L)_x}{(K_{v_0} L)_{x+H_2}}$$

Substituindo na equação temos

$$\frac{(K_{\nu_0} L)_x}{(K_{\nu_0} L)_{x+H_2}} = 1 + \frac{N_x^M k_{H_2}}{K_1 I} n_{H_2} . \quad (25)$$

Obtidos os valores dos produtos  $(K_{\nu_0} L)_x$  e  $(K_{\nu_0} L)_{x+H_2}$  através das medidas de absorção, podemos traçar para cada nível os gráficos de  $\frac{(K_{\nu_0} L)_x}{(K_{\nu_0} L)_{x+H_2}}$  em função da pressão de hidrogênio para as pressões totais de 1,2 a 5 torr.

Os gráficos estão apresentados nas figuras XI a XIV.

A equação (25) que descreve a evolução da densidade nos estados metastáveis do hélio e metastáveis e pseudo metastáveis do neônio em função da quantidade de hidrogênio na descarga, mostra que o quociente  $\frac{K_{\nu_0} L}{(K_{\nu_0} L)_{H_2}}$  em função da densidade de moléculas de hidrogênio  $n_{H_2}$  é uma reta cujo coeficiente linear é um. Os resultados experimentais mostrados nas figuras comprovam o modelo teórico.

As medidas para o nível pseudo metastável  $^3P_1$  do neônio na pressão de 5 torr não são apresentadas, pois para cada série de medidas obtivemos valores muito diferentes.

Podemos explicar este fato considerando que para esta pressão e para esta linha, a absorção é muito alta e, assim,  $K_{\nu_0} L > 10$  (ver tabela VI), o que torna a medida muito imprecisa (ver capítulo II seção 2.5).

Pela equação (25) o coeficiente angular é

$$C = k_{H_2} \cdot \frac{N_x^M}{K_1 I} \quad (26)$$

Como traçamos os gráficos em função da pressão de hi-

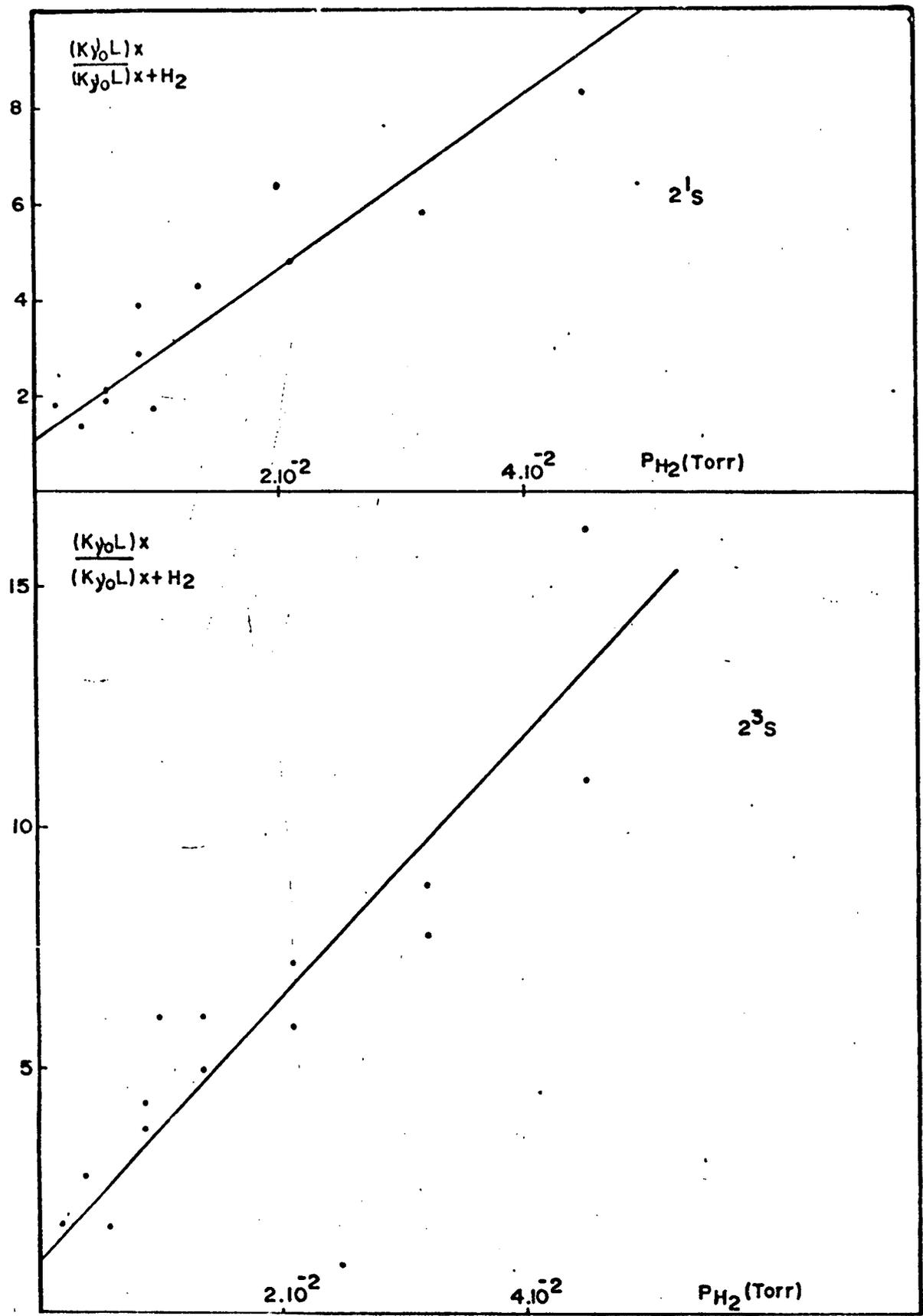


Figura XI - Evolução  $\frac{(K_{v0} L) x}{(K_{v0} L) x + H_2}$  em função da pressão de hidrogênio para os níveis  $2^1S$  e  $2^3S$  do hélio em uma descarga com corrente de 3mA.

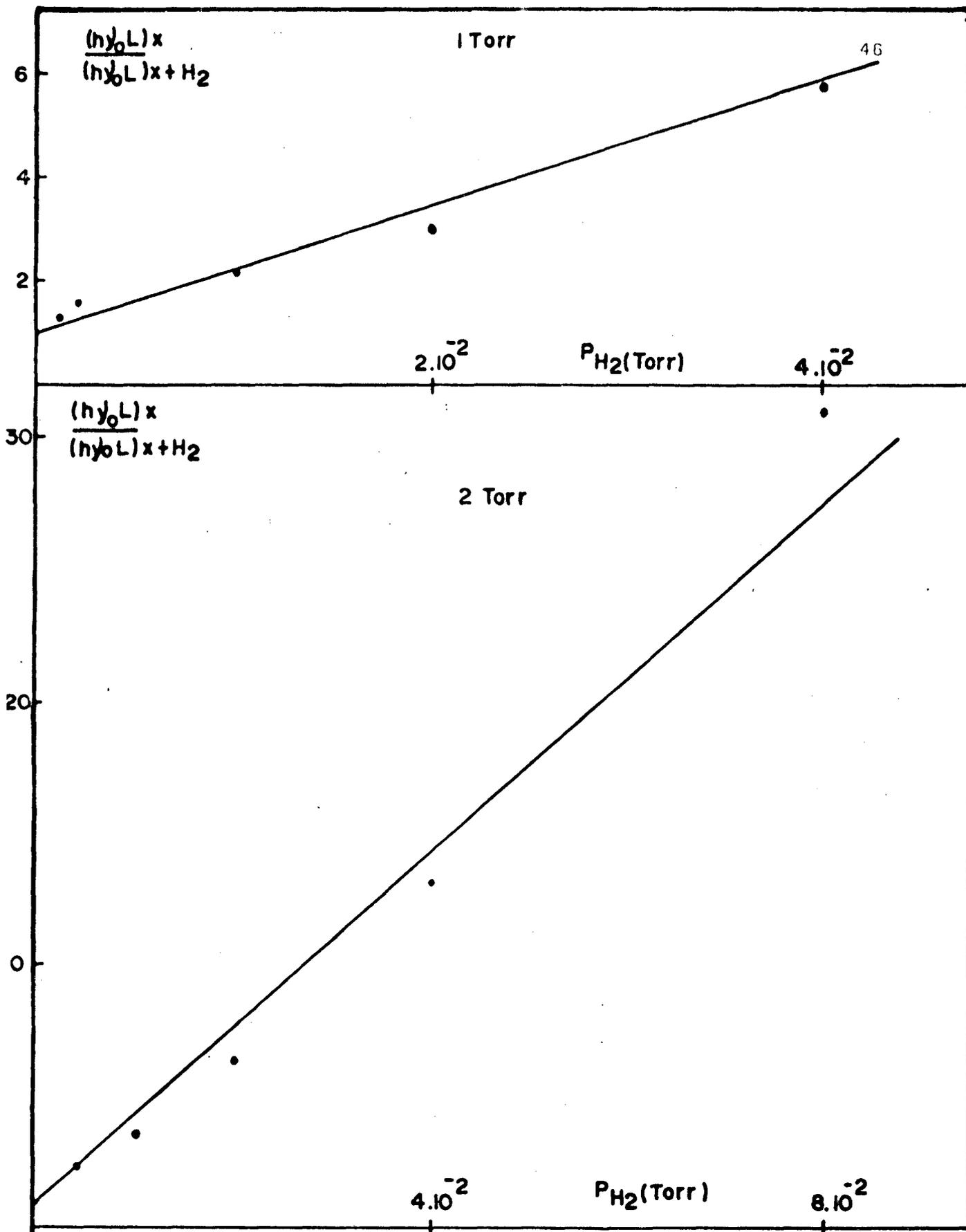


Figura XII - Evolução de  $\frac{(K_{\nu_0 L})x}{(K_{\nu_0 L})x + H_2}$  em função da pressão de hidrogênio para o nível  $^3P_1$  do neônio em uma descarga com corrente de 3 mA.

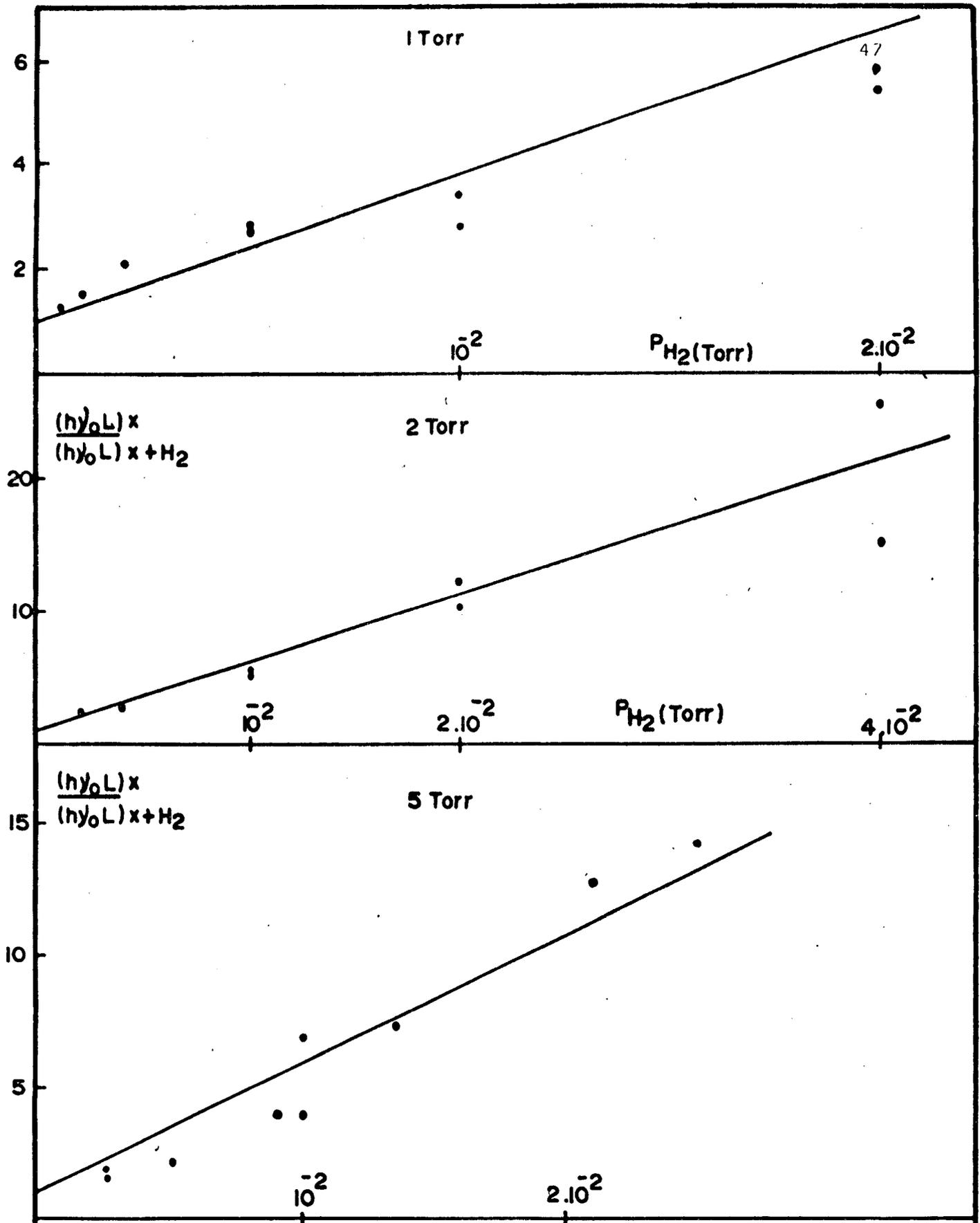


Figura XIII - Evolução de  $\frac{(K_{v0} L)X}{(K_{v0} L)X+H_2}$  em função da pressão de hidrogênio para o nível  $^3P_2$  do neônio em uma descarga com corrente de 3 mA.

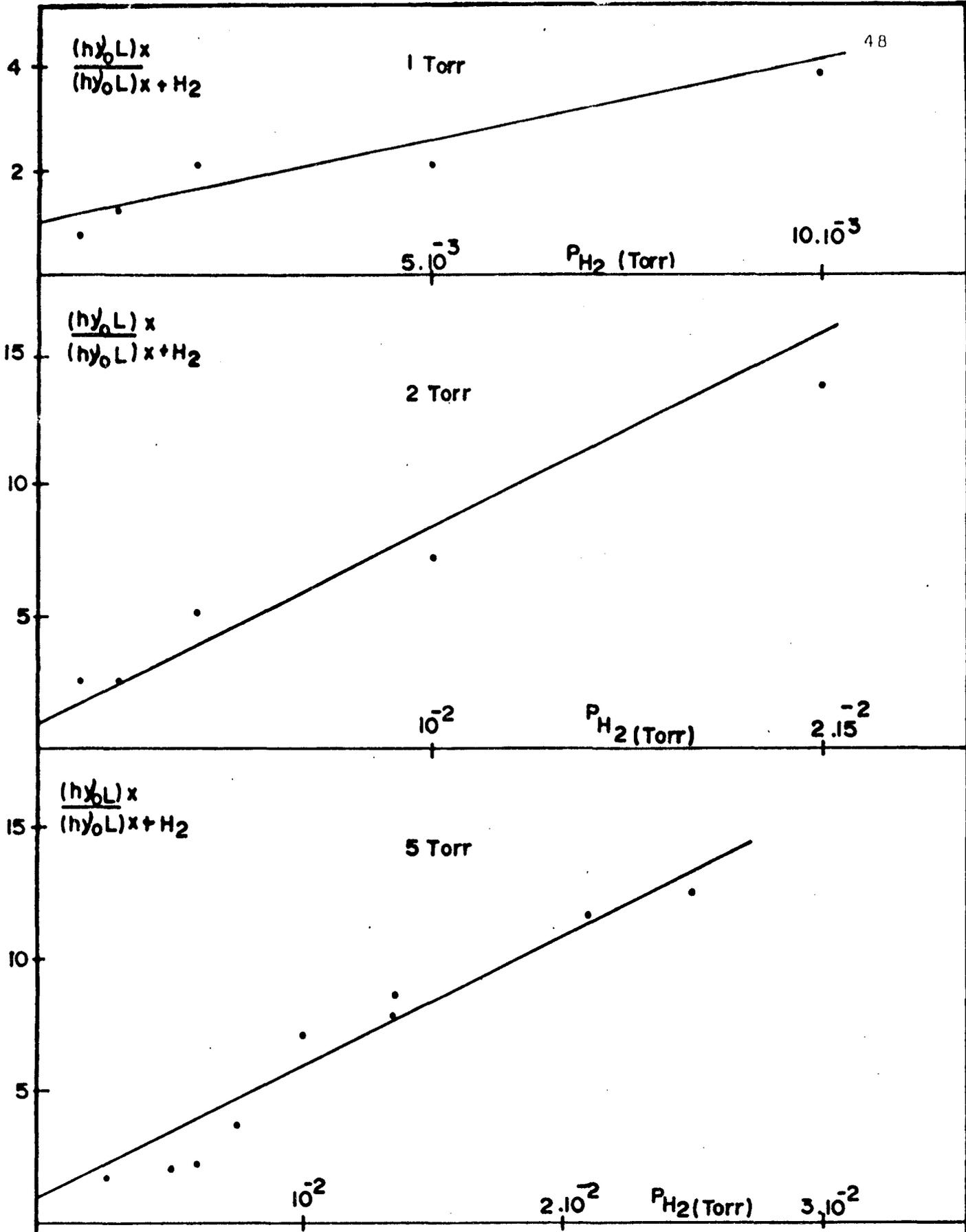


Figura XIV - Evolução de  $\frac{(K_{v_0}L)x}{(K_{v_0}L)x + H_2}$  em função da pressão de hidrogênio para o nível  $^3P_0$  do neônio em uma descarga com corrente de 3 mA.

drogênio o coeficiente angular  $C^*$  das retas nos gráficos é

$$\frac{C^*}{n} = k_{H_2} \cdot \frac{N_X^M}{K_1 I} \quad (27)$$

Onde  $n = 3,2 \times 10^{16}$  moléculas  $\cdot \text{cm}^{-3}$ . Das relações temos

$$k_{H_2} = \frac{C^*}{n} \cdot \frac{K_1 I}{N_X^M} \quad (28)$$

Medindo o coeficiente angular da reta para cada nível podemos calcular  $k_{H_2}$ , desde que seja conhecido o coeficiente  $K_1$ , pois na nossa experiência  $I = 3$  mA.

Segundo A. Ricard<sup>[3]</sup> na aproximação de um estado metatável único,  $K_1$  é constante. Para pressões de 1 e 2 torr o valor de  $K_1$  é o mesmo, mas para pressões de 5 torr difere um pouco do valor para 1 e 2 torr. Isto porque a 5 torr as colisões com átomos no estado fundamental são bem mais favorecidas, e portanto, os termos de troca entre os níveis metastáveis modificam o valor de  $K_1$ .

Para  $K_1$  utilizaremos os valores encontrados por A. Ricard:

$$K_1^{2^1S} = 2,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

He

$$K_1^{2^3S} = 2,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_1^{3P_0} = 1,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Ne } K_1^{3P_1} = 8,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_1^{3P_2} = 6,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ mA}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Usando a relação (28) e o coeficiente angular encontrado a partir dos gráficos, obtemos o coeficiente de destruição ( $k_{H_2}$ ) dos estados metastáveis  $2^1S$  e  $2^3S$  do hélio e  $3P_0$  e  $3P_2$  do neônio, e do estado pseudo metastável  $3P_1$  do neônio pelo hidrogênio.

Os valores de  $k_{H_2}$  e  $C^*$  são apresentados nas tabelas X e XI.

Os valores de  $k$  para o hélio encontrados na literatura são:

Nível  $2^1S$

$$5 \times 10^{-11} \text{ ————— } 1970 \text{ SCHELTEKOPF}^{[10]} \text{ P.F}$$

Nível  $2^3S$

$$5,2 \times 10^{-11} \text{ ————— } 1973 \text{ VEATCH, E OSKAM}^{[11]} \text{ P.S}$$

$$4,6 \times 10^{-11} \text{ ————— } 1970 \text{ BOLDEN}^{[12]} \text{ P.F}$$

$$18,8 \times 10^{-11} \text{ ————— } 1962 \text{ BENTON}^{[13]} \text{ P.S}$$

$$3,2 \times 10^{-11} \text{ ————— } 1970 \text{ SCHELTEKOPF}^{[10]} \text{ P.F}$$

Especificamos para os valores citados o tipo de descarga em que foram feitas as medidas. As siglas P.F e P.S significam pós descarga em fluxo e pós descarga estática respectivamente. O valor encontrado em nossa experiência é obtido em descarga estática estacionária.

NÍVEL	P(torr)	C*	$k_{H_2}$ cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup>
2 <sup>1</sup> S	2	180	2,7 x 10 <sup>-10</sup>
2 <sup>3</sup> S	2	270	1,7 x 10 <sup>-10</sup>

TABELA X - VALORES PARA O HÉLIO.

NÍVEL	P(torr)	C*	$k_{H_2}$ cm <sup>3</sup> sec <sup>-1</sup>
$^3P_0$	1	305	$1,2 \times 10^{-10}$
	2	740	$1,1 \times 10^{-10}$
	5	495	$8,6 \times 10^{-11}$
$^3P_1$	1	120	$1,8 \times 10^{-10}$
	2	330	$1,8 \times 10^{-10}$
	5	-	-
$^3P_2$	1	275	$9,2 \times 10^{-11}$
	2	510	$8,9 \times 10^{-11}$
	5	490	$7,5 \times 10^{-11}$

TABELA XI - VALORES PARA O NEÔNIO.

Medidas em pós descarga são mais precisas, pois envolvem como principal fonte de destruição a difusão, cujo coeficiente é conhecido com boa precisão (10%).

As nossas medidas dependem dos coeficientes  $K_1$ ,  $K_3$  e  $K_4$  conhecidos com uma precisão da ordem de (50%), não fornecendo resultados muito precisos.

No entanto medidas em regime de pós descarga são mais difíceis no neônio e em particular para os níveis pseudo metastáveis cuja densidade é muito pequena neste tipo de descarga. O nosso método apesar de menos preciso, fornece uma maior quantidade de informações.

### 3.4 - Cálculo do Tempo de Reação

Consideremos a figura XV onde os átomos no estado metastável incidem sobre uma placa de área  $A$  e espessura  $dx$ , que contém  $n_{H_2}$  moléculas de hidrogênio por  $cm^3$ . Vamos supor que as moléculas de hidrogênio são esferas maciças com seção eficaz  $\sigma$ , isto é, cada vez que um átomo atinge a área bloqueada pelas moléculas, ele perde toda sua energia.

O número de moléculas de hidrogênio na placa é  $n_{H_2} A dx$ . A fração da placa bloqueada pelas moléculas é

$$n_{H_2} A \sigma \frac{dx}{A} = n_{H_2} \sigma dx$$

Se um número  $N_M$  de átomos excitados incidir na placa com uma velocidade relativa média  $\bar{v}_{H_2-M}$ , o número de átomos emergentes é

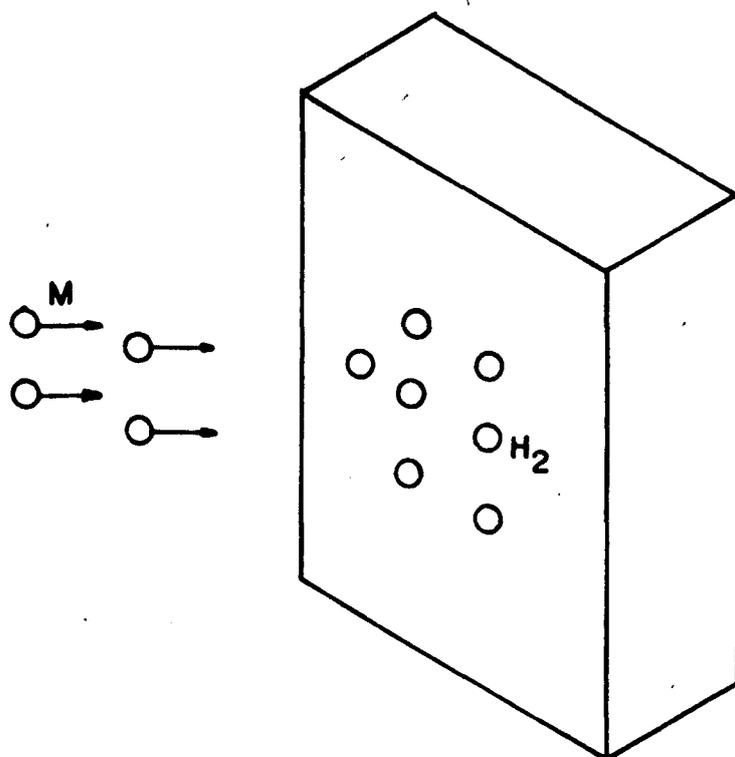


Figura XV - Esquema representativo de colisão metastável (M) com hidrogênio (H<sub>2</sub>).

$$N'_M = N_M (1 - n_{H_2} \sigma dx)$$

Assim, a variação de  $N_M$  com a distância é

$$\frac{dN'_M}{dx} = - n_{H_2} \times N_M ,$$

De modo que possamos escrever

$$(N_M)_{H_2} = N_M e^{-n_{H_2} \sigma x} \equiv N_M e^{-\frac{x}{\lambda_m}}$$

A quantidade  $\lambda_m$  é chamado livre caminho médio para colisões

$$\lambda_m = \frac{1}{n_{H_2} \sigma}$$

O tempo médio entre colisões é

$$\tau^{-1} = \frac{\bar{v}_{H_2-M}}{\lambda_m} = n_{H_2} \sigma \bar{v}_{H_2-M}$$

Segundo nossas definições  $\sigma \bar{v}_{H_2-M} = k_{H_2}$ .

Assim,  $\tau^{-1} = n_{H_2} k_{H_2}$

Para uma distância  $n = \lambda_m$  temos

$$\frac{K_{v_0} L}{(K_{v_0} L)_{H_2}} = \frac{N_M}{(N_M)_{H_2}} = 2,72.$$

Podemos, através dos gráficos de  $\frac{K_{v_0} L}{(K_{v_0} L)_{H_2}}$  em função da pressão de hidrogênio, encontrar o número de moléculas de hidrogênio  $(N_{H_2})$  para  $x = \lambda_m$ , assim, o tempo de reação é

$$\tau^{-1} = N_{H_2} k_{H_2} .$$

Para o nível  $1P_1$  do neônio onde o valor da densidade não é modificado pelas impurezas desconhecidas podemos obter o valor exato para o tempo de reação. Esses valores são apresentados na tabela XII.

Para os outros níveis  $3P_0$ ,  $3P_1$  e  $3P_2$  do neônio e  $2^1S$  e  $2^3S$  do hélio temos uma incerteza no valor da densidade  $N_{H_2}$  devido a impurezas na descarga. De modo que para esses níveis só podemos calcular a ordem de grandeza dos tempos de reação, que são apresentados nas tabelas XIII e XIV.

NÍVEL	P(torr)	$N_{H_2}$ Moléc. $cm^{-3}$	$\tau$ s
$1P_1$	1	$8,2 \times 10^{14}$	$7,6 \times 10^{-6}$
	2	$5,5 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{-5}$
	5	$5,4 \times 10^{14}$	$1,1 \times 10^{-5}$

TABELA XII - TEMPO DE REAÇÃO E  $N_{H_2}$  PARA O NÍVEL  $1P_1$  DO NEÓNIO.

NÍVEL	P(torr)	$N_{H_2}$ Moléc. $cm^{-3}$	$\tau$ s
$2^1S$	2	$3,0 \times 10^{14}$	$\sim 1 \times 10^{-5}$
$2^3S$	2	$2,0 \times 10^{14}$	$\sim 3 \times 10^{-5}$

TABELA XIII - TEMPO DE REAÇÃO E  $N_{H_2}$  PARA O HÉLIO.

NÍVEL	P(torr)	$N_{H_2}$ Moléc. $cm^{-3}$	$\tau$ s
$^3P_0$	1	$1,8 \times 10^{14}$	$\sim 5 \times 10^{-5}$
	2	$7,7 \times 10^{13}$	$\sim 1 \times 10^{-4}$
	5	$1 \times 10^{14}$	$\sim 1 \times 10^{-4}$
$^3P_2$	1	$2 \times 10^{14}$	$\sim 5 \times 10^{-5}$
	2	$1,2 \times 10^{14}$	$\sim 8 \times 10^{-5}$
	5	$1 \times 10^{14}$	$\sim 1 \times 10^{-4}$
$^3P_1$	1	$4,5 \times 10^{14}$	$\sim 1 \times 10^{-5}$
	2	$1,6 \times 10^{14}$	$\sim 3 \times 10^{-5}$

TABELA XIV - TEMPO DE REAÇÃO E  $N_{H_2}$  PARA O NEÔNIO.

O método de determinação de constante de reação usado neste trabalho não é tão preciso quanto as medidas efetuadas em pós-descarga. No caso do neônio os valores do coeficiente  $K_1$  usados para o cálculo de constante de reação são dados com precisão de 50%.

Por outro lado este método descarga estática oferece mais informações e em particular para o nível  $^1P_1$  do neônio, que em regime de pós-descarga não pode ser observado por ser um nível pouco populado.

Observamos que o tempo de reação do nível  $^1P_1$  do neônio é muito menor que o dos outros níveis. O que nos leva a concluir que apesar do nível  $^1P_1$  ter uma população muito menor que os níveis  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_2$  o efeito de transferência de energia do nível pseudo-metastável  $^1P_1$  não deve ser desprezado.

Este efeito também foi verificado na dissertação de mestrado desenvolvida por Marcia P. Hofman<sup>[14]</sup>.

APÊNDICE I

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE

A determinação do coeficiente é feita medindo a absorção para várias linhas incidindo em um nível metastável.

Da equação (8) considerando a temperatura constante temos  $\Delta v_D \propto \frac{1}{\lambda}$  e da equação (10)  $K_{v_0} \propto \frac{Nf}{\Delta v_D}$

Como N não muda, pois o nível continua o mesmo, podemos escrever

$$\frac{K_{v_0} \cdot L}{f\lambda} = \text{cte.} \quad (1)$$

medida a absorção para cada linha com força de oscilador diferentes, podemos através do gráfico da figura III conhecer  $K_{v_0} L$  para  $\alpha = 1,0, 1,5$  e  $2,0$  e traçar as curvas desses  $\frac{K_{v_0} L}{f\lambda}$  em função da força de oscilador f.

De acordo com a equação (1) para linhas que incidem no mesmo nível metastável devemos ter o mesmo valor para a razão  $\frac{K_{v_0} L}{f\lambda}$ , portanto para um determinado valor de  $\alpha$ , o gráfico de  $\frac{K_{v_0} L}{f\lambda}$  em função de f deve ser uma reta paralela ao eixo do f.

Apresentaremos os gráficos  $\frac{K_{v_0} L}{f\lambda}$  em função de f para o nível  $^3P_2$  com pressão de 1 torr e corrente 5 mA. Os valores de  $\lambda$ , f,  $\Delta$  e  $K_{v_0} L$  para  $\alpha = 1,0, 1,5$  e  $2,0$  e os gráficos são apresentados a seguir.

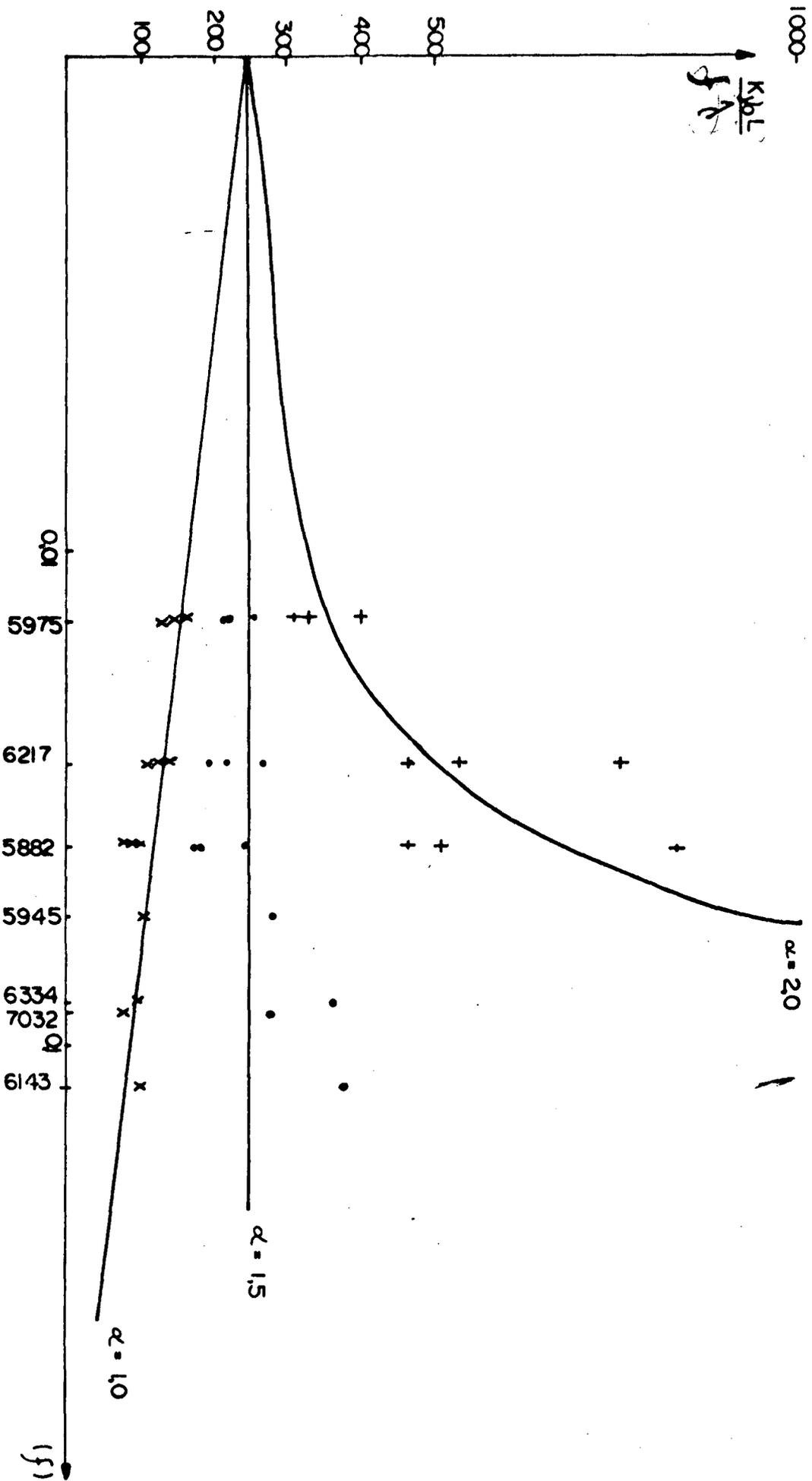
Podemos verificar a partir dos gráficos que  $\alpha = 1,5$  nos fornece a condição da equação (1).

Para os outros níveis metastáveis do neônio obtivemos

resultados iguais.

No caso do hélio só foi possível detectar para o nível  $2^1S$  a linha  $5015 \text{ \AA}$  e para o  $2^3S$  a linha 3889. Portanto este método não pode ser utilizado no caso do hélio.

Como a largura das linhas da lâmpada é influenciada além do efeito Doppler por efeito de pressão e como ambas as lâmpadas He e Ne são do mesmo fabricante (OSRAM), vamos admitir que a pressão de uma em relação a outra não muda e assumir  $\alpha = 1,5$  também para o hélio.



$\lambda$	A	f	$K_{\nu_0} L$		
			$\alpha = 1,0$	$\alpha = 1,5$	$\alpha = 2,0$
5882	0,8	0,0398	2,7	5,8	11,9
5945	0,856	0,0556	3,4	9,4	.43
5975	0,552	0,0139	1,23	1,83	2,75
6143	0,937	0,122	7,5	29,0	-
6217	0,763	0,027	2,35	4,45	9
6334	0,911	0,0818	5,1	19,0	-
6402	0,927	0,373	6,4	24,0	-
7032	0,908	0,0854	4,8	17,0	-

Valores de  $\lambda$ , A, f e  $K_{\nu_0} L$  para o nível  $^3P_2$  do neônio com P = 1 torr e I = 5 mA.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HOWATSON, A.M. An Introduction to gas discharges. 2nd ed. New York, Pergamon Press, 1976.
- [2] FRANCIS, G. The glow discharge at low pressure. In: FLÜGGE, S. (ed), Handbuch der Physik. Berlin, Springer - Verlag, 1956.
- [3] RICARD, A. Contribution à l'étude des atomes métastables dans des décharges luminescentes de gaz rares à l'état stationnaire. Tese de doutorado - L'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1971.
- [4] HOLSTEIN, T. Imprisonment of resonance radiation in gases II. Phy. Rev. 83(6): 1159-1168, 1951.
- [5] DELCROIX, J.L. et alii. Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1975.
- [6] DELCROIX, J.L. Propriété physico-chimiques des gaz simples 4-hydrogène. Relatório do Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Université de Paris-Sud, Orsay, 1982.
- [7] MITCHELL, A.C.G. & ZEMANSKY, M.W. Resonance radiation and excited atoms. 3rd ed. London, Cambridge University Press, 1971.
- [8] WIESE, W.L. et alii. Atomic transition probabilities; Hydrogen through Neon. National Standard reference data series Issued, 1966. v. 1.
- [9] PHELPS, A.V. Diffusion, de excitation, and three-body collision coefficients for excited neon atoms. Phys. Rev. 114(4): 1011-1025, 1958.
- [10] SCHMELTEKOPF, A.L. & FEHSENFELD, F.C. De-excitation rate for helium metastable atoms with several atoms and molecules. J. Chem. Phys., 53(8): 3173, 1970.
- [11] VEATCH, G.E. & OSKAM, H.J. Collision processes occurring in decaying plasmas produced in Helium-Hydrogen mixtures Phys. Rev., 8(1): 389-396, 1973.

- [12] BOLDEN, R.C. et alii. The measurement of penning ionization cross sections for Helium  $2^3S$  metastables using a steady-state flowing afterglow method. J. Phys. B, 3:61-71, 1970.
- [13] BENTON, E.E. et alii. Cross section for the de - excitation de Helium metastable atoms by collisions with atoms. Phys. Rev., 128(1): 206-209, 1962.
- [14] HOFFMAN, M.P. Medida da densidade Eletrônica em descargas de gases nobres e misturas de gases nobres-hidrogênio. Tese de mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, 1973.

