

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

**Determinação do Grau de Dissociação do Oxigênio
numa Descarga d.c. de O_2/N_2 e O_2/H_2 .**

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


Cláudia Mendes Mählmann

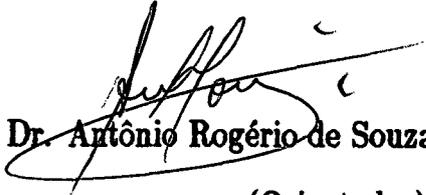
Florianópolis- Santa Catarina- Brasil

Março - 1993.

Determinação do Grau de dissociação do Oxigênio
numa Descarga d.c. de O_2/N_2 e O_2/H_2 .

Cláudia Mendes Mählmann

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


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza
(Orientador)


Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(Coordenador)

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Antônio Rogério de Souza

Prof. Dr. Sérgio Bianchini Bilac


Prof. Dr. Cesar Franco

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Antônio Rogério de Souza pela competente orientação , paciência, amizade, disponibilidade e apoio demonstrados, tornando possível a concretização deste trabalho.

Expresso meu profundo reconhecimento aos professores, Dr. Joel R. Muzart, Dr. Alexandre Lago, Dr. Carlos V. Speller e Dr. Sérgio B. Bilac, pelo apoio e colaboração prestados e pela amizade confiada.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Física.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Física pelo estímulo e pela amizade demonstrados durante a elaboração deste trabalho, em especial aos colegas e amigos André Luiz de Oliveira, Milton José Cinelli e Liane Mendes Mählmann, pelo apoio constante.

Aos colegas da Graduação em Física Sandro F. Stolf, Gean C. Dallagnolo e José de Pinho Alves Neto, pela amizade e disponibilidade demonstrados durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial, agradeço aos meus pais, pela dedicação e carinho com que acompanharam todo este trabalho.

Aos meus amigos, pelo carinho e incentivo demonstrados.

À Universidade de Santa Cruz do Sul e ao CAPES-PICD, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

Resumo

Neste trabalho estudamos o efeito causado na dissociação do Oxigênio em uma descarga d.c. de O_2/N_2 e O_2/H_2 .

Calibramos o sistema de detecção utilizando a técnica de titulação por NO numa descarga de N_2 . Com essa técnica, determinamos a concentração de Oxigênio atômico presente na região de pós-descarga, e o grau de dissociação para nossas condições experimentais.

Observamos que a presença de N_2 e H_2 na descarga de Oxigênio aumenta significativamente a concentração de Oxigênio atômico. No caso do N_2 , o grau de dissociação cresce com a porcentagem de impureza adicionada até, aproximadamente, 5% de N_2 , onde ocorre uma saturação. E para o H_2 , o grau de dissociação cresce até um ponto máximo, que corresponde a cerca de 2% de H_2 onde ocorre uma queda no grau de dissociação.

Realizamos medidas variando o diâmetro do tubo, e observamos que o aumento na concentração de Oxigênio atômico por adição de Nitrogênio não é devido à reação de volume, mas ao decréscimo da recombinação na parede.

Abstract

In this work we studied the effect caused in the dissociation of oxygen in O_2/N_2 and O_2/H_2 d.c. discharge.

We set up the detection system using NO titration method. With this method we find the density of present atomic oxygen in the afterglow region, and degree of dissociation to our experimental conditions.

We observed that presence of N_2 and H_2 in the discharge of oxygen increase the atomic oxygen density. When we add N_2 , the oxygen degree of dissociation increase with the percentage of added N_2 up to 5%, from this point we have a saturation for N_2 . The oxygen dissociation degree increase up to maximum point, that correspond to 2% of H_2 , after that concentration of H_2 occur a fall in the degree of dissociation.

We realized measurement changing the tube diameter, and observed that the increase in the atomic oxygen density by addition of nitrogen is not due to volum reaction, but due to decrease of the oxygen recombination rate in the wall.

Índice

Introdução	01
I- Aspectos Teóricos de Base.....	03
I.1- Moléculas de O_2 , N_2 e H_2	03
I.1.1- Molécula de Oxigênio.....	03
I.1.2- Átomo de Oxigênio.....	05
I.1.3- Molécula de Nitrogênio.....	05
I.1.4- Molécula de Hidrogênio	09
I.2- Principais reações numa descarga de O_2	09
I.3- Teoria da Pós-Descarga	11
I.3.1- Breve Histórico do Estudo da Quimioluminescência da Pós-Descarga ..	11
I.3.2- Teoria da Pós-Descarga.....	12
II- Descrição do Experimento.....	20
II.1- Dispositivo Experimental.....	20
II.2- Calibração dos Fluxímetros.....	23
II.3- Calibração do Sistema (Fluxo \times Pressão).....	26
III- Calibração do Sistema de Detecção Óptica.....	30
III.1- Aspectos Teóricos da Titulação por NO	30
III.2- Procedimento Experimental	32
III.3- Resultados	33

IV- Resultados e Discussão	35
IV.1- Resultados	35
IV.1.1- Influência da Concentração de N_2 e H_2	36
IV.1.2- Influência da Pressão	39
IV.1.3- Influência da Corrente da Descarga	42
IV.1.4- Influência do Diâmetro do Tubo	42
IV.2- Discussão	50
Conclusão	55
Bibliografia	56
ANEXO I.....	59

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muitos trabalhos envolvendo descargas em oxigênio puro ou em misturas contendo este gás têm sido desenvolvidos devido à sua grande aplicabilidade industrial, notadamente na microeletrônica e no tratamento de superfícies. Em todos estes estudos ou aplicações, o maior interesse recai sobre o oxigênio atômico, pois ele possui papel fundamental em processos industriais importantes como na microeletrônica^[1-3] e tratamento de polímeros (oxidação)^[4]. Além disso, por ser componente essencial da atmosfera, a compreensão dos processos físico-químicos que o envolvem são de grande interesse.

A obtenção de resultados experimentais, dentre eles o grau de dissociação, que conduzem a compreensão físico-química de descargas de oxigênio puro ou em misturas com N_2 ou H_2 , é fundamental para futuras modelações e aplicações.

Em se tratando de misturas vale salientar que estudos recentes^[5] mostram que a intensidade das raias do oxigênio atômico sofrem um grande aumento na presença de traços de N_2 . F.Kaufman e J.R.Kelso^[6], em estudos anteriores sugerem a ocorrência de efeitos catalíticos na dissociação do oxigênio na presença de outros gases. Tais fatos sugerem que a dissociação do oxigênio é extremamente influenciada pela presença de traços de outros gases na descarga.

Nosso trabalho consiste num estudo experimental da influência de traços de nitrogênio e hidrogênio no grau de dissociação do oxigênio numa descarga d.c..

No capítulo I, apresentamos um estudo teórico básico sobre as moléculas dos gases envolvidos neste trabalho, bem como aspectos gerais da descarga de oxigênio e teoria da pós-descarga.

A descrição experimental é apresentada no capítulo II. Onde descrevemos o dispositivo experimental, as calibrações dos fluxímetros e medidor de pressão utilizados, e a perda de pressão conforme o local de realização da medida.

No capítulo III descrevemos a calibração do sistema de detecção . Neste são apresentados aspectos teóricos da titulação por *NO*. Descrevemos também o procedimento experimental onde utilizamos descarga de 50 mA e pressão de 0.5 Torr. Resultados e discussão sobre a calibração do sistema de detecção também são expostos neste capítulo.

Os resultados experimentais sobre a dissociação do O_2 são apresentados no capítulo IV. Medidas das concentrações de oxigênio atômico e eficiência $\frac{[O]}{[O]_0}$ em função da porcentagem de impureza, pressão ou intensidade de corrente são apresentados.

CAPÍTULO I

Aspectos Teóricos de Base

Para desenvolvermos um estudo sobre a dissociação de oxigênio na pós descarga é necessário conhecermos alguns aspectos da descarga de O_2 . Além do que, torna-se importante o conhecimento de reações químicas que possuem influências na dissociação do Oxigênio devido à presença de Hidrogênio e Nitrogênio. Ressaltamos que, partimos do princípio que possam existir reações em volume que sejam capazes de funcionar como catalizadoras da dissociação, de acordo com Kaufman e Kelso^[6].

Para tanto, faremos primeiramente uma descrição dos principais estados, energias vibracionais e de dissociação tanto do O_2 , como do N_2 e H_2 , que poderiam ser os responsáveis por alguma reação de dissociação do Oxigênio. Ainda são descritos alguns aspectos da teoria da pós-descarga necessários para a compreensão dos processos físico-químicos, que podem acontecer ao longo do tubo de reação.

I.1 Moléculas de O_2 , N_2 e H_2

I.1.1 Molécula de Oxigênio

O estado fundamental do Oxigênio é $X^3\Sigma_g^-$ ^[7], cujo primeiro quantum de vibração possui 0.19 eV. Sendo uma molécula homonuclear os níveis vibracionais são metaestáveis. Com tempo de vida radiativa de 10^3 s.

Os dois primeiros níveis excitados, têm uma configuração muito próxima de $X^3\Sigma_g^-$, em particular, as distâncias internucleares são muito próximas. O estado $a^1\Delta_g$ tem uma energia de 0.977 eV e um tempo de vida radiativa de 3900 s, enquanto o estado $b^1\Sigma_g^+$

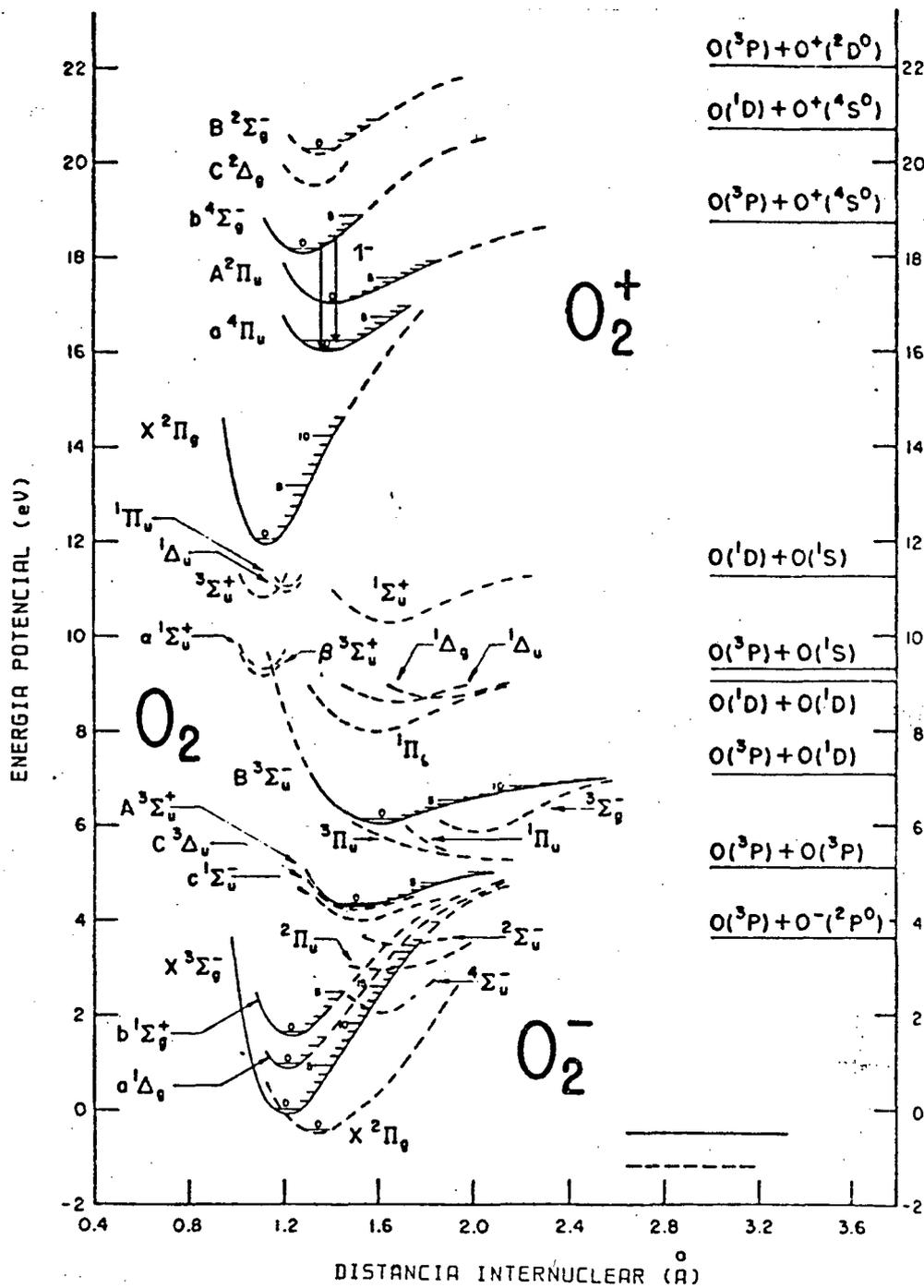


Figura I.1. Curvas de Potencial do Oxigênio Molecular.

tem uma energia de 1.627 eV e um tempo de vida radiativa de 12 s. Para energias da ordem de 6 eV, outros três estados, $A^3\Sigma_u^+$, $c^3\Delta_u$ e $c^1\Sigma_u^-$, são também metaestáveis, com tempos de vida da ordem de 200 s. Estes estados possuem poucos níveis vibracionais não dissociativos, podendo ter uma influência bastante grande na dissociação do Oxigênio (ver Figura I.1).

I.1.2 Átomo de Oxigênio

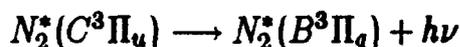
Na figura I.2 apresentamos o diagrama dos principais níveis de energia do átomo de Oxigênio, onde são evidenciados os três níveis metaestáveis, que são $2s^1D_2$, $2s^1S_0$ e $3s^5S_0$, de energias 1,96eV, 4,17eV e 9,13eV, respectivamente, e o estado fundamental (triplete $2s^3P_{2,1,0}$).

I.1.3 Molécula de Nitrogênio

Os principais sistemas moleculares, que aparecem em uma descarga de Nitrogênio, são o primeiro e o segundo sistemas positivos ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$) e ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) e o primeiro sistema negativo ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$). Na Figura I.3 apresentamos o diagrama de níveis de energia da molécula de N_2 , e são assinalados os principais sistemas. A seguir faremos uma breve descrição sobre estas emissões .

- 2º sistema positivo

É constituído por uma série de bandas correspondentes às transições do nível ($C^3\Pi_u$), de energia 1.11eV, para o estado ($B^3\Pi_g$), de energia 7.3eV:



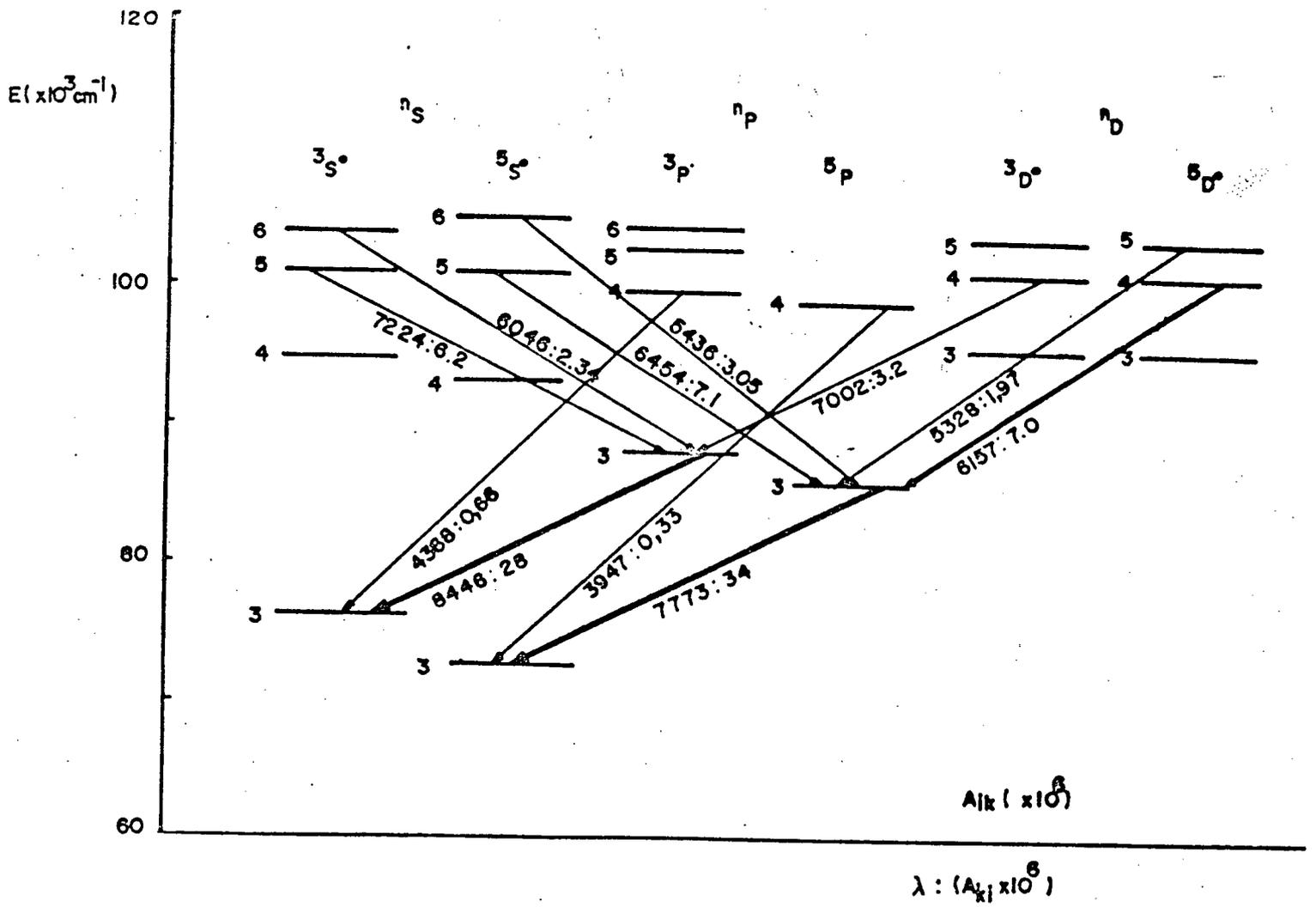
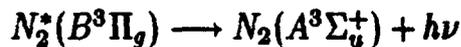


Figura I.2. Diagrama dos Níveis de Energia do Oxigênio Atômico.

Essas emissões se estendem de 280nm à 500nm. O tempo de vida dos estados vibracionais do nível eletrônico $C^3\Pi_u$ é muito curto (~ 60 ns pra cada vibração). Esse sistema é de grande importância no estudo de descargas em misturas, pois é principalmente criado por colisões eletrônicas a partir do estado fundamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

- 1º sistema positivo

Emissões muito visíveis na descarga de Nitrogênio, caracterizada pela luz vermelho-laranja. Estas emissões estendem-se de 500nm até o infra-vermelho próximo. As emissões ocorrem a partir do estado inferior da transição do 2º sistema positivo do Nitrogênio, correspondendo a transição de estados vibracionais do $N_2(B^3\Pi_g)$ para o nível metaestável $N_2(A^3\Sigma_u^+)$:



O estado $N_2^*(B^3\Pi_g)$, em uma descarga, é excitado por colisões eletrônicas diretas, bem como outros mecanismos, tais como:

O "pooling" dos metaestáveis $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ permite a criação da molécula $N_2^*(B^3\Pi_g)$.

A recombinação de dois átomos de Nitrogênio^[8].

Cascata radioativa a partir do estado $N_2(C^3\Pi_u)$.

- 1º sistema negativo do íon N_2^+

O 1º sistema negativo é formado por emissão do íon molecular N_2^+ no estado ($B^2\Sigma_u^+$), ao decair radioativamente para o estado $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. Estas emissões ocorrem entre 300nm e 590nm, sendo a banda 391,4nm a mais intensa do sistema.

O íon N_2^+ é criado por colisões eletrônicas da molécula de Nitrogênio em níveis metaestáveis, por reassociação de N^+ com um átomo ou por ionização direta por colisão

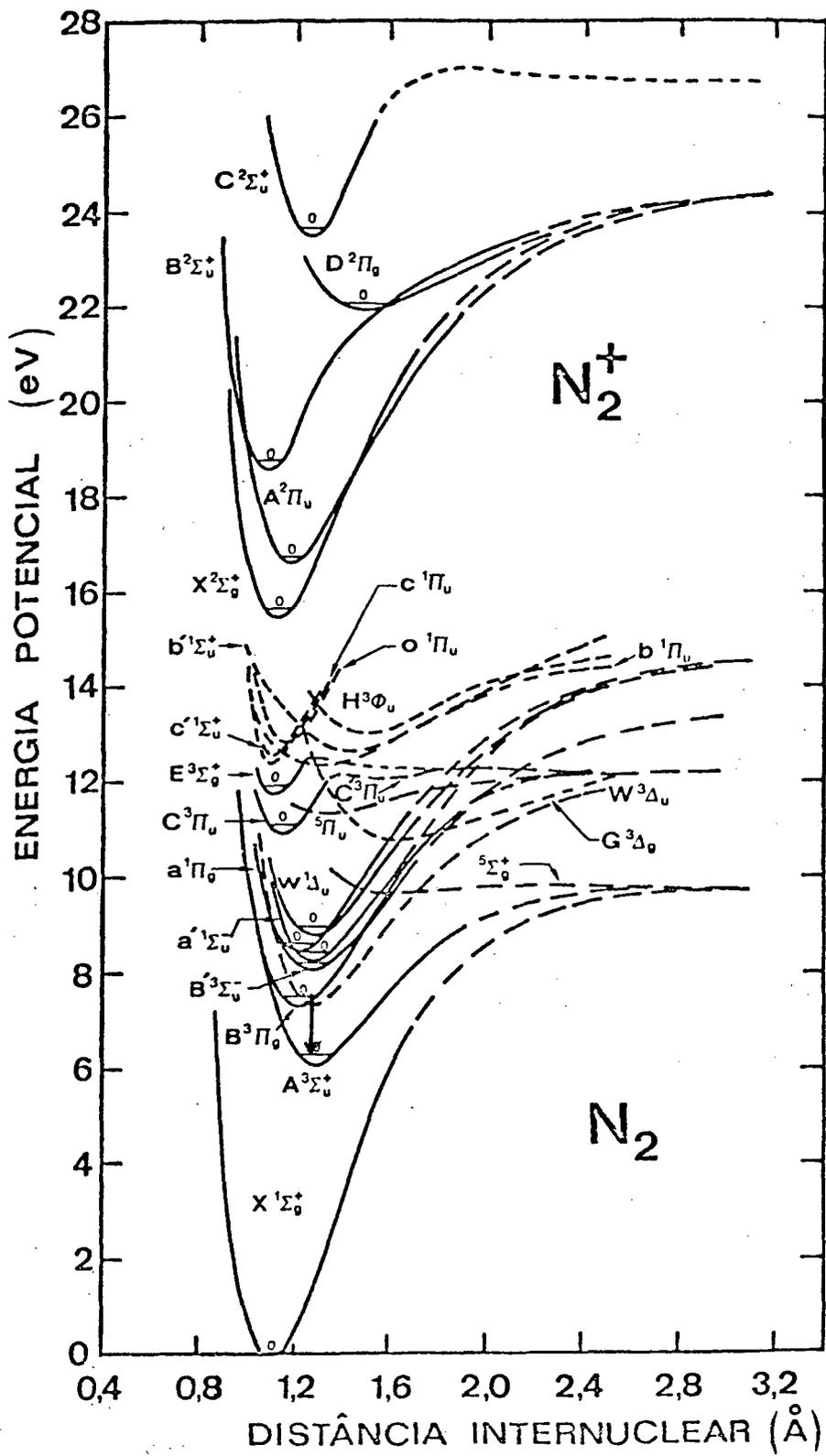


Figura I.3. Curvas de Potencial do Nitrogênio.

com um elétron energético.

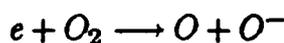
I.1.4 Molécula de Hidrogênio

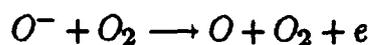
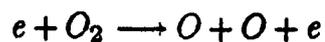
O estado fundamental do H_2 é o estado em que ambos elétrons estão no orbital $1s\sigma (= \sigma_g 1s)$, denominado estado $^1\Sigma_g^+$. A maior parte dos estados excitados resultam de um dos elétrons indo para o orbital $2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, \dots$. Em cada caso resulta um estado singleto e tripleto.

I.2 Principais Reações numa Descarga de O_2 .

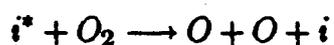
Numa descarga de oxigênio a baixa pressão ($p < 10\text{Torr}$), existem mais de 140 reações entre espécies de oxigênio e destas com elétrons. Sem contar os elétrons, um plasma de Oxigênio é constituído de pelo menos 11 espécies importantes. As neutras são o átomo O , o oxigênio molecular O_2 e o ozônio O_3 . Os íons negativos que são O^- , O_2^- , O_3^- e O_4^- , e os íons positivos O^+ , O_2^+ , O_3^+ e O_4^+ . Todas estas espécies têm estados eletronicamente excitados sendo que algumas são metaestáveis. No caso das moléculas, alguns destes estados podem ser constituídos de numerosos níveis vibracionais. Todos estes parâmetros intervêm na cinética química dos plasmas de oxigênio. Assim, é claro que a cinética de um plasma de oxigênio puro, não se comporta como um único elemento, sendo teóricamente e experimentalmente difícil de compreender.

Como nosso trabalho tem por objetivo o estudo das espécies O e O_2 , selecionamos algumas reações envolvendo a formação e perda destas espécies, que no nosso caso são as mais importantes para o balanço do Oxigênio atômico na descarga e conseqüentemente na pós-descarga.

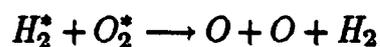
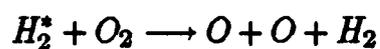
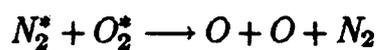
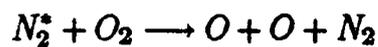




É importante salientar que se outras moléculas estiverem presentes na descarga também devemos considerar reações do tipo:



onde "i" é a impureza presente em sua forma excitada metaestável. Neste caso reações do tipo:



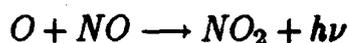
também devem ser consideradas. Uma análise qualitativa destes processos é feita no capítulo IV.

I.4 Teoria da Pós-Descarga

I.3.1 Breve Histórico do Estudo da Quimioluminescência da Pós-Descarga.

Desde a sua descoberta por Lord Rayleigh (1910) a pós-descarga amarela esverdeada, da descarga de Nitrogênio, tem sido objeto de muitas investigações . Seu espectro foi estudado por Herzberg (1927,1928)^[9,10], Stoddart (1934)^[11], Newman (1935)^[12] e Tanaka & Shimazu (1949)^[13].

Os estudos realizados por Lord Rayleigh demonstraram que o óxido nítrico era uma das espécies necessárias para a produção do brilho, mas erroneamente ele assumiu como sendo o Ozônio a outra espécie necessária. Posteriormente Spealman e Rodebush (1935)^[14] mostraram que o Oxigênio atômico era a espécie necessária ao invés do Ozônio. E a quimioluminescência tem sido descrita pela reação :



Foi mostrado, por Gaydon (1944-1948)^[15-17], que esta reação poderia ser tanto usada na detecção qualitativa quanto quantitativa da concentração do Oxigênio atômico em vários tipos de descarga. Portanto sendo útil na obtenção de informações na parede, taxa de recombinação , taxa de reação com halogênios, hidrocarbonos, NO, NO_2, SO_2, N_2O , etc.

Em nosso caso, utilizamos esta reação para calibração do nosso sistema de detecção . Esta técnica, a qual denominamos de titulação por NO , será descrita detalhadamente no Capítulo III.

I.3.2 Teoria da Pós-Descarga

A pós-descarga é a região formada por átomos ou moléculas do gás excitados ou não, sem a presença de espécies carregadas. Em função disto, as espécies da pós-descarga não são excitadas por colisões eletrônicas, e é possível observar-se então um número muito reduzido de espécies emissoras, produzidas por reações entre espécies neutras "ativas". As espécies "ativas", são criadas dentro da descarga e transportadas para a pós-descarga, pelo fluxo. As espécies com tempo de vida grande, dependendo da velocidade do fluxo podem ser transportadas por alguns metros.

No intervalo de pressão de 0.2 Torr a 2 Torr, o fluxo é viscoso laminar e a velocidade de escoamento nas paredes não é nula. Ela varia de 1 a 5% do valor da velocidade do centro do tubo, dependendo da pressão, temperatura e o tipo de gás.

A análise matemática do comportamento das moléculas ou átomos metaestáveis (ou íons) neste tipo de escoamento foi realizada por vários autores^[18-22]. Nós vamos descrever as partes essenciais deste estudo que são indispensáveis para a análise cinética.

Dentro de um fluxo viscoso laminar, a velocidade tem forma parabólica, ilustrada na Figura I.4.. Em coordenadas cilíndricas ela é expressa por:

$$u_{(r,z,T)} = \frac{1}{4\eta(T)} [R^2 - r^2 + 2\rho(T)R] \frac{d\rho}{dz} \quad (1)$$

onde $\eta(T)$ é a viscosidade, R o raio do tubo e r e z as coordenadas radial e longitudinal.

O coeficiente de deslizamento do gás com a parede $s(T)$, que depende da temperatura e da pressão p , é expresso pela equação empírica:

$$s(T) = 1.38 \frac{\lambda_1}{\rho}$$

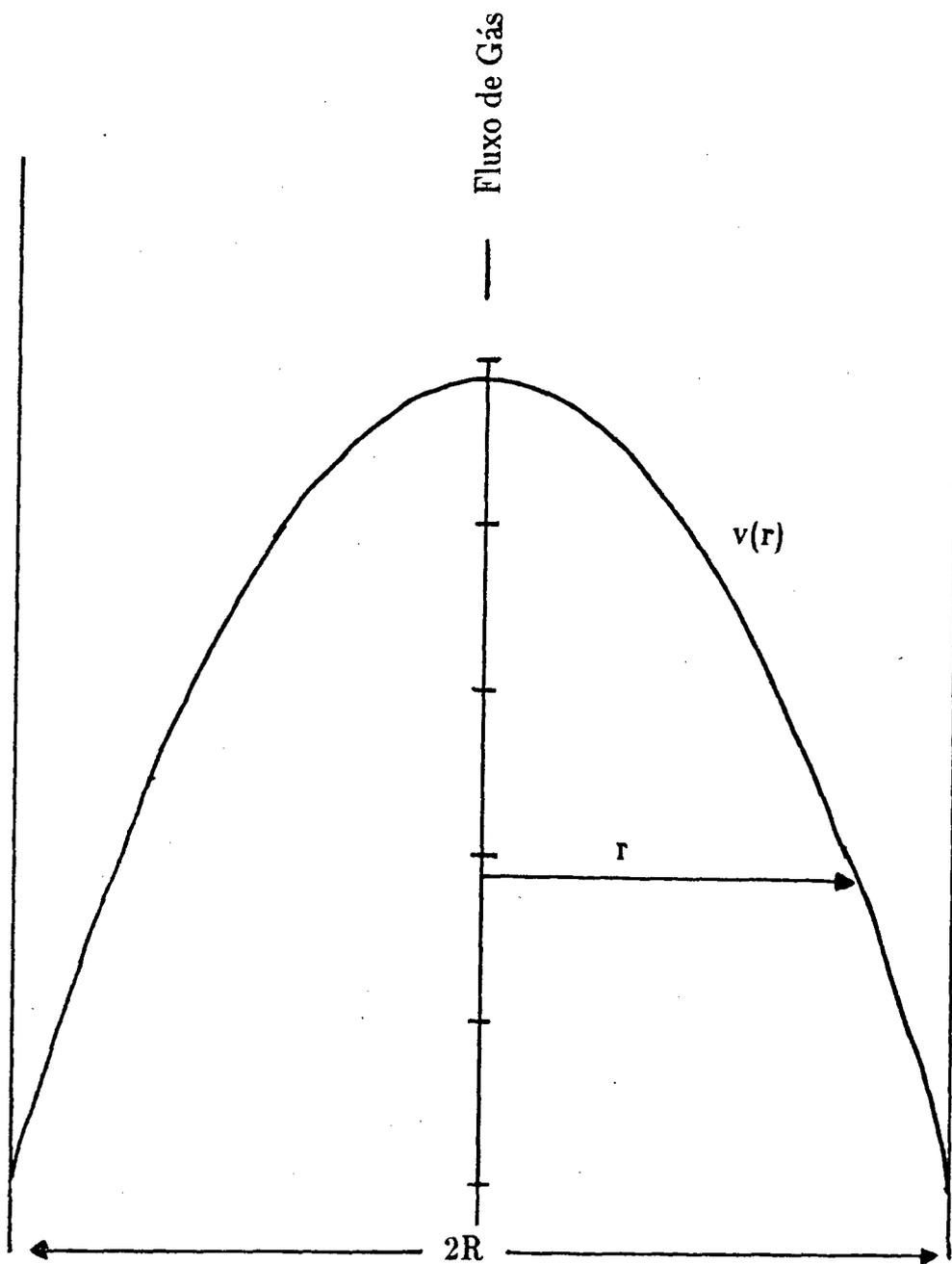


Figura I.4. Perfil da Velocidade. Fluxo Viscoso Laminar.

onde λ_1 é o livre percurso médio.

A partir da equação (1) pode-se definir a velocidade média por:

$$\bar{u}(z,T) = \langle \bar{u}(r,z,T) \rangle = \frac{\int_0^R 2\pi r u(\rho,z,T) dr}{\int_0^R 2\pi r dr}$$

ou seja:

$$\bar{u}(z,T) = \frac{R^2}{8\eta(T)} \left[1 + \frac{4\rho(R)}{R} \right] \frac{dp}{dz}$$

assim, escreve-se a equação :

$$u(r,z,T) = w(T) \bar{u}(z,T) \left[b + \frac{r^2}{R^2} \right] \quad (2)$$

onde,

$$w(T) = \frac{z}{(1 + s(T)/R)}$$

$$b = 1 + 2 \frac{s(T)}{R}$$

A equação (2) define o perfil parabólico da velocidade do fluxo com escoamento sobre as paredes.

Relacionando a vazão e a velocidade, temos:

$$Q_m = \rho(T) \cdot Q_v$$

onde, Q_m é a vazão de massa, Q_v a vazão volumétrica e $\rho(T)$ a densidade em kg/m^3 , que é expressa pela equação :

$$\rho(z,T) = m \cdot n_L \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p(z,T)}{760}$$

onde, m é a massa da molécula, n_L o número de Loschmitt ($2,69 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$), p a pressão em Torr na posição z e T a temperatura em K.

A equação da vazão volumétrica é:

$$Q_{v(z,T)} = \pi R^2 \bar{u}_{(z,T)}$$

nas condições normais de temperatura e pressão, temos:

$$\bar{u}_{(z,T)} = \frac{Q}{\pi R^2} \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{T}{273} \quad (3)$$

onde, Q é a vazão dentro das condições normais de temperatura e pressão, p a pressão em Torr, T a temperatura em K e R o raio em cm.

A conservação da vazão da massa escreve-se:

$$p_{(z,T)} \cdot \bar{u}_{(z,T)} = p_{(0,T)} \cdot \bar{u}_{(0,T)}$$

Integrando-se a equação (1) e considerando-se a equação (3), obtém-se:

$$p_{(z)} = p_{(0)} \left[1 - \frac{z}{Z} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$u_{(z)} = u_{(0)}$$

com,

$$Z = \frac{\pi m R^2 (1 + 4s(T)/R) p_{(0)}^2}{16 \eta(T) Q_m K T}$$

sendo Z expresso em m, concordando com todas as outras unidades em MKS.

Para estudar reações entre as espécies excitadas com algum gás reagente, este é introduzido na pós-descarga. Não havendo excitação por colisões eletrônicas, somente aparecerão os produtos das reações entre as espécies excitadas e o reagente. Tornando-se assim a análise muito mais simples.

O reagente é introduzido com uma vazão de N (moléculas/s), e sua concentração depende da distância do ponto de injeção. Próximo ao ponto de injeção a concentração de gás não é uniforme. A uniformidade da concentração é alcançada a uma certa distância do ponto de injeção. Esta concentração $A_{(z,T)}$ em um ponto z é expressa por:

$$A_{(z,T)} = \frac{\dot{N}}{\pi R^2 \bar{u}_{(z,T)}}$$

Nas condições de fluxo, tal que a vazão seja constante, a concentração é inversamente proporcional à temperatura do gás, logo:

$$A_{(z,T)} = \frac{\dot{N}.273.p}{Q.T.760}$$

A concentração de metaestáveis, que são as espécies reativas com tempo de vida suficiente para existir na pós-descarga, dentro do tubo de escoamento é regida pela equação de continuidade:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_V$$

onde, $\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_V$ representa os termos de perda no volume, expresso por:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_V = -K.n.[i]$$

então ,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = -\nabla \vec{J} - K.A_{(z,T)}.n$$

onde $\vec{J} = n\vec{u} - D\nabla n$ é o fluxo de metaestáveis e K o coeficiente de destruição em cm^3/s .

Em regime estacionário $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, e tem-se:

$$D\nabla^2 n - u_{(z,r,T)} \frac{\partial n}{\partial z} - n \frac{\partial u}{\partial t} - KA_{(z,T)}n = 0$$

Desprezando-se a difusão axial $\left(\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)$ diante do termo de difusão radial $\left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2}\right)$ e considerando a equação (2), temos:

$$D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial n}{\partial r} - w \left[b - \frac{r^2}{R^2} \right] \frac{\partial n \bar{u}}{\bar{u} \partial z} - \frac{K \dot{N} n}{\pi R^2 \bar{u}^2} = 0 \quad (4)$$

Considerando-se a conservação da vazão $\bar{p} \cdot \bar{u} = p \cdot u$, podemos reescrever a equação precedente, como:

$$\frac{Dp(z)}{p \cdot \bar{u}} \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial n}{\partial r} - w \left[b - \frac{r^2}{R^2} \right] \frac{\partial n \bar{u}}{\bar{u} \partial z} - \frac{K \dot{N} n}{\pi R^2 \bar{u}^2} = 0 \quad (5)$$

A equação (4) pode ser reescrita em função de variáveis adimensionais, como:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial y}{\partial \rho} \right) - (b - \rho z) \frac{1}{u} \frac{\partial w y}{\partial \xi} - g^2 y = 0$$

onde,

$$y = \frac{n}{n_0}, \xi = \frac{Dp(z)}{R^2 \bar{u} p w} \cdot z, g^2 = \frac{K \dot{N} p}{\pi R^2 \bar{u} D p}, \rho = \frac{r}{R}, w = \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)}$$

Supondo-se uma solução do tipo, $y = R_{(\rho)} \cdot z(\xi)$, para a equação (5), obtém-se:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dR}{d\rho} \right) + [k^2(b - \rho^2) - g^2] R \rho = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d\bar{u}z}{dZ} = -k^2 d\xi \quad (7)$$

onde, k^2 é uma constante que depende de g^2 . A solução da equação (7) é da forma:

$$Z(\xi) = Z_{(0)} \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)} \exp(-k^2 \xi)$$

A solução em r é muito mais complicada. A solução aproximada é obtida por Bolden et al.^[18] e Huggins and Cahn^[22]:

$$R_{(\rho)} = \alpha(1 - \rho^2) + \beta(1 - \rho^2)^2$$

onde $\alpha = 0.43\epsilon\beta = 0.57$ para $g^2 = 0$. Pode-se determinar k_0^2 , que corresponde ao menor valor de k^2 , que é dado por:

$$k_0^2 = \delta + \gamma g^2$$

onde δ e γ são constantes dependentes do coeficiente de deslizamento (b). A solução exata da equação em r é dada por Stock^[21], e é da forma:

$$R_{(\rho)} = \exp\left(-k^2 \frac{\delta}{2}\right) M_{(\rho, k^2 \rho^2)}$$

onde M é uma função hipergeométrica convergente.

A evolução de metaestáveis ao longo do tubo, é dada pela solução em z , e é escrita por:

$$n_{(z)} = n_{(0)} \frac{\bar{u}(z)}{\bar{u}(0)} \exp\left[-\left(\frac{\Delta D p}{R^2} + \frac{\Gamma K N}{\pi R^2 \bar{u}}\right) \frac{z}{\bar{u}}\right]$$

Como o tempo de reação é definido como a distância percorrida dividida pela velocidade média, então no centro do tubo a densidade de metaestáveis é maior, pois a velocidade é também maior. De modo que, é como se os metaestáveis percorressem a distância z em um tempo menor que o reagente. Portanto Γ é uma correção dentro do tempo, ao decréscimo de metaestáveis em função de $\frac{z}{u}$.

CAPÍTULO II

Descrição do Experimento

Para uma descrição mais detalhada do procedimento experimental usado, apresentamos separadamente cada parte experimental que fundamenta os resultados obtidos. Para isto, subdividimos este capítulo em três partes:

- Dispositivo Experimental.
- Calibração dos Fluxímetros.
- Calibração do Sistema (Fluxo \times Pressão).

II.1. Dispositivo Experimental

A montagem experimental é apresentada esquematicamente na Figura II.1.. O tubo de pós-descarga é constituído em vidro pirex, com aproximadamente 76 cm de comprimento e 5,6 cm de diâmetro interno. Este tubo é unido, por uma junção de metal, ao tubo de descarga, também em vidro pirex e com 28 cm de comprimento e 2,1 cm de diâmetro interno.

A descarga é alimentada por uma fonte de corrente contínua, de tensão variável 0-4kV, e de corrente máxima 50mA. A tensão é aplicada aos eletrodos colocados lateralmente ao tubo, proporcionando a descarga. A injeção de O_2 , N_2 e H_2 é feita pela entrada de gás lateral ao tubo de descarga e a de NO próximo ao tubo de pós-descarga. O fluxo de cada gás é controlado por fluxímetros previamente calibrados. A pressão no tubo de descarga e no tubo de pós-descarga é medida por um medidor de pressão absoluta MKS Baratron. Em determinados experimentos, uma fonte microondas, 1000MHz-100W, com a ajuda de

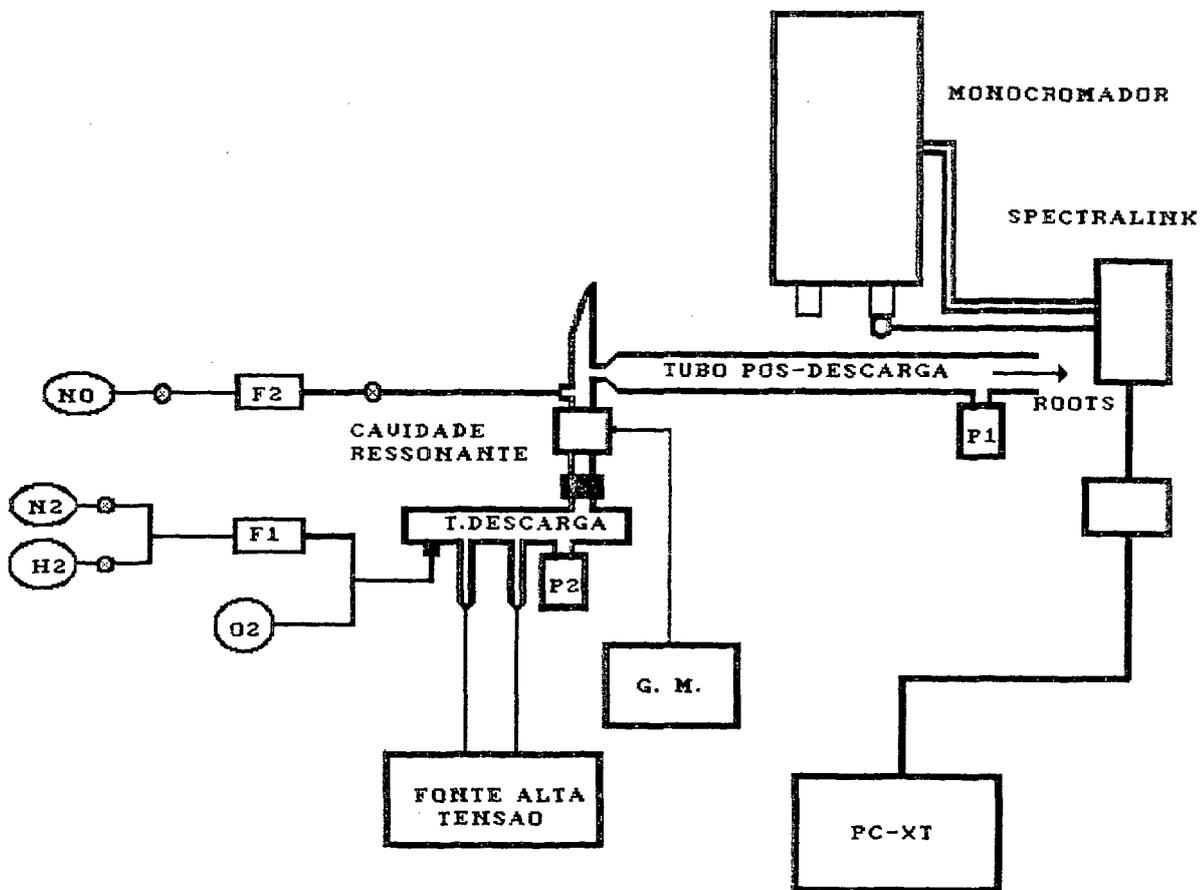


Figura II.1. Montagem experimental.

uma cavidade tipo Surfatron, foi utilizada para gerar a descarga. Mais adiante voltaremos a comentar este aspecto.

O sistema é bombeado por um conjunto formado por uma bomba de vácuo mecânica e uma bomba ROOTS, que produz um fluxo viscoso laminar com velocidade da ordem de 20 m/s à pressões da ordem de 0.5 Torr.

O sistema de detecção espectroscópica é composto de um monocromador Jobin-Ivon HR640, equipado com uma rede holográfica com 1200 linhas/mm. A aquisição e tratamento do sinal óptico é feita por um PC XT com o auxílio de um programa PRISM (Jobin-Yvon).

II.2. Calibração dos Fluxímetros

Os dois medidores de fluxo de marca Septaram, cujos medem o fluxo à pressão atmosférica, utilizados em nossas medidas necessitam uma calibração prévia. Em nosso caso isso foi realizado utilizando-se outro medidor-controlador de fluxo calibrado no qual os valores são conhecidos em cm^3/s , e sendo o gás utilizado para a calibração o N_2 .

Os resultados desta calibração são mostrados pelas figuras II.2..

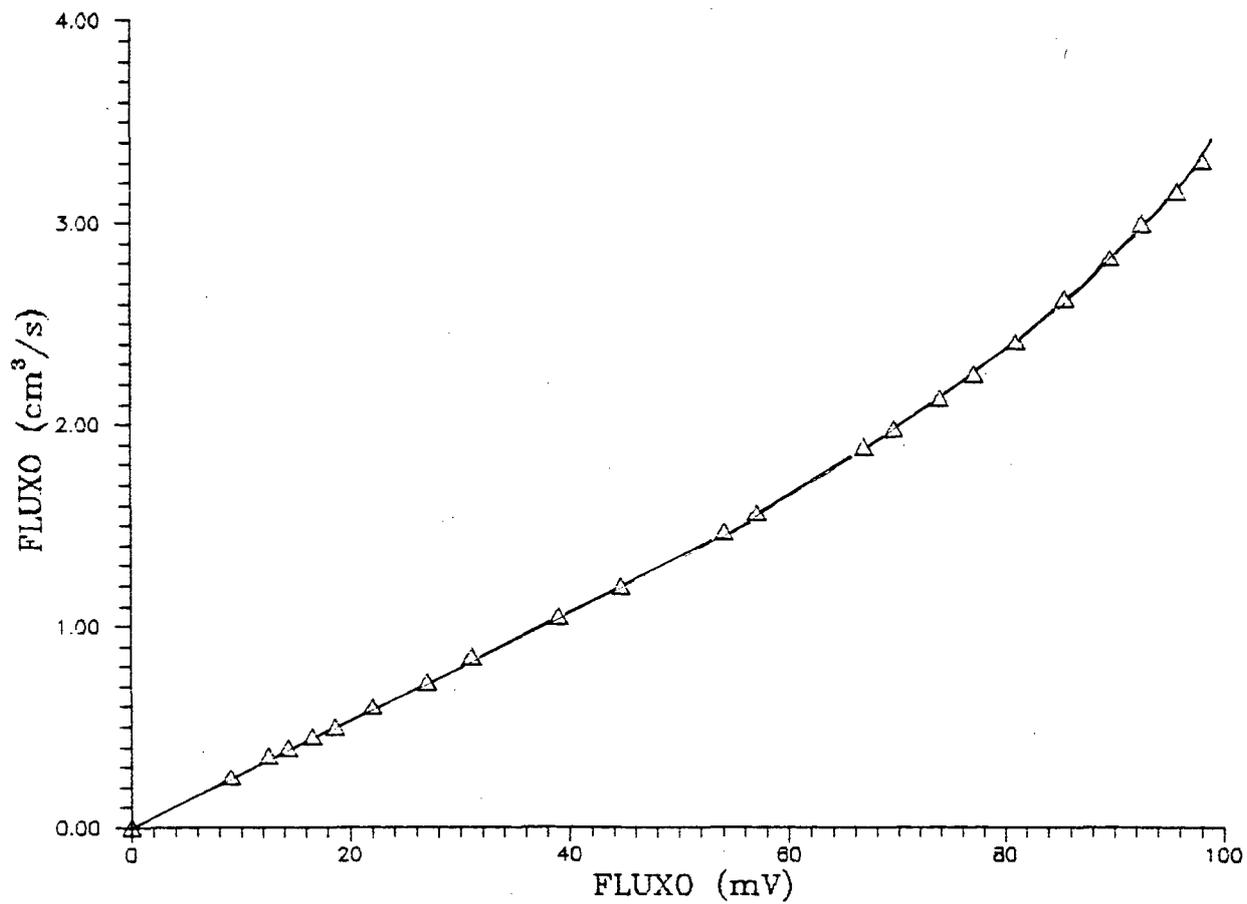


Figura II.2. Calibração do Fluxímetro F_1 , utilizado para injeção de N_2 e H_2 .

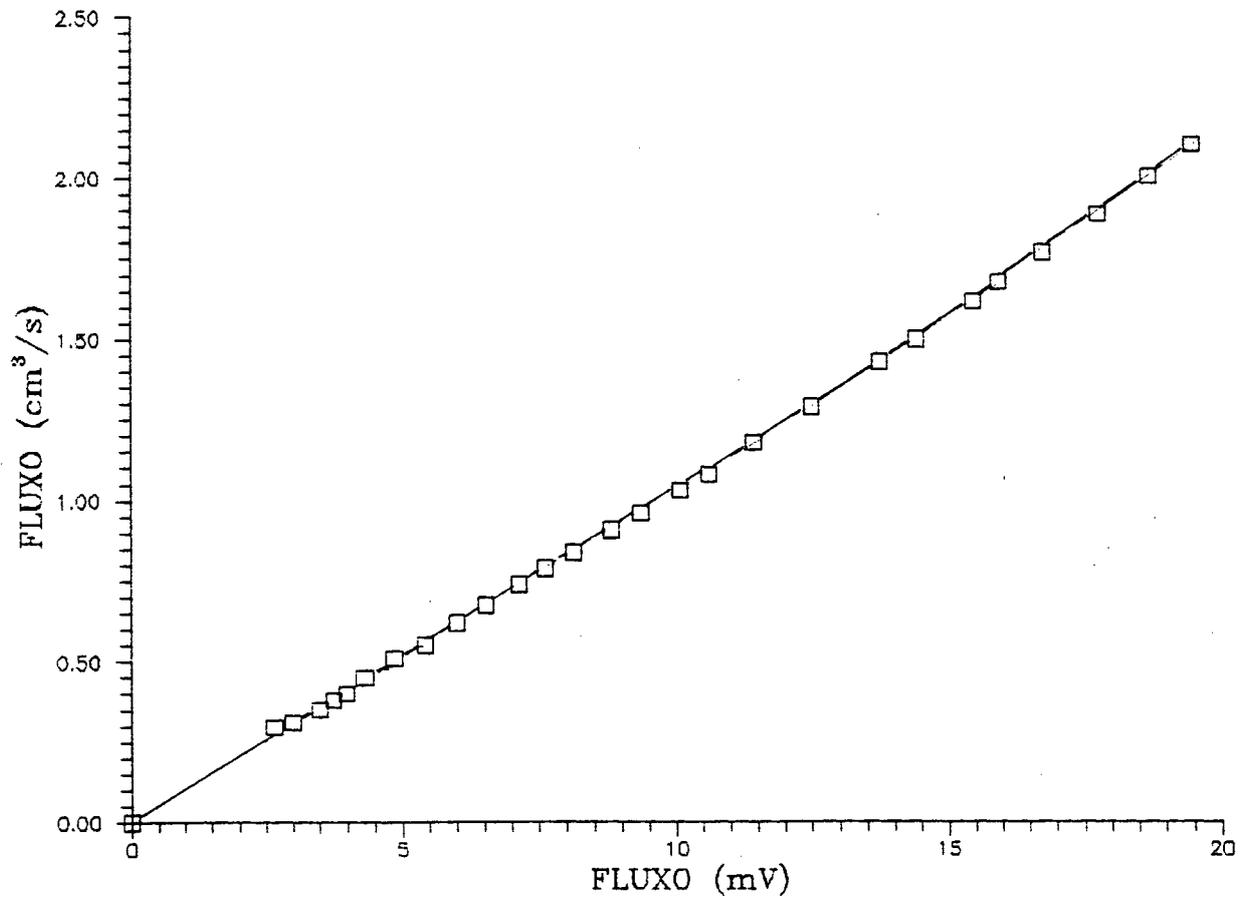


Figura II.3. Calibração do Fluxímetro F_2 , utilizado para controle na injeção de NO no sistema.

II.3. Calibração do Sistema (Fluxo × Pressão)

Necessitamos calibrar o fluxo em função da pressão para controlarmos a injeção de O_2 , pois para esta injeção não é utilizado nenhum medidor e/ou controlador de fluxo. A Figura II.4. apresenta a calibração do sistema do fluxo em função da pressão (válvula completamente aberta), esta foi realizada injetando-se nitrogênio no sistema até obtermos a pressão máxima utilizada em nossas medidas (0.6 Torr).

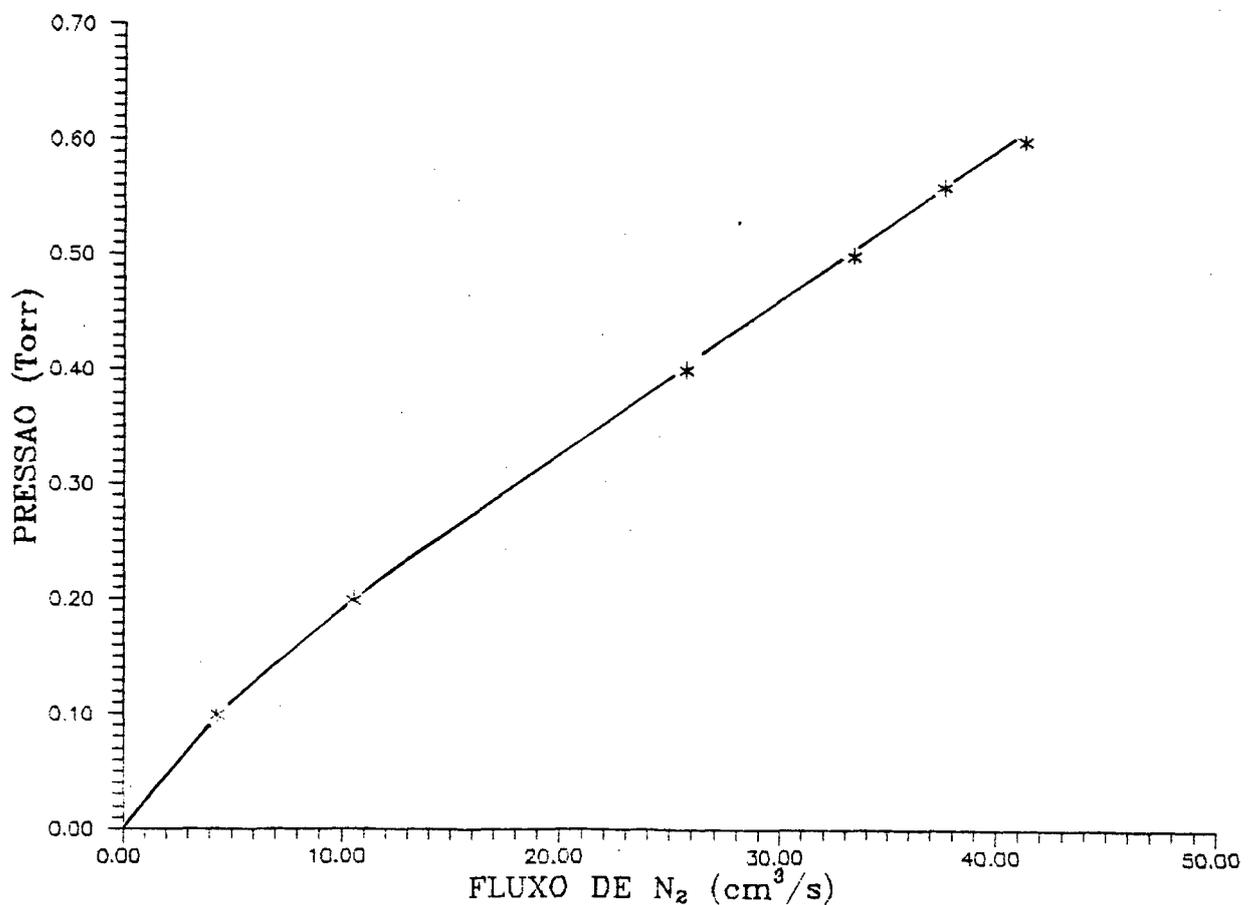


Figura II.4. Calibração Fluxo × Pressão . Pressão medida com o medidor na posição do tubo de pós-descarga(P1).

A fim de determinar a variação de pressão ao longo do tubo e devido ao atrito do gás com as paredes, foram realizadas medidas de pressão, com o medidor MKS Baratron-220CA, em duas posições diferentes. A primeira localização do medidor de pressão é no final do tubo de pós-descarga(P1), de 5,6 cm de diâmetro interno, cuja é a posição utilizada durante todas as medidas espectroscópicas. E a segunda no tubo de descarga(P2), de diâmetro interno 2,1 cm, logo após os eletrodos.

A Figura II.5. apresenta os resultados obtidos. A pressão medida em dois pontos diferentes do tubo varia de acordo com a Lei de Poiseuille^[25,30], que é expressa pela equação :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{8\eta}{\pi R^2} \frac{Q_m}{P} \frac{KT_g}{m}$$

Onde, η é a viscosidade do gás, que apresenta dependência na temperatura do gás e na sua composição. Q_m é a vazão de massa, m a massa da molécula, T_g a temperatura do gás e K a constante de Boltzmann.

Para o Oxigênio à uma temperatura de 300K, o gradiente de pressão é:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -4.1 \times 10^{-2} \frac{Q(\text{em sccm})}{P(\text{em Torr})} \frac{1}{R^2(\text{em mm}^2)}$$

Esta equação diferencial é solúvel para nossas condições. Obtemos assim a equação, com $R = 28\text{mm}$:

$$P^2(z_1) - P^2(z_2) = 1.0459 \times 10^{-4} Q(z_2 - z_1)$$

Onde P é em Torr, Q em sccm e z em cm. Obtemos assim a Figura II.6, que apresenta as pressões medidas e calculadas, segundo a Lei de Poiseuille para duas posições diferentes.

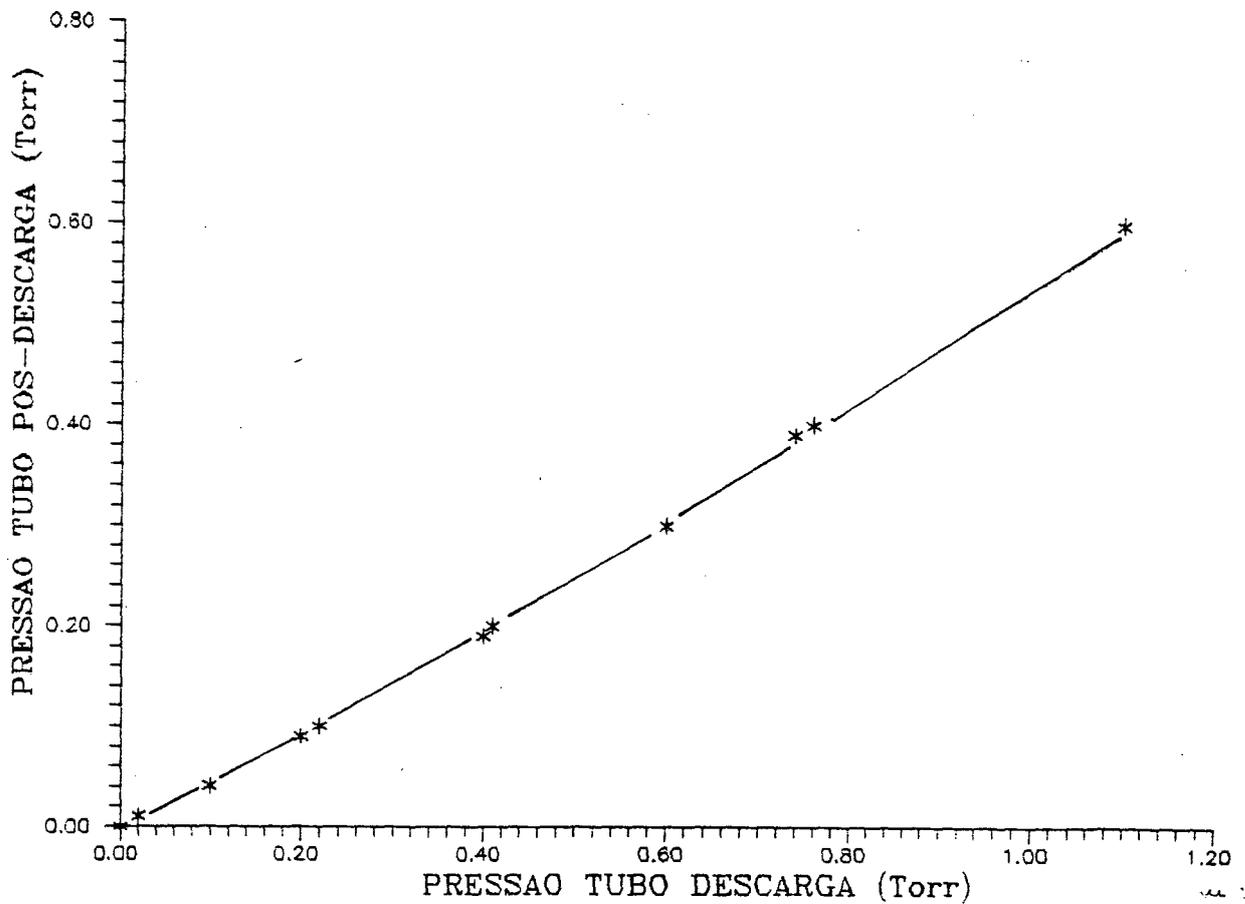


Figura II.5. Medidas de pressão realizadas simultaneamente em duas posições diferentes, pressão tubo de descarga (P_2) \times pressão tubo pós-descarga (P_1).

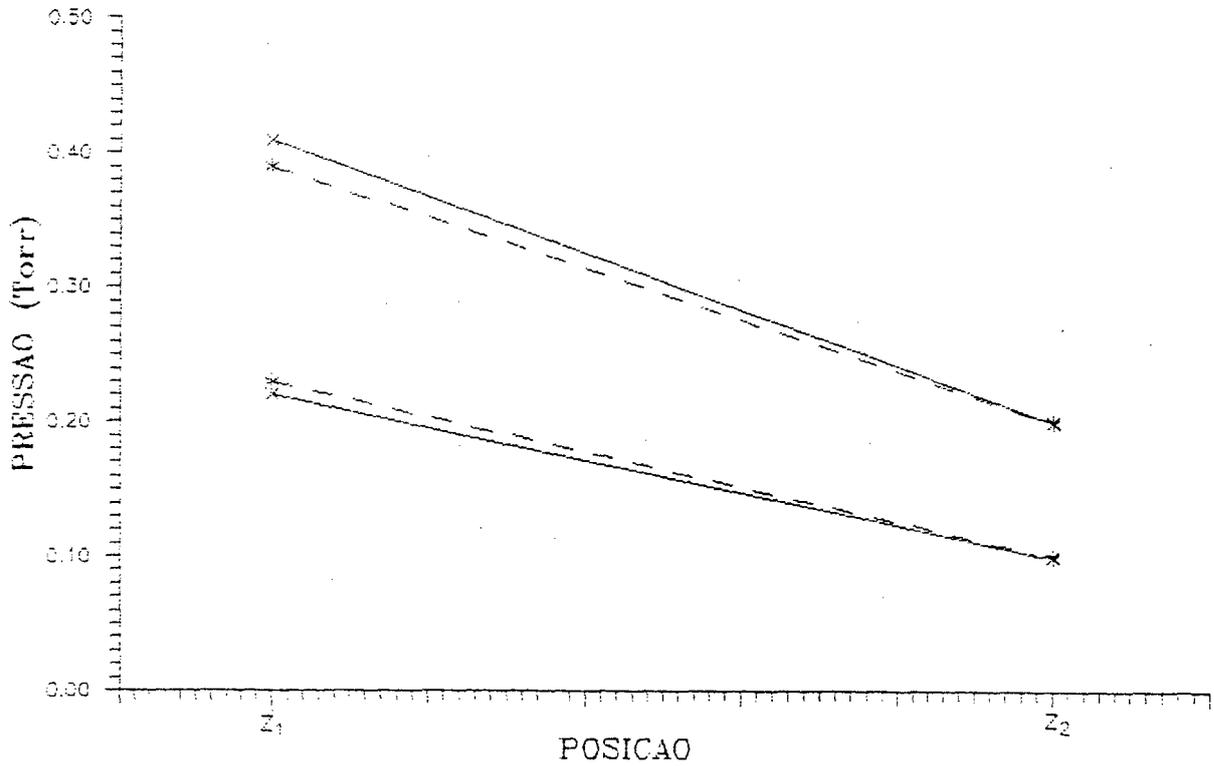


Figura II.6. Pressões medidas(linha completa) e calculadas(linha pontilhada) em duas posições diferentes.

Através de nossas medidas e cálculos à partir da Lei de Poiseuille podemos verificar uma queda na pressão ao longo do tubo.

CAPÍTULO III

Calibração do Sistema de Detecção Óptica

A concentração de Oxigênio atômico tem sido determinada em várias condições de descarga, através das mais variadas técnicas, em várias condições experimentais. Gousset et al^[23], utilizam a actinometria e absorção ressonante em descargas tipo d.c. e H.F.. Piper et al^[24] e A.R. de Souza^[25] utilizam a titulação por *NO* para o caso de pós-descarga. Em nosso caso, esta última é a mais adequada considerando que não temos emissões de Oxigênio atômico, pois nossas medidas são realizadas na pós-descarga, e a absorção ressonante é mais difícil de ser realizada e interpretada em nossas condições .

A seguir, faremos uma breve descrição técnica de titulação por *NO*, uma vez que vários autores^[24-26] já a têm explicitado de uma forma mais completa.

III.1 Aspectos Teóricos da Titulação por *NO*.

Para se utilizar a reação $NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$ a fim de determinar a concentração de Oxigênio atômico , necessitamos encontrar a constante de calibração do sistema de detecção de modo que possamos expressar a intensidade por:

$$I_\lambda = K_\lambda [O][NO]$$

onde, $[O]$ é a concentração de Oxigênio atômico, $[NO]$ a concentração de monóxido de nitrogênio e K_λ a constante de calibração .

Esta pode ser obtida, em regime de pós-descarga, titulando-se átomos ou radicais por introdução controlada de um gás que reaja com as espécies estudadas. No nosso caso

utilizamos a titulação por NO dos átomos de nitrogênio gerados em uma descarga de N_2 à pressão de 0.5 Torr, conforme a descrição que segue:

Na ausência de NO , observa-se uma emissão devido ao decaimento da transição $N_2(B) \rightarrow N_2(A)$ onde o estado $N_2(B)$ é formado pela reação de recombinação a três corpos*:



onde o valor de k_1 é da ordem de $10^{-33} \text{ cm}^3/\text{s}$ ^[27] e no nosso caso $M = N_2$.

Com a introdução de NO produz-se a reação rápida:



onde $k_2 \approx 3.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ ^[28], diminuindo-se a emissão do primeiro sistema positivo do Nitrogênio.

Esta decresce, até que em um certo ponto a quantidade de NO equilibre-se com a quantidade de átomos de nitrogênio, neste ponto (ponto negro), e nenhuma emissão é observada.

Introduzindo-se ainda mais NO na pós-descarga, uma radiação amarelo esverdeada é observada. A intensidade desta emissão, varia linearmente com a quantidade de NO adicionado, pois é devido a reação :



onde $k_3 \approx 7.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$ ^[26], produzindo um contínuo entre 375 nm à 1600 nm^[25].

* Em nosso caso, reações espúrias tipo $N_2(A) + N_2(X, \nu) \rightarrow N_2(B) + N_2$, mascaram esta reação. Tal fato será comentado ao final deste capítulo

Deste modo, a constante de calibração, K_λ , pode ser obtida pela equação :

$$K_\lambda = \frac{\Delta I}{\Delta[NO] \times [O]_0} \quad (11)$$

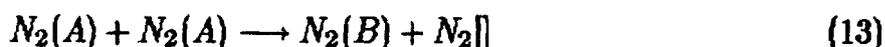
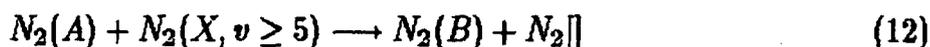
Onde no ponto negro, $[O]_0 = [N]_0 = [NO]_0$.

III.2 Procedimento Experimental

Com o dispositivo experimental já descrito anteriormente, fig.II.1., realiza-se a titulação por NO , numa descarga d.c. de intensidade de corrente de 50 mA e descarga microondas de 1000MHz-80W, em N_2 à pressão de 0.5 Torr.

O monitoramento espectroscópico é realizado na região de pós-descarga com um monocromador Jobim-Ivon HR640 (580 nm), medindo-se o decaimento da transição $N_2(B) \rightarrow N_2(A)$ em função da concentração de NO .

Quando o NO é injetado ocorre um decréscimo na intensidade de emissão até um ponto onde não se observa emissão. Este decréscimo é devido ao "consumo" dos átomos de nitrogênio pela reação descrita na equação (9). Vale ressaltar que em nosso caso outras reações estão presentes na primeira parte de emissão, devido à estarmos realizando medidas na pós-descarga próxima $t \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ s. Estas reações são :



A adição de NO destrói o $N_2(B)$ e também o estado $N_2(A)$, contribuindo também para a diminuição da intensidade. Por isto o decaimento não obedece a forma quadrática

(\sqrt{I} reação 1) na primeira parte, porém não altera a segunda parte da curva utilizada para a calibração .

A partir da Figura III.1. e da equação (11) podemos determinar a constante de calibração K_λ do sistema de detecção . Desta forma, para uma determinada condição de descarga, injetamos uma pequena quantidade de NO de modo que a concentração de Oxigênio pode ser conhecida pela expressão :

$$[O] = \frac{I}{K_\lambda [NO]} \quad (14)$$

III.3 Resultados

Na figura III.1. apresentamos os resultados experimentais relativos a variação da intensidade de emissão da pós-descarga em função da variação do fluxo de NO injetado no sistema, nas condições experimentais anteriormente descritas.

Uma análise de nossos dados experimentais, mostra que a principal fonte de erro, é devida à determinação do ponto-negro. Em nosso caso, o erro na constante de calibração é da ordem de 20%.

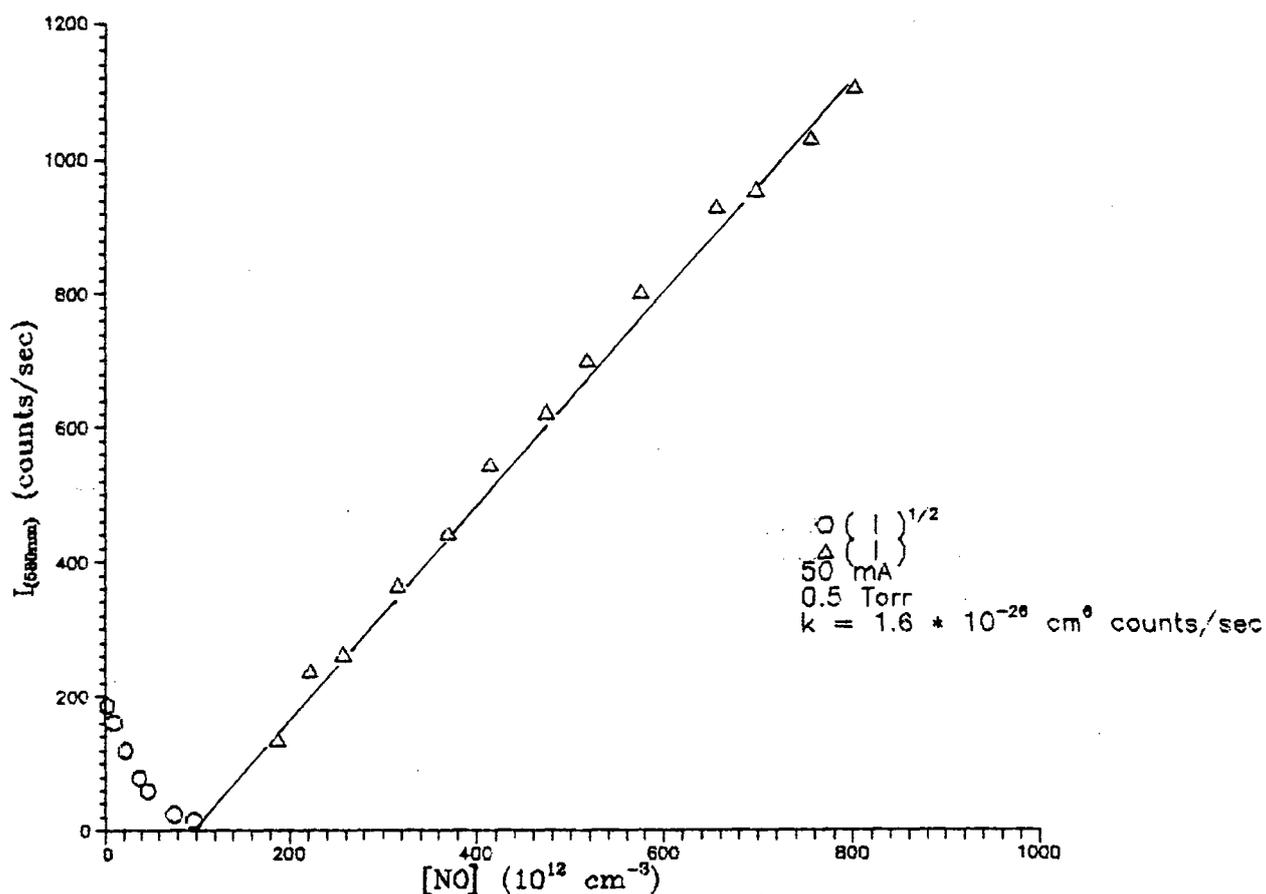
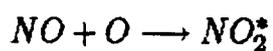


Figura III.1. Calibração do sistema de detecção . Pressão de 0.5 Torr e corrente de 50 mA.

Desta forma, temos determinado a constante de calibração , para a posição do monocromador escolhida, e podemos medir o valor da concentração de oxigênio atômico usando a emissão da reação :



e da equação :

$$[O] = \frac{I}{K_\lambda [NO]}$$

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

IV.1 Resultados

Para verificarmos a influência da concentração de Nitrogênio e Hidrogênio na dissociação do Oxigênio determinamos, em cada condição experimental, a concentração de Oxigênio atômico formado na presença de N_2 e H_2 . Nestas condições foram realizadas medidas espectroscópicas analisando a evolução da intensidade a 580nm, em função dos parâmetros da descarga. Os parâmetros variados são : pressão da descarga (0,1;0,2;0,4;0,6Torr), porcentagem de impureza (de 0 a 20%) e a corrente de descarga (de 0 a 50mA). Em cada condição determinamos a concentração de Oxigênio atômico utilizando a emissão do NO_2^* formado pela reação :



Cuja intensidade, como já mencionamos é diretamente proporcional ao produto das concentrações de Oxigênio atômico e de óxido nítrico, através da reação :

$$I_{\frac{O}{NO}} = K_\lambda \times [O] \times [NO]$$

sendo, K_λ a constante de calibração determinada por titulação de NO, usando-se o método anteriormente descrito.

Conhecendo-se a constante de calibração do sistema de detecção K_λ , determina-se a concentração de Oxigênio atômico em uma descarga de Oxigênio puro ou em misturas.

Para nossas condições experimentais, para cada pressão considerada injetamos as porcentagens de impurezas variando a corrente da descarga e medimos a intensidade de emissão na região de pós-descarga. Desta forma, a concentração de Oxigênio atômico pode ser determinada pela equação :

$$[O] = \frac{I}{[NO] \times K_\lambda}$$

onde, $[NO]$ é determinado pela equação :

$$[NO] = \frac{\phi_{NO}}{\phi_T} \times p \times N_L \times \frac{273}{300}$$

onde, ϕ_{NO} é o fluxo de NO injetado no sistema, ϕ_T é o fluxo total, p a pressão total e $N_L = 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. O erro verificado em nossas medidas é de no máximo 20%, criado principalmente da determinação da constante de calibração .

Apresentamos nas figuras que constam deste capítulo os resultados obtidos da concentração de Oxigênio atômico em função da variação da corrente da descarga, porcentagem de N_2 e H_2 , pressão e diâmetro do tubo de descarga. A seguir, passamos a descrever nossos resultados obtidos para um tubo de descarga de 2.1 cm de diâmetro.

IV.1.1 Influência da concentração de N_2 e H_2

Nas Figuras IV.1 a IV.4, mostramos os gráficos da concentração de Oxigênio atômico pela porcentagem de Nitrogênio para cada pressão considerada em nossas medidas. Podemos notar a ocorrência de um crescimento significativo na concentração de Oxigênio atômico em função da concentração relativa de N_2 . É importante notar que para concentrações superiores a 5% ocorre uma saturação . Tal fato será discutido posteriormente.

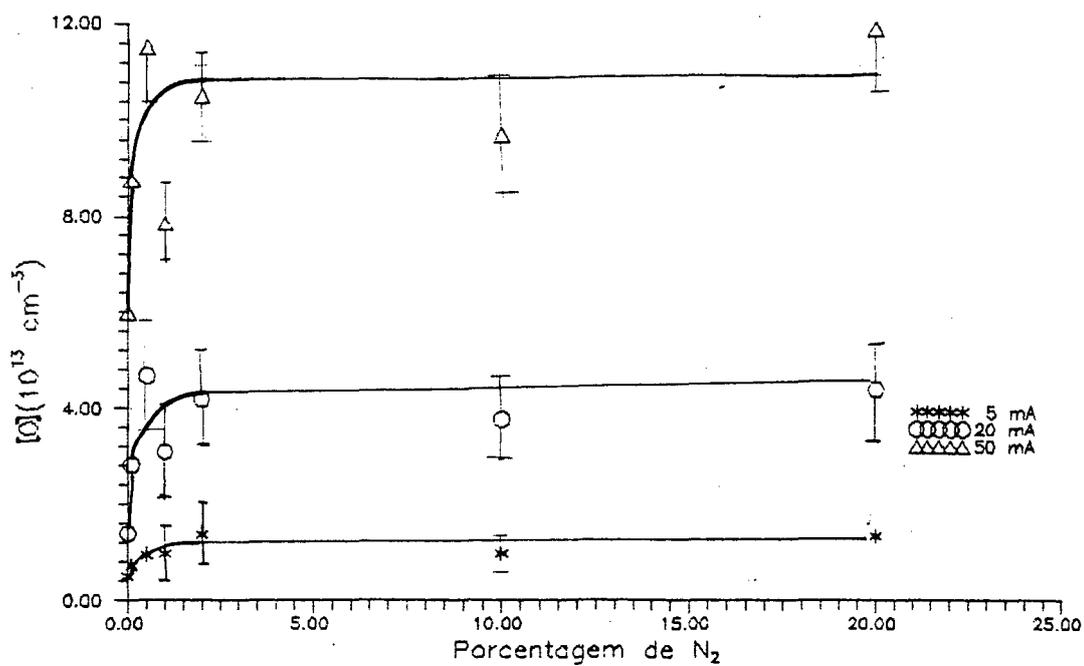


Figura IV.1. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, à pressão constante de 0.1 Torr.

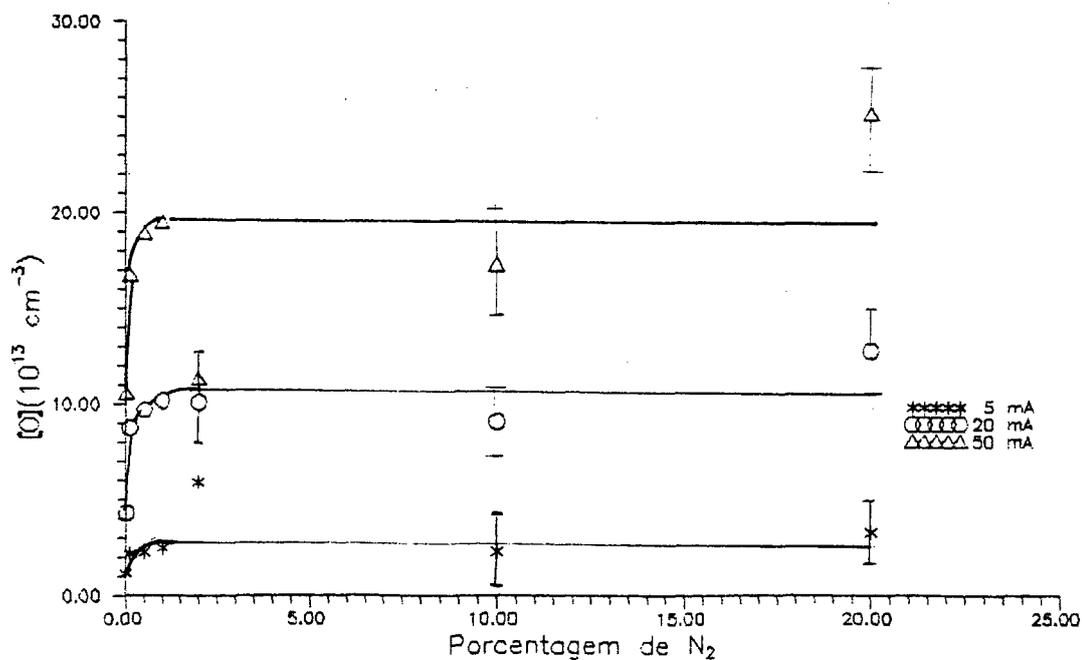


Figura IV.2. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, à pressão constante de 0.2 Torr.

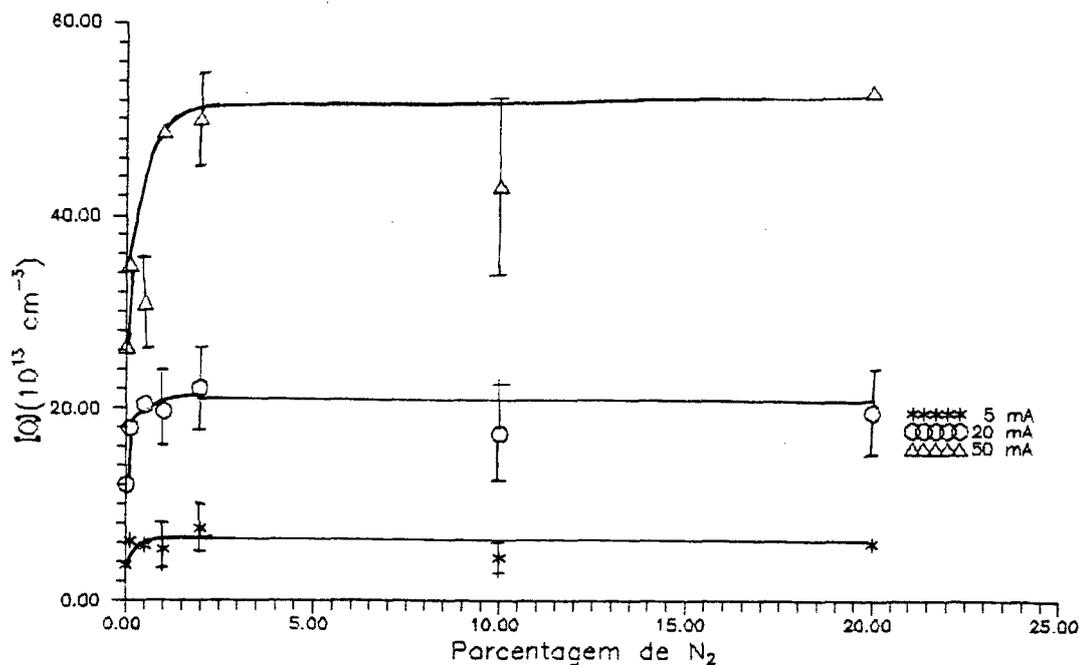


Figura IV.3. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, à pressão constante de 0.4 Torr.

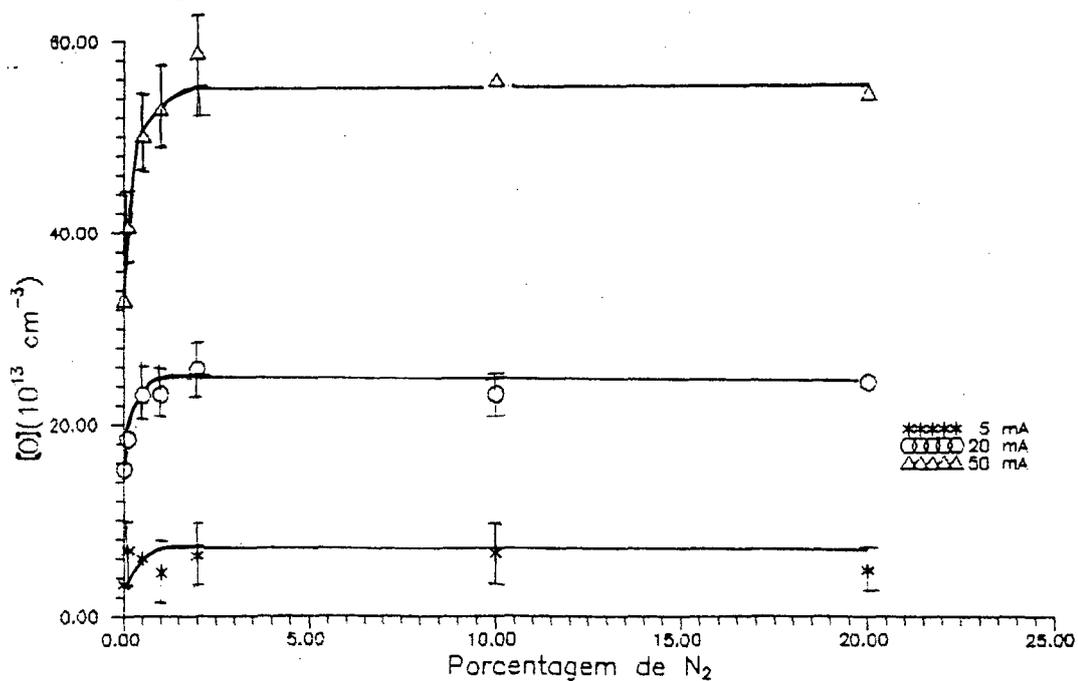


Figura IV.4. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, à pressão constante de 0.6 Torr.

As Figuras IV.5 a IV.8, mostram os resultados obtidos quando utilizada a mistura O_2/H_2 . Nestes gráficos podemos observar que para pressões $\geq 0,2$ Torr a concentração de oxigênio atômico cresce até um ponto máximo, que corresponde aproximadamente ao ponto onde a concentração de Hidrogênio equivale a 2% de impureza injetada na descarga. Após este ponto, ocorre um decréscimo na eficiência de dissociação. À pressão de 0,1 Torr (Figura IV.5) esta queda na eficiência de dissociação não ocorre, mas seu aumento a partir de cerca de 2% de impureza (H_2) torna-se mais suave. Destes resultados ressalta-se como ponto importante o fato de haver um grande aumento da dissociação em função da concentração de N_2 ou H_2 , em particular com Nitrogênio. Algumas hipóteses foram então consideradas, tais como:

1. As impurezas aumentam a densidade eletrônica na descarga causando este aumento da dissociação.
2. A função distribuição eletrônica é alterada de modo a facilitar a dissociação. Isto é, haveria um aumento da concentração de elétrons enegéticos que levam à dissociação do Oxigênio.
3. Reações de transferência de energia entre Oxigênio molecular excitado ou não com estados metaestáveis do Nitrogênio ou Hidrogênio seriam responsáveis por este aumento.
4. Por último, haveriam simplesmente modificações na parede.

A fim de testar estas hipóteses, outras medidas foram feitas além de análises da literatura existente sobre o assunto. Para tanto, estudamos a influência da pressão (que influi na f.d.e.) e da corrente de descarga (que está diretamente ligada à densidade eletrônica).

IV.1.2 Influência da Pressão

A influência da pressão sobre a dissociação do Oxigênio é mostrada nas Figuras IV.9

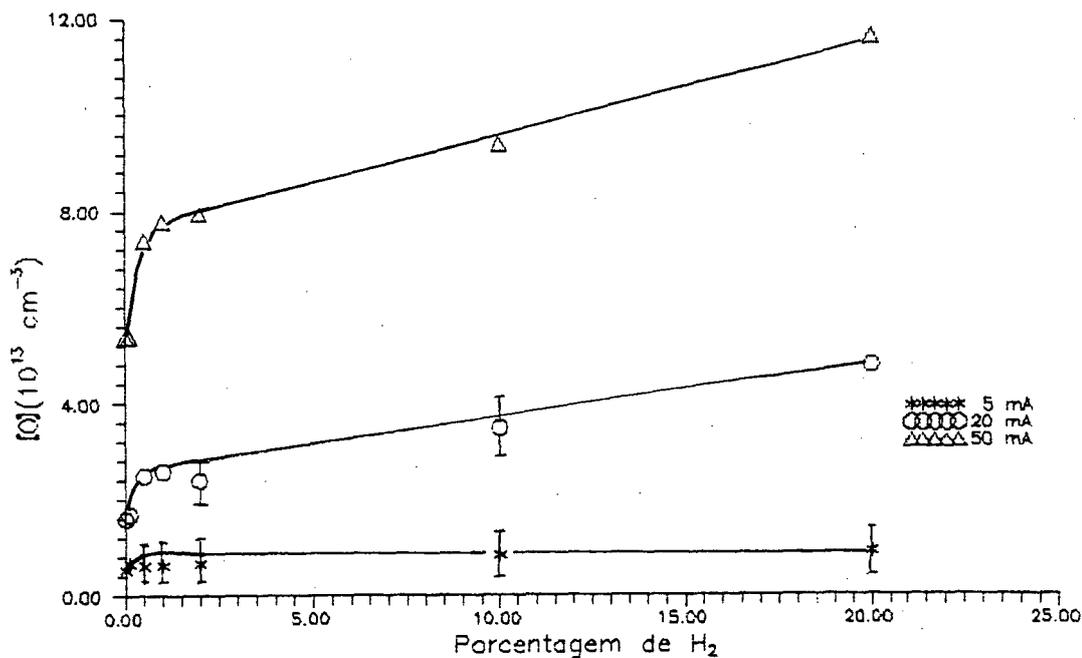


Figura IV.5. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Hidrogênio, à pressão constante de 0.1 Torr.

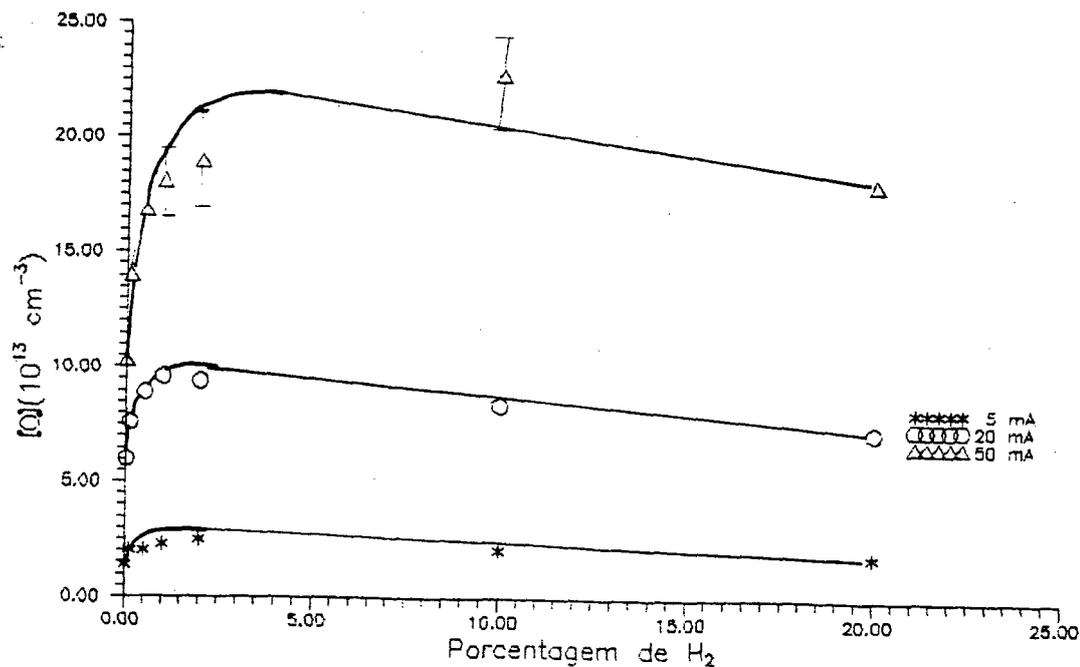


Figura IV.6. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Hidrogênio, à pressão constante de 0.2 Torr.

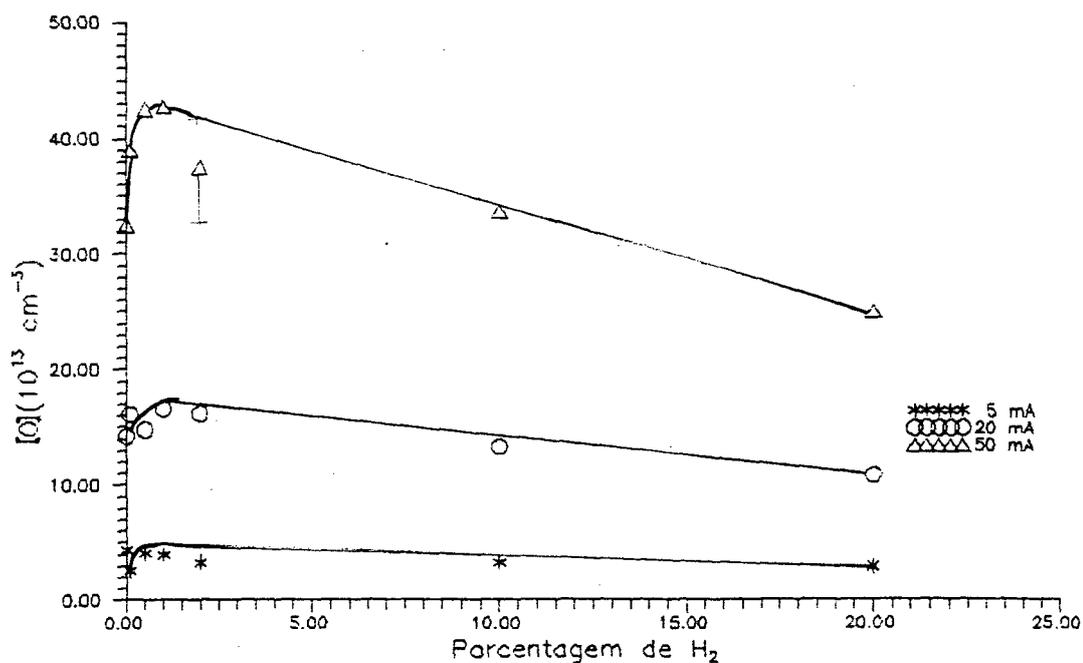


Figura IV.7. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Hidrogênio, à pressão constante de 0.4 Torr.

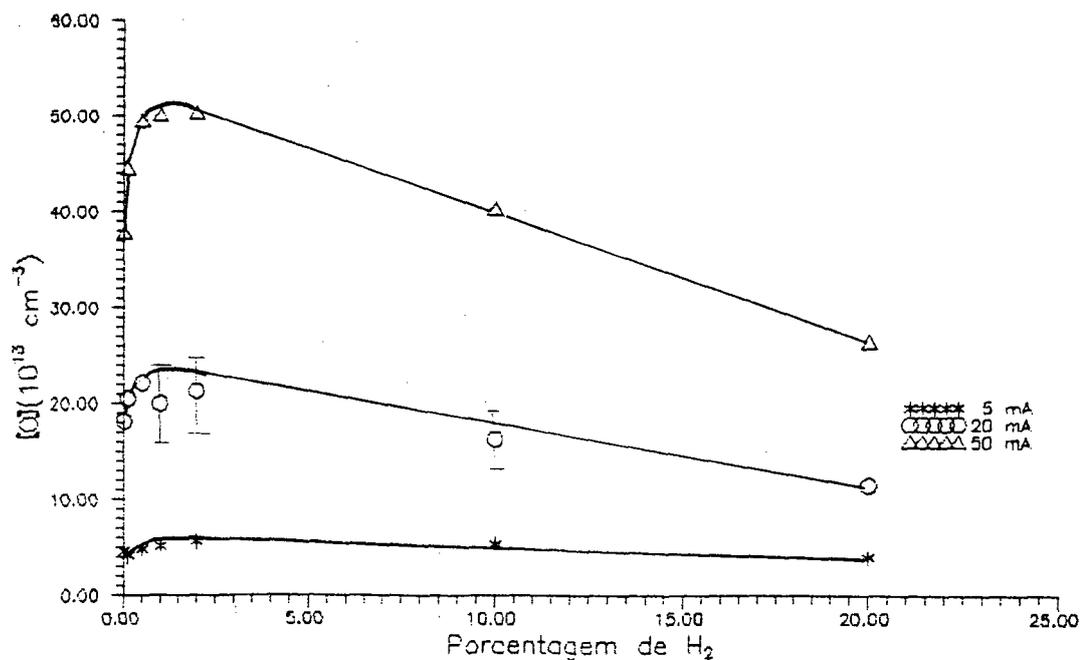


Figura IV.8. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Hidrogênio, à pressão constante de 0.6 Torr.

a IV.11. Pode-se verificar o mesmo fenômeno observado anteriormente, isto é, um acréscimo e uma posterior saturação em função da concentração de Nitrogênio.

Nas Figuras IV.12. a IV.14. são colocados os resultados da concentração de oxigênio atômico pela porcentagem de N_2 e H_2 mantendo a corrente da descarga constante. Observou-se o mesmo comportamento que nas Figuras IV.5. a IV.8..

IV.1.3 Influência da Corrente da Descarga

Nas figuras IV.1. a IV.8. mostramos gráficos da concentração de oxigênio atômico em função da porcentagem de N_2 e H_2 . Nestas figuras podemos verificar a influência da corrente da descarga na dissociação do oxigênio, verificando-se o fenômeno anteriormente descrito, na página 35.

Como poderá ser evidenciado pela análise feita a seguir, tais medidas não são suficientes para explicar os resultados. Realizamos medidas variando o diâmetro do tubo, que implicam em variação da área de recombinação, ou seja, modificações na parede. No próximo parágrafo e anexo descrevemos a realização destas medidas.

IV.1.4 Influência do Diâmetro do Tubo

Medimos a dissociação de Oxigênio em função da concentração relativa de N_2 (de 0 a 10%), em um intervalo de pressão de 0.4 a 3.0 Torr, em tubos de descarga de diâmetros diferentes (de 6 a 21 mm). As medidas foram realizadas em sistema em fluxo pós-descarga, como colocado no Cap.II.

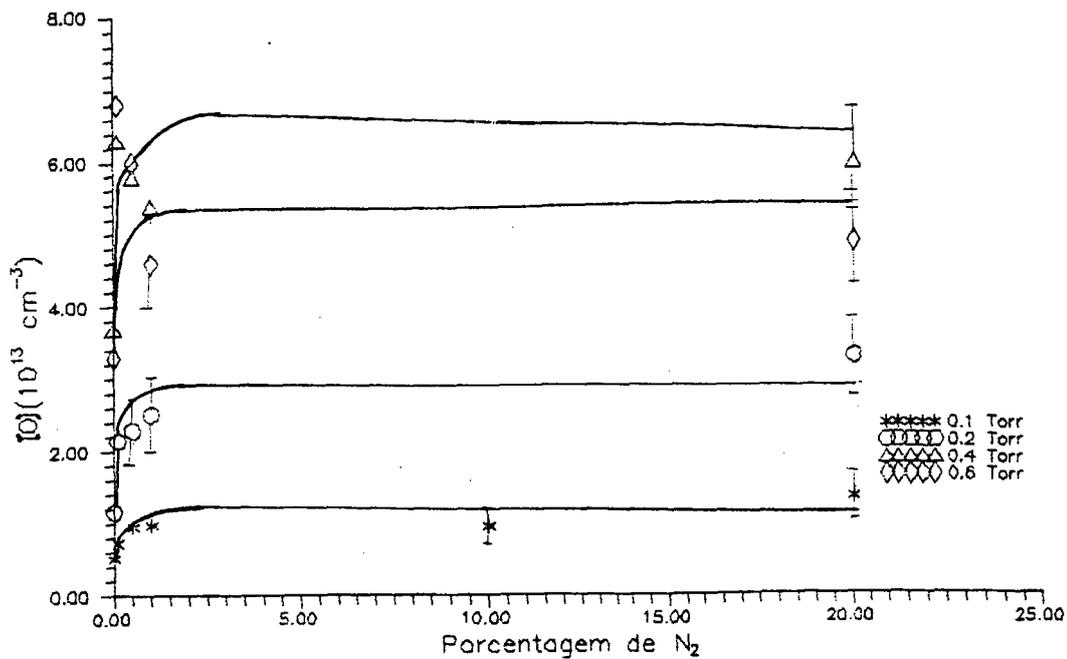


Figura IV.9. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, corrente da descarga de 5 mA.

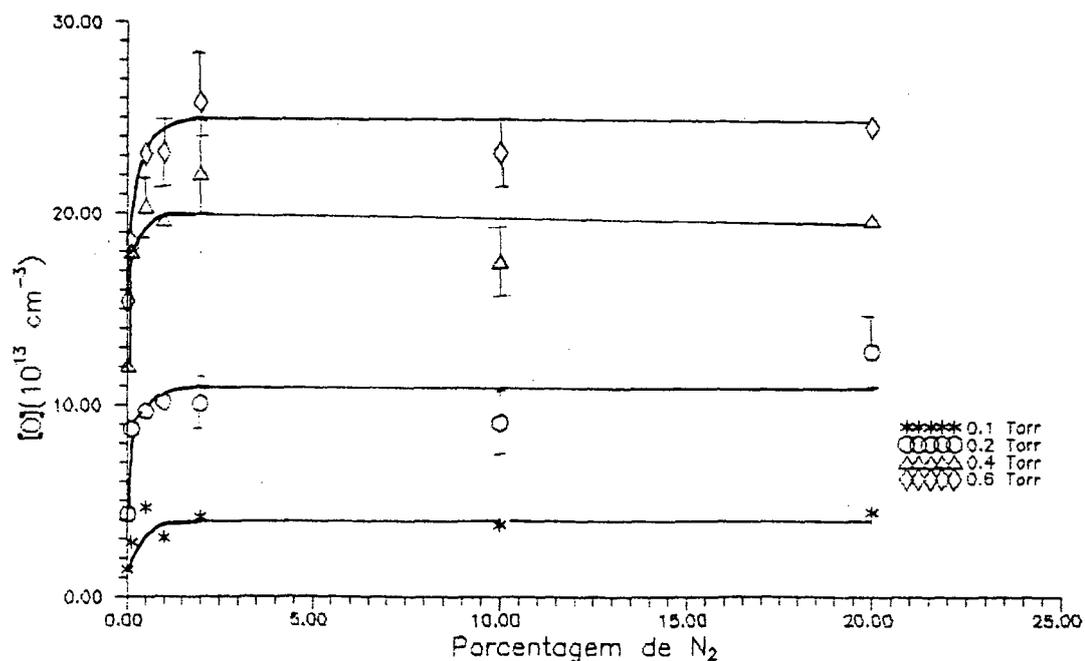


Figura IV.10. Concentração de Oxigênio Atômico em função da Porcentagem de Nitrogênio, à corrente da descarga de 20 mA.

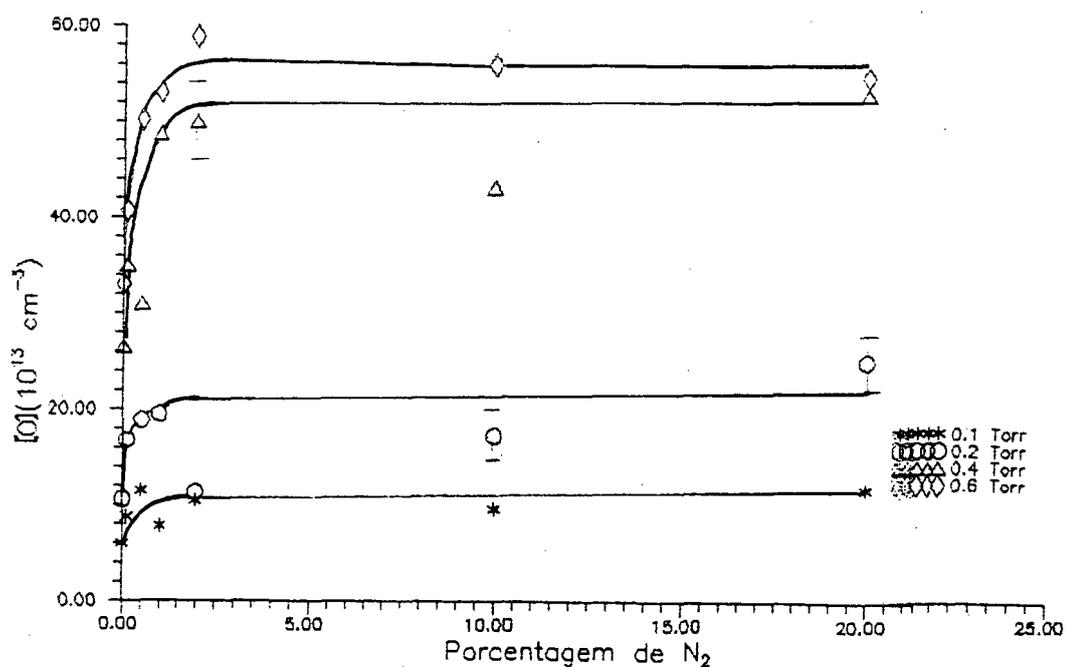


Figura IV.11. Concentração de Oxigênio Atômico como função da Porcentagem de Nitrogênio, à corrente da descarga de 50 mA.

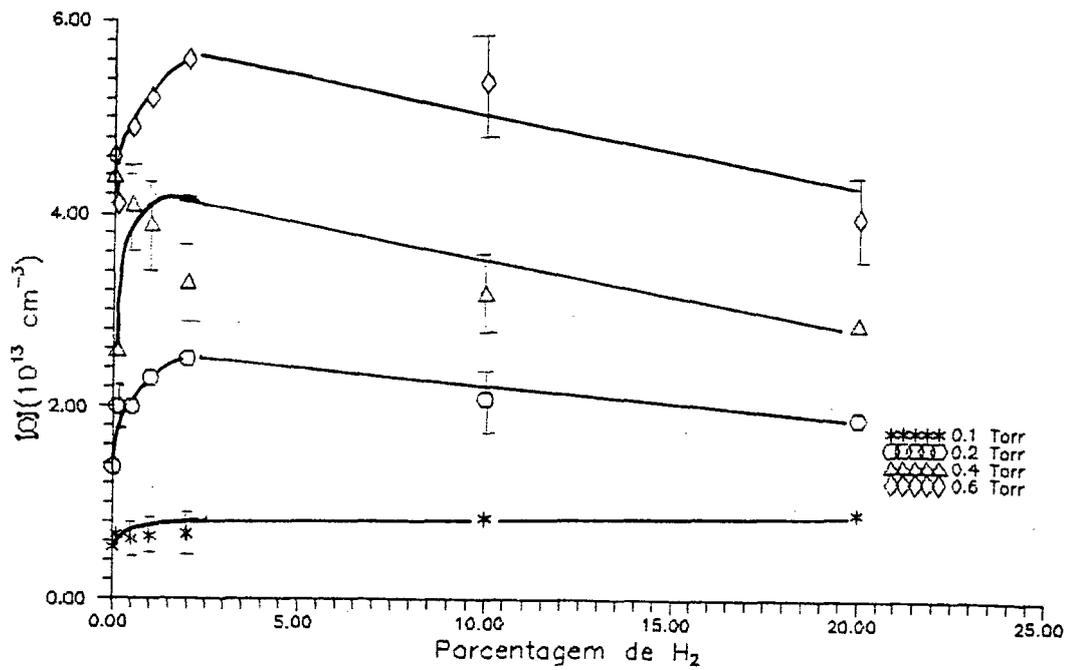


Figura IV.12. Concentração de Oxigênio Atômico como função da Porcentagem de Hidrogênio, à corrente de 5mA.

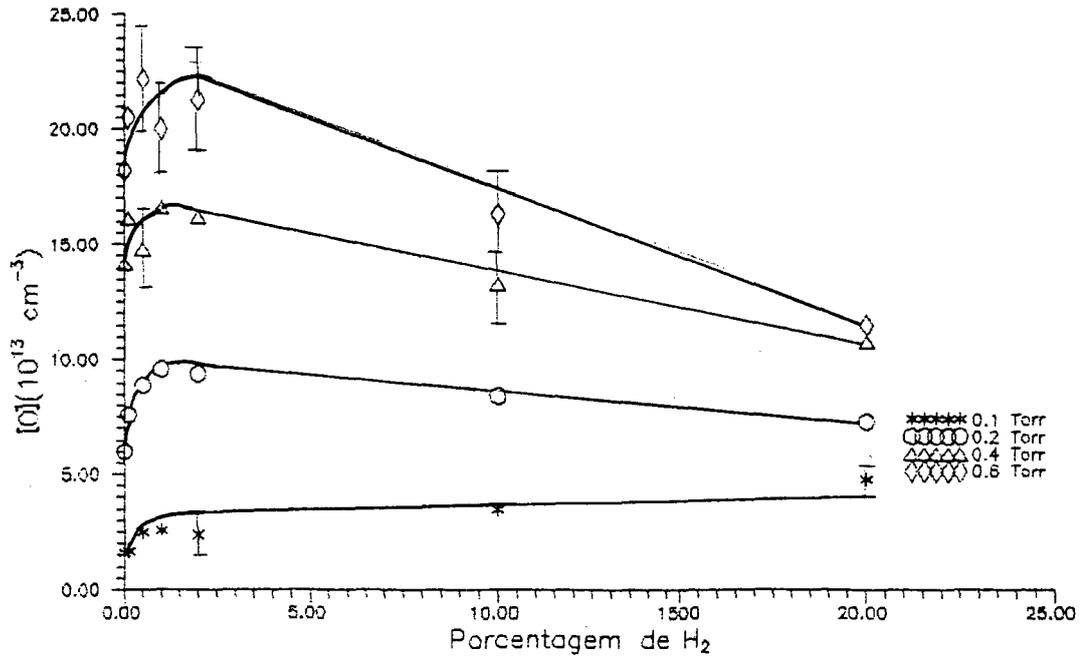


Figura IV.13. Concentração de Oxigênio Atômico como função da Porcentagem de Hidrogênio, à corrente da descarga de 20 mA.

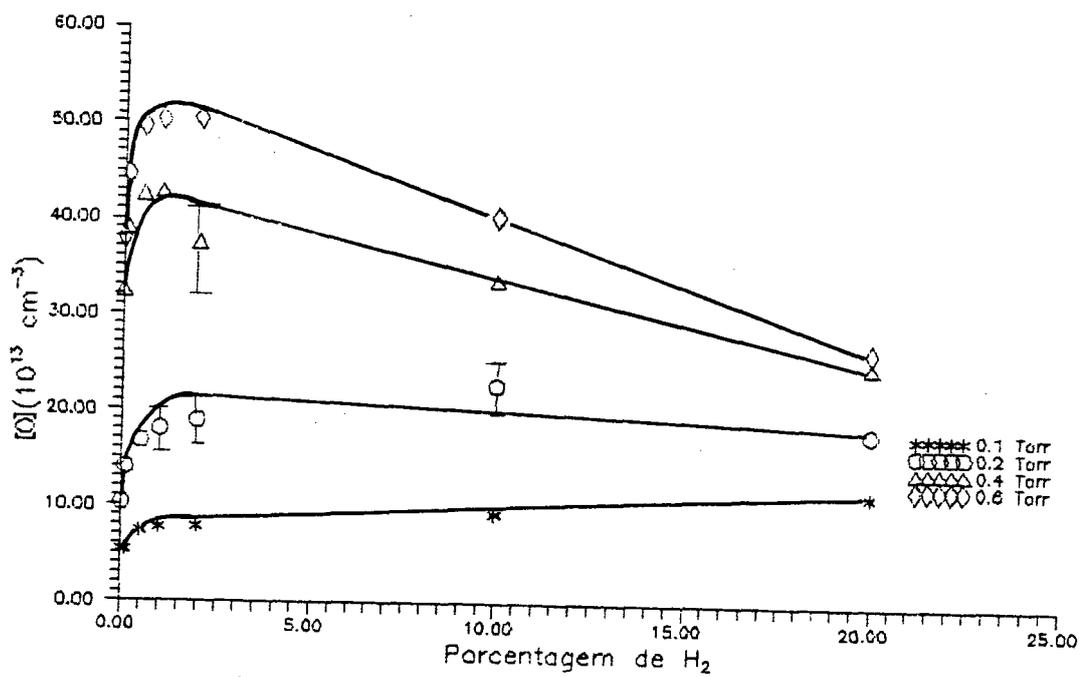


Figura IV.14. Concentração de Oxigênio Atômico como função da Porcentagem de Hidrogênio, à corrente da descarga de 50 mA.

As medidas da concentração de oxigênio atômico em função da concentração de N_2 ou de H_2 para várias pressões e correntes permite termos informações sobre os termos de criação de oxigênio atômico (função distribuição eletrônica, densidade eletrônica), no entanto existe também perdas, principalmente por difusão e recombinação na parede, razão pela qual são apresentados resultados da eficiência de dissociação variando o diâmetro do tubo de descarga.

Para determinarmos a influência da concentração de Nitrogênio na dissociação de Oxigênio, a concentração de Oxigênio atômico foi medida para cada condição experimental. O parâmetro eficiência de dissociação é definido como:

$$\varepsilon = \frac{[O]_{(N_2, D, p, D, i)}}{[O]_{(D, p, D, i)}}$$

Onde N_2 é a concentração relativa de Nitrogênio, D o diâmetro do tubo, p a pressão total e i a corrente da descarga. Para assegurar um bom sinal óptico em nossas experiências utilizamos uma corrente de descarga de até 50 mA.

Na Figura IV.15, mostramos o gráfico da eficiência como função da concentração relativa de Nitrogênio. Observa-se que existe um grande crescimento na dissociação do Oxigênio com o aumento de Nitrogênio adicionado. Ocorrendo uma saturação da concentração relativa de Nitrogênio de cerca de 5%. Para distinguir o possível efeito do aumento de dissociação por reação de volume da destruição por recombinação nas paredes medimos a eficiência de dissociação em função do diâmetro do tubo de descarga.

Nestes experimentos o produto $p.D$ é conservado constante para assegurar que a função distribuição eletrônica seja aproximadamente a mesma para cada condição .

Na Figura IV.16. colocamos a eficiência de dissociação como uma função de R^{-2} para três valores de $p.D$. Para $p.D= 1.7\text{Torr.mm}$, somente medidas para o tubo de 6mm foram possíveis. Observamos que esta variação é uma função quadrática de R^{-2} e converge para 1 se $R \rightarrow \infty$.

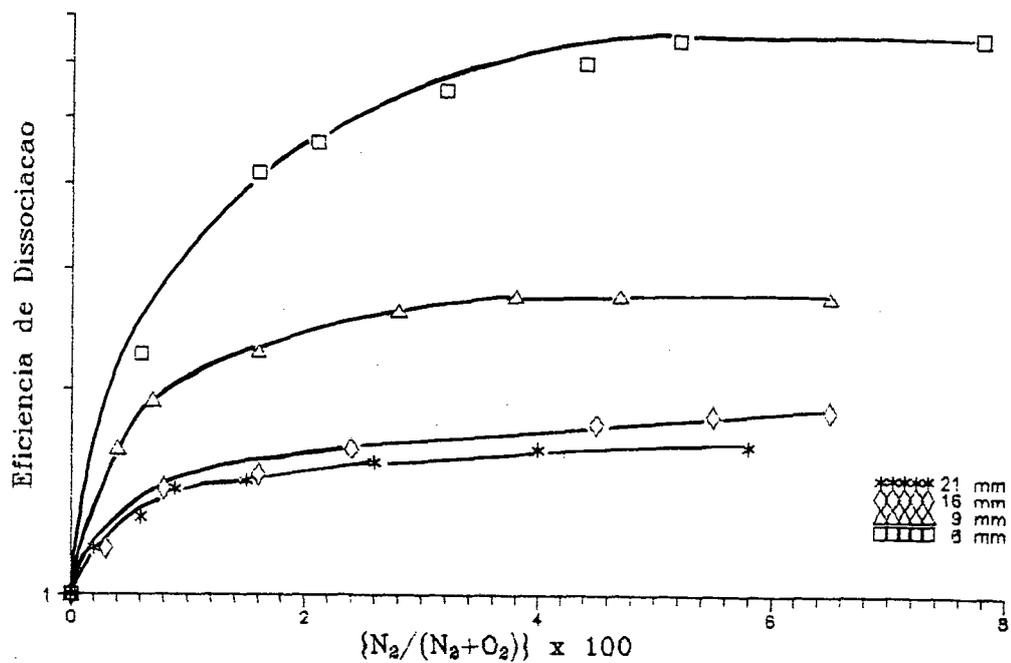


Figura IV.15. Eficiência de Dissociação como função da Concentração Relativa de Nitrogênio e do Diâmetro do tubo (6mm, 9.5mm, 16mm e 21.5mm) e $pD=13.5$ Torr.mm.

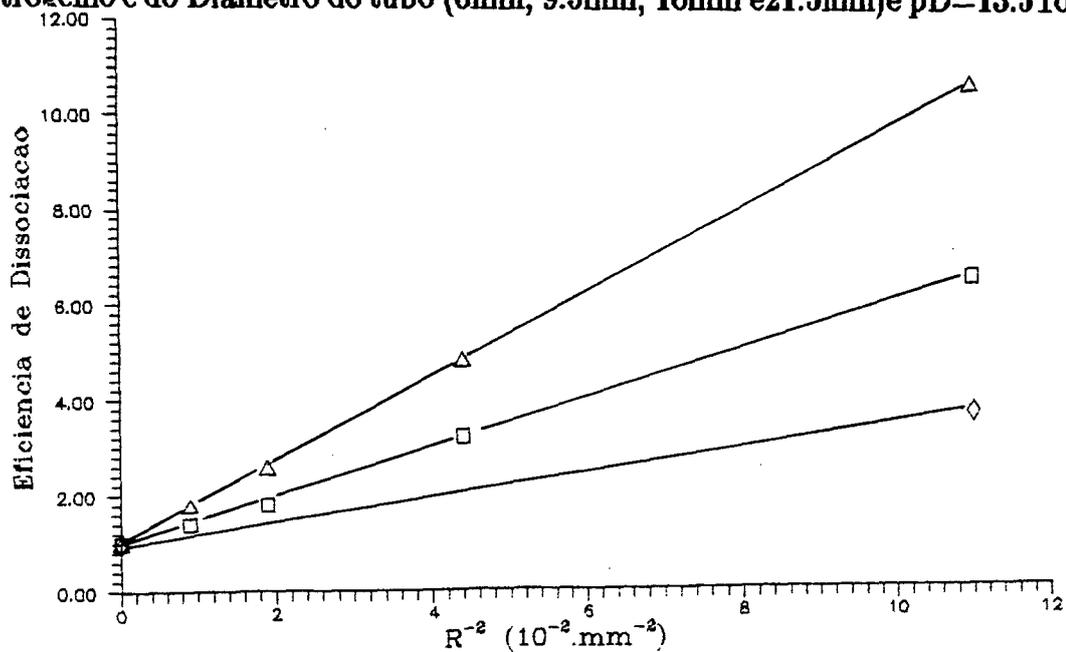


Figura IV.16. Eficiência de Dissociação como função de R^{-2} para três valores diferentes de pD (17, 13.5 e 9 Torr.mm). Com 5% de Nitrogênio. Pontos experimentais determinados pela equação empírica 17.

IV.2 Discussão

Considerando as hipóteses colocadas anteriormente para a interpretação dos resultados obtidos, podemos logo descartar a primeira e a segunda hipóteses, que são as seguintes, o aumento da densidade eletrônica na descarga causada pelo N_2 ou H_2 e a alteração da função distribuição eletrônica. A primeira é desconsiderada frente às medidas realizadas por Nahorny^[5], que mostrou não haver um aumento significativo da densidade eletrônica na descarga em misturas O_2/N_2 . A segunda também não pode explicar estes resultados, pois segundo dados teóricos realizados por Loureiro^[32], sobre a função distribuição eletrônica na descarga $N_2 - O_2$, onde consta que o coeficiente de dissociação do Oxigênio diminui com o aumento da concentração de Nitrogênio. Além disso, variando-se pressão e corrente (portando a f.d.e.) os resultados apresentam-se de forma semelhante.

Considerando o fenômeno que ocorre como reação de volume (3^a hipótese) e Nitrogênio como impureza, podemos interpretar os resultados obtidos, como segue:

A análise completa de uma descarga $O_2 - N_2$ é bastante complexa, pois passa pela solução da equação de Boltzmann para os elétrons (equação 15). O número de termos de colisões é muito grande e muitas constantes de taxa de reação não são conhecidas.

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\partial J_f}{\partial \epsilon} - \frac{\partial J_{el}}{\partial \epsilon} + In + Sup + Rot \quad (15)$$

Onde $\eta_{(\epsilon,t)}d\epsilon$ representa a densidade do número de elétrons com energia entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$. Os termos do lado direito da equação representam, respectivamente, o fluxo de elétrons ao longo do eixo de energia direcionado pelo campo elétrico aplicado ($\partial J_f/\partial \epsilon$), as colisões elásticas ($\partial J_{el}/\partial \epsilon$), inelásticas (In), superelásticas (Sup) e rotacional (Rot).

Os termos das colisões inelásticas e superelásticas dependem da densidade de população do nível vibracional $\nu(N_\nu^X)$ e da concentração atômica $N_a : N_a = 2N_\nu^X + 1$, sendo ν o último nível vibracional de $N_2(X, \nu)$.

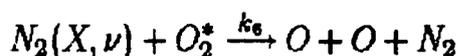
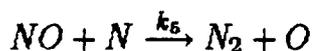
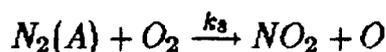
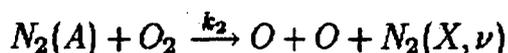
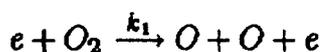
Estas quantidades por sua vez são obtidas pela solução do sistema de equações vibracionais do tipo:

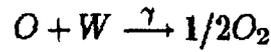
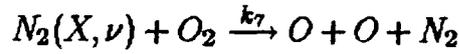
$$\frac{dN_\nu^X}{dt} = \frac{dN_\nu^X}{dt_{e-V}} + \frac{dN_\nu^X}{dt_{e-D}} + \frac{dN_\nu^X}{dt_{V-V}} + \frac{dN_\nu^X}{dt_{V-T}} + \frac{dN_\nu^X}{dt_{Rec}}$$

Onde os diferentes termos correspondem à relaxação devido à transferência de energia por eletrôn.-vibr. ($e-V$), eletrôn.-dissoc. ($e-D$), vibr.-vibr. ($V-V$), vibr.-transl. ($V-T$) e recombinação (Rec).

O procedimento auto-consistente para resolver a equação de Boltzmann e as equações vibracionais é discutido na referência [29].

Mas uma análise qualitativa pode ser feita usando o seguinte conjunto de reações :





Considerando estas equações , podemos escrever a taxa de dissociação do Oxigênio como:

$$\begin{aligned} \frac{d[O]}{dt} = & k_1 n_e [O_2] + k_2 [N_2(A)][O_2] + k_3 [N_2(A)][O_2] + k_4 [N][O_2] + k_5 [NO][N] + \\ & + k_6 [N_2(X, \nu)][O_2^*] + k_7 [N_2(X, \nu)][O_2] - \gamma [O] \end{aligned} \quad (16)$$

Sendo a interpretação do aumento de dissociação de Oxigênio feita considerando os processos de criação e destruição de átomos de Oxigênio. Analisando a equação de taxa (16), com o auxílio da literatura^[25,30,31], por comparação dos termos do lado direito, chega-se à conclusão de que o primeiro termo ($k_1 n_e [O_2]$) $\simeq 10^{17}$ é muito maior que os demais termos de criação ,

$$[(k_2 [N_2(A)][O_2]) \simeq 10^{15}; (k_3 [N_2(A)][O_2]) \simeq 10^{13}; (k_4 [N][O_2]) \simeq 10^{16};$$

$$(k_5 [NO][N]) \simeq 10^{15}; (k_6 [N_2(X, \nu)][O_2^*]) \simeq 10^{15} e (k_7 [N_2(X, \nu)][O_2]) \simeq 10^{16}].$$

Ou seja, o impacto eletrônico direto e a recombinação nas paredes do tubo são os processos que dominam na criação e destruição de átomos de Oxigênio. Nós podemos, então , considerar que os termos de dissociação do Oxigênio a partir de reações com níveis metaestáveis do Nitrogênio, ou do Nitrogênio atômico ou ainda com os níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula de Nitrogênio são desprezíveis, não sendo um fenômeno de volume como inicialmente tínhamos pensado.

Podemos reescrever a equação de taxa de dissociação do Oxigênio, considerando somente o termo de dissociação por impacto eletrônico direto e o termo de perda por recombinação na parede, ou seja:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 n_e [O_2] - \gamma_{(D, Dp, N_2, i)} [O]$$

Em condições estacionárias, temos:

$$[O] = \frac{k_1 n_e}{\gamma_{(D, Dp, N_2, i)}} [O_2]$$

E escrevemos o grau de dissociação :

$$G = \frac{[O]}{2[O_2]} \simeq \frac{k_1 n_e}{\gamma_{(D, Dp, N_2, i)}}$$

E o parâmetro eficiência de dissociação :

$$\varepsilon = \frac{\gamma_{(D, Dp, N_2, i)}}{\gamma_{(D, Dp, i)}}$$

A eficiência de dissociação foi medida como função da corrente da descarga, nenhuma variação foi notada quando mostramos que a recombinação com a parede é independente da corrente da descarga ou esta dependência não é afetada pelo Nitrogênio.

Considerando nossas condições experimentais, encontramos uma relação empírica entre a eficiência, pressão do gás e diâmetro do tubo de descarga, como:

$$\epsilon = 1 + (145 - 7D.p).R^{-2} \quad (17)$$

Onde ϵ foi determinado por densidade relativa de Nitrogênio na condição de saturação . As curvas mostradas na Figura IV.16 são plotadas por esta equação . Nossos resultados mostram que o aumento na densidade de Oxigênio por adição de N_2 não é devido a reação de volume mas ao decréscimo na probabilidade de recombinação na parede. Este fato pode ser explicado considerando que o Nitrogênio se fixa nos sítios de recombinação do Oxigênio, como postulado por Kim and Boudart^[33].

Conclusão

A dissociação do Oxigênio apresenta uma forte dependência da concentração de Nitrogênio e Hidrogênio adicionados na descarga de Oxigênio. É demonstrado que o aumento na dissociação é bastante variado, dependendo das condições experimentais.

Para um tubo de 21 mm de diâmetro o aumento do grau de dissociação atinge um valor da ordem de 100% para concentrações relativas de N_2 da ordem de 5%. Para tubos de diâmetros menores este efeito é muito superior, atingindo, em nosso caso, até seis vezes (tubo de 6 mm de diâmetro).

Em todas as condições experimentais, notamos que para o Nitrogênio, existe uma saturação no grau de dissociação a partir de 5% de N_2 injetado na descarga de Oxigênio, enquanto que para o Hidrogênio, um pico no grau de dissociação é observado para valores de H_2 da ordem de 2%. A partir deste valor o grau de dissociação decai com a concentração de H_2 .

A análise feita a partir de nossos resultados experimentais, demonstra que este aumento na dissociação deve-se, de fato, à um fenômeno de parede. Ou seja, o aumento da densidade de Oxigênio atômico por adição de impureza é devido ao decréscimo na probabilidade de recombinação dos átomos de Oxigênio na parede do tubo.

Uma complementação deste trabalho, deve levar em conta, parâmetros como temperatura do tubo, além de outros tipos de misturas e superfícies. Tais estudos poderão levar a uma melhor compreensão do que realmente acontece a nível de superfície.

Bibliografia

1. WALKUP, R.E.; SAENGER, K.L. and SLEWYN, G.S.. J. Chem. Phys. 84 (1986) 2668.
2. D'AGOSTINO, R.; ROSSA, F.G.; BENEDICTIS, S. and FERRARO, G.. J. Appl. Phys. 52 (1981) 1259.
3. KUSHNER, M.J.. J. Appl. Phys. 53 (1982) 2923.
4. NEUSCH, M. and KIESER, J.. Vacuum 34 (1984) 959.
5. NAHORNY, J.. Tese de Mestrado. UFSC (1990).
6. KAUFMANN, F. and KELSO, J.R.. J. Chem. Phys. 32 (1960) 301.
7. HERZBERG, G.. Molecular Spectra and Molecular Structure. 2^o Ed. Malabar: Krieger Publishing (1950).
8. PARTRIDGE, H.; LANGHOFF, R. and BAUSCHLICHER Jr, C.W.. J. Chem. Phys. 88 (1988) 3174.
9. HERZBERG, G.. Ann. Phys. Lpz. 84 (1927) 553.
10. HERZBERG, G.. Phys. Z. 46 (1928) 878.
11. STODDART, E.M.. Proc. Roy. Soc. A 147 (1934) 454.
12. NEWMAN, F.H.. Phil. Mag. 20 (1935) 777.
13. TANAKA, Y. and SHIMAZU, M.. J. Sci. Res. Inst. Tokyo 43 (1949) 9.
14. SPEALMAN, M.L. and RODEBUSH, W.H.. J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 1474.
15. GAYDON, A.G.. Proc. Roy. Soc. A 183 (1944) 111.
16. GAYDON, A.G.. Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 292.
17. GAYDON, A.G.. Spectroscopy and Combustion Theory. London: Chapman and Hall. (1948).

18. BOLDEN, R.C.; HEMWORTH, R.S.; SHAW, M.J. and TWIDY, N.D.. J. Phys. B 3 (1970) 45.
19. SESTER, D.W.. Reactive Intermediates in Gas Phases. Academic press (1969) 1.
20. FERGUSSON, E.E.; FEHSENFEL, F.C. and SHMELTEKOPF, A.L.. Advances in Atomic and Molecular Physics. 5 (1967) 180.
21. STOCK, H.M.P.. J. Phys. B 6 (1973) L 86.
22. HUGINS, R.W. and CAHN, J.H.. J. Applied Phys. 38 (1967) 180.
23. GOUSSET, G.; PANAFIEU, P.; TOUZEAU, M. and VIALLE. Plasma Chemistry and Plasma Processing. vol.7 n.4 (1987).
24. PIPER, L.G. and CALEDONIA, G.E.. J. Chem. Phys. 75 (1981) 2847.
25. SOUZA, A.R.. Tese de Doutorado. Université de Paris-Sud. Centre d'Orsay. (1985).
26. SUTOH, M.; MORIOKA, Y. and NAKAMURA, M.. J. Chem. Phys. 72 (1980) 20.
27. KRUGER, V.R. and OLANDER, D.R.. J. Phys. Chem. 80 (1976) 1676.
28. HARTECK, P. and ONDES, S.. J. Chem. Phys. 27 (1957) 546.
29. CAPITELLI, M.; DILONARDO, M. and GORSE, C.. Chem. Phys. 56 (1981) 29.
30. CHEREAU, D. Tese de Doutorado. Université Paris-Sud. Centre d'Orsay. (1992).
31. ELIASSON, B., Brown Boveri Report KRL83-40c. "Electrical Discharge in Oxygen". CH-5405 Boden, Switzerland (1983).
32. LOUREIRO, J. et. al. Private Report.

33. KIM, C.Y. and BOUDART, M.. *Lagmuir*. 7 (1991) 2999.

ANEXO I

INFLUENCE OF NITROGEN ON THE OXIGEN DISSOCIATION IN A D.C. DISCHARGE

C.M. MÄHLMANN, A.R. DE SOUZA,

J.L.MUZART and C.V. SPELLER

Dpto. de Física/LABMAT/UFSC

88040-900- Florianópolis- SC

Brazil

Abstract

The effect of the addition of molecular nitrogen on the oxygen dissociation is investigated in a low pressure gas discharge. The dissociation efficiency as a function of the N_2 concentration, for a total pressure ranging from 0.4 to 3 Torr and as a function of the tube diameter (6 to 21 mm) is determined. Oxygen dissociation is obtained by the $NO + O$ chemiluminescent reaction. We show that the dissociation grade varies from 1.5 to 10 times depending on the nitrogen concentration, tube diameter and total pressure. The results are interpreted in terms of the wall recombination probability.

1 INTRODUCTION

The knowledge of the dissociation of molecular oxygen in a discharge is important due to the broadening of oxygen plasma technology in several fields as semiconductor device fabrication [1-3], superconducting films [4], nitric oxides synthesis [5-6].

The impurity effect on the molecular gas dissociation in a discharge is a known subject. However, very few quantitative information relating this fact is available in the literature. Kaufman and Kelso [7] and Brow [8] have observed a large increasing in the dissociation of the O_2 and N_2 , when low concentration of impurities such H_2O , N_2 , etc. are injected in the gas discharge. This was attributed to a catalytic effect of these impurities on the oxygen dissociation. The variation of the wall recombination is not considered. More recently, several authors have studied this subject. Most of the published papers, are relative to wall nature influence on the recombination probability coefficient [9-10]. But, there are no absolute measurements or conclusions about the impurity effects on this coefficient.

In this work, we present new results about the O_2 dissociation as a function of the N_2 relative concentration (0 to 10%), in a 0.4 to 3 Torr pressure interval, in different discharge tube diameters (6 to 21 mm). Our measurements are performed in a flowing afterglow apparatus, where the absolute atomic oxygen density is determined by the $NO+O$ chemiluminescent reaction [11]. A previous NO titration technique [12], is used to calibrate the detection system.

Our results show that the oxygen dissociation increasing (up to 10 times) as a function of the N_2 relative concentration is strongly dependent of the discharge tube diameter. A saturation in this increasing is observed for N_2 relative concentration large than 5%. We demonstrate that the increasing in the dissociation by the nitrogen is due only to a surface

phenomenum. In fact, we show that is not a "dissociation increasing" but rather "lost decreasing" in the wall recombination probability coefficient.

2 EXPERIMENTAL

The experimental apparatus is shown in figure 1. The system is pumped by a $400\text{m}^3/\text{h}$ roots blower system, allowing flow velocities up to 40 m/s for a gas pressure of the order of 1 Torr. The gas flow and pressure are measured by Datametric flowcontrollers and absolute gauge capacitance. The flow velocity is maintained using a manual valve when the gas pressure is varied from 0.1 to 0.6 Torr in the afterglow region, which is constituted by 56 mm inner diameter and 1 m length pyrex tube. The absolute atomic oxygen concentration is then determined by the $O + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$ reaction where the NO is injected 20 cm downstream to the gas discharge tube. The chemiluminescent emission is then detected by a system composed by a HR640 Jobin Yvon monochromator equipped with a 1200tr/mm holographic grating and a R928 hamamatzu PM. The signal is acquisitioned and stored by a system composed by a PC computer using a PRISM Jobin Yvon software. The measurements are performed at 580 nm wavelength corresponding to the $N_2(B, \nu = 11) \rightarrow N_2(A, \nu = 7)$ band head transition used to calibrate the detection system. In this conditions, the population of $N_2(B, \nu = 11)$ occurs principally by three-body nitrogen atoms recombination [13] and permit to measure in the same grating position, the $O + NO \rightarrow NO_2 + h\nu$. the technique, called titration, consists in measuring the first positive emission $(B, 11) \rightarrow (A, 7)$ band decay as a function of the NO concentration. The fast reaction $N + NO \rightarrow N_2 + O$ [11], produces a known Oxygen density, at the "end point" (when $[NO]_{added} = [N]_0 = [O]$). After, this point the NO injected produce the $O + NO$ reaction, emitting the chemiluminescence. This emission is a continuum (400 to 1600 nm) which can be used to calibrate the detection system. The absolute oxygen density is determined by a relation $I = k[O][NO]$, where k is the calibration constant and I the

intensity. More extensive description about this technique is given in reference [12].

To evaluate the electronic density and the electric field variation as a function of the added Nitrogen in the Oxygen discharge, we have used a hyperfrequency cavity and Langmuir probe, respectively. These measurement were performed in a 8 mm inner diameter tube.

3 RESULTS

In order to determine the influence of the N_2 concentration on the O_2 dissociation, the atomic Oxygen concentration was measured for each experimental condition. The dissociation efficiency parameter is defined as:

$$\epsilon = \frac{[O]_{(N_2, D, p, D, i)}}{[O]_{(D, p, D, i)}} \quad (1)$$

where N_2 is the nitrogen relative concentration, D the tube diameter, p the total pressure and i the discharge current. We have observed that this efficiency is independent of the discharge current in the 5 to 60 mA range. Furthermore, to assure the optimum optical signal in all of our experiments, we have used a 50 mA discharge current to determine the dissociation efficiency.

In figure 2, we show the plot of the efficiency as a function of the relative nitrogen concentration. It is clear that there is a very strong increasing in the Oxygen dissociation as a function of the added Nitrogen. It is important to point out that the dissociation efficiency converge to a saturation for a relative concentration of nitrogen of about 5%. In order to distinguish the possible effect of dissociation increasing by volume reaction from the wall recombination destruction, we have measured the efficiency as a function of the discharge tube diameter. In these experiments the pD product was keep constant to assure that the electron function distribution was approximately the same for each condition.

In figure 3, we plot the dissociation efficiency as a function of $1/R^2$ for three experimental pD values. For $pD = 17\text{Torr.mm}$, only measurements for the 6mm tube were possible. We can see that this variation is a quadratic function of $1/R^2$ and converge to 1

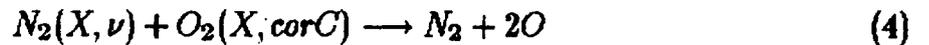
if $R \rightarrow \infty$. The fitting of the experimental points are made using an empirical equation presented in the next paragraph.

4 DISCUSSION

The interpretation of the oxygen dissociation increasing is done by taking into consideration the creation and destruction processes of oxygen atoms. The diffusion loss in the 56mm diameter tube is neglected. Thus we can write:

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_d \cdot n_e \cdot [O_2] + \sum_i k_i \cdot [m] \cdot [n] - \gamma(D, Dp, N_2, i) \cdot [O] \quad (2)$$

where $[m]$ can be excited or fundamental atomic and molecular Nitrogen, $[n]$ the molecular Oxygen in the excited or fundamental state and k_i the rate constants. The first term on the right side corresponds to electron impact contribution; in the second term, all other possible creation contributions by collisional processes are included as a:



and the third term stands for the loss by wall recombination.

A qualitative analysis, using literature or estimated rate constants, by comparing the second term to the first term leads to the conclusion that electron impact is predominant to other collision processes regarding the Oxygen formation. In other words, the creation and destruction of Oxygen atoms are essentially dominated by electron impact and recombination on the walls of the tube, respectively, i.e., by the first and the third terms. Furthermore, results obtained by hyperfrequency cavity and Langmuir probe have shown that the electric field and the electronic density are not significantly affected by the nitrogen

up to 10% and can not be used to explain the observed atomic Oxygen increasing. If we consider recent results obtained by Loreiro et al.[14], the electron function distribution in the $N_2 - O_2$ discharge, show that the oxygen dissociation coefficient will decrease with the increasing of the Nitrogen concentration. Then, we can explain this fact only by a decreasing in the wall recombination probability. In stationary condition, we can write the dissociation grade by:

$$G = \frac{[O]}{2[O_2]} \approx \frac{2k_d.n_e}{\gamma(D, Dp, N_2, i)} \quad (6)$$

and the efficiency factor by:

$$\epsilon = \frac{\gamma(D, Dp, i)}{\gamma(D, Dp, i, N_2)} \quad (7)$$

We have measured this efficiency as a function of the discharge current for 5 to 60 mA. No variation was observed which shows that the wall recombination is independent of the discharge current or this dependence is unaffected by the nitrogen. For our experimental conditions interval, we have found an empirical relation between the efficiency, the gas pressure and the tube discharge diameter as a:

$$\epsilon = 1 + (145 - 7Dp).R^{-2}$$

(ϵ determined for N_2 relative density in the saturation condition). The curves showed in the figure 3 are plotted by this equation. Our results show that the increasing in the oxygen density by addition of the nitrogen is not due to volume reaction but a decreasing in the wall recombination probability. This fact can be due to occupation of the recombination sites by nitrogen as postulated by Kim and Boudart [10]. Other measurements, varying the wall temperature and using different gas mixtures are in course in our laboratory.

5 REFERENCES

- 1 TURBAN and RAPEAUX, M.J. *Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology* 130, 11 (1983) 2231.
- 2 EGITTO, F.D. et al. *J. Vac. Sci. Technol. B3* (3) (1985) 893.
- 3 HARTNEY, M.A., HESS, D.H. and SOANE, D.S. *J. Vac. Sci. Technol. B7* (1) (1989) 1.
- 4
- 5 MACHARET, S.O. et al. *Sov. Phys. Tech.* 24 (4) (1980) 421.
- 6 RUSANOV, V.D. and FRIDMAN, A.A. *Sov. Phys. Dokl.* 21 (12) (1976) 739.
- 7 KAUFMAN, F. and KELSO, J.R. *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 301.
- 8 BROWN, R.L. *J. Phys. Chem.* 71 (8) (1967) 2492.
- 9 KOCIAN, P. *Phys. Lett.* 73A (1) (1979) 17.
- 10 KIM, C.Y. and BOUDART, M. *Langmuir*, 7 (1991) 2999.
- 11 SUTHO, M., MORIOKA, Y. and NAKAMURA, M. *J. Chem. Phys.* 72 (1) (1980) 20.
- 12 PIPER, L.G., CALEDONIA, G.E. and KENNEALY, J.P. *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2847.
- 13 CALLEDE, J. et al. *J. Phys. D.* 24 (1991) 909.
- 14 LOREIRO, J. et al. Private report.

6 FIGURE CAPTIONS

FIGURE 1. Experimental set-up.

FIGURE 2. Efficiency of the Oxygen dissociation as a function of the Nitrogen relative concentration and the tube diameter ($D = 6.0; 9.5; 16.0; 21.5$ mm).

FIGURE 3. Variation of the dissociation efficiency as a function of the $1/R^2$ at the 5% of the N_2 for three pD conditions. The fit of the experimental points is made by the empirical equation. See text. ($pD = 17.0; 13.5; 9.0$ Torr.mm).

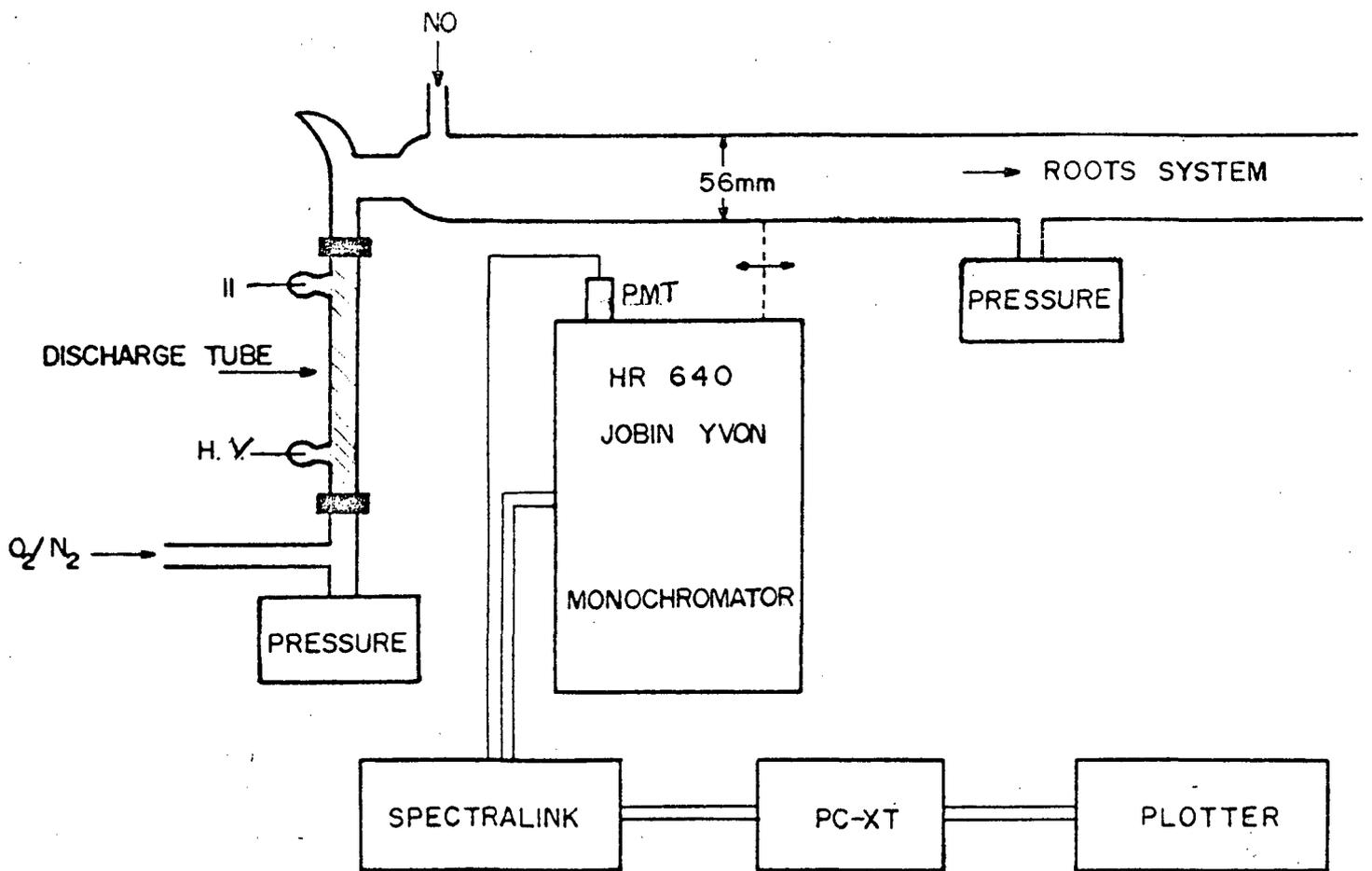


FIGURE 1.

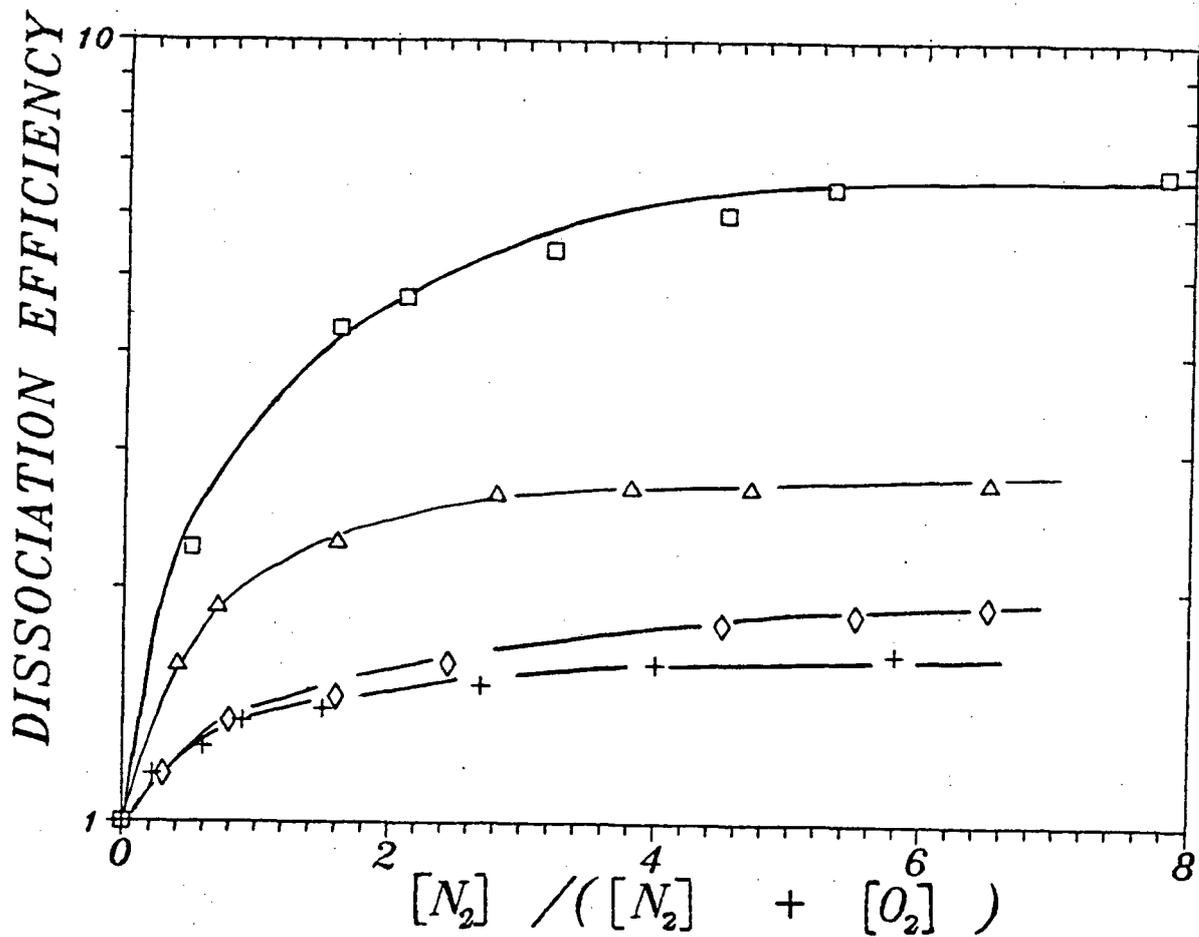


FIGURE 2.

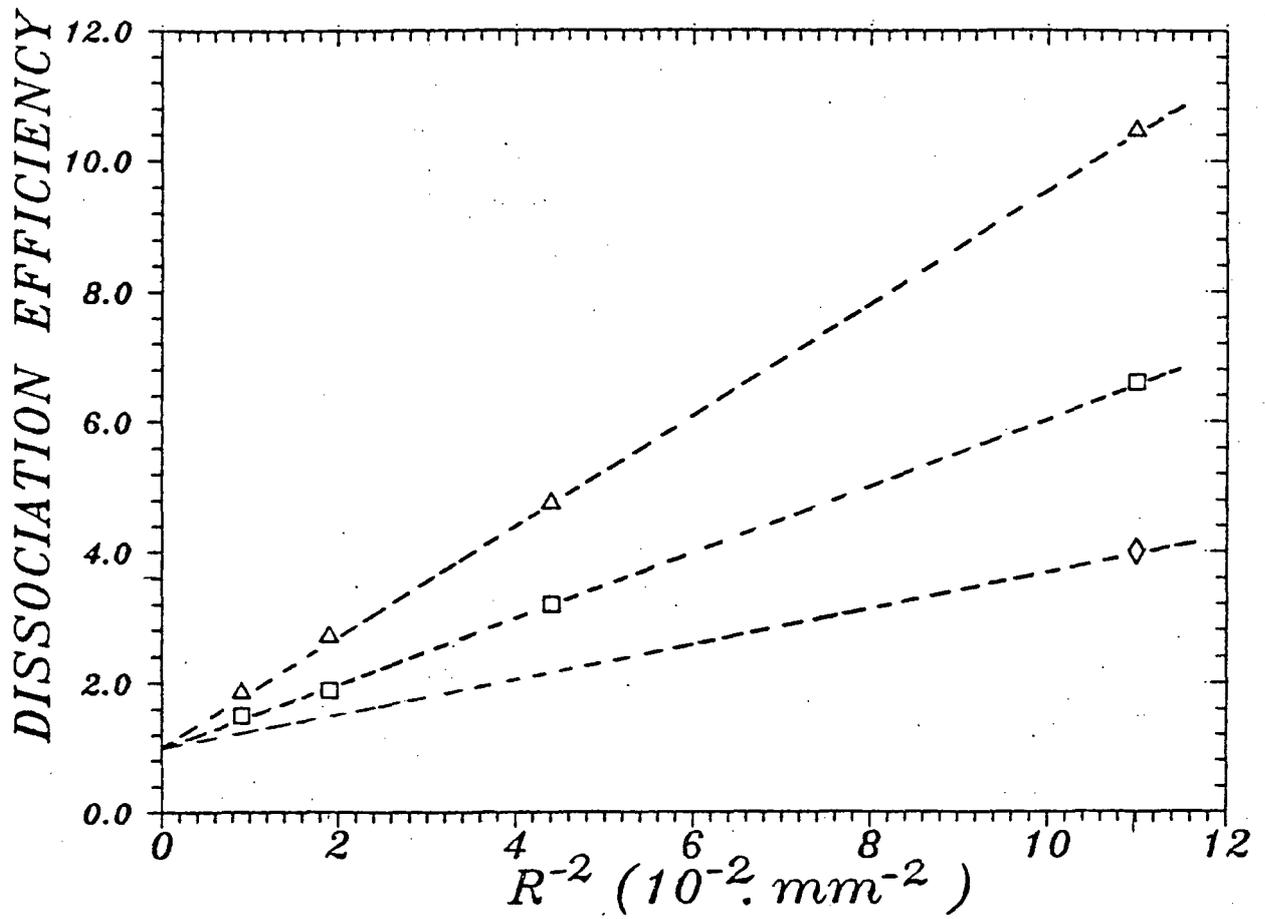


FIGURE 3.