

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, na Área de Física Atômica e Molecular.

**Jorge Albuquerque de Souza Corrêa**

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROTOCHAS  
DE PLASMA EM RÁDIO-FREQUÊNCIA PARA MISTURAS  
DE ARGÔNIO-HIDROGÊNIO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

  
Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho  
Orientador

Prof. Dr. Celso Massaki Hirata  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2009

## **Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

### **Divisão de Informação e Documentação**

Souza Corrêa, J. A.

Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio / Jorge Albuquerque de Souza Corrêa.

São José dos Campos, 2009.

189f.

Tese de doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009. Orientador: Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho.

1. Microplasmas 2. Pressão atmosférica 3. Rádio-frequência 4. Plasmas-RF 5. Espectroscopia óptica de emissão  
I. Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Física.  
II. Título

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

**SOUZA CORRÊA, J. A. Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio. 2009. 189f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.**

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Jorge Albuquerque de Souza Corrêa

TÍTULO DO TRABALHO: Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de doutorado /2009

**É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização.**

---

Jorge Albuquerque de Souza Corrêa

Departamento de Física

Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial – CTA

12.228-900

São José dos Campos – SP

Brasil

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROTOCHAS  
DE PLASMA EM RÁDIO-FREQUÊNCIA PARA MISTURAS  
DE ARGÔNIO-HIDROGÊNIO**

**Jorge Albuquerque de Souza Corrêa**

Composição da Banca Examinadora:

Prof.	Dr. Arnaldo Dal Pino Jr.	Presidente – ITA
Prof.	Dr. Jayr de Amorim Filho	Orientador – ITA
Prof.	Dr. Rudimar Riva	– ITA/IEAv
Prof.	Dr. Carlos Lenz César	– UNICAMP
Prof.	Dr. Arnaldo Naves de Brito	– LNLS

**ITA**

*Dedico este trabalho àqueles que me amam verdadeiramente...  
Ao conhecimento científico, sem o qual a humanidade perece...  
E a vida pela sua sabedoria...*

## Agradecimentos

Meu agradecimento eterno à minha família, que fornece a base do meu ser. Seu apoio incondicional, tanto material quanto afetivo, foi imprescindível para que eu cumprisse mais essa importante etapa de minha vida. Amo vocês!

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho, agradeço o meu encaminhamento profissional e a oportunidade de poder trabalhar com um assunto tão inovador e desafiador. Obrigado pelos conselhos e conversas sobre a ciência e a vida, bem como pela confiança em mim depositada. Considero sua pessoa um ser humano fantástico.

Ao meu "braço-direito" e amigo, Eng. Carlos Alberto de Oliveira Filho (nosso Carlinhos), sou muito agradecido pelo seu empenho e sua dedicação ao longo da pesquisa que deu origem a este trabalho de doutorado. Seus conhecimentos de engenharia eletrônica foram fundamentais para a evolução do "conjunto da obra". Sua disciplina, entusiasmo e competência, bem como sua amizade, foram de muita valia. Valeu pela força!

Aos também membros do grupo do Laboratório de Óptica e Espectroscopia (LOE), MSc. Bogos Nubar Sismanoglu e MSc. Marcelo Pêgo Gomes, obrigado pelos auxílios durante a realização dos experimentos. É sempre bom termos com quem trocamos ideias.

Meus agradecimentos especiais aos professores Dr. José Silvério Edmundo Germano, Dr. Arnaldo Dal Pino Jr., Dr. Tobias Frederico, Dr. Gilberto Petraconi Filho e Dr. Ivo de Castro, pelos cursos ministrados no Departamento de Física que serviram para o aprimoramento de meus conhecimentos científicos. Além de agradecer ao Prof. Dr. Rubens de Melo Marinho Jr., Chefe de Departamento, pelo bom relacionamento e disponibilidade para com todos os alunos de Pós-Graduação em Física sempre que foi preciso. Gostaria de agradecer ainda a boa convivência com os demais professores, alunos e funcionários deste departa-

mento, particularmente ao pessoal da oficina mecânica (Donizete, Roberto e Garufe), pelo apoio técnico dado para a confecção de várias peças e acessórios utilizados nos experimentos.

Ao Dr. Renato Sérgio Dallaqua do Laboratório Associado de Plasma (LAP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), obrigado pela gentileza em conceder de bom grado o material cerâmico de excelente qualidade utilizado para o isolamento elétrico dos eletrodos, sem o qual não seria possível a criação de microdescargas estáveis.

Ao Prof. Dr. Inácio Malmonge Martins, agradeço a assistência dada durante o processo de montagem da *Gaiola de Faraday* fornecendo as telas metálicas para a composição deste artefato, bem como instrumentos para monitoração de eventuais escapes de radiação da blindagem, fundamentais para manter a operação com os experimentos segura.

Aos Srs. Renato de Lima Santos e Jefferson Luiz de Souza Oliva do Instituto de Fomento e Coordenação Industrial (IFI) / Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT), agradeço a ajuda e o estímulo dados ao longo do procedimento de pedido de patente fruto do presente trabalho de doutorado. Foi um grande aprendizado a elaboração de um documento deste porte.

Aos amigos que encontrei no Hotel de Transito de Oficiais (HTO): Bira, Claus, Luisão, Satoshi, Paulinha, Bibi, Giovana, Ediana, Amandinha, Eliana, e tantos outros, que propiciaram momentos de descontração, emoção, tensão, alegrias e muitos mais... Indescritíveis! Valeu pessoal, foi uma experiência e tanto que levo comigo pra vida toda.

À minha grande amiga MSc. Juliana Barranco de Matos, caixara de São Sebastião, obrigado pelo seu carinho e apoio durante os momentos de que precisei. Agradeço a vida por ter conhecido você, pessoa tão especial.

Ao Tenente-Coronel Dr. Fábio Durante e ao Major Tavares, obrigado pelo apreço, confiança, incentivo e apoio ao longo do meu caminhar dentro do Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), mostrando que o lema "um por todos e todos por um" pode e deve ser aplicado ao longo da vida.

À Roseane Nucci e Catarina Nucci Stetiner, obrigado pelos momentos de alegrias, descobertas e aprendizados que foram a mim proporcionados durante nosso convívio, sou muito grato a vocês por tudo. Acredito que me tornei um ser humano melhor.

À MSc. Luisa Brito Paiva, meu amor verdadeiro, mesmo tendo nos conhecendo nos momentos finais de minha tese, agradeço sua torcida, admiração e carinho por mim... Saiba que você me completa e que te amo. "*How often do you find the right person?... ONCE*".

Agradeço ainda a "senhora vida" por permitir que eu tenha concretizado mais um sonho. Ter realizado um curso de doutorado no tão renomado Instituto Tecnológico de Aeronáutica, o nosso ITA, foi uma surpresa inesperada. Após tantos percalços por que passei, foi um verdadeiro presente, pois aqui me encontrei profissionalmente e conheci pessoas maravilhosas. Além disso, desenvolver pesquisa em um país com tanto a amadurecer nos faz sentir crescer com ele.

O campus do CTA é um paraíso, uma "minicidade" com infraestrutura excelente. Ter tido a oportunidade de viver o dia-a-dia em um instituto de ensino e pesquisa dentro de uma base militar permite o convívio com mudos antagônicos: militares e civis, mas que se completam, equilibram-se. E essa experiência me mostrou como a disciplina e a hierarquia são indispensáveis para que a vida siga em ordem, contanto que não haja abusos de poder.

Por fim, gostaria de registrar minha admiração e respeito aos fundadores deste complexo aeroespacial em São José dos Campos, grandes visionários e idealistas, que souberam lutar por algo que iria gerar fruto saudáveis ao nosso amado país. É um orgulho e uma grande honra ter feito parte da história do ITA. Obrigado!

*"Nenhum pássaro voa alto demais se voa com as próprias asas"*

*(W. Blake).*

## Resumo

Neste trabalho, apresentamos as principais propriedades físicas de microplasmas de argônio/hidrogênio produzidos em pressão atmosférica, a partir de descargas elétricas excitadas por ondas de rádio-frequência (RF) de 144,0MHz. O gerador-RF utilizado no processo opera com potências de 5W, 10W, 20W ou 50W. Para cada uma destas potências aplicadas, caracterizamos as propriedades elétricas e espectroscópicas dos microplasmas. Para o caso da caracterização elétrica do sistema, determinamos as tensões, correntes elétricas e potências absorvidas no processo de geração dos microplasmas. Estes parâmetros elétricos estão relacionados com a impedância destes microplasmas, a qual é medida a partir de um analisador de rede de circuitos elétricos.

Durante o estudo espectroscópico da radiação emitida pelos microplasmas, é utilizada uma fibra óptica conectada a um monocromador de alta resolução. Através desta técnica, são obtidos espectros com excelente relação sinal-ruído. Finalmente, ao longo do comprimento dos microplasmas em estudo, analisamos diversos espectros em diferentes regiões de comprimento de onda (3060Å a 3120Å, 4000Å a 5000Å, 4854Å a 4868Å, 6558Å a 6568Å e 7000Å a 8200Å) a partir de vários métodos espectroscópicos. Este estudo permite a determinação dos perfis de distribuição axial de densidade eletrônica, bem como da temperatura rotacional (gás), temperatura de excitação eletrônica e temperatura atômica do hidrogênio, em função da potência e da posição de observação da fibra óptica ao longo do comprimento dos microplasmas.

## Abstract

In this work, we present the main physical properties of argon/hydrogen microplasmas produced at atmospheric pressure excited by electrical discharges from 144.0 MHz radiofrequency waves (RF). The RF-generator used in this process operates in the powers of 5W, 10W, 20W or 50W. For each one of these applied powers, the electric and spectroscopic properties of these microplasmas are characterized. In the case of electrical characterization of the system, we determine the voltage, electrical current and absorbed power in the microplasma process generation. These electrical parameters are related to the impedance of these microplasmas, which is measured from a network analyzer.

During the spectral study of the radiation emitted by the microplasmas, it was used an optical fiber connected into a high resolution monochromator. Through this technique, excellent signal-to-noise ratio spectra are obtained. Finally, along the microplasma lengths, we analyze a lot of spectra in different wavelength regions (3060Å to 3120Å, 4000Å to 5000Å, 4854Å to 4868Å, 6558Å to 6568Å and 7000Å to 8200Å) from several spectroscopic methods. This study enable us to determine the axial distribution profiles of the electron density, as well as the rotational (gas) temperature, electronic excitation temperature and hydrogen atomic temperature, as a function of power and optical fiber position along to the microplasma lengths.

## Sumário

<b>1 Introdução.....</b>	<b>14</b>
<b>2 Descargas Elétricas.....</b>	<b>22</b>
2.1 Mecanismo de Ruptura Elétrica ( <i>Breakdown</i> ): Teoria de Townsend.....	28
2.2 Lei de Paschen.....	31
2.3 Descargas Elétricas em Corrente Contínua (Descargas Luminescentes).....	34
2.4 Descargas Elétricas em Corrente Alternada (Descargas em RF e MO).....	36
<b>3 Alargamento de Linhas Espectrais.....</b>	<b>42</b>
3.1 Alargamento Natural.....	46
3.2 Alargamento Doppler.....	48
3.3 Alargamento por Colisão (ou por Pressão).....	51
3.3.1 Alargamento Ressonante.....	57
3.3.2 Alargamento van der Waals.....	59
3.3.3 Alargamento Stark.....	61
3.4 Alargamento Instrumental.....	67
<b>4 Espectroscopia Óptica de Emissão.....</b>	<b>69</b>
4.1 Espectro Eletrônico Atômico.....	69
4.2 Espectro de Emissão de Linhas Atômicas: Hidrogênio e Argônio.....	71
4.3 Intensidades de Linhas de Emissão Atômica e Molecular:	
Equilíbrio Termodinâmico.....	74
4.4 Espectro Rotacional.....	77
4.5 Espectro Vibracional-Rotacional (ou Ro-vibracional).....	79
4.6 Espectro Eletrônico Molecular.....	82

---

4.6.1	Curvas de Energia Potencial: Princípio de <i>Franck-Condon</i> .....	83
4.6.2	Estados Eletrônicos Moleculares: Multipletos e Simetrias.....	86
4.6.3	Acoplamento Rotacional Eletrônico Molecular: Casos ou Regras de Hund.....	87
4.6.4	Efeito de Desacoplamento: Duplicidade- $\Lambda$ .....	90
4.6.5	Transições Eletrônicas Moleculares: Regras de Seleção para os Casos de Hund.....	91
4.7	Espectro de Emissão da Banda Molecular OH (Transição: $^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow ^2\Pi, v''=0$ ).....	92
4.8	Energias Rotacionais e Cabeças de Banda da Molécula OH.....	95
<b>5</b>	<b>Aparato Experimental.....</b>	<b>100</b>
5.1	Experimento.....	100
5.2	Fibra Óptica.....	103
5.3	Monocromador.....	103
<b>6</b>	<b>Análises, Resultados e Discussões.....</b>	<b>106</b>
6.1	Caracterização Elétrica do Sistema.....	106
6.2	Caracterização Espectroscópica dos Microplasmas: Parâmetros Físicos.....	113
6.2.1	Densidade Eletrônica.....	114
6.2.2	Temperatura de Excitação Eletrônica.....	120
6.2.3	Temperatura Rotacional (Gás).....	127
6.2.3.1	Espectro Sintético de OH: Verificação da Temperatura Rotacional.....	140
6.2.4	Temperatura Atômica do Hidrogênio.....	143
6.3	Discussões.....	147
<b>7</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>152</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>154</b>
	<b>Apêndice A – Impedância e Filtros Acopladores.....</b>	<b>162</b>

---

A.1 Impedância.....	162
A.2 Filtros Acopladores de Impedância: tipo-L e tipo-Π.....	163

## **Apêndice B – Simplificação das Equações de Alargamento de Linhas**

### **Espectrais..... 167**

B.1 Relações Simplificadas para a Linha Espectral $H_{\alpha}$ .....	167
B.1.1 Alargamento Ressonante: Linha $H_{\alpha}$ .....	167
B.1.2 Alargamento Doppler: Linha $H_{\alpha}$ .....	172
B.1.3 Alargamento Natural: Linha $H_{\alpha}$ .....	172
B.1.4 Alargamento van der Waals: Linha $H_{\alpha}$ .....	174
B.2 Relações Simplificadas para a Linha Espectral $H_{\beta}$ .....	176
B.2.1 Alargamento Ressonante: Linha $H_{\beta}$ .....	176
B.2.2 Alargamento Doppler: Linha $H_{\beta}$ .....	177
B.2.3. Alargamento Natural: Linha $H_{\beta}$ .....	178
B.2.4. Alargamento van der Waals: Linha $H_{\beta}$ .....	180

## **Apêndice C – Teoria de Propagação de Incertezas..... 182**

C.1 Incerteza dos Parâmetros Elétricos.....	182
C.2 Incerteza de Densidade Eletrônica ( $\Delta n_e$ ).....	185
C.3 Incerteza da Temperatura Atômica do Hidrogênio ( $\Delta T_h$ ).....	187
C.4 Incertezas das Temperaturas Rotacionais ( $\Delta T_{rot}$ ) e de Excitação Eletrônica ( $\Delta T_{Exc}$ ).....	188

## 1 Introdução

Por definição, plasmas que são gerados em dimensões espaciais iguais ou inferiores a um milímetro são denominados por *microplasmas*. Atualmente muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas com base nestas microdescargas elétricas (i.e., microplasmas), particularmente em relação àquelas que são formadas em pressão atmosférica ambiente, uma vez que este tipo de produto possui uma vasta aplicabilidade no setor industrial.

Podem ser destacadas como sendo as principais áreas de atuação destes microplasmas atmosféricos a modificação de superfícies de materiais [1, 2], a deposição de filmes finos em substratos [3, 4], o tratamento de células em tecidos orgânicos vivos [5, 6], a análise química de amostras líquidas [7], a hidrólise e fermentação de materiais celulósicos [8], bem como algumas aplicações aeroespaciais, tais como: propulsores de nano satélites [9] e atuadores que diminuem a turbulência em asas de aviões [10].

Os microplasmas podem ser gerados aplicando-se uma tensão de corrente contínua (CC) entre os eletrodos de um circuito elétrico [11, 12]. Além disso, descargas CC em microcatodo oco podem ser utilizadas como fonte de radiação VUV, *Vacuum Ultraviolet Radiation* [13, 14]. Microdescargas podem ainda ser excitadas por ondas de rádio-frequência (RF) e micro-ondas (MO) [11]. A principal vantagem de se aplicar técnicas de RF e MO em comparação com descargas CC é o fato de que os microplasmas formados contêm menos impurezas que são provenientes dos eletrodos por efeito de *sputtering* (i.e., vaporização catódica).

Microplasmas podem ser gerados em uma ampla faixa de pressão. Dependendo da aplicação tecnológica que se deseja, muitas vezes estes microplasmas têm que ser fabricados em baixas pressões (da ordem de dezenas de Torr). Neste caso, os equipamentos envolvi-

dos exigem o uso de câmaras acopladas a sistemas de bombeamento a vácuo, o que acarreta um maior custo financeiro para a formação dos plasmas, bem como para a manutenção dos equipamentos utilizados. Contudo, quando microplasmas são gerados em pressão atmosférica ocorre uma significativa minimização de custos associados com a produção destes produtos se comparado com aqueles gastos referentes à geração de plasmas submetidos à baixa pressão. Além disso, existe a possibilidade da portabilidade dos microplasmas formados em pressão atmosférica, uma vez que estes apresentam dimensões milimétricas e a configuração dos equipamentos utilizados, neste caso, pode ser bastante compacta pelo fato da produção dos mesmos poder ser feita a partir de potências da ordem de dezenas de watts.

Muitos autores têm realizado estudos elétricos de microdescargas em pressões elevadas a fim de determinar a tensão, a corrente elétrica e a impedância características destes microplasmas [4, 5, 6, 11, 15, 16]. Além disso, vários métodos de diagnósticos ópticos também têm sido aplicados em microplasma sujeitos a pressões em ambiente atmosférico, de modo a caracterizar suas densidades eletrônicas, temperaturas de excitação e/ou eletrônica, bem como a temperatura rotacional (gás). Foest et al. [11] e Becker et al. [14] descrevem de forma abrangente as diferentes configurações e técnicas de diagnósticos ópticos associadas com a geração de microplasmas em pressão atmosférica.

A seguir descrevemos alguns trabalhos realizados em plasmas e microplasmas produzidos em alta pressão, a fim de destacar os parâmetros elétricos e físicos característicos destes tipos de descargas e microdescargas elétricas.

C. O. Laux et al. [17] desenvolveram diagnósticos baseados em espectroscopia de emissão óptica a fim de mensurar a temperatura e a concentração de espécies características de plasmas em equilíbrio térmico e químico, em pressão atmosférica. Com esta finalidade, foi utilizada uma fonte operando em 4,0 MHz com 50kW de potência para gerar plasmas com

densidades eletrônicas entre  $3,0 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  e  $1,2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ . A temperatura do gás associada a este experimento está entre 4500K e 7500K.

Por sua vez, M. Jasiński et al. [18] também desenvolveram investigações espectroscópicas a fim de determinar a densidade eletrônica em tochas de plasma formadas em um fluxo de argônio (entre 1 e 2l/min) em pressão atmosférica, utilizando-se uma fonte microondas de 2,45GHz, com potências de operação entre 100W e 500W. Dessa forma, as densidades eletrônicas obtidas nestas condições encontravam-se entre  $1,2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  e  $3,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , conforme a potência empregada.

Hong & Uhm [5] criaram um microplasma de nitrogênio em pressão atmosférica com 6,5cm de comprimento e 500 $\mu\text{m}$  de diâmetro, usando-se uma fonte de 20kHz com 10W de potência. A tensão e a corrente elétrica (pico-a-pico) associadas a este microplasma eram 1,92kV e 1,02A, respectivamente. A partir de técnicas espectroscópicas, foi determinada a temperatura do microplasma gerado (300K), bem como sua densidade eletrônica ( $1,71 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ) e sua temperatura eletrônica (0,56eV). Com estas características, este microplasma pôde ser aplicado no tratamento de materiais biológicos, inclusive em pele humana sem causa de danos.

O trabalho de A. Yanguas-Gil et al. [4] utilizou uma fonte de 13,56MHz, com potências entre 15W e 30W, aplicada a uma estrutura coaxial através da qual passavam 3l/min de argônio ou de 1 a 2l/min de hélio. A partir de tensões de ruptura entre 200V e 250V, foram produzidos microplasmas em pressão atmosférica com correntes elétricas de 0,5A a 0,58A, associados a baixa temperatura do gás (cerca de 400K) e densidades eletrônicas em torno de  $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , a fim de aplicar estes microplasmas atmosféricos como ferramenta de deposição de filmes finos.

Através de um gerador operado em 13,56MHz, com potências entre 2W e 8W, E. Stoffels et al. [6] formaram microplasmas com tensões entre 200V e 500V, a fim de desen-

volver microplasmas atmosféricos a baixas temperaturas (entre 300K e 500K) para utilizar este produto no tratamento de células e tecidos orgânicos vivos [6, 19].

Por fim, T. Ichiki et al. [7] criaram um microplasma térmico indutivo em pressão atmosférica com 10,0mm de comprimento, a fim de desenvolver um sistema portátil para a análise de amostras líquidas. Usando um transmissor VHF compacto em 144,0MHz com potência de 50W, o qual era conectado a um acoplador de impedância tipo-II, foram produzidos microplasmas com densidade eletrônica com cerca de  $1,0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

Com uma visão ampla das técnicas apropriadas para geração de microplasmas atmosféricos e conhecendo-se as principais características destas microdescargas, podemos agora comentar sobre as fases de construção do nosso sistema operacional a partir do qual formamos nossos microplasmas.

O presente trabalho de pesquisa foi concebido desde seu início, ou seja, o sistema gerador dos microplasmas em estudo foi construído desde sua base. Dessa forma, confeccionamos e adaptamos cada elemento do circuito elétrico operacional até que atingisse uma configuração estável, permitindo a formação microdescargas reprodutíveis, garantindo assim uma maior confiabilidade dos dados adquiridos ao longo de todo o processo. Contudo, este procedimento de montagem experimental não foi nada simples, acarretando longas etapas a serem vencidas, uma vez que a implementação de um sistema para geração de microdescargas, particularmente em um ambiente atmosférico, é bastante desafiador.

Tomado como referência o trabalho de T. Ichiki et al. [7], nosso primeiro passo foi então adquirir um rádio-transmissor comumente utilizado em veículos automotivos, veja Figura 1.1 (a), com frequência comercial de 144,0MHz, sendo capaz de operar em quatro potências distintas de forma discreta (5W, 10W, 20W ou 50W). Outro aparelho empregado no circuito elétrico foi um wattímetro de linha, veja Figura 1.1 (b), cuja função seria monitorar a potência incidente e refletida durante o processo de formação dos microplasmas atmosféricos.

Finalmente, o último componente do sistema elétrico foi um filtro acoplador de impedância tipo-L (Apêndice A), veja Figura 1.1 (c), que foi confeccionado em nosso laboratório no ITA (Laboratório de Óptica e Espectroscopia – LOE), cujo processo de elaboração foi bastante árduo até que o mesmo fosse capaz de conectar as impedâncias do sistema como um todo.



FIGURA 1.1 – (a) Rádio-transmissor modelo *ICOM V-8000*; (b) Wattímetro de Linha modelo *Cellwave KW-525*; (c) Exterior do filtro acoplador de impedância tipo-L em que são mostrados os botões de sintonia fina dos capacitores variáveis e os terminais de saída nos quais se conectam os eletrodos do dispositivo de microdescarga.

Após termos posse destes elementos do circuito, buscamos qual seria o melhor dispositivo a partir do qual seriam geradas as microdescargas, i.e., qual seria o melhor tipo de eletrodo a ser conectado nos terminais de saída do filtro-L. Ainda tendo como referência o trabalho de Ichiki et. al [7], optamos por desenvolver um aparato composto por um bloco cerâmico (MACOR) com dimensões de 1mm x 15mm x 30mm e uma bobina plana (veja Figura 1.2). Este bloco dielétrico foi confeccionado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) a partir de uma mecânica de altíssima precisão. A bobina plana (dois exemplares: um com 60 $\mu$ m e outro com 150 $\mu$ m de espessura) foi por sua vez concebida a partir do corte de uma folha de cobre através de um laser de Cu no laboratório do Instituto de Estudos Avançados (IEAv), o qual pertence ao Comando-geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA).

Conectamos os contatos da bobina nos terminais de saída do filtro-L e com esta configuração experimental tentamos casar a impedância do sistema (veja conceito no Apêndice A, Seção A.1). Entretanto, não fomos bem sucedidos nesta etapa, pois a impedância ofere-

cida pela bobina plana era muito pequena se comparada com aquelas associadas com os cabos coaxiais de conexão entre os demais componentes do sistema. Assim, não foram geradas microdescargas elétricas com este aparato indutivo.

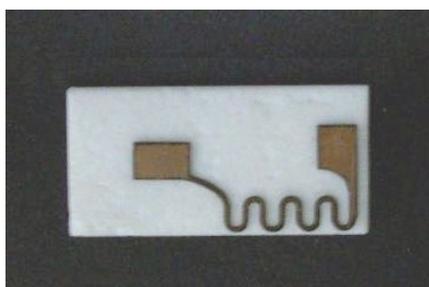


FIGURA 1.2 – Dispositivo indutivo de microdescarga: bloco cerâmico e bobina plana de quatro voltas.

Então, recorreremos a outro tipo de dispositivo, comumente citado na literatura, a fim de realmente gerarmos nossos microplasmas atmosféricos. A confecção escolhida foi uma estrutura capacitiva coaxial (veja Figura 1.3). Conforme pode ser observado pela Figura 1.3, um anel metálico funciona como o eletrodo externo conectado ao terminal dos capacitores do filtro-L, enquanto que o fio de cobre que se prolonga do terminal da bobina do filtro-L funciona como eletrodo interno. Estes eletrodos são separados por um tubo cerâmico (alumina ou mulite). Além do fio de cobre, pelo interior do tubo cerâmico também passa uma seringa, através da qual injetamos a mistura gasosa na qual a microdescarga se forma. Com esta configuração, conseguimos acoplar a impedância do sistema, sendo capazes de gerar nosso primeiro microplasma atmosférico no dia 24 de agosto de 2006, conforme pode ser observado na Figura 1.3. Todavia, este primeiro protótipo com eletrodos coaxiais ainda apresentava certos problemas a serem sanados.

Podemos notar que a intensidade do microplasma apresentado na Figura 1.3 é bastante tênue e que esta microdescarga é pouco prolongada. Isto é uma consequência de processos de perdas por efeito *Joule*, sobretudo nos terminais de saída do filtro. Além disso, a

rigidez mecânica do dispositivo coaxial ainda era deficiente, especialmente no que se referia a conexão com a linha de gás. Visando então suplantiar estas dificuldades encontradas, procuramos aperfeiçoar nosso aparato coaxial. Após mais alguns meses de trabalho, o dispositivo final foi obtido, o qual é apresentado na Figura 1.4.

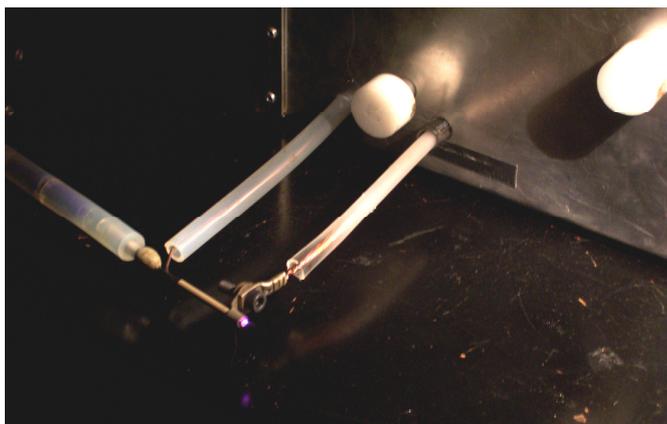


FIGURA 1.3 – Primeiro protótipo com dispositivo de microdescarga coaxial.

Pela Figura 1.4, temos agora como eletrodo externo do aparato um bloco metálico (Seção 5.1), a fim de aumentar a impedância desta estrutura coaxial, e assim minorar as perdas de energia próximas aos terminais de saída do filtro-L. Além disso, verificamos que o eletrodo interno passa a ser um cateter (tubo metálico, veja Seção 5.1), que está conectado ao terminal indutivo na saída do filtro-L, bem como está diretamente integrado com a linha de gás. Assim, aperfeiçoamos a rigidez mecânica deste dispositivo coaxial. Por fim, o material cerâmico escolhido foi a mulite, pois a alumina não era eficiente na dissipação de calor durante o processo de formação das microdescargas.

Com esta nova configuração, passamos a gerar microplasmas bastante estáveis e reproduzíveis para as quatro potências de operação do gerador-RF (Seção 5.1). Assim, em julho de 2008, solicitamos um pedido de depósito de patente [20], tanto do processo quanto do produto, junto ao Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI).



FIGURA 1.4 – Protótipo final do aparato coaxial.

Dessa forma, no presente trabalho, com os microplasmas atmosféricos sendo gerados sem mais problemas, caracterizamos as principais propriedades elétricas e espectroscópicas destas microdescargas luminescentes a partir de diferentes técnicas (Capítulo 6). Nossos microplasmas são compostos pela mistura de um gás raro (argônio) e outro molecular (hidrogênio) e estão submetidos à pressão atmosférica (ambiente). Como foi mencionado anteriormente, estes microplasmas são formados a partir de um modo capacitivo coaxial, utilizando-se um filtro acoplador de impedância tipo-L em um circuito elétrico de fonte alternada em rádio-frequência centrada em 144,0MHz, operando com potências de 5W, 10W, 20W ou 50W. A seguir descrevemos o conteúdo dos diferentes capítulos que compõe esta tese.

No Capítulo 2, descrevemos o fenômeno de descargas elétricas associado à formação de plasmas e microplasmas. Os principais processos de alargamento de linhas espectrais são abordados no Capítulo 3. As teorias de espectroscopia óptica de emissão atômica e molecular são descritas no Capítulo 4. No capítulo 5, detalhamos as configurações elétricas e ópticas empregadas nos experimentos para gerar e estudar os microplasmas. Os principais resultados obtidos a partir das análises elétricas e espectroscópicas dos microplasmas atmosféricos são apresentados e discutidos no Capítulo 6. Finalmente, são feitas algumas conclusões no Capítulo 7.

## 2 Descargas Eléctricas

A expressão plasma (do grego *πλασμα*, que significa *obra modelada*) foi cunhada pela primeira vez por I. Langmuir & L. Tonks em 1928, a fim de referenciar um gás contendo partículas neutras e carregadas, tais como: átomos e moléculas neutros, elétrons, íons positivos e íons negativos. Além dos três estados básicos da matéria (sólido, líquido e gasoso), os plasmas são considerados como sendo o "quarto" estado.

Uma característica importante de um plasma é apresentar quase-neutralidade macroscópica de cargas, ou seja, a densidade de íons positivos deve ser aproximadamente igual às densidades de elétrons e íons negativos. Se esta condição não for satisfeita o meio não pode ser considerado como tal, ainda que seja ionizado. Dessa forma, define-se uma região dentro de um plasma, denominada por Comprimento de Debye ( $\lambda_D$ ), a partir da qual esta condição de quase-neutralidade macroscópica deve ser satisfeita, i.e., o potencial elétrico de cada espécie eletricamente carregada deve ser neutralizado por uma distribuição de cargas de sinais opostos em um raio definido por  $\lambda_D$  [21].

Dentro de uma esfera de raio  $\lambda_D$ , a carga total ( $q$ ) é definida por:

$$q = \frac{4\pi\lambda_D^3}{3} \rho \quad (2.1)$$

Sendo [21]:

$\rho = (n^+ - n^-)eZ$  – densidade total de carga;

$e$  – carga eletrônica;

$n^+ = n_0 \exp[-(eZ\Phi_e / k_B T)]$  – densidade de íons positivos;

$n^- = n_0 \exp(eZ\Phi_e / k_B T)$  – densidade de elétrons e íons negativos;

$Z$  – número atômico da espécie;

$k_B$  – constante de Boltzmann;

$T$  – temperatura das espécies no meio ( $T^+ \approx T^- = T$ );

$n_0$  – densidade inicial de cargas ( $n_0^+ \approx n_0^- = n_0$ );

$\Phi_e$  – potencial eléctrico.

Segundo a aproximação de Debye-Hückel, temos que  $\exp[\pm (eZ\Phi_e/k_B T)] \ll 1$ . Dessa maneira, por expansão em série de Taylor:  $\exp[\pm (eZ\Phi_e/k_B T)] \approx 1 \pm (eZ\Phi_e/k_B T)$ , considerando-se apenas um grau de liberdade no sistema. Assim,  $\rho$  pode ser reescrito como:

$$\rho = -\frac{2n_0 e^2 Z^2}{k_B T} \Phi_e \quad (2.2)$$

Substituindo a equação (2.1) em (2.2), obtemos:

$$\Phi_e = q \frac{3}{4\pi\lambda_D^3} \left( -\frac{2n_0 e^2 Z^2}{k_B T} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

Por sua vez, o potencial eléctrico ( $\Phi_e$ ) sobre a superfície da esfera de Debye é expresso como:

$$\Phi_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\lambda_D} \quad (2.4)$$

Então, substituindo-se a equação (2.3) em (2.4), temos a expressão final para  $\lambda_D$ :

$$\lambda_D \propto \left( \frac{\epsilon_0 k_B T}{n_0 e^2 Z^2} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

sendo,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo.

Além disso, quando em presença de campos eletromagnéticos perturbativos, um plasma apresenta um comportamento coletivo, visando restaurar a neutralidade macroscópica de cargas. Dessa forma, se consideramos que o movimento dos íons seja desprezível em um primeiro momento, devido à maior inércia em comparação com os elétrons, podemos então supor que a densidade eletrônica ( $n_e$ ), quando em presença destes campos, irá sofrer pequenas perturbações. Estas perturbações promovem oscilações destes elétrons em torno de suas posições de equilíbrio com uma frequência natural chamada *frequência de plasma eletrônica* [21]. Assim, com estas hipóteses, podemos definir que [21]:

$$n_e(r, t) = n_0 + n_e'(r, t) \quad (2.6)$$

Sendo  $n_0$  a densidade de elétrons constante no espaço e tempo;  $n_e'(r,t) \ll n_0$  é a densidade eletrônica perturbada. Pela equação de continuidade de cargas temos [21]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot [n_e \vec{u}_e(r,t)] &= 0 \\ \frac{\partial n_e'(r,t)}{\partial t} + n_0 \nabla \cdot \vec{u}_e(r,t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Sendo,  $\vec{u}_e(r,t)$  a velocidade média de elétrons. Derivando a Equação (2.7) no tempo:

$$\frac{\partial^2 n_e'(r,t)}{\partial t^2} + n_0 \nabla \cdot \frac{\partial \vec{u}_e(r,t)}{\partial t} = 0 \quad (2.8)$$

Pela conservação de momentum das partículas eletrônicas, temos [21]:

$$\frac{\partial \vec{u}_e(r,t)}{\partial t} = -\frac{e}{m_e} \vec{E}(r,t) \quad (2.9)$$

Sendo,  $m_e$  a massa eletrônica e  $\vec{E}(r,t)$  o campo elétrico. Substituindo a Equação (2.9) em (2.8), encontramos:

$$\frac{\partial^2 n_e'(r,t)}{\partial t^2} - n_0 \frac{e}{m_e} \nabla \cdot \vec{E}(r,t) = 0 \quad (2.10)$$

Sabemos pelas equações de Maxwell que  $\nabla \cdot \vec{E}(r,t) = \rho(r,t)/\epsilon_0$ . Assim, a Equação (2.10) pode ser expressa como:

$$\frac{\partial^2 n_e'(r,t)}{\partial t^2} - n_0 \frac{e}{\epsilon_0 m_e} \nabla \cdot \rho(r,t) = 0 \quad (2.11)$$

Em nossa configuração, a densidade total de cargas perturbada é definida como [21]:

$$\rho(r,t) = -e[n_0 + n_e'(r,t)] + en_0 = -en_e'(r,t) \quad (2.12)$$

Logo, substituindo a Equação (2.12) em (2.11), obtemos:

$$\frac{\partial^2 n_e'(r,t)}{\partial t^2} + \omega_{pe}^2 \nabla \cdot n_e'(r,t) = 0 \quad (2.13)$$

Sendo  $\omega_{pe}$  definido como:

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_0 e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

A Equação (2.13) representa uma equação diferencial homogênea de segunda ordem que descreve o movimento oscilatório das partículas eletrônicas em um plasma com uma frequência angular de oscilação  $\omega_{pe}$ . A Equação (2.14) é conhecida como frequência de plasma eletrônica.

A fim de manter a condição de quase-neutralidade macroscópica de um plasma, são impostos três critérios [21]: {i} as dimensões do sistema ( $L$ ) devem ser bem maiores do que  $\lambda_D$ , i.e.,  $L \gg \lambda_D$ ; {ii} dentro da esfera definida por  $\lambda_D$ , o número de elétrons nela contido ( $N_D$ ) deve ser muito elevado, ou seja,  $N_D \propto n_e \lambda_D^3 \gg 1$ ; {iii} a frequência de colisões binárias eletrônicas ( $\nu_e$ ) deve ser muito menor que a frequência de plasma:  $2\pi\nu_e \ll \omega_p$ . Esta é a importância de conhecermos, portanto, os parâmetros  $\lambda_D$  e  $\omega_{pe}$  de um meio ionizado, a fim de que possamos classificá-lo ou não como um plasma.

Existem plasmas associados a fenômenos naturais e aqueles criados pelo próprio homem, os ditos plasmas tecnológicos ou antropogênicos. Como exemplos de plasmas naturais, podemos citar as estrelas, as nebulosas do meio interestelar, as caudas de cometas, a coroa solar e o vento solar, bem como no ambiente terrestre encontramos a ionosfera, as auroras polares, os meteoros e os relâmpagos. Os plasmas tecnológicos, aplicados no setor industrial e biomédico, estão associados às descargas elétricas luminescentes em gases, e atualmente até em certos líquidos, cujo critério de classificação está vinculado a frequência da fonte do campo aplicado, ou seja, plasmas de corrente contínua (CC), plasmas de rádio-frequência (RF), plasmas de micro-ondas (MO) e plasmas de campos pulsados. Há também um ramo de pesquisa humana que visa formar plasmas com base em reações termonucleares controladas por campos magnéticos (plasmas de fusão ou MHD), mas que até o presente momento não atingiram a meta de produzir energia para fins comerciais. Dessa forma, pelo fato de haver um con-

junto extenso de tipos de plasmas que podem ser formados em diferentes condições (temperatura e pressão), em geral, costuma-se classificá-los em termos de densidades e temperaturas eletrônicas [22]. A Figura 2.1 mostra os valores típicos destes parâmetros tanto para plasmas naturais quanto para plasmas gerados pela ação do homem (plasmas antropogênicos).

Os plasmas podem ainda ser considerados como plasmas térmicos (quentes) ou plasmas não-térmicos (frios). Os principais constituintes de plasmas térmicos estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, podem ser caracterizados por uma única temperatura (Seção 4.3). Essa temperatura pode variar entre alguns milhares Kelvin para uma tocha a plasma (plasma tecnológico), por exemplo, e a mais de um milhão de Kelvin em reatores de plasma de fusão (por exemplo, os *Tokamaks*) e no interior de estrelas. Em plasmas não-térmicos, dependendo da pressão a qual estão submetidos, a temperatura eletrônica geralmente é muito mais elevada ( $\geq 10^4\text{K}$ ) do que a temperatura de íons e neutros (entre 300K e 2500K), como é observado em certas descargas luminescentes, por exemplo; portanto, neste caso de plasmas frios, não se pode definir apenas uma única temperatura para representar o sistema (ou seja, são plasmas em não-equilíbrio).

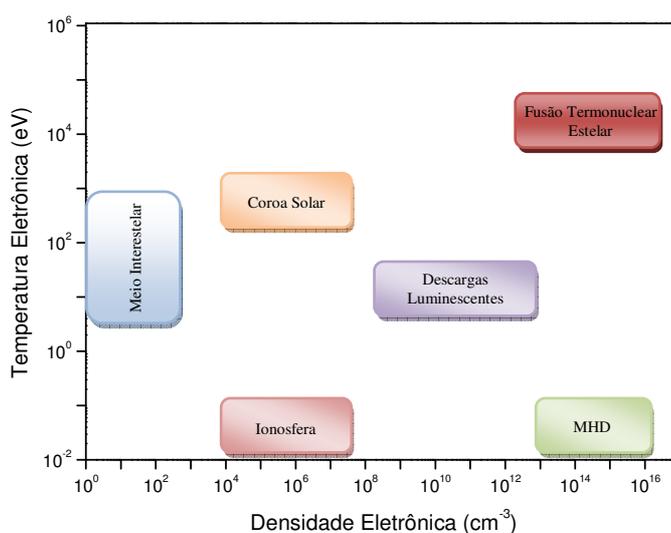


FIGURA 2.1 – Regiões de operação de plasmas naturais e antropogênicos [22].

O conceito de temperatura de equilíbrio exige que a energia de distribuição das partículas em questão seja descrita por uma função de distribuição de Maxwell-Boltzmann correspondente a uma única temperatura (Seção 4.3). Este não é comumente o caso para os elétrons em um plasma frio, cuja função distribuição de energia normalmente é não-Maxwelliana.

Pelo fato do uso de descargas elétricas ser o meio mais comum para gerar um plasma frio, em não-equilíbrio e a baixa temperatura, comumente o termo "descarga" é utilizado para se referir a este tipo de plasma. Em alta pressão, os plasmas frios formam um ambiente em que as colisões e os processos radiativos são dominados por processos *step-wise* (ou por "degraus"), i.e., a formação de estados excitados ocorre por colisões de elétrons com espécies neutras e/ou outras partículas em estados metaestáveis [23, 24] através de colisões a três corpos levando, por exemplo, a formação de exímeros<sup>1</sup> [23, 24, 25].

Para gerar e manter estáveis os plasmas frios em alta pressão, é necessário confiná-los a dimensões críticas abaixo de 1,0mm (criando os chamados *microplasmas*) [11]. Existem diversos fatores que contribuem para esta estabilização dos microplasmas nesta condição de pressão, porém nem todos são completamente entendidos no momento. Contudo, um fator estabilizador deste tipo de microdescarga pode ser explicado em termos do produto  $pd$  previsto pela Lei de Paschen, que relaciona a pressão  $p$  com a separação  $d$  entre eletrodos (Seção 2.2).

A seguir descrevemos o mecanismo básico de ruptura elétrica (*breakdown*) para a produção de plasmas governados por colisão (frios), com enfoque nas características destes

---

<sup>1</sup> Os exímeros ou *eximers* (acrônimo para *excited dimers*, i.e., dímeros excitados) são dímeros com tempo de vida de curta duração, da ordem de nano segundos, formados por duas espécies atômicas em que pelo menos uma delas está em um estado eletrônico excitado. Quando um exímero retorna ao estado fundamental, seus componentes se dissociam e repelem-se. O comprimento de onda da emissão de exímeros é maior do que a emissão de monômeros excitados [25].

plasmas gerados por descargas eléctricas tanto em correntes contínuas (CC) quanto em alternadas (CA).

## 2.1 Mecanismo de Ruptura Eléctrica (*Breakdown*): Teoria de Townsend

A ruptura eléctrica (*breakdown*) de um gás neutro e não condutor é um processo com múltiplos estágios que ocorre quando o campo eléctrico aplicado ao meio excede um valor crítico determinado pela resistência dieléctrica desse gás. Não é um fenómeno instantâneo, pois ocorre ao longo de um curto período de tempo, porém finito (tipicamente entre  $10^{-8}$ s e  $10^{-4}$ s), que é determinado pelo equilíbrio entre a criação de espécies carregadas por processos de ionização e perdas através de processos de colisão e difusão no sistema [22].

Terminada a ruptura eléctrica, ocorre um processo de "avalanche" ou "cascata eletrônica" que promove através de elétrons livres (ou "germes") a ionização do meio, tornando assim o gás ionizado e condutor. Neste processo, a partir destes elétrons presentes no ar (que são produzidos pelos raios cósmicos) – que podem ser acelerados, por exemplo, pelo campo eléctrico produzido entre dois eletrodos separados por uma distância  $d$  (Figura 2.2) – ocorrem criações de elétrons primários e a formação de vários íons positivos (Figura 2.2).

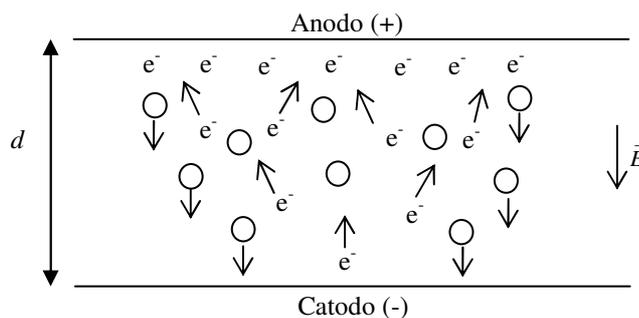


FIGURA 2.2 – Processo de "avalanche eletrônica" após o mecanismo de ruptura eletrônica [22].

O mecanismo de "avalanche eletrônica" está associado aos ditos Coeficientes de Townsend [22]. A produção de elétrons primários por unidade de comprimento é representada pelo Coeficiente de Ionização de Townsend ou 1º Coeficiente de Townsend ( $\alpha$ ). Este coeficiente depende da frequência de ionização do meio devido a apenas um elétron:  $\nu_{ion} = \kappa_r n_p$  (sendo  $\kappa_r$  o coeficiente de taxa de reação em um volume;  $n_p$  é a densidade de partículas neste volume), i.e.,  $\alpha$  está sujeito ao número de colisões deste único elétron capaz de gerar certo número de íons por segundo – bem como depende da velocidade de deriva deste elétron ( $V_e$ ). Assim,  $\alpha$  pode ser definido como [22]:

$$\alpha = \frac{\nu_{ion}}{V_e} \quad (2.15)$$

Como podemos notar pela Equação (2.15),  $\alpha$  é de fato uma grandeza por unidade de comprimento, conforme definição dada anteriormente. Contudo, Townsend definiu uma fórmula empírica de interpolação para o coeficiente de ionização  $\alpha$ , expressa como [22]:

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right), \quad (2.16)$$

sendo,  $p$  a pressão do meio,  $E/p$  o campo elétrico reduzido,  $A$  e  $B$  constantes determinadas por aproximação de curvas experimentais. Uma maneira de se definir as constantes  $A$  e  $B$  é a partir da curva de eficiência de ionização ( $\eta$ ) em função do campo elétrico reduzido. Neste caso,  $\eta$  representa o número de íons produzidos pela colisão de elétrons por unidade de potencial [23], cuja expressão é dada por [22]:

$$\eta = \frac{\alpha}{E} = \frac{\alpha/p}{E/p} = \frac{A}{E} p \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (2.17)$$

De acordo com a definição do coeficiente  $\alpha$  (Equação 2.15), sabendo-se que a densidade eletrônica do meio é dada por  $n_e = n_1 \exp(\alpha d)$ ; sendo  $n_1$  a densidade de elétrons primários; então cada um destes elétrons primários gera uma quantidade proporcional à

$[\exp(\alpha d) - 1]$  de íons positivos próximos a região catódica [22], uma vez que os plasmas apresentam quase-neutralidade de cargas. Neste caso, estamos considerando que os processos de perdas por recombinação e captura eletrônica são desprezíveis [22]. Estes íons positivos por sua vez são acelerados em direção ao catodo pelo campo elétrico produzido entre os eletrodos. Ao colidirem com a superfície catódica iniciam um processo de emissão secundária de elétrons. Este mecanismo, denominado por *mecanismo potencial*, ocorre pelo fato de que o potencial de ionização ( $I$ ), que corresponde à energia necessária para extrair um elétron da camada de valência atômica, excede o valor da função trabalho ( $W$ ) característica do material alvo (catodo), que corresponde à energia necessária para remover um elétron da superfície de um determinado metal.

Em geral, a diferença de energia ( $I - W$ ) associada aos íons positivos é suficiente para promover o escape de um ou mais elétrons da superfície que sofreu o bombardeio iônico, caracterizando o surgimento de elétrons secundários no meio [22]. Aqui, define-se outro coeficiente de Townsend como sendo o Coeficiente de Emissão Secundária de Elétrons ou 2º Coeficiente de Townsend ( $\gamma$ ). O coeficiente  $\gamma$  representa, portanto, a probabilidade de elétrons secundários serem emitidos da superfície catódica por impacto iônico. O valor deste coeficiente depende do material catódico, do tipo de gás e da temperatura do meio [22].

O término deste processo de ruptura acontece quando são formadas as bainhas de plasma<sup>2</sup>. O final da fase de *breakdown* é detectável, uma vez que a formação das bainhas de plasma promove mudanças na impedância do sistema (Apêndice A), produzindo uma descontinuidade considerável na tensão sobre os eletrodos [26, 27].

---

<sup>2</sup> Região da descarga elétrica em que a densidade de íons passa a ser maior que a densidade eletrônica, portanto, não sendo uma região definida como plasma.

Em 1902, Townsend propõe uma condição empírica associada à corrente eléctrica ( $I$ ) em um plasma, denominada *fórmula de Townsend*, a partir da qual se descreve a "ignição" de descargas eléctricas [22]:

$$I = \frac{I_0 \exp(\alpha d)}{1 - \gamma[\exp(\alpha d) - 1]} \quad (2.18)$$

Sendo  $I_0$  a corrente de elétrons primários. Dessa forma, como após o mecanismo de ruptura eléctrica um meio gasoso neutro torna-se condutor, a condição para que a corrente definida pela Equação (2.18) seja infinita ( $I \rightarrow \infty$ ) é tal que [22]:

$$\gamma[\exp(\alpha d) - 1] = 1$$

Ou seja,

$$\alpha d = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.19)$$

A Equação (2.19) é conhecida como condição de ruptura eléctrica (ou condição de *break-down*).

## 2.2 Lei de Paschen

Na década de 1890, o físico alemão Friedrich Paschen (1865-1947) determinou que a tensão ( $U$ ) necessária para romper a rigidez dieléctrica de um gás neutro por uma descarga eléctrica CC era uma função do produto entre a pressão do gás ( $p$ ) e a separação dos eletrodos ( $d$ ). Este produto  $pd$  expressa o número de livres caminhos médios que existe na direcção do campo eléctrico gerado entre estes eletrodos [22]. Combinando-se as Equações (2.16) e (2.19), podemos escrever fórmulas convenientes tanto para tensão ( $U_b$ ) quanto para o campo

elétrico reduzido  $(E/p)_b$  associados ao processo de ruptura elétrica, como função do produto  $pd$  [22]:

$$U_b = \frac{B(pd)}{C + \ln(pd)} \quad (2.20a)$$

$$\left(\frac{E}{p}\right)_b = \frac{B}{C + \ln(pd)} \quad (2.20b)$$

Sendo,  $C = \ln(A) - \ln\{\ln[(1/\gamma) + 1]\}$ . A tensão de ruptura como função do produto  $pd$  fornece a Curva de Paschen (Figura 2.3). Esta curva apresenta um ponto de mínimo ( $U_{min}$ ) que corresponde à condição ideal de ruptura elétrica (Figura 2.3). Dessa forma, determinando-se os pontos de mínimos das funções  $U_b$  e  $(E/p)_b$ , ou seja,  $dU_b/d(pd) = d(E/p)_b/d(pd) = 0$ , obtemos as seguintes expressões [22]:

$$U_{min} = \frac{2,72B}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.21a)$$

$$\left(\frac{E}{p}\right)_{min} = B \quad (2.21b)$$

A Equação (2.21b) é conhecida como constante de *Stoletov* e representa a energia mínima necessária para a ocorrência de ionização do meio [22]. Além disso, o parâmetro  $pd$  correspondente a condição de ruptura com mínima tensão ( $pd_{min}$ ) é expresso como [22]:

$$pd_{min} = \frac{2,72}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.22)$$

Analisando-se a Figura 2.3, notamos que o ramo direito em relação ao ponto de mínimo da tensão de ruptura aumenta proporcionalmente com o parâmetro  $pd$ . Isto ocorre porque para valores relativamente altos de  $pd$  (i.e., pressões e/ou distâncias elevadas) as probabilidades de colisão com elétrons são muito altas, porém com baixas energias, pois o livre caminho médio do meio é pequeno, sendo então necessária a aplicação de uma tensão ou campo elétrico reduzido de moderado a elevado para que a ionização do meio ocorra de forma

eficiente [22]. No ramo esquerdo da curva, verificamos que tensão de ruptura continua aumentando em relação ao seu ponto de mínimo à medida que o parâmetro  $pd$  diminui. Este fato ocorre porque para baixos valores de  $pd$  (i.e., pressões e/ou distâncias reduzidas) as possibilidades de colisões com elétrons no meio são bastante pequenas neste caso (ainda que ocorram com altas energias), pois o livre caminho médio das partículas é muito grande. Logo, para que a probabilidade de colisão entre as partículas aumente (para que assim ocorra maior ionização do meio) é necessário aplicarmos uma tensão ou campo elétrico reduzido muito alto [22]. Por estes motivos, a condição ótima de ruptura elétrica ocorre em torno do mínimo da Curva de Paschen (Figura 2.3).

Aumentando-se a pressão para um dado valor fixo  $d$ , a tensão de ruptura exigida tem que aumentar (Figuras 2.3). Assim, em pressões elevadas, considerando-se a dimensão de separação entre eletrodos da ordem de centímetros a dezenas de centímetros (que são típicos para plasmas de baixa pressão), as tensões de ruptura, neste caso, atingem valores muito elevados (da ordem de kV).

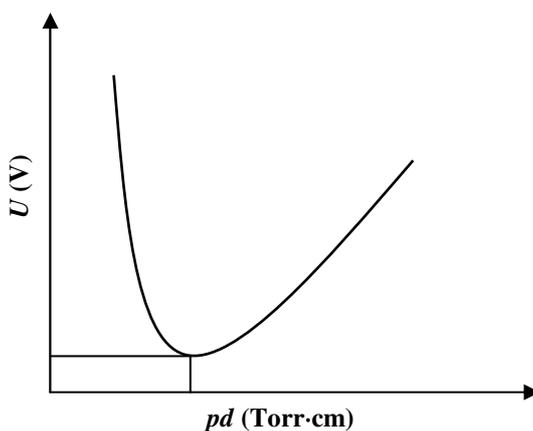


FIGURA 2.3 – Curva de Paschen para ruptura elétrica CC [22].

A diminuição da tensão de ruptura pode ser alcançada reduzindo-se então a dimensão  $d$  quando a pressão  $p$  é aumentada. Dessa forma, em pressão atmosférica ( $1\text{atm} = 760\text{Torr}$ ), o valor da grandeza  $d$  deve ser igual ou inferior a  $1,0\text{mm}$  [11] para que consigamos

gerar descargas próximas a tensão mínima de ruptura (Figuras 2.3). Isto é válido praticamente para todos os tipos de gases. Para microplasmas formados em pressões até ou superiores a 1atm, com dimensões iguais ou inferiores a 1,0mm, os valores típicos correspondentes ao produto  $pd$  estão entre 1 e 10 Torr·cm [11].

### 2.3 Descargas Eléctricas em Corrente Contínua (Descargas Luminescentes)

Uma descarga eléctrica em corrente contínua (CC) é aquela gerada a partir de campos eléctricos constantes, ou seja, não variam no espaço e no tempo. Em geral, para este tipo de descarga, é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos diametralmente opostos, um catodo (-) e um anodo (+), a fim de criar o campo eléctrico responsável por acelerar os elétrons livres ou germes (Seção 2.1). Quando aumentamos este campo eléctrico, a corrente eléctrica também aumenta até atingir uma saturação (Figura 2.4). Neste ponto, à medida que o campo eléctrico aplicado aumenta, os elétrons ganham energia suficiente para ionizar o gás e a corrente eléctrica passa a aumentar exponencialmente com a tensão, sendo assim formada a região de descarga Townsend (Figura 2.4). Cada elétron gera próximo ao catodo certa quantidade de íons positivos entre os eletrodos tal que estas espécies positivas são aceleradas em direção ao catodo (Seção 2.1). Ao colidirem com superfície catódica, inicia-se então um processo de emissão secundária de elétrons (Seção 2.1). Em certos casos, dependendo da energia envolvida no momento do impacto iônico, além da emissão de elétrons, também são emitidos íons provenientes do material catódico (*sputtering effect*).

Durante este processo, a tensão atinge um valor crítico (tensão de ruptura ou *breakdown*), promovendo um aumento abrupto da corrente seguido de um colapso da tensão

(Figura 2.4). Após este fenômeno de ruptura (Seção 2.1), o plasma é formado (descarga luminescente) e os processos de colisão entre elétrons, íons e neutros no meio são suficientes para manter a descarga autossustentável, não sendo mais dependente da fonte de radiação ionizante externa (i.e., o campo elétrico constante).

Uma vez estabelecida a descarga, se continuamos a aumentar a corrente do plasma, a tensão permanece praticamente constante até atingir o regime de descarga corona (Figura 2.4). Mantendo-se o aumento da corrente, um acentuado processo de ionização se estabelece promovendo o início da emissão de radiação visível pelo plasma, caracterizando a descarga luminescente, que se divide em três configurações (Figura 2.4): subnormal, normal (tensão praticamente constante) e anormal (quando a área do catodo fica completamente preenchida pelo plasma, a qual é assinalada por uma inclinação positiva no gráfico de tensão versus corrente elétrica). A partir deste momento, com o aquecimento do catodo, começam a ocorrer emissões termiônicas de elétrons, com a diminuição da tensão da descarga, marcando a transição para o chamado regime de arco da descarga (Figura 2.4). A Figura 2.4 apresenta as distintas formas de descarga de corrente contínua em função da tensão e correntes elétricas.

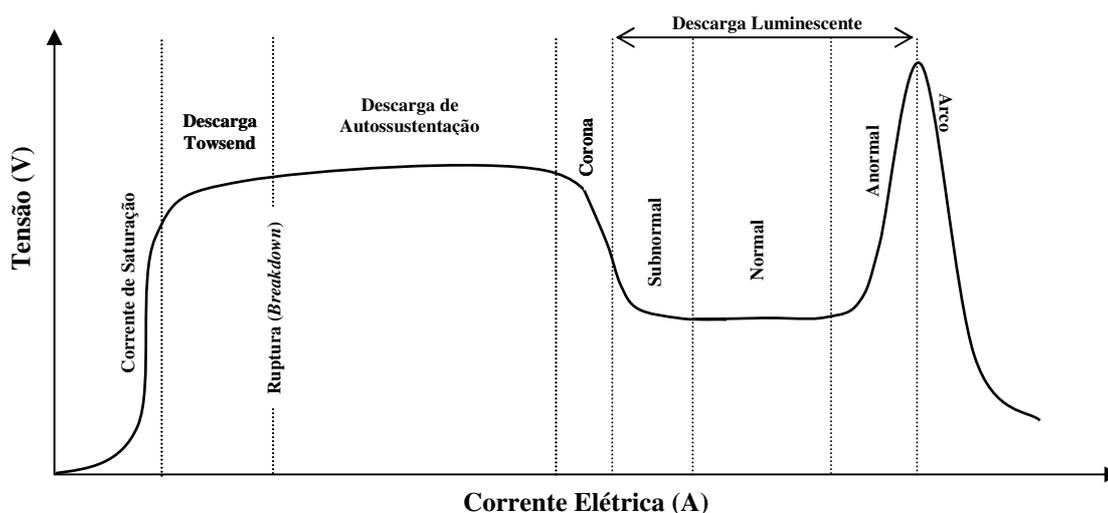


FIGURA 2.4 – Curva característica de tensão-corrente para uma descarga de corrente contínua.

## 2.4 Descargas Eléctricas em Corrente Alternada (Descargas em RF e MO)

Uma descarga eléctrica alternada é aquela gerada a partir de campos eletromagnéticos oscilatórios (RF e MO). Em descargas eléctricas alternadas, os eletrodos alternam sua polaridade (i.e., ora positivo, ora negativo), diferentemente daqueles em correntes contínuas. Após o processo de ruptura (Seção 2.1), a interação do plasma com campos de radiação oscilantes depende da frequência de oscilação da onda incidente ( $\omega$ ), da frequência de plasma ( $\omega_p$ ) e da frequência de colisão eletrônica do plasma ( $\nu_e$ ). A frequência de plasma é um parâmetro fundamental que define na realidade a frequência de oscilação dos elétrons em um plasma ( $\omega_p \equiv \omega_{pe}$ ), veja Equação (2.14). Além disso, devemos considerar no plasma a frequência de oscilação dos íons ( $\omega_{pi}$ ), apesar desta ser bem menor do que a frequência de plasma eletrônica, sendo definida como [21]:

$$\omega_{pi} = \left( \frac{n_i e^2 Z^2}{\epsilon_0 m_i} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Sendo,  $n_i$  a densidade de íon,  $m_i$  a massa do íon e  $Z$  o número atômico do íon. Assim, para uma densidade típica de plasma de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , pela Equação (2.14), a frequência eletrônica é da ordem de 1,0GHz, enquanto que, pela Equação (2.23), a frequência iônica é aproximadamente 3,3MHz. Podemos então observar que realmente a frequência dos elétrons é muito maior que a dos íons em um plasma, o que é devido essencialmente à inércia destas espécies.

Quando  $\omega < \omega_p$ , a energia da onda não é suficiente para excitar o movimento oscilante dos elétrons no plasma, ou seja, o campo eletromagnético da onda incidente é pouco intenso ou varia pouco para vencer a inércia eletrônica. Dessa forma, os elétrons podem absorver a energia da onda individualmente, que pode ser convertida em energia de colisão ele-

trônica ou reemitida em forma de radiação. Esta situação é conhecida como *regime de interação por partícula* ou *regime de interação individual*.

Por outro lado, quando  $\omega \geq \omega_p$ , a onda eletromagnética se propaga livremente no plasma, fazendo com que a interação da radiação eletromagnética da onda incidente com os elétrons individualmente seja insignificante, exceto em plasmas magnetizados que irá depender da girofrequência dos elétrons. Neste sentido, o plasma então apresenta um comportamento coletivo, caracterizando a oscilação do sistema como um todo. Neste caso, o plasma encontra-se em um *regime de interação coletiva* ou *regime quase-óptico*.

Pela Equação (2.14) e considerando-se o caso em que  $\omega = \omega_{pe}$ , podemos definir uma densidade eletrônica de plasma crítica ( $n_c$ ), em unidades do Sistema Internacional (SI), que delimita a ocorrência entre o regime de interação individual e o regime de interação coletiva, tal que:

$$n_c = 3,1411 \times 10^{-4} \omega^2 \quad (2.24)$$

Pela Equação (2.24), se um plasma apresenta densidade eletrônica menor que  $n_c$ , este estará em regime coletivo de interação com a radiação incidente, enquanto que se sua densidade eletrônica for maior que  $n_c$ , estará em um regime de interação individual.

Além disso, a radiação da onda incidente pode ser acoplada ao plasma ou por um modo RF-indutivo (através de um campo magnético oscilante) ou por um modo RF-capacitivo (através de um campo elétrico oscilante) ou por um modo MO/quase-óptico (campos eletromagnéticos oscilantes).

Plasmas gerados por descargas de acoplamento indutivo (plasmas magnetizados ou modo RF-indutivo) estão associados com correntes elétricas induzidas na superfície do plasma pela ação de campos magnéticos RF criados por bobinas externas ao meio de formação do plasma, que se encontram em um domínio típico de frequência entre 10kHz e 30MHz. Por esse motivo, uma vantagem de se produzir este tipo de plasma indutivo é que se evita o

contato de eletrodos com o meio em que os plasmas são gerados (não há *sputtering*, i.e., sem vaporização catódica), permitindo assim a formação de plasmas sem impurezas.

No caso de plasmas magnetizados, a radiação incidente que interage com o plasma deve ter sua frequência em ressonância com a girofrequência eletrônica ( $\omega_{ge}$ ), ou seja:

$$\omega \equiv \omega_{ge} = \frac{eB_0}{m_e} \quad (2.25)$$

Sendo,

$e$  – carga do elétron;

$m_e$  – massa do elétron;

$B_0$  – campo magnético externo.

Dessa forma, se  $\omega_{ge} \geq \omega_p$ , então o plasma magnetizado está em um regime de interação coletiva, em que a radiação pode penetrar no interior do plasma e interagir com os elétrons em ressonância com suas girofrequências. Caso contrário ( $\omega_{ge} < \omega_p$ ), este tipo de plasma encontra-se em um regime de interação individual em que a radiação interage fortemente com os elétrons individualmente na superfície do plasma.

Plasmas gerados por descargas de acoplamento capacitivo (ou modo RF-capacitivo) são aquecidos principalmente por campos elétricos RF criados entre eletrodos paralelos ou coaxiais que sustentam o plasma, e encontram-se em um domínio típico de frequência entre 1MHz e 100MHz.

Plasmas gerados por descargas de acoplamento quase-óptico (modo MO) são excitados por lançadores de ondas de superfícies (*surfatron* e/ou *surfaguide*) pela ação de campos elétricos e magnéticos de micro-ondas (MO), que se encontram em um domínio típico de frequência entre 1GHz e 300GHz.

Contudo, a fim de evitar que haja interferência em radiocomunicação e transmissões via satélite, as frequências de operação na geração de plasmas tecnológicos são fixas.

No caso de ondas RF a frequência é centrada em 13,56MHz e seus harmônicos. Para ondas MO, geralmente se utilizam 0,92GHz, 2,45GHz ou 300GHz.

Se um plasma é exposto a algum tipo de radiação RF ou MO com frequência menor que a frequência de plasma (regime de interação individual), a interação desta onda eletromagnética com o plasma ocorrerá em uma camada superficial podendo ser absorvida, espalhada ou refletida. Esta superfície de interação é conhecida como profundidade de penetração (*skin depth* ou *skin effect*) da radiação da onda incidente. Neste caso, a lei de Ohm pode ser aplicada da seguinte forma [22]:

$$\vec{j} = \sigma_p \vec{E} \quad (2.26)$$

Sendo,  $\vec{j}$  a densidade de corrente elétrica no plasma,  $\vec{E}$  o campo elétrico do plasma e  $\sigma_p$  a condutividade elétrica do plasma que é expressa como [22, 28]:

$$\sigma_p = \frac{n_e e^2}{m_e \nu_e} \quad (2.27)$$

sendo,  $e$  a carga do elétron,  $m_e$  a massa do elétron,  $n_e$  a densidade eletrônica e  $\nu_e$  a frequência de colisão eletrônica do plasma.

A fim de descrevermos a evolução do campo eletromagnético da onda de penetração no plasma vamos fazer uso das equações de Maxwell para um meio macroscopicamente neutro ( $\rho \approx 0$ ):

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.28a)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.28b)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.28c)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.28d)$$

Aplicando-se o operador rotacional na Equação (2.28b), temos:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}) \quad (2.29)$$

Como  $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 E$ , e considerando-se as Equações (2.28a) e (2.28b), obtemos que a Equação (2.29) passa a ser expressa como:

$$\nabla^2 E = \mu_0 \sigma_p \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.30)$$

Supondo que a solução temporal da Equação (2.30) seja da forma  $E_0 e^{i\omega t}$ , sabendo-se que  $\partial/\partial r \equiv ik$  e  $\partial/\partial t \equiv -i\omega$ , então encontramos que:

$$\begin{aligned} (-k^2 + \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 + i\omega \mu_0 \sigma_p) E_0 &= 0 \\ k^2 &= \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 + i\omega \mu_0 \sigma_p \end{aligned} \quad (2.31)$$

Sendo,  $k = 2\pi/\lambda$  o número de onda e  $\omega = 2\pi\nu$  a frequência angular da onda incidente no plasma. Se  $\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \ll \omega \mu_0 \sigma_p$ , então:

$$\begin{aligned} k^2 &\approx i\omega \mu_0 \sigma_p \\ k &\approx \sqrt{i\omega \mu_0 \sigma_p} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Como  $\sqrt{i} = \frac{1+i}{\sqrt{2}}$ , então:

$$k \approx (1+i) \sqrt{\frac{\omega \mu_0 \sigma_p}{2}} \quad (2.33)$$

Supondo agora que a solução espacial da onda incidente seja da forma  $E_0 e^{ik \cdot \vec{r}}$ , pela Equação (2.33), temos:

$$E(r) = E_0 e^{(i-1)\frac{r}{\delta}} \quad (2.34)$$

Sendo  $\delta$  definido como:

$$\delta = \left( \frac{1}{2} \mu_0 \omega \sigma_p \right)^{-1/2} \quad (2.35)$$

A Equação (2.34) descreve, portanto, o decréscimo de amplitude da onda ( $E_0$ ) durante sua penetração no plasma por um fator  $\exp(-r/\delta)$ . A Equação (2.35) representa a profundidade de penetração da onda no plasma [21, 28].

Aplicando as Equações (2.14) e (2.27) na Equação (2.35), encontramos que:

$$\delta = \frac{c}{\omega_p} \left( \frac{2\nu_e}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2.36)$$

sendo,  $c$  a velocidade da luz.

Pela Equação (2.36), temos que a profundidade de penetração é inversamente proporcional a frequência de plasma e diretamente proporcional à raiz quadrada da razão entre a frequência de colisão eletrônica e a frequência da onda incidente. Dessa forma, considerando-se por uma primeira aproximação que  $2\nu_e \approx \omega$ , notamos que a profundidade de penetração corresponde aproximadamente à distância que uma onda eletromagnética percorre em um meio (plasma) durante um período da frequência de plasma [28].

### 3 Alargamento de Linhas Espectrais

O perfil de uma linha espectral ( $\Phi_\lambda$ ) sofre processos de alargamento que dependem de mecanismos físicos e/ou experimentais. Neste sentido, os principais processos de alargamento das linhas ou bandas espectrais conhecidos são: natural, Doppler, ressonante, van der Waals, Stark e instrumental.

Os alargamentos Doppler e instrumental possuem perfis gaussianos ( $\Phi_G$ ) [29]:

$$\Phi_G(\Delta\lambda) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\lambda_G} e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda^2}{\Delta\lambda_G^2} \right)} \quad (3.1)$$

Sendo,  $\Delta\lambda_G$  a largura à meia-altura (FWHM, *Full Width Half Maximum*) de um perfil gaussiano ou normal. Por sua vez, os alargamentos natural, ressonante, van der Waals e Stark possuem perfis lorentzianos ( $\Phi_L$ ) [29]:

$$\Phi_L(\Delta\lambda) = \frac{\Delta\lambda_L}{\pi(\Delta\lambda^2 + \Delta\lambda_L^2)} \quad (3.2)$$

Sendo,  $\Delta\lambda_L$  a largura à meia-altura (FWHM) de um perfil lorentziano.

O perfil total de uma linha espectral observada possui, portanto, contribuições de perfis gaussianos e lorentzianos, sendo denominado por perfil Voigt ( $\Phi_{Voigt}$ ) ou perfil verdadeiro. De fato, este perfil final é o resultado da função de convolução entre perfis gaussianos e lorentzianos:

$$\Phi_{Voigt}(\Delta\lambda) = \Phi_G * \Phi_L = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_G(\Delta\lambda') \cdot \Phi_L(\Delta\lambda - \Delta\lambda') d(\Delta\lambda') \quad (3.3)$$

Dessa forma, aplicando-se as Equações (3.1) e (3.2) na Equação (3.3), obtemos a seguinte expressão para o perfil Voigt [29]:

$$\Phi_{\text{Voigt}}(\Delta\lambda) = \frac{\Delta\lambda_L}{\pi\Delta\lambda_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda'^2}{\Delta\lambda_G^2} \right)}}{(\Delta\lambda - \Delta\lambda')^2 + \Delta\lambda_L^2} d(\Delta\lambda')$$

$$\Phi_{\text{Voigt}}(\Delta\lambda) = \frac{a}{\pi\Delta\lambda_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{a^2 + (\xi - x)^2} dx \quad (3.4)$$

Sendo,  $x = \sqrt{\ln 2}(\Delta\lambda'/\Delta\lambda_G)$ ,  $a = \sqrt{\ln 2}(\Delta\lambda_L/\Delta\lambda_G)$  e  $\xi = \sqrt{\ln 2}(\Delta\lambda/\Delta\lambda_G)$ .

A Transformada de Fourier de uma função gaussiana ( $\mathcal{F}[\Phi_G]$ ) do domínio de comprimento de onda ( $\lambda$ ) para o domínio do tempo ( $t$ ) é dada por:

$$\mathcal{F}_\lambda \left[ \sqrt{\frac{\pi}{b}} e^{-\left(\frac{\pi^2}{b}\right)\lambda^2} \right] (t) = e^{-bt^2} \quad (3.5)$$

Logo, pela Equação (3.1), temos:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda} \left[ \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\lambda_G} e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda^2}{\Delta\lambda_G^2} \right)} \right] (t) = e^{-\left( \frac{\pi^2}{\ln 2} \Delta\lambda_G^2 \right) t^2} \quad (3.6)$$

Da mesma forma, a Transformada de Fourier de uma função lorentziana ( $\mathcal{F}[\Phi_L]$ ) do domínio de comprimento de onda ( $\lambda$ ) para o domínio do tempo ( $t$ ) é dada por:

$$\mathcal{F}_\lambda \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\lambda_0}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \right] (t) = e^{-\lambda_0|t|} \quad (3.7)$$

Logo pela Equação (3.2), temos:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda} \left[ \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda^2 + \Delta\lambda_L^2} \right] (t) = e^{-\Delta\lambda_L|t|} \quad (3.8)$$

Pelo Teorema da Convolução, temos que a Transformada de Fourier da convolução entre uma função  $f$  e outra função  $g$  ( $\mathcal{F}[f * g]$ ) é igual ao produto entre as Transformadas de Fourier de cada uma das funções envolvidas, ou seja:

$$\mathcal{F}[f * g] = \mathcal{F}[f] \cdot \mathcal{F}[g] \quad (3.9)$$

Dessa maneira, pela Equação (3.9), se realizarmos a convolução entre várias funções gaussianas, a Transformada de Fourier do domínio de comprimento de onda para o domínio do tempo desta convolução é dada por:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{G_1} * \Phi_{G_2} * \dots * \Phi_{G_n}](t) = \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{G_1}](t) \cdot \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{G_2}](t) \cdot \dots \cdot \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{G_n}](t) \quad (3.10)$$

Considerando-se o resultado da Equação (3.6) em (3.10), obtemos:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{G_1} * \Phi_{G_2} * \dots * \Phi_{G_n}](t) = e^{-\left(\frac{\pi^2}{\ln 2}\right)t^2(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)} \quad (3.11)$$

Fazendo-se a transformada inversa do resultado da Equação (3.11), temos:

$$\mathcal{F}_t \left[ e^{-\left(\frac{\pi^2}{\ln 2}\right)t^2(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)} \right] (\Delta\lambda) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)}} e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda^2}{\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2} \right)} \quad (3.12)$$

A largura à meia-altura de uma função gaussiana ( $\Delta\lambda_G$ ) é determinada quando esta função corresponde à metade de sua intensidade na posição de máximo da função:

$$\Phi_G|_{\Delta\lambda=\Delta\lambda_G} = \frac{1}{2} \Phi_G^{Máx} (\Delta\lambda = 0) \quad (3.13)$$

Para a gaussiana obtida na Equação (3.12), o máximo da função ocorre em:

$$\Phi_G^{Máx} (\Delta\lambda = 0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)}} \quad (3.14)$$

Logo, temos pelas Equações (3.12), (3.13) e (3.14):

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)}} e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda_G^2}{\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2} \right)} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi(\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2)}} \\ e^{-\ln 2 \left( \frac{\Delta\lambda_G^2}{\Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2} \right)} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\Delta\lambda_G^2 = \Delta\lambda_{G_1}^2 + \Delta\lambda_{G_2}^2 + \dots + \Delta\lambda_{G_n}^2 \quad (3.15)$$

Assim, considerando-se que no processo de alargamento, exista apenas a contribuição de perfis gaussianos associados aos mecanismos Doppler e instrumental ( $\Delta\lambda_{Doppler}$  e

$\Delta\lambda_{instrumental}$ ) para a largura à meia-altura do perfil gaussiano total observado ( $\Delta\lambda_G$ ), pela Equação (3.15) podemos escrever a seguinte relação [4, 30]:

$$\Delta\lambda_G^2 = \Delta\lambda_{Doppler}^2 + \Delta\lambda_{instrumental}^2 \quad (3.16)$$

Se realizarmos agora a convolução entre várias funções lorentzianas, considerando-se a Equação (3.9), a Transformada de Fourier do domínio de comprimento de onda para o domínio do tempo desta convolução é dada por:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{L_1} * \Phi_{L_2} * \dots * \Phi_{L_n}](t) = \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{L_1}](t) \cdot \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{L_2}](t) \cdot \dots \cdot \mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{L_n}](t) \quad (3.17)$$

Aplicando-se a definição da Equação (3.8) em (3.17), obtemos:

$$\mathcal{F}_{\Delta\lambda}[\Phi_{L_1} * \Phi_{L_2} * \dots * \Phi_{L_n}](t) = e^{-(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})|t|} \quad (3.18)$$

Fazendo-se a transformada inversa do resultado da Equação (3.18), temos:

$$\mathcal{F}_t[e^{-(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})|t|}](\Delta\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})}{\Delta\lambda^2 + (\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})^2} \quad (3.19)$$

A largura à meia-altura de uma função lorentziana ( $\Delta\lambda_L$ ) é determinada quando esta função corresponde à metade de sua intensidade na posição de máximo da função:

$$\Phi_L|_{\Delta\lambda = \Delta\lambda_L} = \frac{1}{2} \Phi_L^{Máx}(\Delta\lambda = 0) \quad (3.20)$$

Para a lorentziana obtida na Equação (3.19), o máximo da função ocorre em:

$$\Phi_L^{Máx}(\Delta\lambda = 0) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})} \quad (3.21)$$

Logo, pelas Equações (3.19), (3.20) e (3.21), temos que:

$$\frac{1}{\pi} \frac{(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})}{\Delta\lambda_L^2 + (\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})^2} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})}$$

$$\frac{2(\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})^2}{\Delta\lambda_L^2 + (\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n})^2} = 1$$

$$\Delta\lambda_L = (\Delta\lambda_{L_1} + \Delta\lambda_{L_2} + \dots + \Delta\lambda_{L_n}) \quad (3.22)$$

Desse modo, considerando-se que no processo de alargamento os perfis lorentzianos associados aos mecanismos natural, ressonante, van der Waals e Stark ( $\Delta\lambda_{natural}$ ,  $\Delta\lambda_{ressonante}$ ,  $\Delta\lambda_{Waals}$  e  $\Delta\lambda_{Stark}$ ) contribuem para a largura à meia-altura do perfil lorentziano total observado ( $\Delta\lambda_L$ ) de uma linha espectral, pela Equação (3.22), podemos escrever a expressão [4, 30]:

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{natural} + \Delta\lambda_{ressonante} + \Delta\lambda_{Waals} + \Delta\lambda_{Stark} \quad (3.23)$$

Por uma fórmula aproximada, a largura à meia-altura de um perfil Voigt ( $\Delta\lambda_V$ ) se relaciona com os componentes FWHM finais de perfil gaussiano ( $\Delta\lambda_G$ ) e lorentziano ( $\Delta\lambda_L$ ) através de uma expressão fornecida por [31]:

$$\Delta\lambda_V \approx \left[ \left( \frac{\Delta\lambda_L}{2} \right)^2 + (\Delta\lambda_G)^2 \right]^{1/2} + \left( \frac{\Delta\lambda_L}{2} \right) \quad (3.24)$$

A seguir vamos descrever cada um dos processos responsáveis pelos alargamentos de linhas espectrais, bem como apresentar as expressões das respectivas larguras à meia-altura (FWHM) associadas com os perfis característicos de cada mecanismo.

### 3.1 Alargamento Natural

O perfil originado pelo alargamento natural de uma linha espectral é intrínseco ao processo de radiação e está associado ao tempo de vida de estados excitados de uma determinada espécie química. Em mecânica quântica a emissão ou absorção de um fóton está intimamente relacionada com a natureza do átomo em questão através do princípio de incerteza de Heisenberg (Equação 3.25). Segundo este princípio, se considerarmos um átomo em um

determinado estado excitado, então a duração do tempo de vida médio deste estado ( $\Delta t$ ) está diretamente vinculada com a incerteza da energia ( $\Delta E$ ) deste estado excitado da seguinte forma [32]:

$$\Delta E \Delta t = \frac{h}{4\pi} \quad (3.25)$$

Se existir um grande número de estados para o qual um átomo possa fazer uma determinada transição, então a probabilidade de ocorrer uma transição entre dois estados deste átomo é bastante considerável. Portanto, neste caso,  $\Delta t$  é pequeno, porém pelo princípio de indeterminação de Heisenberg, a incerteza do nível de energia é grande. Nestas circunstâncias, uma maior incerteza no domínio da energia de um estado específico implica em uma ampla quantidade de frequências envolvida na transição deste estado (Figura 3.1). Assim, todas as linhas resultantes desta transição serão obrigatoriamente alargadas.

Pela Equação (3.25), considerando-se que a incerteza da energia em relação a um estado  $s$  seja  $\Delta E_s = h\Delta\nu_s$  e que o tempo de transição correspondente seja  $\Delta t_s = \tau_s$ , temos:

$$\Delta\nu_s = \frac{1}{4\pi\tau_s} \quad (3.26)$$

Como  $\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda^2$  e o inverso de  $\tau_s$  corresponde ao Coeficiente de Einstein  $A_s$ , então a Equação (3.26) pode se expressa como:

$$\Delta\lambda_s = \frac{\lambda_s^2}{4\pi c} A_s \quad (3.27)$$

Dessa forma, pela Equação (3.27), se considerarmos que uma determinada transição ocorra entre dois níveis excitados  $s \rightarrow i$  (Figura 3.1), a largura à meia-altura (FWHM) do alargamento natural da linha desta transição ( $\Delta\lambda_{natural}$ ) pode ser caracterizada pela soma dos coeficientes de probabilidade de transição de Einstein entre os níveis considerados a partir da seguinte forma [17, 33]:

$$\Delta\lambda_{natural} = \frac{\lambda_{si}^2}{4\pi c} \left( \sum_{n<s} A_{sn} + \sum_{m<i} A_{im} \right) \quad (3.28)$$

Sendo  $\lambda_{si}$  o comprimento de onda referente à transição entre os níveis superior  $s$  e inferior  $i$ , bem como as somatórias sendo referentes aos Coeficientes de Einstein (inverso do tempo de vida da transição) destes níveis (veja Apêndice B, Seção B.1.3 e B.2.3).

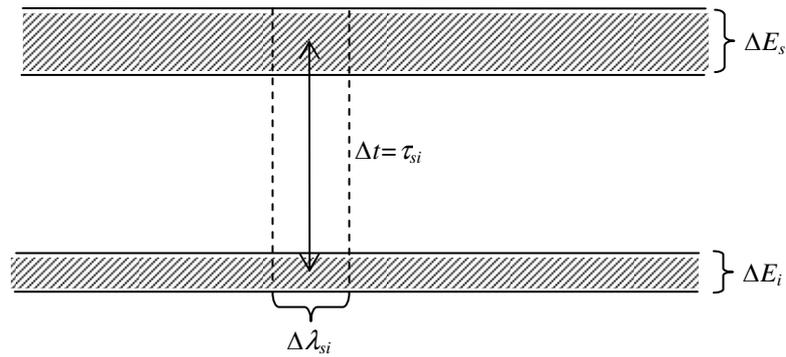


FIGURA 3.1 – Processo de alargamento natural de linhas espectrais com os respectivos níveis de energias envolvidos na transição.

### 3.2 Alargamento Doppler

O alargamento Doppler é consequência do movimento térmico (aleatório) de espécies químicas em um meio gasoso. Considerando-se que as velocidades das partículas deste sistema sejam descritas por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, temos que:

$$\frac{dN(V)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-v^2/V_0^2} \frac{dV}{V_0} \quad (3.29)$$

sendo  $dN(V)/N$  a fração de partículas com velocidades entre  $V$  e  $V+dV$ .

O segundo momento desta distribuição de energia normalizada é dado por:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V^2 e^{-V^2/V_0^2} \frac{dV}{V_0} = \frac{1}{2} V_0^2 \quad (3.30)$$

A Equação (3.30) representa a velocidade quadrática média das partículas que se deslocam radialmente em relação a uma direção de observação, correspondendo à apenas um grau de liberdade para o sistema de partícula considerado. Para um sistema de gás monoatômico de massa atômica  $m_h$ , a energia cinética  $E_c$  associada com o movimento térmico caracterizado por uma temperatura translacional  $T_h$  é igual à:

$$E_c = \frac{1}{2} m_h \langle V^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T_h \quad (3.31)$$

Sendo,  $k_B$  a constante de Boltzmann. Assim, aplicando-se a Equação (3.30) em (3.31), temos:

$$V_0 = \sqrt{\frac{2}{m_h} k_B T_h} \quad (3.32)$$

Vamos supor que um dado fóton com energia  $h\nu_0$  é emitido por um sistema de partículas em repouso em relação ao referencial de um observador (Figura 3.2a). Quando estas partículas emissoras se aproximam ou se afastam do observador na direção da sua linha de visada com uma velocidade  $\vec{V}_0$  (Figura 3.2b), então este fóton terá uma energia  $h\nu$  do ponto de vista deste observador (deslocamento Doppler), tal que:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \pm \frac{V_0}{c} \quad (3.33)$$

Sabendo-se que  $\lambda_0\nu_0 = c$ , então  $\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$ . Assim, aplicando-se a Equação (3.32) em (3.33),

encontramos:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \pm \sqrt{\frac{2}{m_h c^2} k_B T_h} \quad (3.34)$$

Para obtermos a largura à meia-altura (FWHM) deste tipo de alargamento ( $\Delta\lambda_{Doppler}$ ), devemos multiplicar a Equação (3.34) por um fator  $2\sqrt{\ln 2}$  [34]. Assim obtemos a relação abaixo [17, 33, 34]:

$$\Delta\lambda_{doppler} = \lambda_0 \sqrt{\frac{8k_B T_h \ln 2}{m_h c^2}}$$

$$\Delta\lambda_{doppler} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda_{si} \sqrt{\frac{T_h [K]}{M_h [gmol^{-1}]}} \quad (3.35)$$

Sendo  $\lambda_{si} \equiv \lambda_0$  correspondente ao comprimento de onda referente à transição entre os níveis superior  $s$  e inferior  $i$ ;  $M_h$  é a fração molar da espécie emissora ou absorvedora do sistema de partículas.

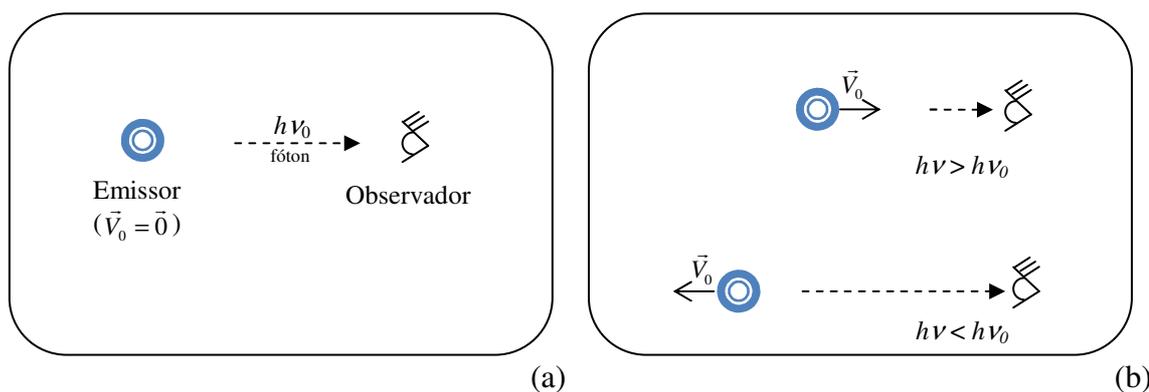


FIGURA 3.2 – Efeito Doppler para uma partícula emissora (emissor): (a) em repouso em relação ao observador; (b) se afastando ou se aproximando com velocidade  $V_0$  em relação ao observador.

### 3.3 Alargamento por Colisão (ou por Pressão)

Os alargamentos de linhas espectrais descritos nas Seções 3.1 e 3.2 são decorrentes de propriedades intrínsecas à emissão atômica e de efeitos do movimento térmico coletivo destes átomos em um meio gasoso. No entanto, externos às próprias partículas emissoras ou absorvedoras, existem outros mecanismos importantes que também promovem os processos de alargamento das linhas espectrais. Estes processos resultam da interação entre partículas emissoras ou absorvedoras com as demais espécies que as circundam (neutras ou carregadas), ou seja, o potencial elétrico de cada partícula perturbadora envolvida no processo interage com o núcleo atômico e a órbita eletrônica de partículas emissoras ou absorvedoras.

Esta interação (ou colisão) perturba os níveis de energia das espécies emissoras ou absorvedoras. A consequência da ação coletiva destas perturbações sobre estas espécies é alargar ou deslocar a linha espectral correspondente à transição ocorrida. Todos os fenômenos que se enquadram neste tipo de mecanismo de alargamento são normalmente denominados por processos de alargamento e/ou deslocamento por colisão, sendo também empregado muitas vezes o termo alargamento e/ou deslocamento por pressão.

Existem duas teorias principais para descrever o alargamento por colisão. Uma refere-se a perturbações fracas (bastante frequentes) que provocam pequenos alargamentos geralmente associados à região central das linhas espectrais, conhecida como *teoria de deslocamento de fase por impacto* (ou *teoria de alargamento por impacto*). A outra trata de perturbações fortes (pouco frequentes) que na maioria das vezes determinam o surgimento de "asas" nas linhas espectrais, denominada por *teoria de alargamento quase-estático* ou *estatístico*.

A abordagem da teoria de alargamento por impacto supõe que o tempo entre colisões ( $\tau_{col}$ ) possui uma duração muito curta em comparação com o tempo durante o qual a

espécie perturbada está emitindo ou absorvendo radiação ( $\tau_{rad}$ ), ou seja,  $\tau_{col} \ll \tau_{rad}$ . Enquanto que a teoria de alargamento quase-estático se aplica quando a colisão apresenta um tempo muito maior do que o tempo de radiação, i.e.,  $\tau_{col} \gg \tau_{rad}$ .

### **Teoria de Alargamento por Impacto**

Considere que a perturbação de um nível de energia ( $\Delta E$ ) de uma partícula emissora, que seja causada pela passagem de outra partícula (perturbadora), tenha uma dependência com a distância  $r$  da seguinte forma [35]:

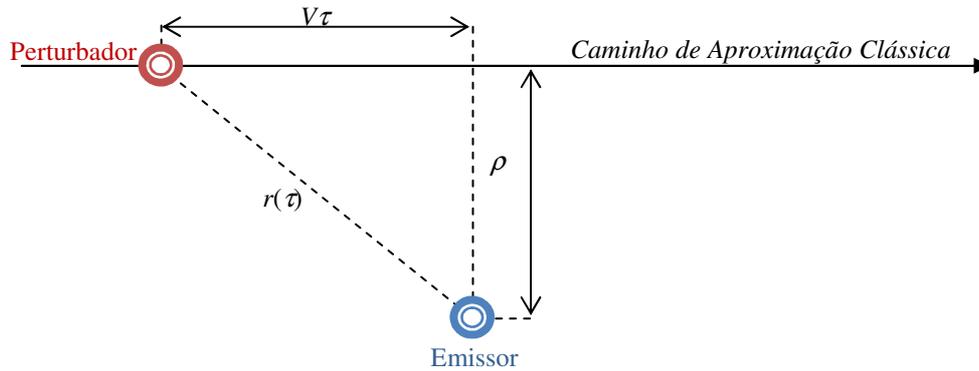
$$\Delta E = h\Delta\nu \approx r^{-n} \quad (3.36)$$

Dessa forma, esta perturbação por colisão conduz a uma mudança na frequência de emissão de um fóton dada por [35]:

$$\Delta\nu = C_n r^{-n} \quad (3.37)$$

sendo  $C_n$  a constante de interação, que pode ser determinada empiricamente [35].

Estas colisões apresentam interações de "longo alcance" por terem uma origem *coulombiana*. A distância de máxima aproximação entre as partículas em colisão é comumente referida como distância ou parâmetro de impacto  $\rho$  (Figura 3.3). Como na teoria de alargamento por impacto as colisões são de curta duração e pouco intensas, podemos supor que os perturbadores das partículas emissoras praticamente não alteram sua trajetória inicial (Figura 3.3). Esta suposição é conhecida como *caminho de aproximação clássica*.

FIGURA 3.3 – Definição do parâmetro de impacto  $\rho$ .

Definimos que uma determinada colisão ocorre quando é verificada a interrupção da radiação emitida como consequência de um determinado desvio de fase ( $\eta$ ) tornar-se suficientemente elevado [35]. Este desvio de fase pode ser calculado a partir da seguinte expressão [35]:

$$\eta = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\nu(\tau) d\tau \quad (3.38)$$

Aplicando-se a Equação (3.37) em (3.38), temos:

$$\eta = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} C_n r^{-n}(\tau) d\tau \quad (3.39)$$

Além disso, pela Figura 3.3, observamos que  $r(\tau) = \sqrt{\rho^2 + (V\tau)^2}$ , então a Equação (3.39) pode ser reescrita como:

$$\eta = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} C_n \frac{1}{[\rho^2 + (V\tau)^2]^{n/2}} d\tau \quad (3.40a)$$

Sabendo-se que  $2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} C_n \frac{1}{[\rho^2 + (V\tau)^2]^{n/2}} d\tau = \frac{2\pi C_n a_n}{V\rho^{n-1}}$ , então:

$$\eta = \frac{2\pi C_n a_n}{V\rho^{n-1}} \quad (3.40b)$$

Logo, pela Equação (3.40b), o parâmetro de impacto pode ser expresso como:

$$\rho = \left( \frac{2\pi C_n a_n}{V\eta} \right)^{1/(n-1)} \quad (3.41a)$$

Sendo [35]:

$$a_n = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma[(n-1)/2]}{\Gamma[n/2]} = \pi, 2, \frac{\pi}{2}, \frac{4}{3}, \frac{3\pi}{8}, \dots; \quad \text{para } n = 2, 3, 4, 6, \dots \quad (3.41b)$$

Pela Equação (3.41a), notamos que quanto menor o valor do desvio de fase, maior o valor do parâmetro de impacto associado. A condição para que o parâmetro de impacto produza o menor desvio de fase possível (limite inferior dado por  $\eta = 1$ ) define o chamado *raio de Weiskopf* ( $\rho_0$ ):

$$\rho_0 = \left( \frac{2\pi C_n a_n}{V} \right)^{1/(n-1)} \quad (3.42)$$

O livre caminho médio ( $l$ ) percorrido pela partícula emissora antes da colisão é definido como [22]:

$$l = \frac{1}{\sigma N_p} \quad (3.43)$$

Sendo,  $N_p$  a densidade de partículas perturbadoras e  $\sigma$  a secção de choque da colisão.

Por sua vez, o *raio de Weiskopf* define a distância dentro da qual qualquer colisão pode ser efetuada. Dessa forma, este raio pode ser usado para calcular a secção de choque transversal  $\sigma = \pi\rho_0^2$  da colisão, bem como para inferir a frequência média de colisões ( $\nu_{col} = 1/\tau_{col}$ ) determinada como [22]:

$$\begin{aligned} \nu_{col} &= \frac{1}{\tau_{col}} = \frac{V}{l} \\ \nu_{col} &= \frac{1}{\tau_{col}} = \pi\rho_0^2 N_p V \end{aligned} \quad (3.44)$$

Podemos definir uma velocidade média relativa entre a partícula perturbadora e a partícula emissora tal que [21, 36]:

$$V = \langle V \rangle_{rel} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

Sendo  $\mu$  a massa reduzida do sistema irradiador-perturbador,  $T$  a temperatura do meio e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

O desenvolvimento da teoria de alargamento por impacto assume que as colisões são adiabáticas, ou seja, que as perturbações de energia são devidas tão somente a processos colisionais e, portanto, a nenhum outro tipo de processo. Sabemos que o inverso da duração média entre colisões é fornecido pela Equação (3.44). Então, pelo princípio de incerteza de Heisenberg para partículas em colisão, temos:

$$\Delta E \tau_{col} = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta \nu = \frac{\nu_{col}}{4\pi} = \frac{1}{4} \rho_0^2 N_p V \quad (3.46)$$

Aplicando-se a Equação (3.42) em (3.46), obtemos:

$$\Delta \nu = \frac{1}{4} N_p V \left( \frac{2\pi C_n a_n}{V} \right)^{2/(n-1)} \quad (3.47)$$

Se aplicarmos a Equação (3.45) em (3.47) e, além disso, levando-se em consideração o fato de que  $\Delta \nu = (c/\lambda^2)\Delta\lambda$ , então a Equação (3.47) pode ser expressa como:

$$\Delta \lambda = \frac{1}{4c} N_p \lambda^2 (2\pi C_n a_n)^{2/(n-1)} \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{(n-3)/2(n-1)} \quad (3.48)$$

A Equação (3.48) representa a largura à meia-altura associada com o alargamento por colisão previsto pela teoria por impacto.

### **Teoria de Alargamento Quase-Estático**

O desenvolvimento da teoria de alargamento quase-estático é bastante semelhante na forma e conteúdo daquela exigida pela teoria de alargamento por impacto. Como já foi dito anteriormente, a diferença entre as duas teorias está no fato de que o tempo de colisão é muito maior do que o tempo de radiação no caso da teoria quase-estática, tal que do ponto de vista da espécie irradiadora, as partículas perturbadoras parecem estar congeladas no tempo e espaço (Figura 3.4).

Dessa forma, a perturbação decorre apenas da ação de campos elétricos externos. Como na teoria de alargamento quase-estático todas as partículas estão fixas no espaço e uma vez que estamos preocupados principalmente com as perturbações intensas que formam as "asas" das linhas espectrais, então os campos elétricos perturbadores irão corresponder à soma de todos os campos elétricos das partículas que se encontram apenas na vizinhança próxima da partícula perturbada (Figura 3.4).

Esta hipótese implica que todos os perturbadores tenham posição e momento bem definidos em relação à espécie perturbada. Isto é equivalente ao caminho de aproximação clássica da teoria de alargamento por impacto, em que a dinâmica e a posição dos perturbadores estão especificadas durante todo o tempo de interação, os quais não são tão afetados durante o processo de colisão. Porém, a título de simplificação, supomos que o campo elétrico perturbativo total seja devido apenas ao campo da partícula perturbadora mais próxima da partícula emissora ou absorvedora. Esta aproximação é dita *aproximação do vizinho-próximo* (Figura 3.4) em que o alargamento da linha é determinado por "colisões estáticas" com a partícula perturbadora mais próxima.

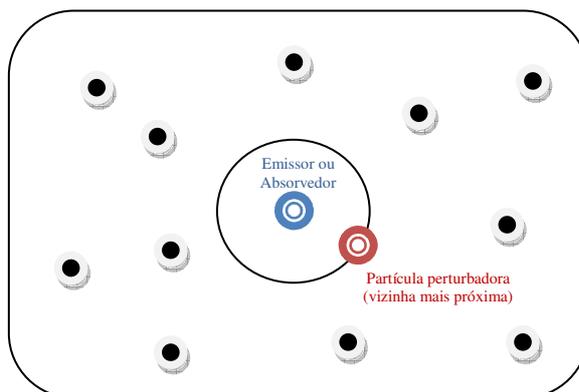


FIGURA 3.4 – Configuração para uma colisão quase-estática.

Devido à grande mobilidade dos elétrons, a teoria de alargamento por impacto descreve as variações bruscas na fase das ondas emitidas por estas partículas eletrônicas, enquanto que o regime das partículas mais pesadas (íons), por serem mais lentas, é descrito pela teoria de alargamento quase-estático.

### 3.3.1 Alargamento Ressonante

A causa do alargamento ressonante está vinculada a processos de colisão entre partículas de uma mesma espécie, ou seja, se a partícula emissora ou absorvedora é idêntica àquela perturbadora, bem como o estado inicial ou final dessa partícula emissora ou absorvedora esteja conectado (em ressonância) com o estado fundamental do perturbador [33, 34]. Este processo de alargamento é descrito pela teoria de alargamento por impacto. Sabemos que para uma transição ressonante o potencial no qual a partícula emissora está imersa é propor-

cional à  $r^{-3}$  [35]. Logo, para uma linha espectral que sofra alargamento ressonante ( $n = 3$ ), a fórmula (3.48) assume a seguinte forma:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{1}{4c} N_p \lambda^2 (2\pi C_3 a_3) \quad (3.49)$$

Neste caso, o coeficiente de interação  $C_3$  é dado por [34]:

$$C_3 = \frac{e^2 f_{fi}}{32\pi^3 \epsilon_0 m_e \lambda_{fi}} \sqrt{\frac{g_f}{g_i}} \quad (3.50)$$

Sendo,

$e$  – carga eletrônica;

$m_e$  – massa do elétron;

$\lambda_{if}$  – comprimento de onda referente à transição entre os níveis inicial  $i$  e fundamental  $f$ ;

$f_{fi}$  – força de oscilador referente à transição entre os níveis inicial  $i$  e fundamental  $f$ ;

$g_f$  – peso estatístico do nível fundamental  $f$ ;

$g_i$  – peso estatístico do nível inicial  $i$ ;

Dessa forma, aplicando-se a Equação (3.50) em (3.49) e considerando-se pela Equação (3.41b) que  $a_3 = 2$ , obtemos:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{e^2 f_{fi}}{16\pi^2 \epsilon_0 m_e c} n_f \lambda_{fi} \left( \frac{g_f}{g_i} \right)^{1/2} \quad (3.51)$$

Sendo  $n_f$  a densidade de partículas perturbadoras ( $N_p$ ) no estado fundamental.

A Equação (3.51) representa a expressão final para a largura à meia-altura (FWHM) do perfil de alargamento ressonante ( $\Delta\lambda_{\text{ressonante}}$ ), que é lorentziano [33, 34].

### 3.3.2 Alargamento van der Waals

O alargamento van der Waals está associado com a colisão entre partículas de espécies e estados de nível de energia diferentes, i.e., as partículas perturbadoras ( $p$ ) não são semelhantes àquelas emissoras ou absorvedoras e não possuem estados ressonantes de energia com estas partículas emissoras ou absorvedoras. Este processo de alargamento é descrito pela teoria de alargamento por impacto. Sabemos que o potencial associado com a força de van der Waals entre quaisquer átomos, em quaisquer estados, é proporcional à  $r^{-6}$  [35]. Logo, para o caso deste tipo de alargamento ( $n = 6$ ), a fórmula (3.48) assume a seguinte forma:

$$\Delta\lambda_{\text{waals}} = \frac{1}{4c} N_p \lambda^2 (2\pi C_6 a_6)^{2/5} \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{3/10} \quad (3.52)$$

Neste caso, o coeficiente de interação  $C_6$  é dado por [36, 37]:

$$C_6 = e^2 \alpha R_j^2 \quad (3.53a)$$

$$\alpha = \frac{9}{2} \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \right)^3 \quad (3.53b)$$

$$R_j^2 = \frac{1}{2} \frac{E_H}{E_\infty - E_j} \left[ 5 \frac{z^2 E_H}{E_\infty - E_j} + 1 - 3l_j(l_j + 1) \right]; \quad \begin{cases} j=s \text{ para nível superior} \\ j=i \text{ para o nível inferior} \end{cases} \quad (3.53c)$$

Sendo,

$\alpha$  – coeficiente de polarizabilidade atômica média;

$R_j^2$  - diferença entre o quadrado das coordenadas vetoriais (em unidades de átomo de Bohr)

do nível superior  $s$  e inferior  $i$ ;

$h$  – constante de Planck;

$e$  – carga eletrônica;

$m_e$  – massa do elétron;

$E_H$  – energia de ionização do átomo de hidrogênio (partícula irradiadora);

$E_\infty$  – energia de ionização da espécie emissor-absorvedora (i.e., irradiadora);

$E_j$  – energia do estado superior  $s$  ou inferior  $i$  da transição;

$l_j$  – número quântico orbital dos estados eletrônicos superior  $s$  ou inferior  $i$  das espécies irradiadoras;

$z$  – número de cargas efetivas ( $z=1$  para espécie irradiadora neutra,  $z=2$  para espécie irradiadora uma vez ionizada, e assim sucessivamente).

Dessa forma, aplicando-se as Equações (3.53a) e (3.53b) em (3.52) e considerando-se pela Equação (3.41b) que  $a_6 = 3\pi/8$ , temos:

$$\Delta\lambda_{\text{waals}} = \frac{1}{4c} N_p \lambda^2 \left( 2\pi \frac{27\pi e^2}{16} \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \right)^3 R_j^2 \right)^{2/5} \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{3/10} \quad (3.54)$$

Pela lei dos gases perfeitos aplicada às partículas perturbadoras e considerando-se a fração percentual molar destas partículas ( $\chi_p$ ) no meio, temos que:

$$\begin{aligned} (PV = n_p k_B T) \cdot \sum_p \chi_p \\ \frac{P}{k_B T} \sum_p \chi_p = \frac{n_p}{V} \sum_p \chi_p = N_p \sum_p \chi_p \end{aligned} \quad (3.55)$$

Sendo,

$P$  – pressão do gás;

$T$  – temperatura do gás;

$k_B$  – constante de Boltzmann;

$V$  – volume do gás

$N_p$  – número de partículas perturbadoras por volume do gás.

Aplicando-se a Equação (3.55) em (3.54), encontramos:

$$\Delta\lambda_{\text{waals}} = \frac{1}{4c} \lambda^2 \left( 2\pi \frac{27\pi e^2}{16} \left( \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} \right)^3 R_j^2 \right)^{2/5} \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{3/10} \frac{P}{k_B T} \sum_p \chi_p$$

$$\Delta\lambda_{\text{waals}} = \frac{1}{4c} \lambda_{si}^2 \left( \frac{27h^5 \epsilon_0^3 R_j^2}{8\pi m_e^3 e^4} \right)^{2/5} \left( \frac{8k_B T_g}{\pi} \right)^{3/10} \frac{P}{k_B T} \sum_p \frac{\chi_p}{\mu^{3/10}} \quad (3.56)$$

Sendo  $\lambda^2 \equiv \lambda_{si}^2$  o comprimento de onda referente à transição entre os níveis superior  $s$  e inferior  $i$ . A Equação (3.56) representa a expressão final para a largura à meia-altura do perfil de alargamento van der Waals ( $\Delta\lambda_{\text{waals}}$ ), que é lorentziano [33, 34].

### 3.3.3 Alargamento Stark

O mecanismo de alargamento de linhas espectrais relacionado ao efeito Stark é denominado por alargamento Stark. Este efeito surge por causa da interação entre os momentos de dipolo elétrico ( $\vec{d}$ ) de átomos e/ou moléculas emissoras com os campos elétricos estáticos ( $\vec{E}$ ) externos ou intrínsecos ao sistema de partículas carregadas, no qual estas espécies emissoras estão imersas. Portanto, este alargamento é descrito majoritariamente pela teoria de alargamento quase-estático.

Neste caso, consideramos que esta interação corresponde a uma fraca perturbação no sistema. Em mecânica quântica, se a perturbação não é demasiadamente grande, as diversas quantidades físicas associadas ao sistema perturbado (autovalores de energia e autoestados correspondentes) podem ser expressas como sendo "correções" em relação a sistemas simples de solução exata [38, 39].

Pela configuração imposta pelo efeito Stark (ou seja, a perturbação está associada a um campo eletrostático), temos que utilizar o formalismo da teoria de perturbação independente do tempo para descrever o processo de interação devido a este efeito. Consideremos inicialmente que o sistema não-perturbado seja representado por uma hamiltoniana  $H_0$ , que é assumida como independente do tempo. Os níveis de energia ( $\varepsilon_n^0$ ) e autoestados ( $|\Psi_n^0\rangle$ ) desta configuração não-perturbada são conhecidos, sendo sua equação de autovalor independente do tempo dada por [38, 39]:

$$H_0|\Psi_n^0\rangle = \varepsilon_n^0|\Psi_n^0\rangle \quad (3.57)$$

Vamos agora introduzir uma perturbação ao sistema. Dessa forma, a hamiltoniana total do sistema perturbado ( $H$ ) se escreve como [38, 39]:

$$H = H_0 + H' \quad (3.58a)$$

Com  $H' = \sum_{i \neq 0} \alpha^i H^i$  sendo a hamiltoniana de perturbação e  $\alpha^i$  o parâmetro de perturbação associado com as  $i$ -ésimas ordens de perturbação. Neste caso, lembramos que para o efeito Stark, a hamiltoniana de perturbação ( $H'$ ) se escreve como [38, 39]:

$$H' = \vec{d} \cdot \vec{E} \quad (3.58b)$$

Os níveis de energia ( $\varepsilon_n$ ) e autoestados ( $|\Psi_n\rangle$ ) do sistema perturbado também são conhecidos, sendo sua equação de autovalor independente do tempo dada por [38, 39]:

$$(H_0 + H')|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle \quad (3.59)$$

Sendo,  $\varepsilon_n = \sum_{i \geq 0} \alpha^i \varepsilon_n^i$  e  $|\Psi_n\rangle = \sum_{i \geq 0} \alpha^i |\Psi_n^i\rangle$  para as  $i$ -ésimas ordens de perturbação.

Expandindo-se a Equação (3.59) em uma série infinita em potências de  $\alpha^i$ , podemos obter a equação de autovalor de primeira ordem para o sistema perturbado [38, 39]:

$$H_0|\Psi_n^1\rangle + H'|\Psi_n^0\rangle = \varepsilon_n^0|\Psi_n^1\rangle + \varepsilon_n^1|\Psi_n^0\rangle \quad (3.60)$$

Como os autoestados não-perturbado e perturbado são ortonormalizados, para o caso de correção de primeira aproximação, temos que [38, 39]:

$$\langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle = \langle \Psi_n^1 | \Psi_n^1 \rangle = 1 \quad (3.61a)$$

$$\langle \Psi_n^1 | \Psi_n^0 \rangle = 0 \quad (3.61b)$$

Dessa forma, multiplicando-se a Equação (3.60) pelo autoestado conjugado não-perturbado  $\langle \Psi_n^0 |$ , encontramos a relação para a energia de perturbação de primeira ordem ( $\varepsilon_n^1$ ) associada ao sistema:

$$\varepsilon_n^1 = \langle \Psi_n^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle \quad (3.62)$$

A fim de encontrarmos a relação para o autoestado perturbado de primeira ordem ( $|\Psi_n^1\rangle$ ), introduzimos um novo autoestado não-perturbado  $|\Psi_m^0\rangle$  ortogonal à  $|\Psi_n^0\rangle$ , tal que, por sua resolução de identidade ou completeza:  $\sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \langle \Psi_m^0| = \sum_n |\Psi_n^0\rangle \langle \Psi_n^0| = 1$ , temos que:

$$\begin{aligned} H' |\Psi_n^0\rangle &= \left( \sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \langle \Psi_m^0| \right) H' |\Psi_n^0\rangle + \left( \sum_n |\Psi_n^0\rangle \langle \Psi_n^0| \right) H' |\Psi_n^0\rangle \\ H' |\Psi_n^0\rangle &= \left( \sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \langle \Psi_m^0| \right) H' |\Psi_n^0\rangle + \varepsilon_n^1 |\Psi_n^0\rangle \\ (H' - \varepsilon_n^1) |\Psi_n^0\rangle &= \left( \sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \langle \Psi_m^0| \right) H' |\Psi_n^0\rangle \end{aligned} \quad (3.63)$$

Pela Equação (3.60), temos que  $(H_0 - \varepsilon_n^0) |\Psi_n^1\rangle = (\varepsilon_n^1 - H') |\Psi_n^0\rangle$ . Logo a Equação (3.63) pode ser expressa como:

$$-(H_0 - \varepsilon_n^0) |\Psi_n^1\rangle = \left( \sum_{m \neq n} |\Psi_m^0\rangle \langle \Psi_m^0| \right) H' |\Psi_n^0\rangle \quad (3.64)$$

Multiplicando-se a Equação (3.64) por  $\langle \Psi_m^0 |$ , encontramos:

$$-(H_0 - \varepsilon_n^0) \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle \quad (3.65)$$

Sabendo-se que  $\varepsilon_m^0$  também é um autovalor de  $H_0$ , então pela Equação (3.65):

$$-(\varepsilon_m^0 - \varepsilon_n^0) \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle$$

$$(\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0) \langle \Psi_m^0 | \Psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle$$

Logo [38, 39]:

$$|\Psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle}{(\varepsilon_n^0 - \varepsilon_m^0)} |\Psi_m^0\rangle \quad (3.66)$$

Pela Equação (3.66), verificamos que o autoestado perturbado de primeira ordem ( $|\Psi_n^1\rangle$ ) possui uma contribuição associada a cada autoestado de energia para  $m \neq n$ . Cada termo da Equação (3.66) é proporcional aos elementos da matriz  $\langle \Psi_m^0 | H' | \Psi_n^0 \rangle$ , bem como inversamente proporcional a diferença de energia entre os autoestados  $n$  e  $m$ .

Procedimentos análogos devem ser feitos para obtenção da correção de perturbação para ordens superiores ( $i = 2, 3, 4, \dots$ ), tanto para os autovalores de energia, quanto para seus autoestados associados, mas que não são aqui apresentados.

Portanto, com base na teoria quântica de perturbação independente do tempo, o mecanismo Stark promove a subdivisão dos níveis eletrônicos associados a estas partículas emissoras, ou seja, a perturbação gerada pelo campo elétrico estático das cargas presentes no meio quebra a simetria de estados (degenerescência<sup>3</sup>) de átomos e/ou moléculas do sistema. A consequência desta não-degenerescência de estados faz com que surjam várias componentes

---

<sup>3</sup> Em teoria quântica, a degenerescência de estados eletrônicos de um átomo ocorre quando diferentes estados de ocupação possíveis são os mesmos para mais de um elétron, ou seja, os autoestados degenerados de um átomo possuem autovalores idênticos para uma dada hamiltoniana do sistema.

de transição eletrônica com diferentes energias próximas umas das outras, caracterizando assim o alargamento da linha em questão.

Atualmente, esta configuração de interação entre diferentes espécies carregadas no processo de perturbação quase-estática, associada com a distribuição de campo elétrico no meio, é descrita de forma mais completa e realística pela teoria Gig-Card [40, 41]. Nos trabalhos em que esta teoria é abordada [40, 41], são apresentadas por seus autores diversas tabelas contendo os perfis de linhas para as séries de Balmer do hidrogênio que foram obtidos para um amplo conjunto densidades e temperaturas eletrônicas, bem como incluem os efeitos relacionados à massa dos íons neste modelo.

A teoria Gig-Card [40, 41] considera um plasma fracamente acoplado, macroscopicamente neutro, homogêneo e isotrópico, em que as partículas (íons e elétrons livres) são independentes classicamente (apesar de esta teoria considerar os efeitos devido à correlação existente entre partículas carregadas com sinais opostos) e movem-se ao longo de caminhos retilíneos com velocidades constantes. Esta aproximação é conhecida como *Caminho de Aproximação Clássica* (Seção 3.3). O plasma é ainda considerado em equilíbrio termodinâmico, de modo que a distribuição de velocidades é descrita por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. A fim de considerar a cinética das partículas emissoras, os autores desta teoria utilizaram o modelo de íon- $\mu$  [42] que considera o emissor em repouso e a distribuição de velocidade dos íons é correspondente a uma distribuição de Maxwell, tendo partículas com uma massa igual à *massa reduzida* do conjunto emissor-perturbador.

Modelos que estudam o alargamento por pressão utilizando o formalismo quântico, consideram separadamente a evolução do conjunto de emissores e de perturbadores. Esta separação do sistema em dois subsistemas tem sido utilizada por vários modelos teóricos até o momento, como por exemplo, pela teoria GKS [43] que modela por cálculos numéricos o alargamento da linha  $H_\beta$  por impacto eletrônico apenas.

De fato, é comum considerarmos a partir de um ponto de vista dinâmico e estatístico, que as partículas carregadas em um plasma sejam independentes. Isso nos permite usar o *Caminho de Aproximação Clássica* para delinear as trajetórias destas partículas e aplicar a função de distribuição de Maxwell para descrever as suas velocidades, assumindo que todas as partículas de uma determinada espécie estão em equilíbrio termodinâmico e cinético.

Contudo, se considerarmos que o perfil de emissão seja obtido a partir de uma sobreposição incoerente (adição de intensidades) das emissões dos átomos ou íons evoluindo de forma independente, teremos que estas duas aproximações separadas, aplicadas ao cálculo de distribuição dos campos elétricos associados a estas partículas, fornecem distribuições de probabilidade em que estas probabilidades de campos elétricos intensos serão sobre-estimadas [44].

Na realidade, as partículas carregadas interagem entre si, sendo as partículas mais rápidas capazes de acompanhar o movimento daquelas mais lentas e com sinais opostos [40, 41]. Dessa forma, a fim de resolver o problema das distribuições de probabilidade dos campos elétricos, devemos levar em conta o efeito da interação entre partículas carregadas de sinais opostos sobre as distribuições de campo elétrico, o que é feito pela teoria Gig-Card [40, 41].

Dessa forma, a partir da interpolação de valores de FWHM para linhas de Balmer tabelados por Gigosos & Cardeñoso [41], são deduzidas expressões do alargamento Stark ( $\Delta\lambda_{Stark}$ ), sem sobre-estimativas das intensidades dos campos elétricos, as quais estão associadas ao perfil final das linhas da série de Balmer do hidrogênio, sendo dependentes diretamente da densidade eletrônica do meio (Tabela 3.1), tendo como perfil final uma forma lorentziana [33, 34, 40, 41].

As Equações (3.28), (3.35), (3.51) e (3.56) podem ser simplificadas. Em nosso caso, estas simplificações (Tabela 3.1), correspondentes às linhas atômicas  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  da série

de Balmer (Seção 4.2), podem ser realizadas aplicando-se a lei de gases perfeitos e a definição da densidade de distribuição de Boltzmann [17, 45], conforme o Apêndice B.

TABELA 3.1 – Relações para largura à meia-altura  $FWHM$  (nm) dos principais processos de alargamento das linhas espectrais  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  (Apêndice B). O parâmetro  $P$ (atm) é a pressão;  $T_g$ (K) é temperatura do gás e  $T_h$  a temperatura atômica do hidrogênio;  $\chi_h$  é a fração molar de átomos de hidrogênio;  $n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) é a densidade eletrônica.

<i>Mecanismos de Alargamento</i>	<i><math>FWHM_{H_\alpha}</math> (nm)</i>	<i><math>FWHM_{H_\beta}</math> (nm)</i>
Doppler ( $\Delta\lambda_{Doppler}$ )	$4,7 \cdot 10^{-4} T_h^{0,5}$	$3,5 \cdot 10^{-4} T_h^{0,5}$
Ressonante ( $\Delta\lambda_{ressonante}$ )	$119,0 \cdot \chi_h (P/T_g)$	$60,8 \cdot \chi_h (P/T_g)$
van der Waals ( $\Delta\lambda_{waals}$ )	$3,45 \cdot PT_g^{-0,7}$	$3,60 \cdot PT_g^{-0,7}$
Natural ( $\Delta\lambda_{natural}$ )	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$
Stark ( $\Delta\lambda_{stark}$ )	$1,0 \cdot 10^{-11} n_e^{0,649}$	$2,0 \cdot 10^{-11} n_e^{0,667}$

### 3.4 Alargamento Instrumental

A largura de perfil da função de aparelho de algum tipo de espectrógrafo ou monocromador tende a diminuir à medida que aumentamos a resolução deste aparelho ( $R$ ), que é definida como [35]:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (3.67)$$

Sendo  $\Delta\lambda$  a largura à meia-altura em comprimento de onda associada ao perfil instrumental.

Para conseguirmos excelente resolução instrumental a fim de que possamos garantir que o alargamento do sinal observado seja devido em sua maior parte à fonte de radiação, devemos utilizar redes de difração ou interferômetros. Contudo, mesmo quando o instrumento é operado com boa resolução, é necessário verificarmos qual é a contribuição da função de aparelho sob o perfil da linha espectral detectada.

## 4 Espectroscopia Óptica de Emissão

A espectroscopia óptica de emissão é uma técnica que permite a aquisição de informação de um determinado sistema físico através da radiação eletromagnética por este emitida sem que, portanto, sejam introduzidas interferências a este sistema. Na área de Física Atômica e Molecular, temos a possibilidade de estudar os diferentes tipos de espectros obtidos a partir de descargas elétricas em gases, tais como: espectros rotacionais, vibracionais (ambos associados com moléculas) e eletrônicos (moléculas e átomos). Os espectros rotacionais puros são excitados na faixa de frequência micro-onda (MO) e rádio-frequência (RF). Na região infravermelha (IR) ocorre a excitação do modo vibracional, acompanhada do rotacional. Por fim, nas regiões do visível (V) ao ultravioleta (UV), surgem as transições eletrônicas. A seguir descrevemos em detalhes as características e propriedades de cada um destes tipos de espectro, em particular para átomos de Ar e H, bem como para moléculas diatômicas e heteronucleares [46, 47], para o caso específico de uma banda molecular (OH).

### 4.1 Espectro Eletrônico Atômico

A representação da estrutura atômica é caracterizada por cinco grandezas quânticas:  $n=1, 2, 3, \dots$  é o número quântico principal que representa o nível ou a camada principal de energia do átomo;  $l=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$  é o número quântico orbital, que representa o momento angular do elétron em torno do núcleo atômico, cuja notação espectroscópica é, respec-

tivamente,  $l=s, p, d, f, \dots$ ;  $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  é o número quântico orbital magnético;  $s=\pm 1/2$  é o número quântico de *spin* eletrônico e  $m_s=\pm 1/2$  é o número quântico de *spin* magnético. As subcamadas atômicas são designadas por  $nl$ . Pelo princípio de exclusão de Pauli, cada subcamada possui um nível máximo de população eletrônica dado por  $2(2l+1)$ .

Além disso, considerando-se que haja um acoplamento *spin*-órbita eletrônico, podemos definir o momento angular eletrônico total ( $\vec{J}$ ) como sendo o resultado da soma do *spin* eletrônico total ( $\vec{S}$ ) com o momento orbital eletrônico total ( $\vec{L}$ ), ou seja,  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ . Neste tipo de acoplamento *spin*-órbita, com  $L=1, 2, 3, \dots$  (sendo denotado de forma espectral como  $S, P, D, \dots$ ), é gerada uma multiplicidade de estados eletrônicos, pois existem  $(2S+1)$  diferentes valores de  $\vec{J}$  para um dado  $\vec{L}$ . Por convenção, expressamos o estado eletrônico de um átomo como  $^{2S+1}L_J$ .

As transições eletrônicas permitidas em um átomo obedecem às seguintes regras de seleção [32]:

- $\Delta L = \pm 1$  (para qualquer  $\Delta n$ );
- $\Delta S = 0$ ;
- $\Delta J = 0, \pm 1$ .

A energia total de um elétron (eV) em um determinado nível atômico  $n$  é fornecida por [32]:

$$E_n \cong 13,6 \frac{Z_n^2}{n^2} \quad (4.1)$$

Sendo  $Z_n$  o número atômico do elemento químico em questão.

## 4.2 Espectro de Emissão de Linhas Atômicas: Hidrogênio e Argônio

O hidrogênio (H) é o elemento químico mais abundante no universo. Este átomo tem número atômico igual a um e possui uma unidade de massa atômica (u.m.a). Em temperatura ambiente, o hidrogênio é um gás molecular diatômico (H<sub>2</sub>), inflamável, incolor, inodoro, insípido e insolúvel em água.

Em 1885, foram realizados os primeiros estudos do espectro do átomo de hidrogênio pelo físico e matemático Johann J. Balmer (1825-1898), observando-se as regiões do visível ao ultravioleta próximo (Figura 4.1). As linhas espectrais de Balmer se referem a transições de níveis superiores de energia com  $n \geq 3$  para o nível inferior  $n_i = 2$  do átomo de hidrogênio, sendo a relação empírica para os comprimentos de onda (Å) dada por [32]:

$$\lambda_{\text{Balmer}} = 3645,6 \frac{n^2}{n^2 - n_i^2} \quad (4.2)$$

Pela Equação (4.2), podemos notar que o limite da série de Balmer ( $n \rightarrow \infty$ ) ocorre em  $\lambda_{\infty} = 3645,6\text{Å}$ .

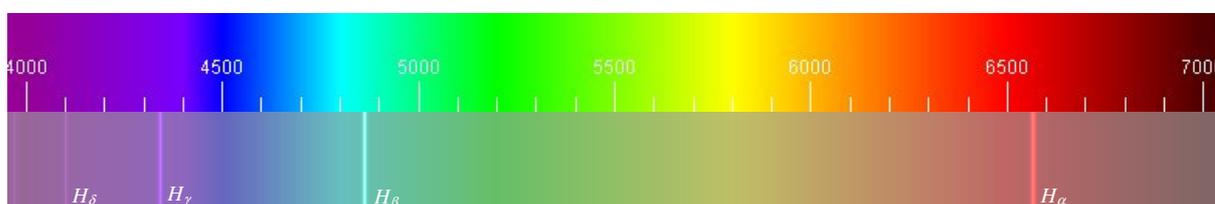
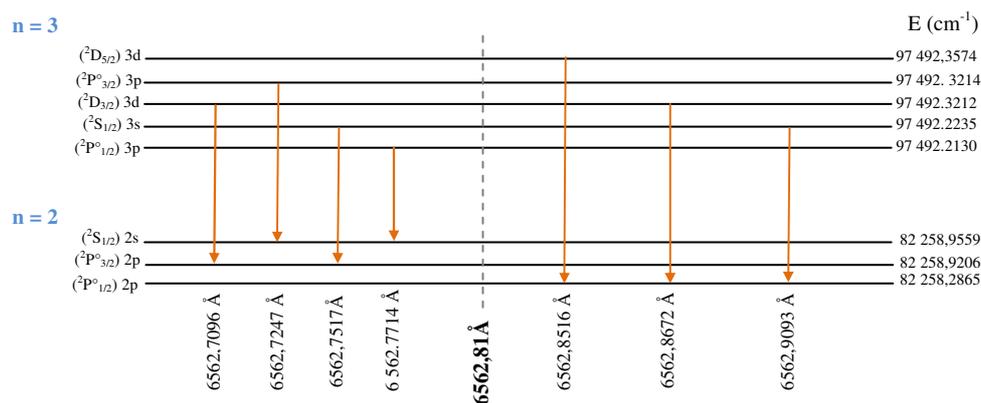
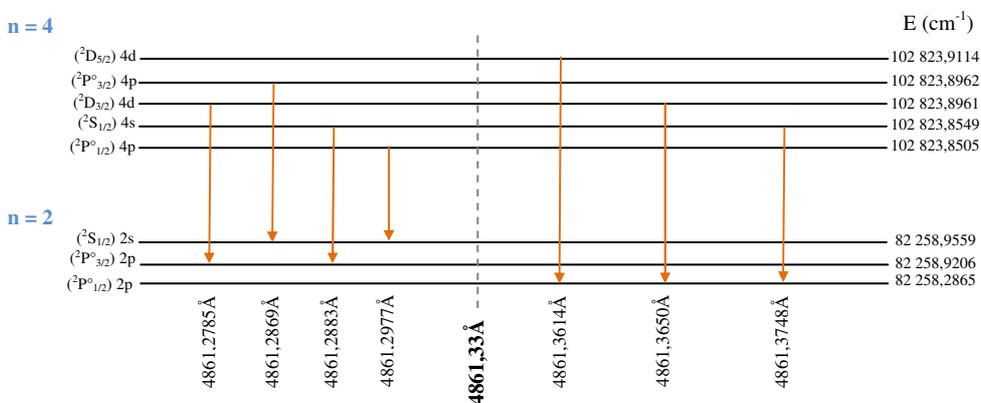


FIGURA 4.1 – Raias de emissão do átomo de hidrogênio referentes às quatro primeiras transições de Balmer sendo designadas como:  $H_{\alpha}$  para  $n = 3$  ( $\lambda = 6563\text{Å}$ );  $H_{\beta}$  para  $n = 4$  ( $\lambda = 4861\text{ Å}$ );  $H_{\gamma}$  para  $n = 5$  ( $\lambda = 4340\text{ Å}$ );  $H_{\delta}$  para  $n = 6$  ( $\lambda = 4101\text{Å}$ ) [48].

As Figuras 4.2 (a) e (b) representam os diagramas de energia dos níveis eletrônicos de transição do hidrogênio para as linhas  $H_\alpha$  ( $n=3$ ) e  $H_\beta$  ( $n=4$ ), respectivamente. Neste caso, são destacados os níveis de estrutura fina que surgem devido à interação *spin-órbita* eletrônicos (Apêndice B).



(a)



(b)

FIGURA 4.2 – Diagramas de energias com as transições de estrutura fina (Apêndice B) para as linhas espectrais (a)  $H_\alpha$  e (b)  $H_\beta$  [49].

O argônio (Ar) é um gás nobre incolor e inerte que tem número atômico igual à 18 e possui 40u.m.a. Este elemento químico foi descoberto em 1894 pelos ingleses W. Ramsay e Lord Rayleigh, cujo espectro de emissão na região do visível é apresentado na Figura 4.3.

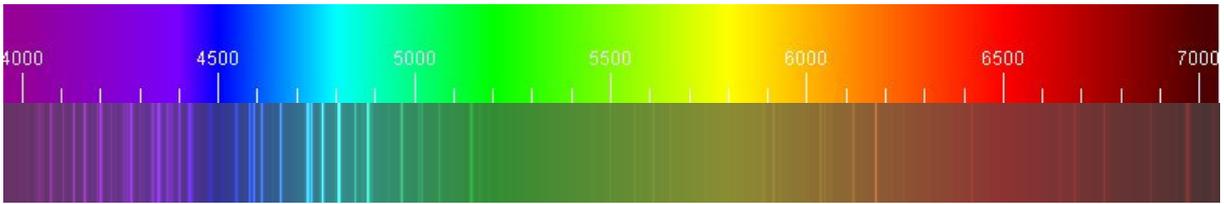
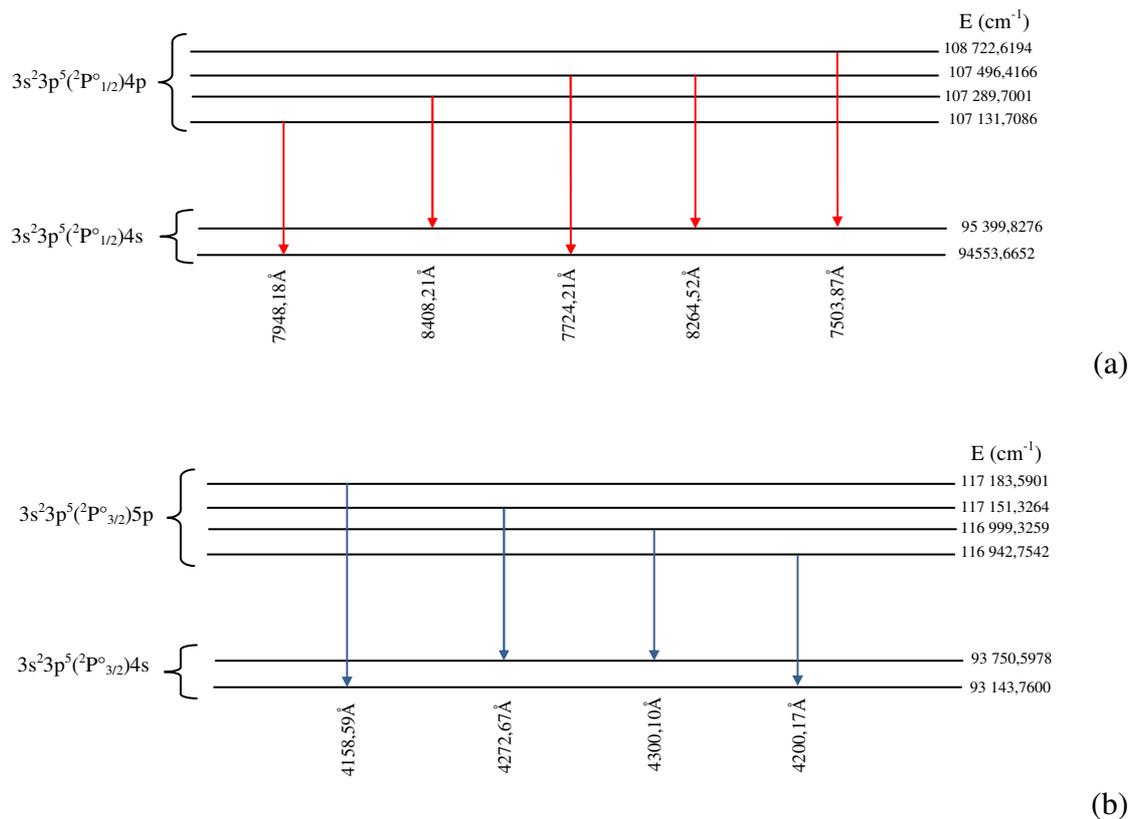


FIGURA 4.3 – Raias de emissão do átomo de argônio [48].

As principais transições entre estados excitados deste átomo são  $4p \rightarrow 4s$  na região do vermelho ( $7000\text{Å}$  a  $8500\text{Å}$ ) e  $5p \rightarrow 4s$  na região do azul ( $4100\text{Å}$  a  $5000\text{Å}$ ). As Figuras 4.4 (a) e (b) representam os diagramas de energia para as transições entre níveis eletrônicos do argônio  $4p \rightarrow 4s$  e  $5p \rightarrow 4s$ , respectivamente.

FIGURA 4.4 – Diagrama de energia para algumas transições entre níveis eletrônicos do argônio: (a)  $4p \rightarrow 4s$  e (b)  $5p \rightarrow 4s$  [49].

### 4.3 Intensidades de Linhas de Emissão Atômica e Molecular: Equilíbrio Termodinâmico

O princípio do balanço detalhado controla o equilíbrio termodinâmico de um sistema através de quatro mecanismos básicos de equilíbrio, considerando-se que a probabilidade de ocorrer qualquer processo físico deve ser igual à probabilidade de ocorrência do seu processo inverso [21, 50]: {i} o processo de colisões binárias entre partículas deve ser contrabalançado pelo processo de colisão inverso a fim de garantir o equilíbrio entre as energias cinéticas das partículas do sistema (Equilíbrio de Maxwell), correspondendo à temperatura de equilíbrio translacional destas partículas, caracterizando, por exemplo, as temperaturas de elétrons ( $T_e$ ) e íons ( $T_{ion}$ ) do meio, sendo descrito pela função distribuição de Maxwell; {ii} as reações químicas dos processos de formação de espécies excitadas devem ser contrabalançadas por reações de processos inversos de formação de espécies no nível fundamental (Equilíbrio de Boltzmann), este tipo de equilíbrio caracteriza a temperatura de excitação ( $T_{exc}$ ) do sistema, sendo associado à função de distribuição de Boltzmann; {iii} as reações químicas de processos de formação de espécies ionizadas devem ser contrabalançadas por reações de processos inversos de formação de espécies neutras (Equilíbrio de Saha), este tipo de equilíbrio provê o que denominamos por temperatura de ionização ( $T_i$ ) do ambiente, sendo relacionada com a função de distribuição de Saha; {iv} por fim, os mecanismos de emissão de radiação devem ser contrabalançados pelo mesmo número de processos inversos de absorção em um sistema (Equilíbrio de Planck), este equilíbrio descreve o balanceamento de radiação do sistema, representando a temperatura de radiação ( $T_r$ ) deste meio, sendo descrito pela função de distribuição de Planck.

Quando as temperaturas acima descritas são idênticas, o sistema é considerado em equilíbrio termodinâmico ( $T = T_r = T_i = T_{exc} = T_e = T_{ion}$ ). No entanto, se o sistema não po-

de ser caracterizado por apenas uma única temperatura ( $T$ ), então o mesmo é dito fora de equilíbrio termodinâmico ou em não-equilíbrio termodinâmico.

Se um determinado sistema de partículas emite radiação, por ser um meio opticamente fino, temos que apenas o equilíbrio de Planck desaparece. Nestas condições, o sistema passa a estar em equilíbrio termodinâmico local (ETL), ou seja,  $T_r \neq T_i = T_{exc} = T_e = T_{ion}$  (Equilíbrio de Saha-Maxwell-Boltzmann).

Se, além do processo de perda de radiação do sistema, houver a perda do equilíbrio de Boltzmann, i.e.,  $T_r \neq T_{exc} \neq T_i = T_{ion}$  (Equilíbrio de Saha-Maxwell), ou a perda do equilíbrio de Saha, ou seja,  $T_r \neq T_i \neq T_{exc} = T_e$  (Equilíbrio de Maxwell-Boltzmann), então, em ambos os casos, o sistema está em equilíbrio termodinâmico local-parcial (ETLP).

Sabemos que a intensidade de linhas de emissão observada em um espectro atômico, correspondente a uma transição  $i \rightarrow f$ , pode ser expressa como [45]:

$$I_{if} = (l/4\pi)A_{if}N_i h\nu_{if} \quad (4.3)$$

Sendo,

$l$  – comprimento do sistema;

$N_i$  – população atômica no estado superior de excitação  $i$ ;

$A_{if}$  – probabilidade de transição entre os níveis  $i$  e  $f$  (Coeficiente de Einstein);

$h\nu_{if}$  – energia da radiação emitida pela transição eletrônica entre os níveis  $i$  e  $f$ .

Para um sistema em equilíbrio termodinâmico (total, local ou local-parcial), podemos representar a razão entre a população de átomos em um estado eletrônico superior  $i$  ( $N_i$ ) e a população de átomos em um estado eletrônico inferior  $f$  ( $N_f$ ) pela distribuição de Boltzmann, tal que:

$$\frac{N_i}{N_f} = \frac{g_i}{g_f} e^{(E_f - E_i)/k_B T_{exc}} \quad (4.4)$$

Sendo,

$E_i = h\nu_i$  – energia do nível eletrônico superior  $i$ ;

$E_f = h\nu_f$  – energia do nível eletrônico inferior  $f$ ;

$T_{exc}$  – energia dos elétrons livres que excitam os átomos do meio (temperatura de excitação);

$g_i$  – peso estatístico do nível  $i$ ;

$g_f$  – peso estatístico do nível  $f$ ;

$k_B$  – constante de Boltzmann.

Dessa forma, considerando-se a Equação (4.4), podemos reescrever a Equação (4.3) como:

$$I_{if} = \frac{g_i}{g_f} A_{if} h\nu_{if} N_f e^{(E_f - E_i)/k_B T_{exc}} \quad (4.5)$$

Portanto, pela Equação (4.5), notamos que a partir da intensidade de linhas atômicas é possível determinarmos a temperatura de excitação para um meio em algum tipo de equilíbrio termodinâmico (Seção 6.2.2).

De forma análoga às intensidades das linhas de emissão atômicas, aquelas intensidades de emissões observadas em espectros de bandas moleculares, que correspondam a uma transição  $j \rightarrow k$ , podem ser expressas com a seguinte aproximação [51]:

$$I_{jk} = A_{jk} N_j h\nu_{jk} \quad (4.6)$$

Sendo,

$N_j$  – população molecular no estado superior de excitação rotacional  $j$ ;

$A_{jk}$  – probabilidade de transição entre os níveis rotacionais  $j$  e  $k$  (Coeficiente de Einstein);

$h$  – constante de Planck;

$\nu_{jk}$  – frequência da radiação emitida pela transição eletrônica entre os níveis rotacionais  $j$  e  $k$ .

Para as moléculas também podemos representar a razão entre a população de espécies em um estado eletrônico superior  $j$  ( $N_j$ ) e a população de espécies em um estado eletrônico inferior  $k$  ( $N_k$ ) pela distribuição de Boltzmann, contanto que o sistema esteja em algum tipo de equilíbrio termodinâmico (total, local, ou local-parcial):

$$\frac{N_j}{N_k} = e^{h\nu_{jk} / k_B T_g} \quad (4.7)$$

Sendo,

$h\nu_{jk}$  – diferença de energia entre o nível eletrônico superior  $j$  e o nível eletrônico inferior  $k$ ;

$T_g$  – energia de excitação rotacional das moléculas do meio (temperatura do gás);

$k_B$  – constante de Boltzmann.

Dessa forma, aplicando-se a Equação (4.7) na Equação (4.6) temos:

$$I_{jk} = A_{jk} h\nu_{jk} N_k e^{h\nu_{jk} / k_B T_g} \quad (4.8)$$

De maneira semelhante ao caso atômico, notamos que a partir da Equação (4.8), uma vez conhecendo-se a intensidade de linhas moleculares, podemos determinar a temperatura do gás para um meio em algum tipo de equilíbrio termodinâmico (Seção 6.2.3).

#### 4.4 Espectro Rotacional

Vamos considerar uma molécula contendo um núcleo com dois átomos distintos (i.e., uma molécula diatômica e heteronuclear), com massas  $m_1$  e  $m_2$ , como um corpo rígido em rotação. Dessa forma, podemos definir o momento de inércia  $I$  desse sistema como:

$$I = \mu r^2 \quad (4.9)$$

Sendo  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  a massa reduzida do sistema e  $r$  a distância internuclear (Figura 4.5).

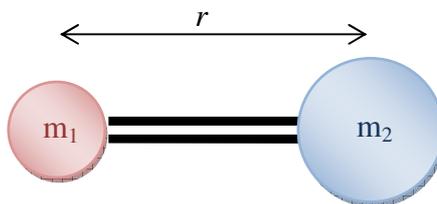


FIGURA 4.5 – Representação de uma molécula diatômica e heteronuclear como um corpo rígido.

Do ponto de vista clássico, a energia rotacional associada a esta configuração é dada por:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{M_J^2}{2I} \quad (4.10)$$

Sendo  $\omega$  a velocidade angular e  $M_J = I\omega$  o momento angular total do sistema.

Contudo, sabemos que a energia é quantizada em um ambiente microscópico.

No caso considerado, temos que  $M_J$  pode ser expresso em termo de um número quântico rotacional  $J=0,1,2,3,\dots$ , tal que [47]:

$$M_J = \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad (4.11)$$

Assim, substituindo-se a Equação (4.11) em (4.10), os níveis de energia rotacional de uma molécula ( $\text{cm}^{-1}$ ) são dados por [47]:

$$F(J) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (4.12)$$

Definindo-se  $B_v = \hbar^2 / 2I$ , temos [46]:

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (4.13)$$

O termo de segunda ordem da Equação (4.13),  $D_v J^2$ , corrige o efeito centrífugo associado com a rotação molecular [51]. Além disso, por decorrência da teoria quântica, o

espectro rotacional molecular é observado somente quando as transições entre os níveis rotacionais obedecem à seguinte regra de seleção (Figura 4.6):

$$\Delta J = \pm 1 \quad (4.14)$$

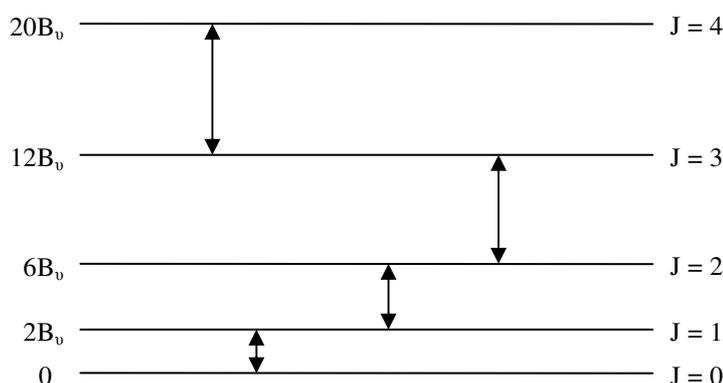


FIGURA 4.6 – Diagrama de níveis de energia rotacionais para moléculas diatômicas [47].

#### 4.5 Espectro Rotacional-Vibracional (ou Ro-vibracional)

Neste caso, além do aspecto rotacional, devemos considerar a vibração da molécula em analogia com o modelo de um oscilador harmônico. Dessa forma, podemos descrever o movimento vibracional molecular a partir da solução da equação de movimento associada a um oscilador harmônico simples [47]. Assim, para o caso de um sistema com massa reduzida de duas partículas, tal como considerado na Seção 4.4, temos que a frequência de oscilação ( $\nu_{osc}$ ) é dada por [47]:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4.15)$$

Sendo, K (em g/s<sup>2</sup>) uma constante de proporcionalidade.

A energia potencial ( $E_p$ ) associada ao sistema, obtida a partir da equação clássica de movimento oscilatório, é dada por [47]:

$$E_p = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (4.16)$$

Sendo  $r_e$  a posição de equilíbrio do sistema. Desse modo, considerando-se os efeitos quânticos (i.e., a quantização de energia), podemos resolver a Equação de Schrödinger para um oscilador harmônico a fim de encontrar a energia quantizada deste movimento ( $\xi$ ), cuja solução associada é [47]:

$$\xi = h\nu(v + 1/2) \quad (4.17)$$

Sendo  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  o número quântico vibracional. Dividindo-se a Equação (4.17) por  $hc$ , obtemos a energia em  $\text{cm}^{-1}$  [47]:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) \quad (4.18)$$

tal que,  $\omega_e = \nu/c$ . Contudo, existe um efeito *anarmônico* no movimento oscilatório devido à repulsão mútua entre os núcleos atômicos que compõe a molécula. Dessa forma, a energia vibracional precisa ser corrigida com um termo de segunda ordem, em primeira aproximação. Assim, a equação para  $G(v)$  passa a ser expressa como [51]:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \dots \quad (4.19)$$

Sendo  $\omega_e x_e$  o primeiro termo de correção anarmônico.

No espectro ro-vibracional, para cada nível de vibração existem vários níveis de rotação (Figura 4.7). Assim, a energia ro-vibracional total de uma molécula,  $E(v, J)$ , é obtida a partir da adição das energias rotacional e vibracional, ou seja:

$$E(v, J) = F(J) + G(v)$$

$$E(v, J) \cong B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 \quad (4.20)$$

As regras de seleção que governam as transições observadas em espectros ro-vibracionais são tais que  $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ , sendo  $J'$  o nível rotacional superior e  $J''$  o nível rotacional inferior molecular (Figura 4.8). Por definição, estas transições são classificadas por *Ramos* de uma determinada *Banda Molecular*.

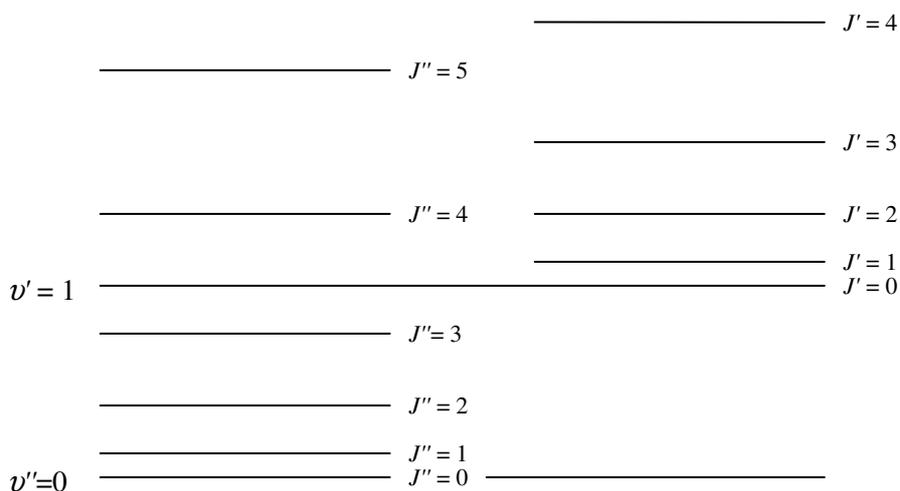


FIGURA 4.7 – Diagrama de níveis de energia vibracionais com os diferentes níveis rotacionais para moléculas diatômicas [47].

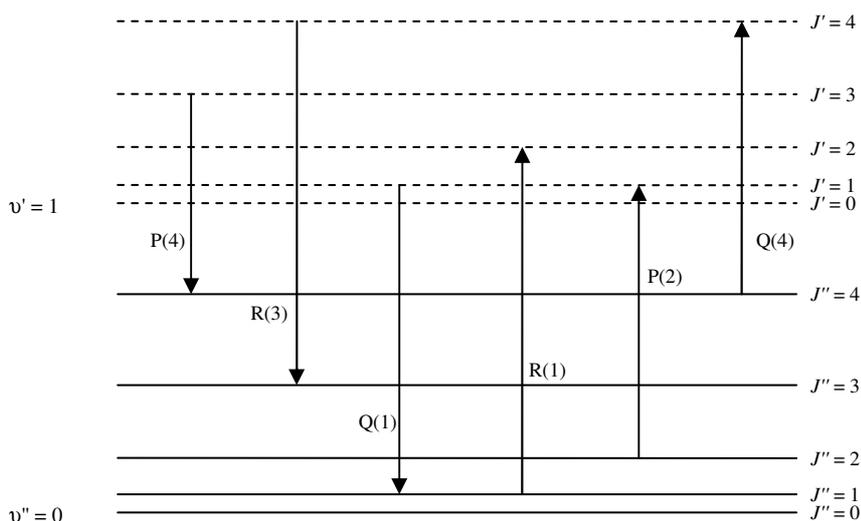


FIGURA 4.8 – Transições de emissão e absorção permitidas em espectros ro-vibracionais relativas aos Ramos *P*, *Q* e *R* para uma determinada Banda Molecular.

Sendo assim, por convenção, aquelas transições que apresentam  $\Delta J = -1$  pertencem ao chamado *Ramo-P*. As que possuem  $\Delta J = +1$  são do *Ramo-R*. Finalmente, as demais que têm  $\Delta J = 0$ , são designadas como sendo do *Ramo-Q*. Por convenção, todas as linhas de transição ro-vibracional são classificadas em termos do ramo ao qual pertencem [47], bem como em função do número quântico rotacional do estado inferior de energia [47] (veja Figura 4.8), ou seja, se uma determinada linha espectral molecular corresponde à emissão ou absorção de uma transição entre o nível superior ( $v'=1, J'=2$ ) e o nível inferior ( $v''=0, J''=1$ ), então esta transição é dita *R(1)*.

#### 4.6 Espectro Eletrônico Molecular

Nesta seção descrevemos as transições que ocorrem entre diferentes estados eletrônicos em moléculas diatômicas a partir da definição de energia de poços de potenciais, apresentando a classificação destes estados eletrônicos moleculares, bem como destacando os principais tipos de acoplamentos rotacionais eletrônicos observados em moléculas e suas respectivas regras de seleção.

### 4.6.1 Curvas de Energia Potencial: Princípio de *Franck-Condon*

Para uma molécula diatômica, a força de repulsão e atração mútua entre seus núcleos caracteriza um movimento oscilatório cuja energia é representada por um poço de potencial (Figura 4.9). Pela Figura 4.9, a energia necessária para separar os dois átomos de suas posições internucleares de equilíbrio ( $r_e$ ), que se denomina por energia de dissociação molecular ( $D_e$ ), é definida a partir da diferença entre o ponto de mínimo da curva e sua assíntota (Figura 4.9).

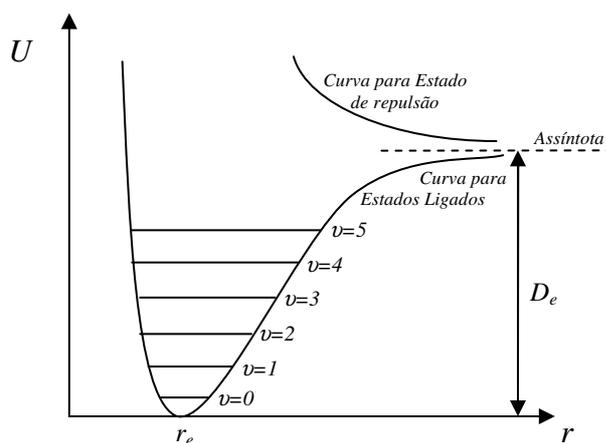


FIGURA 4.9 – Energia potencial  $U$  em função da distância internuclear  $r$  para uma molécula diatômica. São mostrados os seis primeiros níveis vibracionais.

Considerando-se que um dos estados da molécula esteja eletronicamente excitado, então teremos duas curvas de energia potencial associadas à molécula: uma referente ao estado molecular inferior e outra ao estado molecular superior excitado (Figura 4.10). A energia potencial do estado superior excitado é maior do que aquela do estado inferior. Dessa forma, define-se a energia eletrônica de excitação atômica ( $A_{exc}$ ) pela diferença de energia entre as assíntotas das curvas distintas (Figura 4.10). Finalmente, a energia eletrônica de exci-

tação da molécula associada à transição entre os estados inferior e superior ( $T_e$ ) decorre da diferença entre os valores de energia associados com os pontos de mínimos das curvas de potencial (Figura 4.10).

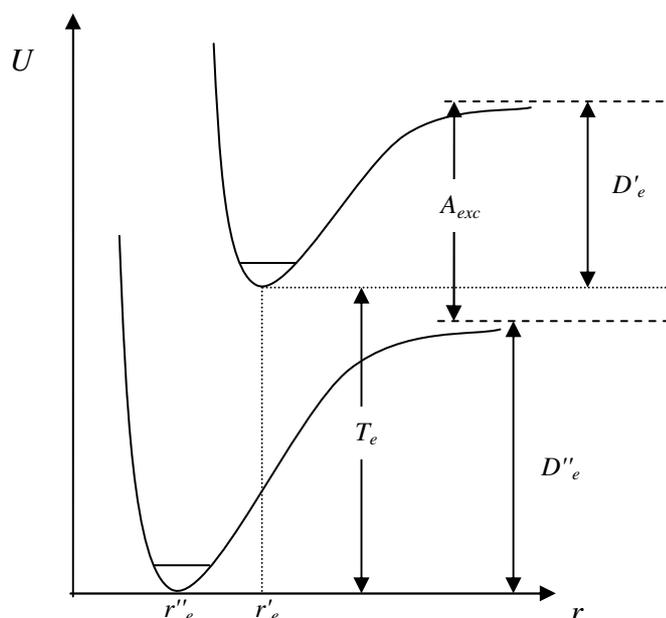


FIGURA 4.10 – Poços de energia potencial para o estado molecular superior ( $r'_e$ ,  $D'_e$ ) e o estado molecular inferior ( $r''_e$ ,  $D''_e$ ).

Sabendo-se que o tempo necessário para que ocorra uma transição eletrônica ( $\sim 10^{-15}$ s) é desprezível se comparado ao período de uma oscilação dos núcleos de uma molécula, que é da ordem de  $10^{-13}$ s [22, 47], temos que a transição eletrônica vibracional mais provável de ocorrer é aquela que não envolve a mudança entre distâncias internucleares da molécula, ou seja, os átomos que compõe a molécula podem ser considerados "congelados" durante o processo de transição eletrônica molecular [22]. Esta transição eletrônica sem a ocorrência de oscilação do eixo internuclear molecular é conhecida como princípio de *Frank-Condon*, sendo representada no diagrama de energia potencial como uma transição vertical entre as

curvas dos estados superior e inferior para diferentes níveis vibracionais da molécula (Figura 4.11).

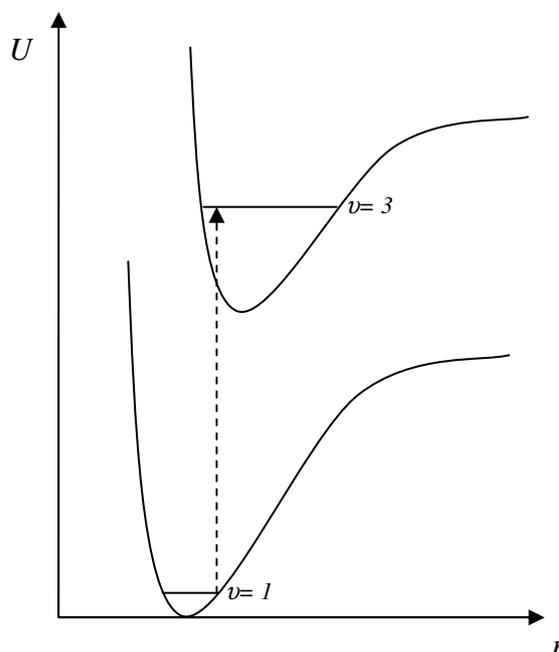


FIGURA 4.11 – Princípio de *Frank-Condon*.

Se a quantidade de energia absorvida por uma molécula é ou não suficiente para promover a dissociação da mesma, pode acarretar diferenças importantes que são observadas em seu espectro de emissão. Se a energia não for satisfatória para promover a dissociação da molécula, então ocorrem transições eletrônicas discretas entre os níveis ro-vibracionais do estado molecular fundamental (inferior) e os níveis ro-vibracionais referentes ao estado molecular excitado (superior). Dessa forma, o resultado observado é um espectro com raias de emissão constituindo o que denominamos por bandas moleculares [47], cuja regra de classificação é discutida na Seção 4.5.

### 4.6.2 Estados Eletrônicos Moleculares: Multipletos e Simetrias

Por aproximação clássica, vamos considerar que os elétrons dos átomos constituintes de uma molécula possuem órbitas sob a ação de um campo de forças com simetria axial (moléculas diatômicas). Neste caso, ainda que seja desconsiderado o acoplamento *spin*-órbita do elétron, o momento angular orbital eletrônico ( $\vec{L}$ ) não se conserva, pois sofre precessão em torno do eixo internuclear devido a este tipo de simetria [46]. O componente desta grandeza ao longo do eixo de ligação internuclear possui um autovalor dado por  $\hbar M_L$ ; sendo  $M_L = -L, \dots, L-2, L-1, L$  o número quântico orbital molecular. Assim, definindo-se a projeção de  $\vec{L}$  como um vetor constante ( $\vec{\Lambda}$ ) ao longo do eixo internuclear, temos então que o módulo deste componente será igual ao módulo de  $M_L$ , tal que [46]:

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L, \quad (4.21)$$

em que  $\Lambda$  indica o estado eletrônico da molécula. Como notação espectroscópica, associamos aos estados  $\Lambda$ , letras gregas maiúsculas, em analogia com àquelas atribuídas aos estados eletrônicos em átomos ( $S, P, D, F\dots$ , veja Seção 4.1), i.e., temos o estado  $\Sigma$  quando  $\Lambda = 0$ , o estado  $\Pi$  quando  $\Lambda = 1$ , o estado  $\Delta$  quando  $\Lambda = 2$ , o estado  $\Phi$  quando  $\Lambda = 3$ , e assim sucessivamente.

Consideremos agora que o *spin* eletrônico ( $\vec{S}$ ) acople-se ao momento orbital  $\vec{L}$ . Se  $\Lambda = 1, 2, 3\dots$  (estado molecular  $\Pi, \Delta, \Phi\dots$ ) e a molécula possui baixa rotação, há um acoplamento *spin*-órbita eletrônico que gera um campo magnético interno tal que  $\vec{S}$  sofre uma precessão em torno do eixo internuclear [46]. Dessa forma, o componente de *spin* ao longo do eixo internuclear ( $\vec{\Gamma}$ ) possui um autovalor dado por  $\hbar M_S$ . Sendo  $M_S = -S, \dots, S-2, S-1, S$  o número quântico de *spin*. Então para o caso molecular:  $-S < \Gamma < S$ .

Assim, podemos definir o momento angular eletrônico total projetado no eixo internuclear ( $\vec{\Omega}$ ) como sendo uma adição simples entre os estados  $\Lambda$  e  $\Gamma$ , ou seja,  $\Omega = \Lambda + \Gamma$  (veja Figura 4.12). Este acoplamento *spin*-órbita ( $\Lambda \neq 0$ ) gera a multiplicidade de estados eletrônicos de uma molécula, pois existem  $(2S+1)$  diferentes valores de  $\Omega$  para um dado estado  $\Lambda$ . Por convenção de notação para moléculas diatômicas, costuma-se colocar a multiplicidade de estado  $(2S+1)$  no canto superior esquerdo do símbolo do estado eletrônico orbital da molécula e o módulo do momento angular eletrônico total ( $\Omega$ ) no canto inferior direito:  $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ . Por exemplo, os estados de uma molécula com  $\Lambda = 3$  e  $S = 1$  são representado por  $^3\Phi_2, ^3\Phi_3, ^3\Phi_4$ , pois neste caso  $\Gamma = 0, \pm 1$  e  $2S+1 = 3$ .

Em moléculas diatômicas qualquer plano através do eixo intranuclear da molécula é um plano de simetria [46]. Assim, um estado  $\Sigma$  pode permanecer com sentido inalterado (estados  $\Sigma^+$ ) ou alterado (estados  $\Sigma^-$ ) em relação a este plano de simetria. Além disso, a paridade de estados pode ser par ou ímpar (do Alemão: *gerade* ou *ungerade*, respectivamente). Então, no caso par, a simetria do estado é representada como  $\Sigma_g$ , enquanto que no caso ímpar  $\Sigma_u$ .

#### 4.6.3 Acoplamento Rotacional Eletrônico Molecular: Casos ou Regras de Hund

O momento angular total de uma molécula ( $\vec{J}$ ) é composto pelo *spin* eletrônico ( $\vec{S}$ ), pelo momento angular orbital eletrônico ( $\vec{L}$ ) e pelo momento angular de rotação nuclear ( $\vec{N}$ ). O estudo dos possíveis tipos de acoplamento rotacional molecular foi realizado pelo

físico alemão Friedrich Hund (1896-1997). Aqui vamos descrever apenas os dois casos particulares de acoplamento *spin*-órbita moleculares mais comumente observados, que são classificados como Casos de Hund "a" e "b".

### Caso de Hund "a":

Vamos supor que as interações da rotação nuclear com o *spin* e com o momento orbital eletrônicos sejam desprezíveis. Contudo, os momentos orbitais eletrônicos e de *spin* são fortemente acoplados com o eixo internuclear da molécula. Pela simetria axial de uma molécula diatômica (Seção 4.6.2), tanto  $\vec{L}$  quanto  $\vec{S}$  sofrem precessão em torno do eixo nuclear (Figura 4.12). Dessa forma, o momento angular eletrônico total projetado no eixo nuclear ( $\vec{\Omega}$ ) pode ser definido (Figura 4.12). Assim, a composição vetorial entre  $\vec{\Omega}$  e  $\vec{N}$  forma a resultante  $\vec{J}$  (Figura 4.12).

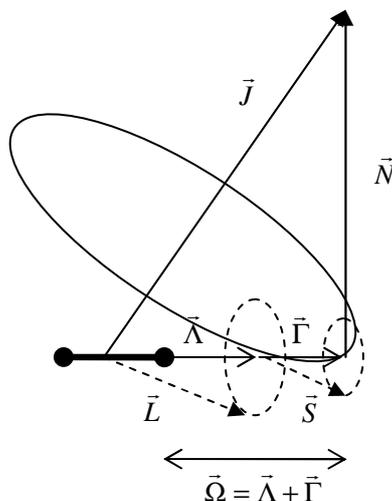


FIGURA 4.12 – Caso de Hund "a" [46].

Em uma situação extrema, na qual o núcleo molecular não está em rotação, temos que  $\vec{J}$  não pode ser menor que sua componente  $\vec{\Omega}$ . Sendo assim [46]:

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2 \dots \quad (4.22)$$

Por fim, a energia de rotação para o Caso de Hund "a" é dada por [46]:

$$F(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2] \quad (4.23)$$

### Caso de Hund "b":

Vamos ainda supor que as interações da rotação nuclear tanto com o *spin* quanto com o momento orbital eletrônicos sejam desprezíveis, mas agora o acoplamento do *spin* com o eixo internuclear da molécula é muito fraco ou não existe. Dessa maneira, pela simetria axial de uma molécula diatômica, apenas  $\vec{L}$  sofrerá precessão em torno do eixo nuclear (Figura 4.13). Assim, somente  $\vec{\Lambda}$  pode ser definido, pois  $\vec{\Gamma} = 0$  (Figura 4.13). Dessa maneira, a composição vetorial entre  $\vec{\Lambda}$  e  $\vec{N}$  forma a resultante  $\vec{K}$  (Figura 4.13). Sendo  $\vec{K}$  o momento angular total molecular sem *spin* eletrônico.

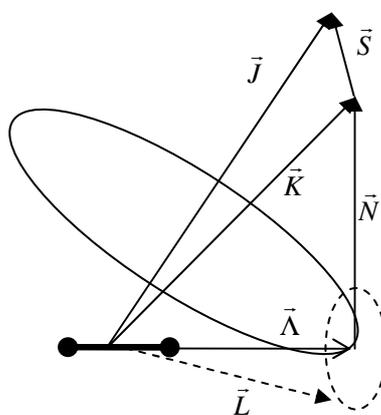


FIGURA 4.13 – Caso de Hund "b" [46].

Na configuração em que o núcleo molecular não está em rotação, temos que  $\vec{K}$  não pode ser menor que sua componente  $\vec{\Lambda}$ . Então [46]:

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (4.24)$$

Evidentemente que o momento angular total incluindo *spin* ( $\vec{J}$ ) é a resultante da composição vetorial entre  $\vec{K}$  e  $\vec{S}$  (Figura 4.13).

A energia de rotação para o Caso de Hund "b" é dada por [46]:

$$F(K) = B_v[K(K + 1) - \Lambda^2] \quad (4.25)$$

#### 4.6.4 Efeito de Desacoplamento: Duplicidade- $\Lambda$

Nos Casos de Hund "a" e "b", a interação entre as rotações nuclear e eletrônica foi desprezada. Entretanto, quando estamos com moléculas em um regime de alta velocidade de rotação, esta interação deve ser considerada. O efeito disto é a quebra de cada nível de energia de rotação  $J$  em duas componentes, em moléculas com estado  $\Lambda \neq 0$ . Tal fenômeno é conhecido como Duplicidade- $\Lambda$  (ou  $\Lambda$ -*doubling*).

#### 4.6.5 Transições Eletrônicas Moleculares: Regras de Seleção para os Casos de Hund

Nesta seção vamos apresentar as principais regras de seleção de acordo com o acoplamento molecular considerado. Temos que, para ambos os Casos de Hund ("a" e "b"), as seguintes regras de seleção são válidas [46]:

- $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$ : isto significa que podemos ter transições  $\Sigma$ - $\Sigma$ ,  $\Pi$ - $\Pi$ ,  $\Sigma$ - $\Pi$ ,  $\Pi$ - $\Sigma$ ,  $\Delta$ - $\Phi$ ,... mas não do tipo  $\Delta$ - $\Sigma$ ,  $\Pi$ - $\Phi$ ,  $\Sigma$ - $\Phi$ ,... ;
- Estados  $\Sigma^+$  não podem realizar transições para estados  $\Sigma^-$ , e vice-versa;
- $\Delta S = 0$ : apenas ocorrem transições entre estados com mesma multiplicidade.

Fazendo-se somente a descrição das regras de seleção para o Caso de Hund "a", define-se que [46]:

- $\Delta\Gamma = 0$ : em uma transição eletrônica o componente de *spin* ao longo do eixo internuclear não se altera;
- $\Delta\Omega = 0 \pm 1$ : transições obedecem às mesmas ideias de  $\Delta\Lambda = 0 \pm 1$  e  $\Delta\Gamma = 0$ , mas reforça o fato de que há uma interação maior entre *spin* e momento angular orbital eletrônico.

Por fim, a regra de seleção aplicada apenas para o Caso de Hund "b" é [46]:

- $\Delta K = 0 \pm 1$ , porém  $\Delta K = 0$  é proibido para transições do tipo  $\Sigma$ - $\Sigma$ .

Todas as regras de seleção descritas ou para o Caso de Hund "a" ou para o Caso de Hund "b" se aplicam apenas quando os estados de transição envolvidos pertencem ao mesmo caso de acoplamento de energia. Caso contrário, ou seja, se determinado estado pertence ao Caso de Hund "a" e o outro ao "b", então temos que aplicar as regras de seleção comuns aos dois casos. Em geral, consideramos as regras de seleção do Caso de Hund "a" para

moléculas de baixa rotação (forte acoplamento *spin*-órbita) e as regras de seleção do Caso de Hund "b" para moléculas de alta rotação (fraco acoplamento *spin*-órbita).

#### 4.7 Espectro de Emissão da Banda Molecular OH (Transição: ${}^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow {}^2\Pi, v''=0$ )

As linhas de emissão de primeira ordem da molécula OH são observadas na região do ultravioleta (3060Å a 3120Å), sendo consequência da transição eletrônica do estado superior de energia  ${}^2\Sigma^+(v'=0)$  para um estado inferior de energia  ${}^2\Pi(v''=0)$ . Por convenção, adotaremos  $F(K)$  para designar a energia rotacional do estado  ${}^2\Sigma^+(v'=0)$  e  $f(K)$  para representar a energia rotacional do estado  ${}^2\Pi(v''=0)$ . Como estes estados rotacionais são dubletos, pois que o *spin* eletrônico na molécula OH é igual à  $1/2$ , temos assim duas componentes possíveis para cada estado de energia rotacional  $K$  (Figura 4.14). Dessa forma, se  $J = K + 1/2$ , as energias rotacionais são designadas por  $F_1(K)$  e  $f_1(K)$ . Se  $J = K - 1/2$ , as energias rotacionais são designadas por  $F_2(K)$  e  $f_2(K)$ .

Além disso, sabemos que o estado superior de energia  ${}^2\Sigma^+(v'=0)$  pertence sempre ao Caso de Hund "b", pois  $\Lambda = 0$  [46]. Por outro lado, o estado inferior de energia  ${}^2\Pi(v''=0)$  pode pertencer ao Caso de Hund "a", "b" ou intermediário [46, 51]. Considerando-se que ambos os estados de energia estejam no Caso de Hund "b", então temos um único estado superior e outro inferior (Figura 4.8), ou seja,  ${}^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow {}^2\Pi(v''=0)$ . Neste caso, para o estado superior  ${}^2\Sigma^+(v'=0)$ , as energias rotacionais são expressas como [46, 51]:

$$F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + R_v(K+1/2); \quad K = J - 1/2 \quad (4.26a)$$

$$F_2(K) = B_v K(K+1) + D_v K^2(K+1)^2 - R_v(K+1/2); K = J + 1/2 \quad (4.26b)$$

com constantes moleculares iguais à [51]:  $B_v = 16,961$ ,  $D_v = 0,00204$  e  $R_v = 0,1122$ . Para o caso do estado inferior  ${}^2\Pi(v''=0)$ , as energias rotacionais são dadas pela Equação (4.25), sendo  $\Lambda = 1$ , pois representa o estado molecular  $\Pi$ .

Na situação em que o estado  ${}^2\Pi(v''=0)$  pertença ao Caso de Hund "a", então passamos a ter um único estado superior e dois estados inferiores possíveis (Figura 4.14), ou seja,  ${}^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}(v''=0)$  e  ${}^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ . Neste caso, as energias rotacionais para os estados inferiores obedecem à Equação (4.23), sendo  $\Omega = 1/2$  para o estado molecular  ${}^2\Pi_{1/2}(v''=0)$  e  $\Omega = 3/2$  para o estado molecular  ${}^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ .

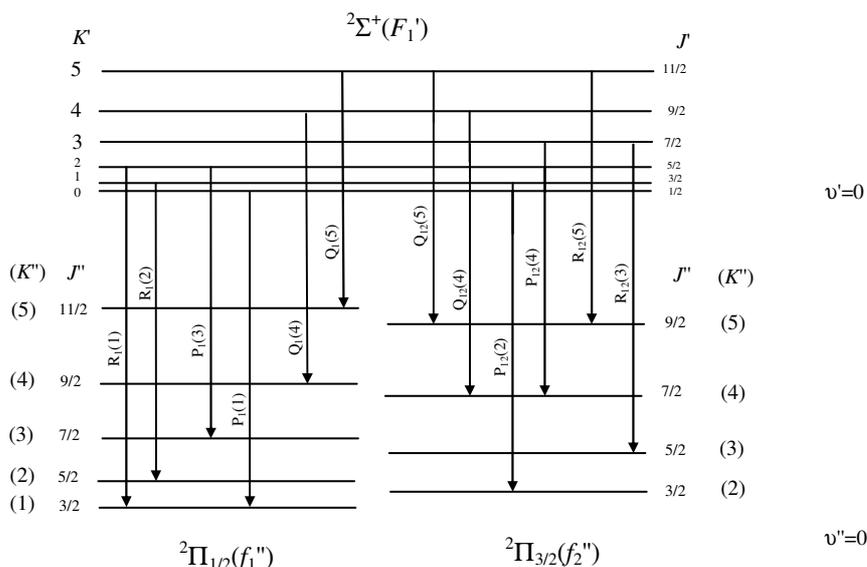


FIGURA 4.14 – Transições permitidas para a molécula de OH entre o estado superior  ${}^2\Sigma$  (com energia  $F_1$ ) e os estados inferiores  ${}^2\Pi_{1/2}$  (com energia  $f_1$ ) e  ${}^2\Pi_{3/2}$  (com energia  $f_2$ ).

Quando o estado  ${}^2\Pi(v''=0)$  encontra-se no Caso de Hund Intermediário, as energias rotacionais para os estados inferiores são expressas como [51]:

$$f_1(K) = B_v[(K+1)^2 - 1 - 1/2\sqrt{4(K+1)^2 + a(a-4)} - D_v K^2 (K+1)^2]; K = J + 1/2 \quad (4.27a)$$

$$f_2(K) = B_v[K^2 - 1 + 1/2\sqrt{4K^2 + a(a-4)} - D_v K^2 (K+1)^2]; K = J + 1/2 \quad (4.27b)$$

Neste caso, as constantes moleculares correspondem à [51]:  $B_v = 18,515$ ,  $D_v = 0,00187$  e  $a = -7,547$ ; sendo  $a$  uma constante de acoplamento [51].

As transições associadas com a molécula OH obedecem às regras de seleção  $\Delta J = 0, \pm 1$  e  $\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$  (esta última apenas para o Caso de Hund "b"), considerando-se as respectivas energias de rotação para  $J = K \pm 1/2$ . Quando a transição ocorre entre energias com mesmos índices ( $F_1 \rightarrow f_1$  ou  $F_2 \rightarrow f_2$ ), temos um ramo principal da transição, o qual recebe um único índice correspondente ao índice da energia de rotação (Figura 4.14). Quando a transição ocorre entre energias com índices diferentes ( $F_1 \rightarrow f_2$  ou  $F_2 \rightarrow f_1$ ), temos um ramo secundário ou satélite da transição, o qual recebe os índices correspondentes aos índices das energias de rotação envolvidas (Figura 4.14). A partir daí verificamos que há doze ramos de transição possíveis, cujas diferenças de energias são dadas por [51]:

$$O_{12}(K) = F_1(K-2) \rightarrow f_2'(K); \Delta J = -1 \quad (4.28a)$$

$$P_1(K) = F_1(K-1) \rightarrow f_1(K); \Delta J = -1 \quad (4.28b)$$

$$P_2(K) = F_2(K-1) \rightarrow f_2(K); \Delta J = -1 \quad (4.28c)$$

$$P_{12}(K) = F_1(K-1) \rightarrow f_2(K); \Delta J = 0 \quad (4.28d)$$

$$Q_1(K) = F_1(K) \rightarrow f_1'(K); \Delta J = 0 \quad (4.28e)$$

$$Q_{21}(K) = F_2(K) \rightarrow f_1'(K); \Delta J = -1 \quad (4.28f)$$

$$Q_2(K) = F_2(K) \rightarrow f_2'(K); \Delta J = 0 \quad (4.28g)$$

$$Q_{12}(K) = F_1(K) \rightarrow f_2'(K); \Delta J = +1 \quad (4.28h)$$

$$R_1(K) = F_1(K+1) \rightarrow f_1(K); \Delta J = +1 \quad (4.28i)$$

$$R_{21}(K) = F_2(K+1) \rightarrow f_1(K); \Delta J = 0 \quad (4.28j)$$

$$R_2(K) = F_2(K+1) \rightarrow f_2(K); \Delta J = +1 \quad (4.28k)$$

$$S_{21}(K) = F_2(K+2) \rightarrow f_1'(K); \Delta J = +1 \quad (4.28l)$$

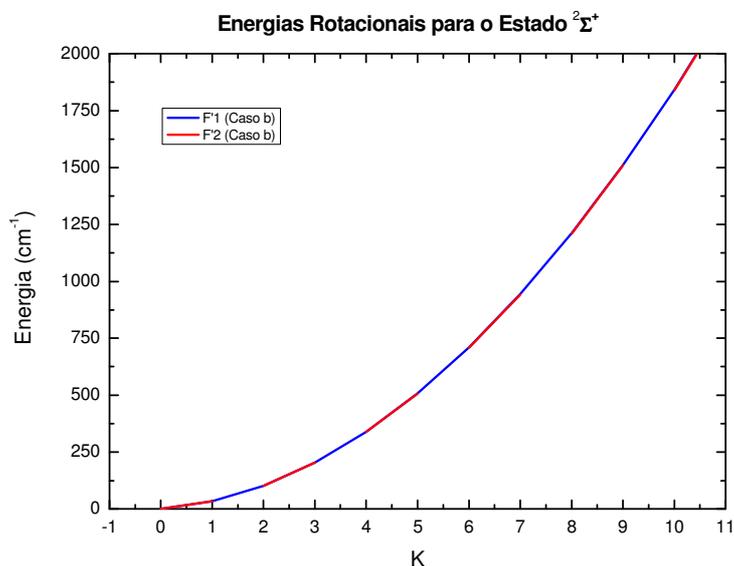
Sendo que o ramo  $O$  está associado à  $\Delta K = -2$  e o ramo  $S$  à  $\Delta K = +2$ .

#### 4.8 Energias Rotacionais e Cabeças de Banda da Molécula OH

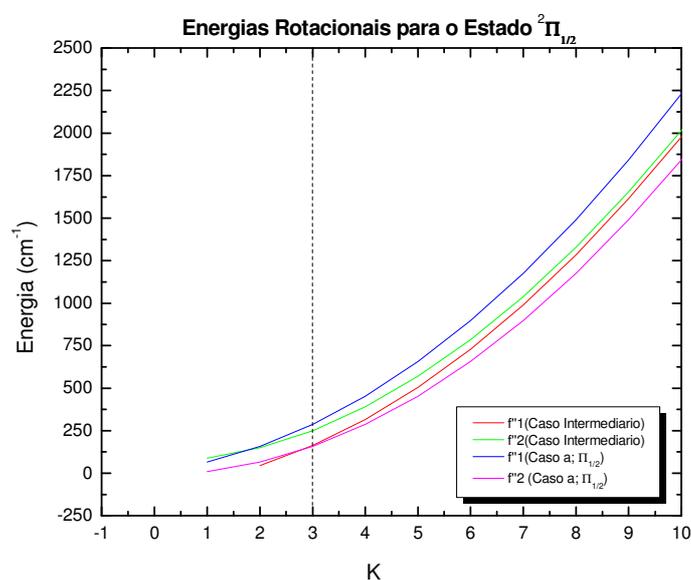
Para os possíveis estados de transição rotacional da molécula OH, sabemos que, conforme previsto pela teoria das Seções 4.6.3 e 4.7, as energias associadas ao estado superior  $^2\Sigma^+$  sempre pertencem ao Caso de Hund "b" [51], uma vez que a projeção do momento orbital sobre o eixo internuclear é nulo, i.e.,  $\Lambda = 0$  [46, 51]. Além disso, considerando-se os estados inferiores  $^2\Pi_{1/2}$  e  $^2\Pi_{3/2}$ , temos que as energias rotacionais destes estados podem ser descritas tanto pelo Caso de Hund "a" quanto pelo Caso de Hund "b", em que  $\Lambda \neq 0$  [51]. Dessa forma, a partir das Equações (4.26) e (4.27), calculamos as correspondentes energias moleculares para o estado superior e inferior de transição da molécula OH, a fim de elaborarmos gráficos destas energias em função do momento angular eletrônico  $K$  (número quântico rotacional), veja Figuras 4.15 de (a) até (d).

Pela Figura 4.15 (a), verificamos que há uma sobreposição entre as energias  $F'_1$  e  $F'_2$  do estado superior  $^2\Sigma^+$  para qualquer valor de  $K$ , o que corrobora o fato de que este estado de energia é descrito pelo Caso de Hund "b", em qualquer circunstância. Notamos ainda, através das Figuras 4.15 (b) e (c), que existe uma convergência entre as energias calculadas para o Caso de Hund Intermediário e o Caso de Hund "a", para as energias  $f_1''$  e  $f_2''$  dos estados inferiores  $^2\Pi_{1/2}$  e  $^2\Pi_{3/2}$ , quando  $K \leq 3$ . De forma análoga, pela Figura 4.15 (d), ainda con-

siderando-se as energias dos estados inferiores, observamos que as energias do Caso de Hund Intermediário tende àquelas do Caso de Hund "b" para  $K \geq 8$ .

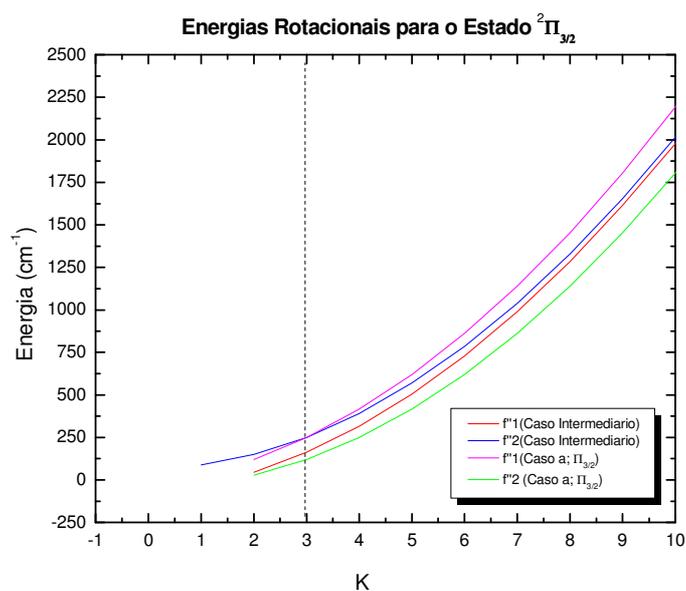


(a)

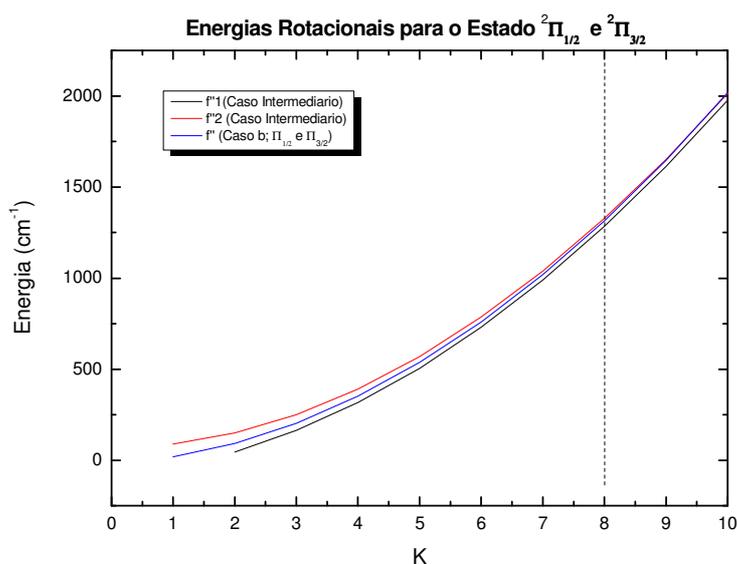


(b)

FIGURA 4.15 – (a) Energias rotacionais da transição superior  ${}^2\Sigma^+$  ( $F_1$  e  $F_2$ ) em função do número quântico rotacional  $K$  para o Caso de Hund "b"; (b) Energias rotacionais da transição inferior  ${}^2\Pi_{1/2}$  ( $f_1$  e  $f_2$ ) em função do número quântico rotacional  $K$  para o Caso de Hund "a"; (c) Energias rotacionais da transição inferior  ${}^2\Pi_{3/2}$  ( $f_1$  e  $f_2$ ) em função do número quântico rotacional  $K$  para o Caso de Hund "a"; (d) Energias rotacionais da transição inferior  ${}^2\Pi_{1/2}$  e  ${}^2\Pi_{3/2}$  ( $f_1$  e  $f_2$ ) em função do número quântico rotacional  $K$  para o Caso de Hund "b".



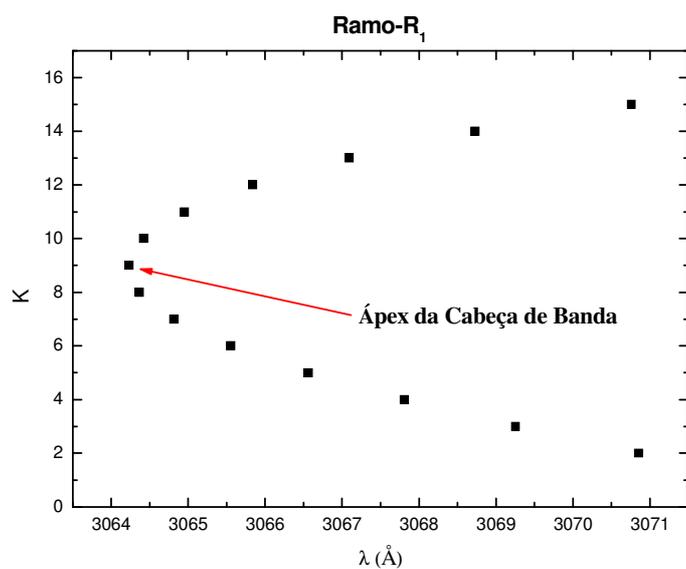
(c)



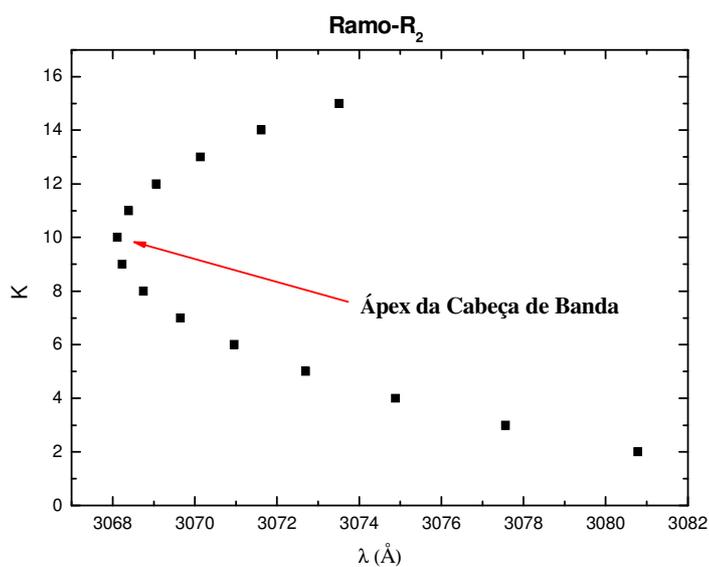
(d)

FIGURA 4.15 – Conclusão.

Realizamos ainda uma busca pela presença de cabeças de bandas moleculares nos diferentes ramos diagnosticados a partir da Tabela 14 publicada por Dieke & Crosswhite [51]. Assim, elaboramos gráficos do número quântico rotacional  $K$  em função dos comprimentos de onda das respectivas transições. Apenas o *ramo-R* apresentou a formação de cabeças de bandas, veja Figuras 4.16 (a) e (b).



(a)



(b)

FIGURA 4.16 – Cabeças de banda molecular de OH para (a) o *ramo- $R_1$*  e (b) o *ramo- $R_2$* .

Observamos pelas Figuras 4.16 (a) e (b) que as transições associadas a números quânticos rotacionais de baixos valores começam a se formar no sentido decrescente de comprimento de onda, à medida que o valor de  $K$  aumenta, até um valor de  $K$  em que estas transições começam a ocorrer no sentido crescente de comprimento de onda. Este ponto de retorno

é conhecido como *ápex* da cabeça de banda do ramo. Neste caso, as cabeças de banda dos ramos  $R_1$  e  $R_2$  estão degradadas para o vermelho, pois o *ápex* da cabeça de banda de ambos encontra-se em comprimentos de onda menores do que a região conhecida como cauda, ou seja, os comprimentos de ondas associados aos *ramos-R* em questão se deslocam para a região do vermelho a partir do *ápex* da cabeça de banda.

Ainda pelas Figuras 4.16 (a) e (b), notamos que o ponto de retorno correspondente ao comprimento de onda do *ápex* da cabeça de banda ocorre em  $K=9$  para o *ramo-R<sub>1</sub>*, e em  $K=10$  para o *ramo-R<sub>2</sub>*. Isto pode ser previsto por teoria quando  $d\lambda(K)/dK = 0$ , sendo  $\lambda(K) = aK^2 + bK + c$  [46, 47]. As constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  assumem diferentes expressões para cada tipo de ramo molecular considerado [46, 47].

## 5 Aparato Experimental

### 5.1 Experimento

Um gerador em rádio-frequência (ou gerador-RF), modelo *ICOM IC-V8000*, veja Figura 1.1 (a), operando em 144,0MHz é utilizado para excitar descargas elétricas a partir de eletrodos de estrutura coaxial compostos por um bloco metálico com dimensões de 6mm x 13mm x 18mm contendo um orifício de 3,3mm de diâmetro e por um tubo metálico com um diâmetro de 1,0mm (Figuras 1.4 e 5.1). Estes componentes metálicos estão separados por um tubo cerâmico (*mulite* –  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ) que funciona como um dielétrico (Figuras 1.4 e 5.1) cujo diâmetro interno é 2,2mm. Potências incidentes de 5W (potência baixa), 10W (potência médio-baixa), 20W (potência média) ou 50W (potência alta) são aplicadas para a geração dos microplasmas.

A fim de obter o melhor acoplamento de energia entre gerador e carga do sistema (ou seja, os microplasmas), confeccionamos como acoplador de impedâncias um filtro tipo-L. Esse filtro-L foi construído no Laboratório de Óptica e Espectroscopia (LOE) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), veja Figura 1.1 (c), sendo composto por dois capacitores variáveis de placas paralelas a ar ( $C_1$  e  $C_2$ ), conectados em paralelo (Figura 5.1), e por uma bobina com aproximadamente 6,0cm de comprimento contendo nove espiras com diâmetros de aproximadamente 5,0mm ( $L_1$ ), em série com os capacitores (Figura 5.1). Estes componentes estão contidos em uma caixa metálica hermeticamente fechada a fim de isolar a ra-

dição RF reemitida pelos mesmos, veja Figura 1.1 (c). O controle dos capacitores é feito através de dois botões independentes externos à caixa metálica, veja Figura 1.1 (c).

As potências incidentes e refletidas no filtro-L são monitoradas através de um wattímetro de linha (Figura 5.1), modelo *Cellwave KW-525*, veja Figura 1.1 (b). Cabe ressaltar que o conjunto gerador-RF/watímetro/filtro-L/microdescarga fica confinado em uma *Gaiola de Faraday* (veja Figura 5.2), devidamente projetada pelo LOE, a fim de evitar a exposição de operadores do experimento, bem como de componentes eletrônicos, à radiação em rádio-frequência reemitida pelos eletrodos coaxiais. As características elétricas obtidas a partir de medições e cálculos realizados são apresentadas na Seção 6.1. A Figura 5.1 mostra um esquema simplificado das configurações elétrica e óptica empregadas no processo experimental.

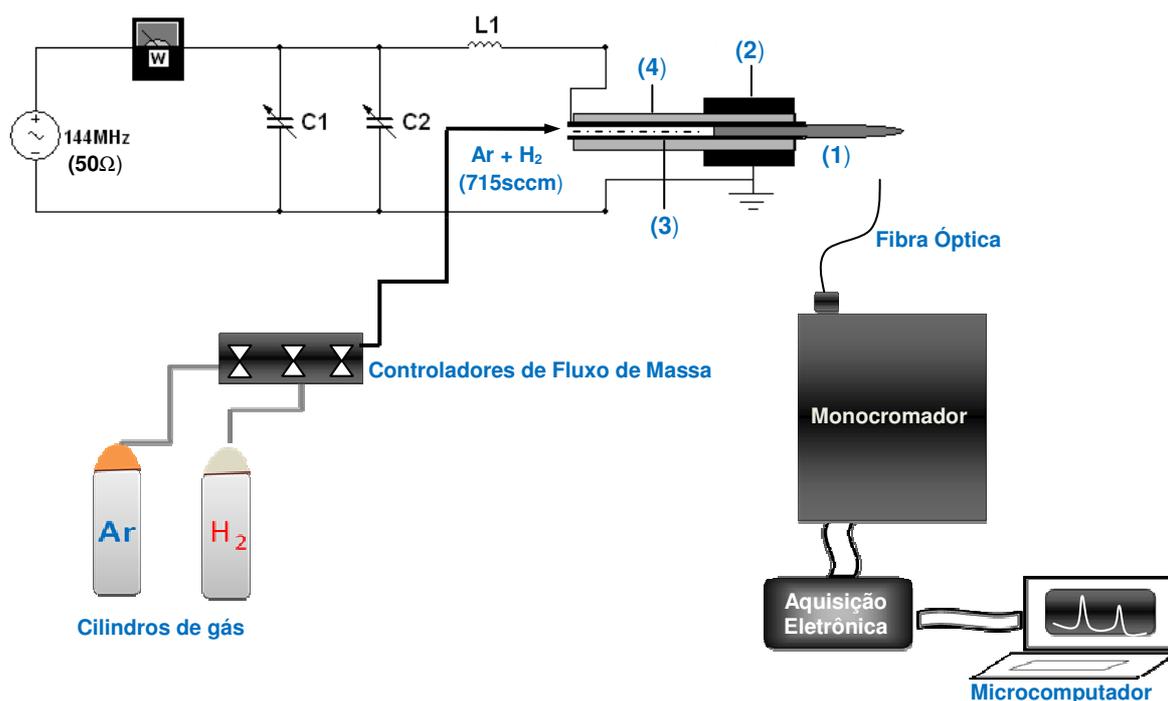


FIGURA 5.1 – Configuração básica do aparato experimental. É destacado o esquema do circuito elétrico utilizado para formação dos microplasmas: fonte alternada em 144,0MHz ( $50\Omega$ ), wattímetro de linha (W), componentes reativas do filtro tipo-L ( $C_1, C_2$  e  $L_1$ ) e microdescarga elétrica (1). Esta microtocha de plasma, ou microplasma (1), é formada entre os terminais do filtro-L, os quais estão conectados a eletrodos de estrutura coaxial compostos por: um bloco metálico externo (2) que funciona como o eletrodo *aterrado* do circuito; um tubo metálico interno (3) que opera como o eletrodo *vivo* do circuito; e um tubo cerâmico de mulite (4).

Através de controladores de fluxo de massa (Figura 5.1), modelos *MKS 1159B*, monitoramos o fluxo de gás usado nos experimentos no qual o processo de descarga ou ruptura elétrica ocorre. No presente trabalho, empregamos 700sccm (*standard cubic centimeter per minute*) para o gás argônio ultrapuro (Ar) e 15sccm para o gás hidrogênio ultrapuro (H<sub>2</sub>). Neste caso, a quantidade de H<sub>2</sub> (cujo limite inferior de inflamabilidade é de 4% e o superior de 75% do volume de ar atmosférico) corresponde à cerca de 2% do fluxo total de Ar (gás inerte), o que torna o experimento com a manipulação de H<sub>2</sub> (gás reativo) em pressão ambiente segura. É importante destacarmos que esta mistura gasosa atravessa o interior do tubo metálico interno da estrutura coaxial (Figura 5.1).



FIGURA 5.2 – Gaiola de Faraday.

Capturamos a radiação emitida pelas microdescargas luminescentes através de uma fibra óptica com 1,85mm de diâmetro externo (diâmetro de *buffer coating*) e 2,0m de comprimento (veja Seção 5.2), posicionada perpendicularmente à direção do fluxo destes microplasmas (Figura 5.1), a fim de transportá-la até um monocromador (Figura 5.1) tipo *Jobin-Yvon* modelo *THR-1000M*, com montagem *Czerny-Turner* (veja Seção 5.3).

## 5.2 Fibra Óptica

A fibra óptica utilizada em nosso experimento é composta por um núcleo de sílica com 1,0mm de diâmetro dentro do qual a radiação é mantida por reflexão total, servindo como um guia de onda para a radiação, sendo capaz de transmitir em diferentes modos de radiação, i.e., trata-se de uma fibra óptica de *multimodos*. Para esta fibra óptica, o índice de transmissão por metro do visível ao infravermelho próximo está acima de 99,0% para comprimentos de onda entre 4000Å e 13000Å. Para o caso da transmissão por metro do UV ao visível, o índice está entre 90,0% e 99,0% para comprimentos de onda entre 2000Å e 4000Å, enquanto que está acima de 99,0% para comprimentos de onda entre 4000Å e 8000Å. A abertura numérica da fibra óptica é sempre a mesma para os diferentes tipos de radiação transmitida, sendo igual a 0,16.

## 5.3 Monocromador

O monocromador empregado em nosso sistema possui distância focal de 1,0m com abertura numérica de  $f/7,5 = 0,13$ . Suas fendas de entrada e saída com ajustes micrométricos manuais variam horizontalmente de 0mm à 3mm e verticalmente entre 0mm e 20mm. Em nosso experimento, a abertura das fendas tanto de entrada quanto de saída é configurada para 60µm. Além disso, este monocromador permite a utilização de duas redes de difração distintas com dimensões de 110mm x 110mm: uma contendo a grade holográfica de 1800 linhas/mm e outra de 2400 linhas/mm.

As curvas de sensibilidades em intensidade do monocromador como função do comprimento de onda para as diferentes grades holográficas são apresentadas na Figura 5.3. A calibração desta resposta do monocromador em intensidade foi realizada por J. Nagai [52]. Para o caso da grade de 1800 linhas/mm foi utilizada uma lâmpada de calibração de tungstênio-halogênio (Figura 5.3). Por outro lado, para a grade de 2400 linhas/mm, que abrange um intervalo espectral entre 1700Å e 5000Å, temos que a região da curva de menor comprimento de onda não pode ser calibrada com o uso da lâmpada de tungstênio-halogênio, pois sua emissão tem início em torno de 3000Å [52]. Dessa forma, a calibração desta grade de 2400 linhas/mm foi feita a partir do espectro de emissão de uma descarga elétrica em N<sub>2</sub> [52], veja Figura 5.3. Assim, toda região de sensibilidade do aparelho para as diferentes redes de difração pode ser calibrada. As intensidades de ambas as curvas estão normalizadas (Figura 5.3).

Observamos ainda pela Figura 5.3 que a melhor resposta do monocromador em intensidade normalizada para a rede de 1800 linhas/mm ocorre em torno de 5830Å, enquanto que para a rede de 2400 linhas/mm ocorre próximo de 3200Å. Em nosso caso, para a aquisição dos espectros analisados, escolhemos operar com a grade holográfica de 1800 linhas/mm na região de 2000Å a 8500Å.

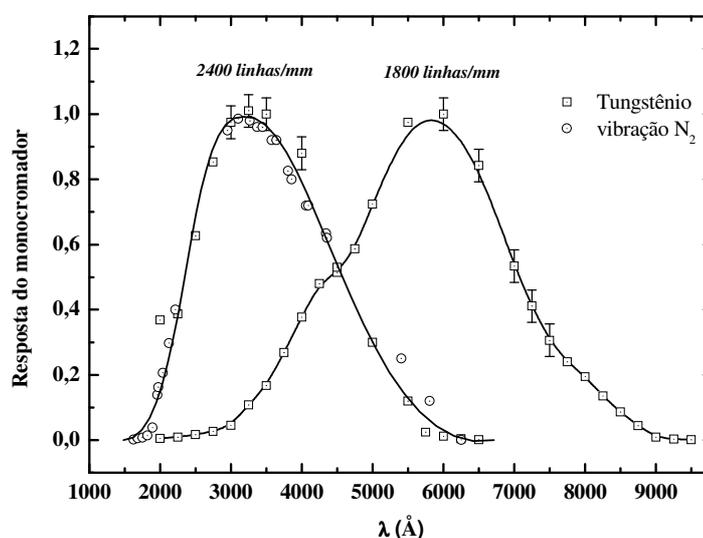


FIGURA 5.3 – Resposta em intensidade do monocromador em função do comprimento de onda [52].

A fonte de detecção da radiação emitida pelos microplasmas é uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* (modelo *R928*) que é conectada à fenda de saída do monocromador, sendo sensível desde ultravioleta até o infravermelho próximo (1800Å a 9000Å).

Por fim, a aquisição eletrônica dos espectros de emissão com excelente relação sinal-ruído bem como o controle do passo do monocromador são executados através de um aparelho chamado *Spectralink* que foi desenvolvido pela *Jobin-Yvon* especificamente para este tipo de monocromador empregado em nossos experimentos. O tratamento e a visualização dos espectros digitalizados em intensidade e comprimento de onda são feitos pelo programa *Spectramax*. A partir dos dados obtidos com esta configuração óptica, inferimos os parâmetros físicos dos microplasmas através de vários métodos espectroscópicos (Seção 6.2).

## 6 Análises, Resultados e Discussões

Neste capítulo, descrevemos os métodos de análise realizados para interpretação das medidas obtidas pelos experimentos, discutindo seus resultados tanto para aqueles referentes às características elétricas do sistema utilizado para formação dos microplasmas (tensão, corrente elétrica, potência transmitida e impedância), quanto para aqueles relacionados com os parâmetros físicos fundamentais dos microplasmas, tais como: densidade eletrônica ( $n_e$ ), temperatura de rotação ( $T_{rot}$ ) – que é representativa da temperatura do gás ( $T_g$ ), temperatura de excitação eletrônica ( $T_{exc}$ ) e temperatura atômica do hidrogênio ( $T_h$ ).

### 6.1 Caracterização Elétrica do Sistema

Vários autores realizaram estudos elétricos de microdescargas em pressão atmosférica [4, 5, 6, 53]. Em nosso caso, por uma análise simples do circuito adotado (Seção 5.1), as propriedades elétricas dos microplasmas são determinadas para cada uma das potências-RF aplicadas ( $P_G$ ), cujos valores são fornecidos pelo wattímetro de linha do circuito (veja Tabela 6.1).

Nesta etapa do trabalho, nosso primeiro interesse foi analisar as propriedades do filtro-L elaborado por nós (no Apêndice A, apresentamos as propriedades de filtros tipo-L, bem como aquelas para filtros tipo-II). Após realizarmos o casamento de impedância do sistema registramos os valores dos capacitores que compõe o circuito casador do filtro-L. Como

o ponto ideal de acoplamento de impedância no filtro-L em nosso experimento era aproximadamente o mesmo, determinamos a capacitância total como sendo  $C=400pF$ . A indutância medida para a bobina foi  $L=170nH$ . O dispositivo coaxial tem uma capacitância bem superior àquela do plasma, que é essencialmente a capacitância das bainhas formadas pelo plasma em contato com as paredes do tubo interno deste dispositivo.

Assim, com a intenção de inferir a impedância dos microplasmas, realizamos o seguinte procedimento (conforme teoria descrita na Seção A.2): primeiro, colocamos um resistor com resistência padrão de  $50\Omega$  na posição do gerador no circuito elétrico considerado (veja Figura A.2, Apêndice A). Em seguida, nos terminais de saída do filtro, através dos eletrodos coaxiais, conectamos um analisador de rede de circuitos elétricos (modelo *HP-8714c*). Esse instrumento envia um sinal para o circuito, com uma frequência de 144,0MHz em nosso caso, e analisa o sinal que é refletido pelos componentes do filtro para o ponto de casamento fixado. Dessa forma, este aparelho nos fornece a impedância para a carga ideal nestas condições de acoplamento de impedância do sistema.

Desse modo, o valor conjugado da impedância da carga ( $Z^*$ ) é então inferido nos terminais de saída do filtro-L pelo analisador de circuitos elétricos [54, 55] (veja Seção A.2). Neste caso, este valor mensurado nos terminais de saída do circuito corresponde à impedância dos microplasmas ( $Z_p$ ) [55], sendo igual à:

$$Z_p = 4,4 \Omega - j 136,6 \Omega \quad (6.1)$$

A partir da Equação (6.1), notamos que os microplasmas apresentam uma natureza capacitiva, pois sua parte imaginária é negativa (Seção A.1). Verificamos ainda, pelas medidas do analisador de rede, que o valor da parte resistiva fornecida pela Equação (6.1) é muito pequeno.

As tensões efetivas na saída do gerador ( $V_G$ ) foram medidas por um osciloscópio (modelo *HP-54502A*) durante a formação dos microplasmas em questão (Tabela 6.1). Porém,

procedimento análogo não pode ser aplicado aos terminais do filtro-L, pois a ponta de prova do osciloscópio interferia no acoplamento de impedâncias do sistema, fazendo com que os microplasmas não se autossustentassem.

Considerando-se o circuito da Figura A.1 (apresentada no Apêndice A, Seção A.2) com a carga constante, podemos determinar a partir da lei de Ohm e do conceito de potência elétrica as expressões para tensão, corrente elétrica e potência absorvida associadas aos microplasmas.

Primeiramente, iremos supor que o gerador de impedância  $R_0$  fornece uma potência  $P_G$  ao sistema. Dessa forma, aplicando-se as relações da lei de Ohm e a definição de potência elétrica para o gerador, temos como obter a tensão sob o gerador ( $V_G$ ) e a corrente elétrica total ( $I_T$ ) do sistema:

$$V_G = \sqrt{P_G R_0} \quad (6.2)$$

$$I_T = \frac{V_G}{R_0} \quad (6.3)$$

Pelo circuito da Figura A.1 (Apêndice A), sabemos que o componente  $X_2$  está em paralelo com o gerador, assim como com os componentes  $X_1$  e  $Z_p$ , os quais estão em série. Além disso, a corrente elétrica  $I_1$  corresponde àquela que passa através dos componentes  $X_1$  e  $Z_p$ , enquanto que a corrente elétrica  $I_2$  corresponde a que passa por  $X_2$ . Então pela lei das Malhas, temos:

$$V_G = V_{X_2} = V_{X_1} + V_{Z_p} \quad (6.4)$$

$$I_T = I_1 + I_2 \quad (6.5)$$

Sendo, as tensões sobre os componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $Z_p$  iguais à  $V_{X_1}$ ,  $V_{X_2}$  e  $V_{Z_p}$ , respectivamente.

Pela Equação (6.4), a tensão  $V_{X_2}$  tem o mesmo o valor de  $V_G$ , dado pela Equação (6.2). Assim, usando-se a lei de Ohm aplicada ao componente  $X_2$ , podemos determinar a corrente elétrica  $I_2$ , tal que:

$$I_2 = \frac{V_G}{X_2} \quad (6.6)$$

Pelas Equações (6.3), (6.5) e (6.6), temos a expressão para  $I_1$ :

$$I_1 = \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2} \right) V_G \quad (6.7)$$

De forma análoga, aplicando-se a lei de Ohm ao componente  $X_1$ , temos como obter  $V_{X_1}$ :

$$V_{X_1} = X_1 I_1 \quad (6.8)$$

Substituindo a Equação (6.7) em (6.8):

$$V_{X_1} = \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2} \right) X_1 V_G \quad (6.9)$$

Pelas Equações (6.4) e (6.9), determinamos a tensão sobre  $Z_p$ :

$$V_{Z_p} = \left[ 1 - \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2} \right) X_1 \right] V_G \quad (6.10)$$

Por fim, ainda a partir da definição de potência elétrica em relação à  $Z_p$ , em conjunto com as Equações (6.7) e (6.10), a potência absorvida pela carga  $Z_p$  pode ser dada por:

$$P_{Z_p} = V_{Z_p} I_1$$

Ou seja,

$$P_{Z_p} = \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2} \right) V_G^2 \left[ 1 - \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2} \right) X_1 \right] \quad (6.11)$$

As Equações de (6.2) até (6.11) são utilizadas para calcular as propriedades elétricas dos microplasmas atmosféricos gerados em nossas condições experimentais. Dessa forma, as tensões efetivas dos microplasmas ( $V_{Z_p}$ ) são calculadas de acordo com a Equação

(6.10), cujos valores são apresentados na Tabela 6.1. A Figura 6.1 mostra as tensões do gerador e microplasmas em função da potência de operação do gerador.

Conforme a Figura 6.1, verificamos que, tanto para o gerador quanto para os microplasmas, as tensões aumentam seu valor à medida que as potências incidentes também crescem. Além disso, considerando-se uma dada potência fixa, notamos que a tensão dos microplasmas é maior do que aquela do gerador. Isto ocorre devido à contribuição de energia dos componentes reativos do sistema como um todo.

TABELA 6.1 – São apresentadas as medidas de potências incidentes ( $P_G$ ) e refletidas ( $P_r$ ) do gerador-RF e suas tensões efetivas ( $V_G$ ), tal como os valores calculados de potências ( $P_{Zp}$ ) e tensões efetivas ( $V_{Zp}$ ) dos microplasmas. Os valores calculados das correntes elétricas dos microplasmas também são mostrados ( $I_{Zp}$ ). Os erros associados à  $P_G$  e  $P_r$  se referem à escala do wattímetro de linha, enquanto àqueles relativos à  $V_G$  estão vinculados à escala do osciloscópio. As incertezas dos demais parâmetros são obtidas pela teoria de propagação de erros (Apêndice C).

$P_G$ (W)	$P_r$ (W)	$P_{Zp}$ (W)	$V_G$ (V)	$V_{Zp}$ (V)	$I_{Zp}$ (A)
$5,0 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,4$	$33,6 \pm 2,5$	$134,3 \pm 10,0$	$0,99 \pm 0,07$
$10,0 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,7$	$44,2 \pm 2,5$	$189,9 \pm 11,0$	$1,40 \pm 0,08$
$20,0 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,1$	$16,8 \pm 0,9$	$64,6 \pm 2,5$	$268,0 \pm 10,0$	$1,96 \pm 0,08$
$50,0 \pm 5,0$	$1,5 \pm 0,1$	$42,4 \pm 1,5$	$98,4 \pm 2,5$	$423,8 \pm 11,0$	$3,12 \pm 0,08$

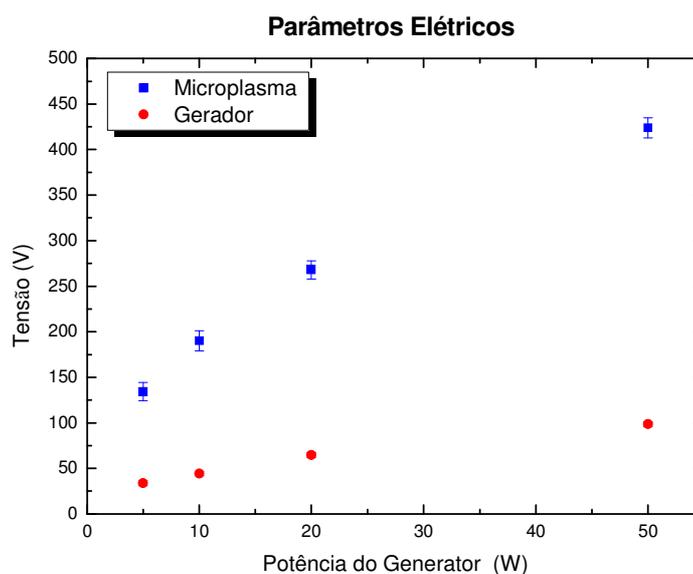


FIGURA 6.1 – Tensões do gerador e microplasmas em função da potência incidente do gerador.

A partir dos valores de potência incidente e tensão do gerador-RF de  $50\Omega$ , determinamos a corrente elétrica total do sistema pela Equação (6.3). Conhecendo-se a impedância e a tensão dos microplasmas, bem como os valores dos componentes reativos do filtro tipo-L ( $X_1=X_{ind}=j151\Omega$  e  $X_2=X_{cap}=1/\omega C=-j16,6\Omega$ ), a partir da Equação (6.7), determinamos as correntes elétricas dos microplasmas ( $I_1 = I_{Z_p}$ ) para cada configuração de potência aplicada (Tabela 6.1).

A Figura 6.2 mostra as correntes elétricas dos microplasmas em função da potência de operação do gerador. Observamos pela Figura 6.2 que os valores das correntes elétricas dos microplasmas se elevam, conforme aumentamos a potência incidente, o que caracteriza uma maior taxa de ionização no meio quanto maior a potência fornecida.

Assumindo-se um deslocamento de fase nulo entre a corrente elétrica e a tensão do gerador, determinamos por cálculos de análise de circuitos que o deslocamento de fase entre a corrente elétrica e tensão nos microplasmas é igual à  $-88,2^\circ$ , para as diferentes potências aplicadas. Dessa forma, sendo os microplasmas capacitivos, temos que a corrente elétrica

está sempre adiantada em relação à tensão. Esta é uma propriedade de sistemas capacitivos em circuitos elétricos. Tal como para a potência do gerador, o deslocamento de fase associado à potência absorvida pela carga é nulo.

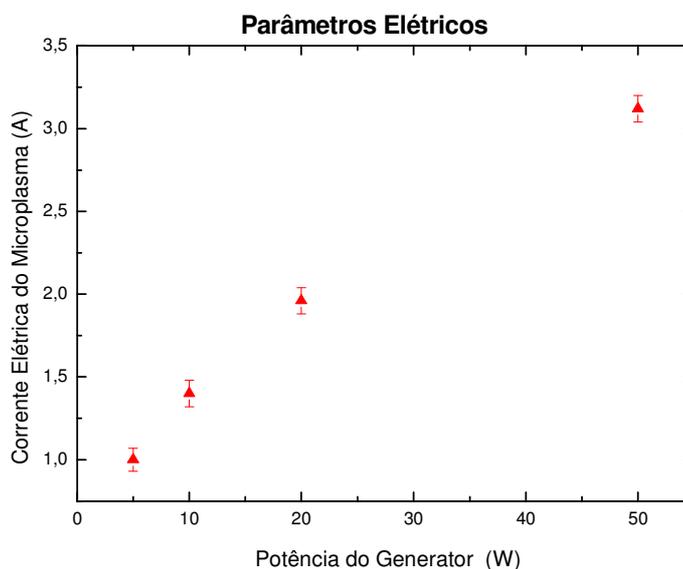


FIGURA 6.2 – Corrente elétrica dos microplasmas em função da potência incidente do gerador.

Além disso, foi possível calcularmos através da Equação (6.11) a potência máxima transmitida do gerador para a carga do circuito ( $P_{Zp}$ ), i.e., para os microplasmas em estudo (Tabela 6.1). Isso foi possível uma vez que podemos controlar o valor da capacitância do filtro-L, tal que a onda refletida fosse a menor possível e, assim, uma maior quantidade de energia incidente no filtro conseguia ser repassada. Contudo, esta potência transmitida é em parte consumida para gerar os microplasmas ( $P_{Zp}$ ), em parte refletida ( $P_r$ ) pelo filtro e em outra perdida por irradiação do sistema. Por este último motivo, para que os equipamentos do laboratório não sofressem interferência eletromagnética decorrente da energia irradiada, o aparato experimental teve que permanecer confinado em uma *Gaiola de Faraday*, veja Figura 5.2. Estas potências foram medidas e/ou calculadas, sendo listadas na Tabela 6.1.

Finalmente, pela Tabela 6.1, notamos que as potências refletidas são bem reduzidas e que a perda de energia no sistema por efeito *Joule* é pequena quando comparamos as

potências  $P_G$  e  $P_{Zp}$ . A Figura 6.3 mostra as potências absorvidas pelos microplasmas em função da potência de operação do gerador. Pela Figura 6.3, notamos que para as potências incidentes baixa e médio-baixa, ambas as perdas correspondem a 14%, enquanto que para as potências média e alta do gerador temos 16% e 15,2%, respectivamente.

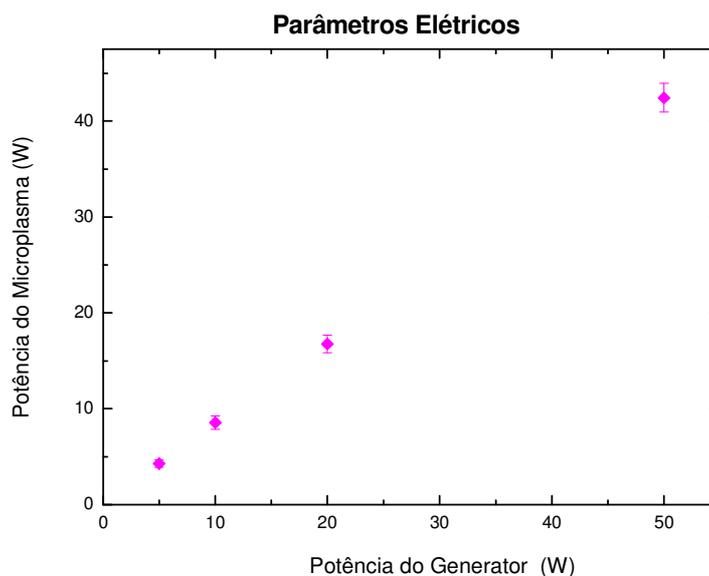


FIGURA 6.3 – Potências absorvidas pelos microplasmas em função da potência incidente do gerador.

## 6.2 Caracterização Espectroscópica dos Microplasmas: Parâmetros Físicos

Devido ao fluxo de gás utilizado no processo de formação dos microplasmas ser composto por uma mistura contendo 98% de argônio e 2% de hidrogênio, bem como o fato destes microplasmas serem gerados em contato com o ar atmosférico ( $O_2$ ,  $N_2$  e vapor de  $H_2O$ ), podemos diagnosticar em nosso sistema várias espécies químicas, tais como: átomos de Ar e H excitados, assim como bandas de emissão molecular de NO,  $O_2$ ,  $N_2$  e OH. Assim, podemos realizar a análise de espectros relativos a estes compostos químicos, inferindo a partir

deles alguns parâmetros físicos dos microplasmas em questão, fazendo-se uso de métodos espectroscópicos.

### 6.2.1 Densidade Eletrônica

Estudamos a emissão da linha  $H_\beta$  (Seção 4.2) a fim de obtermos informação da distribuição axial da densidade eletrônica dos microplasmas ( $n_e$ ), para as diferentes potências incidentes e ao longo de seus comprimentos. Diferentes autores utilizam a largura à meia-altura desta linha para inferir este parâmetro [4, 7, 11, 17, 18, 29, 31, 45, 50], uma vez que a largura do perfil de  $H_\beta$  possui uma correlação direta com a densidade eletrônica do meio (Seção 3.3.3). Consideramos, em nosso experimento, que o alargamento da linha  $H_\beta$  devido ao efeito Stark (Seção 3.3.3) é predominante em relação aos demais [17, 40, 41, 45, 56].

Alguns autores consideram o valor de  $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  como sendo o limite inferior de densidade eletrônica para que o efeito Stark, gerado pelo campo elétrico intrínseco das cargas presentes no meio, seja importante para o alargamento da linha  $H_\beta$  [17, 29, 56]. Outros assumem que o alargamento Stark é mais bem definido para o intervalo de densidade eletrônica entre  $10^{14} \text{cm}^{-3}$  e  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  [40, 41].

Sendo assim, a fim de justificar que de fato o efeito Stark é dominante em relação aos demais processos de alargamento da linha  $H_\beta$ , a partir das equações apresentadas na Tabela 3.1, elaboramos um gráfico que relaciona a largura à meia-altura da linha  $H_\beta$  devido a cada um destes mecanismos de alargamento em função de uma densidade eletrônica típica para pressão atmosférica, i.e., entre  $10^{13} \text{cm}^{-3}$  e  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  (Figura 6.4). Neste caso, considera-

mos valores típicos para temperatura de excitação de 0,80eV (Seção 6.2.2), temperatura de gás igual à 2000K (Seção 6.2.3) e temperatura atômica de 2500K (Seção 6.2.4).

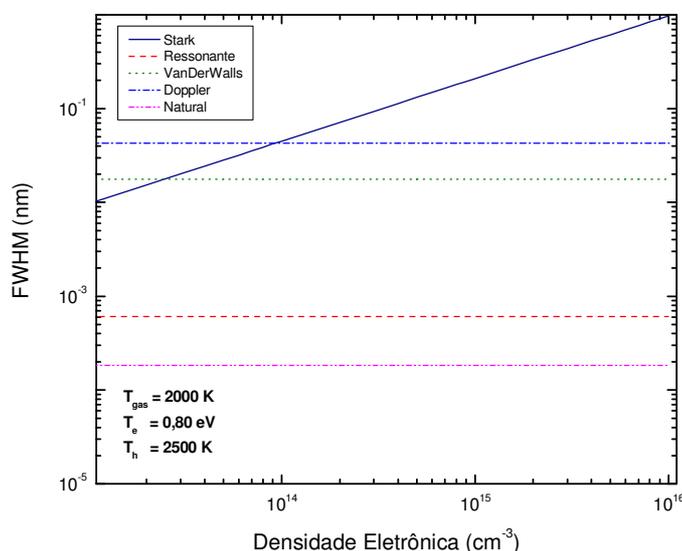


FIGURA 6.4 – Largura à meia-altura (FWHM) devido aos diferentes processos de alargamento da linha  $H_{\beta}$  em função de um intervalo de densidade eletrônica para pressão atmosférica.

Podemos observar pela Figura 6.4 que a partir da densidade eletrônica de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , o efeito Stark realmente apresenta a maior influência dentro do processo de alargamento do perfil de  $H_{\beta}$ . Dessa forma, consideramos a aproximação de que o perfil observado de  $H_{\beta}$  (Voigt) seja formado apenas pela convolução de um perfil lorentziano, associado ao efeito Stark, com um perfil gaussiano referente ao perfil instrumental (função do aparelho =  $0,213 \text{ \AA}$ ), que também influencia o processo de alargamento de uma linha espectral devido principalmente a abertura da fenda.

Dessa forma, centrando a rede holográfica de 1800 linhas/mm do monocromador na região de  $4854 \text{ \AA}$  a  $4870 \text{ \AA}$ , com uma abertura de fenda de  $60 \mu\text{m}$  e passo de  $0,01 \text{ \AA}$ , realizamos a aquisição de espectros da linha  $H_{\beta}$  com excelente resolução ( $R \cong 23.470$  em  $5000 \text{ \AA}$ ) ao longo dos microplasmas formados por diferentes potências. As intensidades e comprimen-

tos de onda dos espectros obtidos foram todos corrigidos. A Figura 6.5 apresenta espectros da linha  $H_\beta$  registrados para as diferentes potências de operação quando a fibra óptica encontrava-se posicionada na base dos microplasmas (posição 0mm, veja Figura 6.6a). Notamos pela Figura 6.5 que à medida que a potência incidente diminui, há um decréscimo nas intensidades da linha  $H_\beta$ .

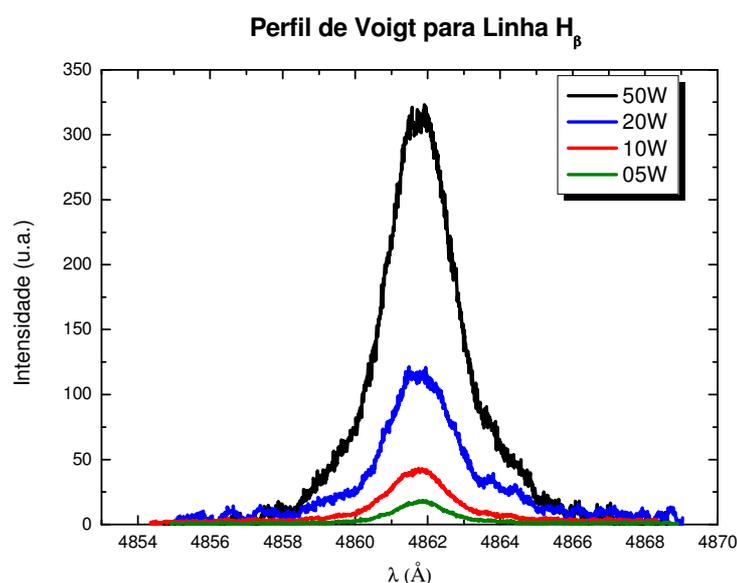


FIGURA 6.5 – Espectro de emissão da linha  $H_\beta$  (Perfil de Voigt) na posição 0mm para potências incidentes de 50W, 20W, 10W e 5W.

Partindo-se da extremidade final do tubo metálico (Figura 6.6a), ou seja, considerando-se a base do microplasma (ponto 0mm), deslocamos a fibra óptica (veja Seção 5.2) em intervalos de um milímetro até a região do microplasma em que a linha  $H_\beta$  era detectável. Tipicamente os comprimentos dos microplasmas são de 15,0mm, 8,5mm, 8,0mm e 7,5mm para as potências de 50W, 20W, 10W e 5W (veja Figuras 6.6 de (a) até (d), respectivamente). Contudo, a detecção de  $H_\beta$  não pode ser observada ao longo de todo o comprimento dos microplasmas nas diferentes potências devido a limitações instrumentais e ao fato de que a den-

sidade eletrônica do meio passa a ser muito pequena à medida que nos afastamos da base dos microplasmas e, portanto, o efeito Stark associado ao campo elétrico dos elétrons no meio não é suficiente para alargar a linha  $H_{\beta}$ .

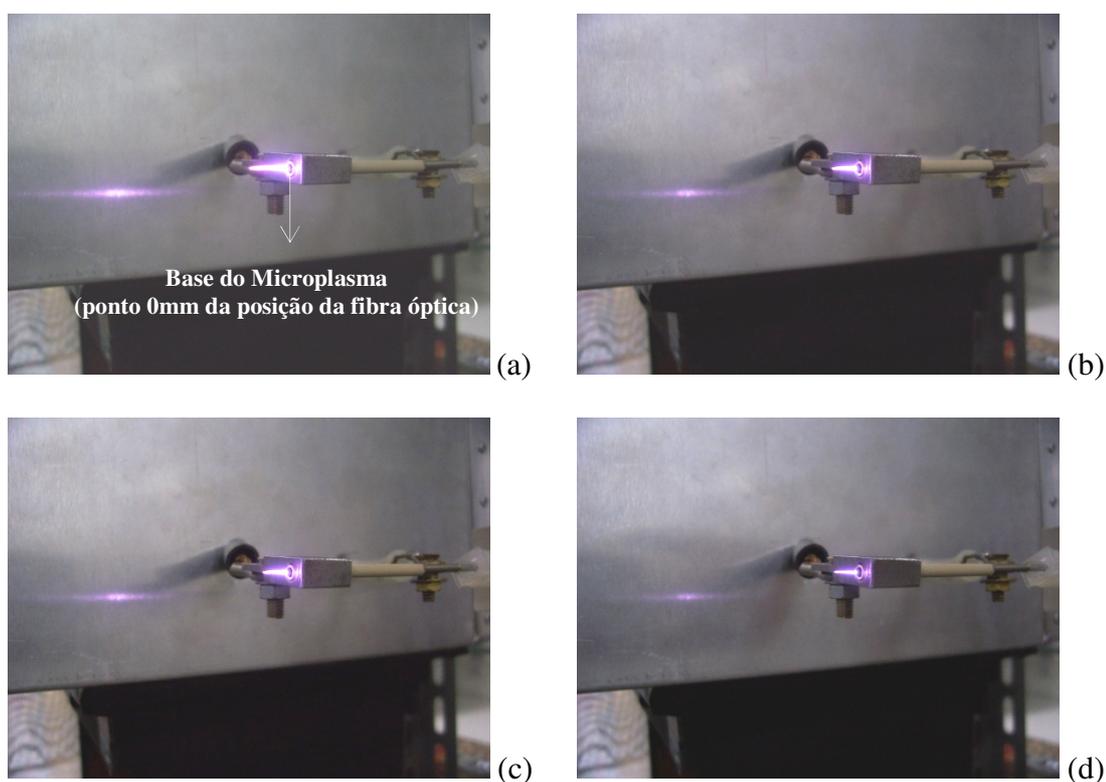


FIGURA 6.6 – Microplasmas gerados por (a) 50W; (b) 20W; (c) 10W e (d) 5W. Os respectivos comprimentos associados, nestes casos, são 12,0mm; 8,7mm; 7,9mm e 7,6mm.

Examinamos em cada região dos microplasmas, gerados em uma determinada potência, as densidades eletrônicas associadas ( $n_e$ ). A partir da relação para o alargamento Stark ( $\Delta\lambda_{Stark}$ ) fornecida pela Tabela 3.1, realizamos os cálculos das densidades eletrônicas. Em nosso caso, nos espectros observados, consideramos que a largura à meia-altura do perfil lorentziano estaria associada apenas com o alargamento Stark, uma vez que este perfil é pre-

dominante em relação àqueles dos alargamentos ressonante e van der Waals, conforme mostra a Figura 6.4.

Para obtermos o perfil isolado associado ao efeito Stark, e assim inferir  $n_e$ , realizamos o processo de deconvolução do perfil Voigt da linha  $H_\beta$ , descontando o alargamento gaussiano devido somente à função de aparelho do monocromador que é de  $0,213\text{\AA}$ , em nossas condições experimentais. Neste caso, o alargamento Doppler (gaussiano) também pode ser considerado desprezível em relação ao perfil instrumental, em uma primeira aproximação, conforme a Figura 6.4. A Figura 6.7 ilustra um exemplo do processo de deconvolução aplicado em um espectro observado a partir de um microplasma gerado por 50W de potência com a fibra óptica posicionada na base deste microplasma (0mm).

Dessa forma, as densidades Eletrônicas ( $n_e$ ) são calculadas a partir do polinômio obtido pela teoria Gig-Card [40, 41] mostrado na Tabela 3.1, aplicando-se nesta relação a largura à meia-altura do perfil Stark medida durante o processo de deconvolução da linha  $H_\beta$ , para as diferentes potências incidentes, em função da posição de observação da fibra óptica. A dependência da densidade eletrônica com a temperatura eletrônica prevista pela teoria Gig-Card [40, 41] é muito pequena em nossas condições experimentais para o caso da linha  $H_\beta$ . Os erros para as densidades eletrônicas estão sobre-estimados em 5% do valor obtido (Apêndice C).

A Figura 6.8 mostra o perfil axial de densidade eletrônica obtido para as diferentes configurações de potências aplicadas em função da posição de observação da fibra óptica ao longo dos microplasmas. Verificamos que para uma mesma potência incidente, as densidades eletrônicas tendem a diminuir seus valores à medida que nos afastamos do ponto 0mm. Além deste fato, para uma mesma posição de observação, os valores de densidade eletrônica são tanto maiores quanto maior for a potência aplicada para gerar os microplasmas.

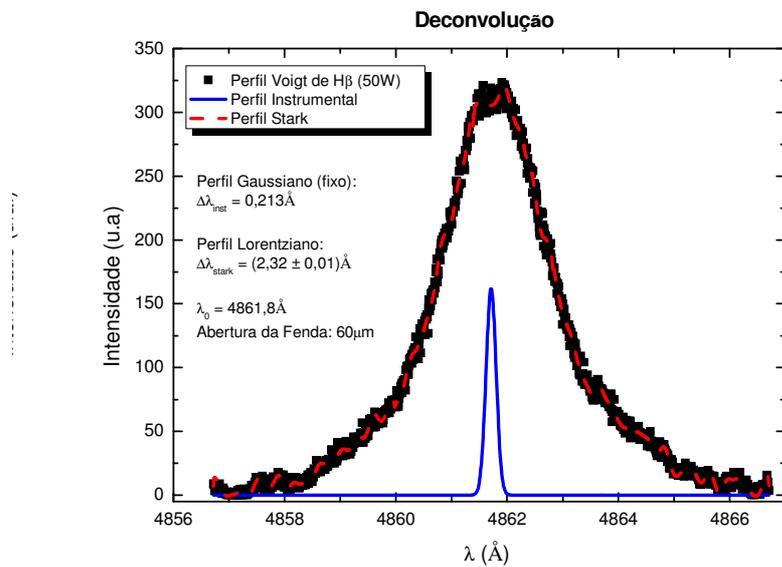


FIGURA 6.7 – Perfil gaussiano (linha azul contínua) e perfil lorentziano (linha vermelha tracejada) sobreposto ao perfil Voigt do espectro de  $H\beta$  (pontos pretos) para a posição 0mm com potência incidente de 50W.

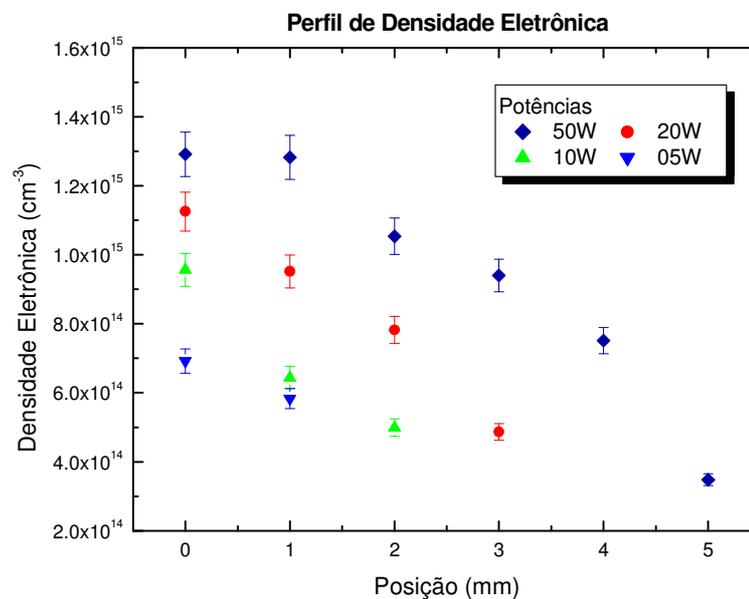


FIGURA 6.8 – Perfil axial de densidade eletrônica em função da posição de observação da fibra óptica para as várias potências de operação.

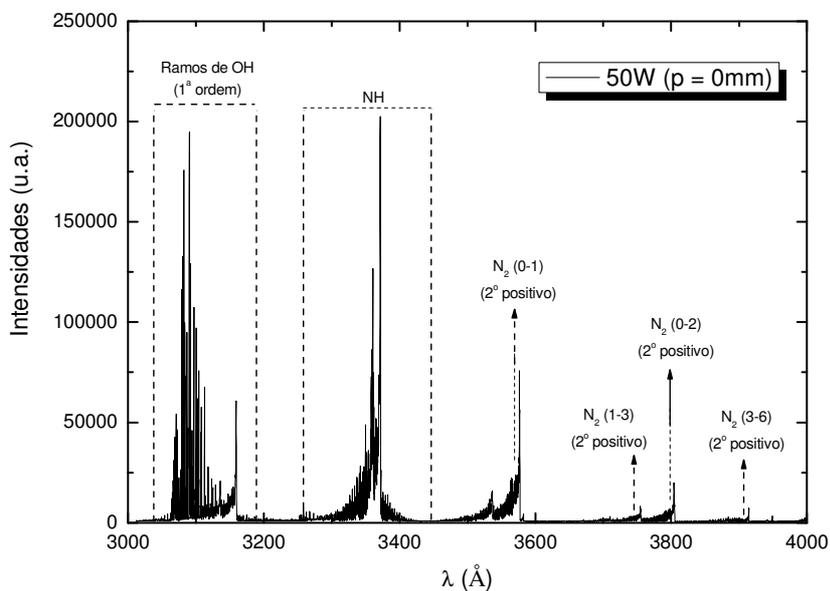
### 6.2.2 Temperatura de Excitação Eletrônica

Determinamos a temperatura de excitação eletrônica dos microplasmas ( $T_{exc}$ ) a partir da intensidade de linhas atômicas do argônio (Ar), pois se o meio encontra-se em algum equilíbrio termodinâmico (Seção 4.3), então as intensidades dessas linhas obedecem à distribuição de Boltzmann [11, 45, 50, 57, 58]. Alguns autores baseiam-se na distribuição de Saha (equação de equilíbrio de ionização) para obter a  $T_{exc}$  a partir de razões de linhas espectrais [45].

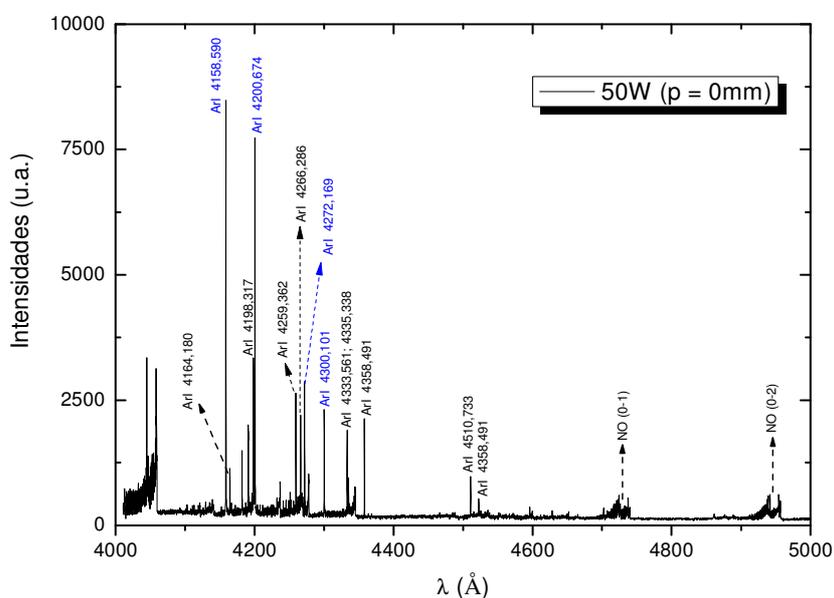
Assim, utilizando-se o Catálogo NIST [49], realizamos uma busca criteriosa de linhas neutras (ArI) e ionizadas (ArII, ArIII,...) deste elemento, a partir de espectros de emissão de altíssima resolução ( $R \cong 23.470$  em  $5000\text{\AA}$ ) desde o ultravioleta até o infravermelho próximo ( $3000\text{\AA}$  a  $8200\text{\AA}$ ), os quais são adquiridos com o monocromador configurado com uma abertura de fenda de  $60\mu\text{m}$  e um passo de  $0,1\text{\AA}$ , veja Figuras 6.9 de (a) até (d). Inicialmente este procedimento é aplicado apenas ao ponto 0mm da fibra óptica, para o caso em que a potência aplicada era de 50W, a fim de selecionarmos as linhas mais destacadas.

Dessa maneira, analisando-se os espectros das Figuras 6.9 de (a) até (d), após corrigirmos suas intensidades e comprimentos de onda, são identificadas para o argônio doze linhas na região do azul ( $4000\text{\AA}$  a  $5000\text{\AA}$ ) e quatorze linhas na região do vermelho ( $6900\text{\AA}$  a  $8200\text{\AA}$ ), veja Tabela 6.2. Todas estas linhas observadas são referentes apenas ao ArI (não foram encontradas linhas de Ar ionizadas). Assim, para essas linhas selecionadas, medimos as suas intensidades, bem como, utilizando-se a base de dados do NIST [49], obtemos o produto entre os pesos estatísticos e os coeficientes de Einstein ( $g_i A_{if}$ ) dessas linhas atômicas (veja Tabela 6.2), bem como suas energias de transições eletrônicas de níveis superiores ( $E_i$ ), que

são parâmetros necessários na função de distribuição de Boltzmann para se determinar as intensidades de linhas atômicas.

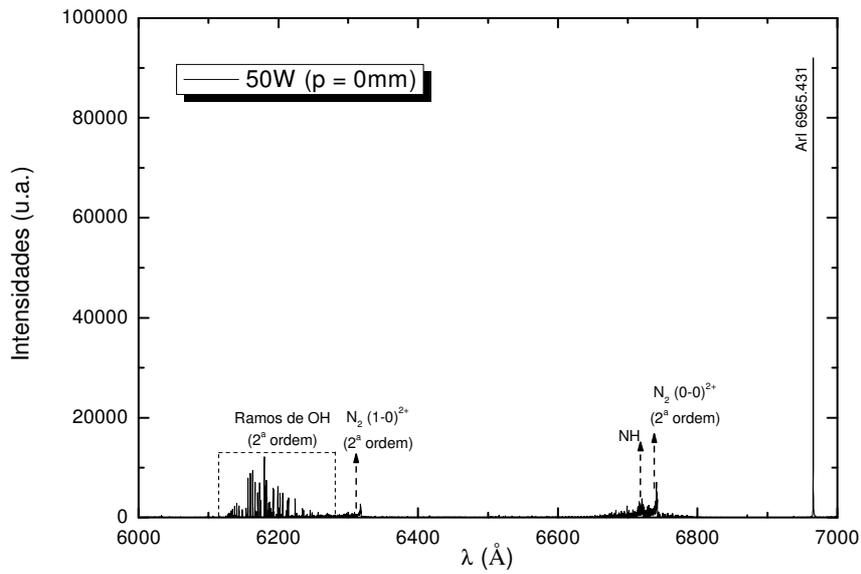


(a)

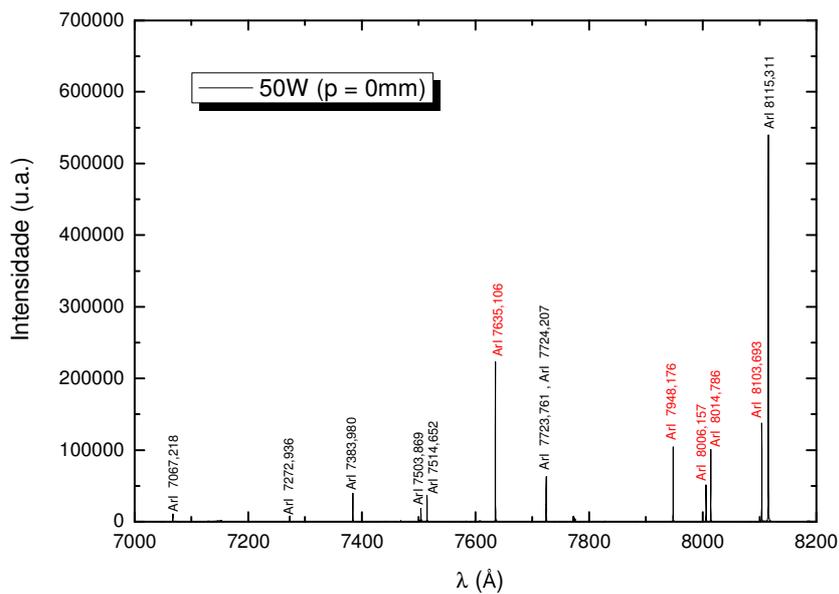


(b)

FIGURA 6.9 – Espectros adquiridos para a potência de 50W, na posição 0mm, para a identificação das principais linhas de emissão atômicas e moleculares presentes no microplasma para as regiões de (a) 3000Å a 4000Å, (b) 4000Å a 5000Å, (c) 6000Å a 7000Å e (d) 7000Å a 8200Å.



(c)



(d)

FIGURA 6.9 – Conclusão.

Assim, aplicando-se uma função logarítmica de base- $e$  na Equação (4.5), que representa a distribuição de Boltzmann para intensidades de linhas atômicas, considerando-se que o estado final seja o fundamental ( $E_f=0$  e  $g_f=1$ ), então determinamos a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{I_{if}\lambda_{if}}{g_i A_{if}}\right) = \ln(hcN_f) - \frac{1}{k_B T_{exc}} E_i \quad (6.12)$$

A Equação (6.12) é uma relação linear na qual o coeficiente angular é numericamente proporcional ao inverso da temperatura de excitação eletrônica ( $T_{exc}$ ). Elaboramos, então, um gráfico do termo logarítmico que contém as intensidades de linha de ArI (que foram observadas para a configuração em que o microplasma é formado a partir de 50W) em função das energias do estado eletrônico superior da transição de ArI considerada (Figura 6.10). Em seguida, ajustamos uma função linear à distribuição de pontos obtida. O erro estimado de cada um dos pontos da dispersão está em torno de 1,0%, portanto não sendo possível visualizar as barras de incertezas associadas ao gráfico da Figura 6.10.

Notamos pela Figura 6.10 que há uma dispersão grande de alguns pontos em relação à reta de ajuste. Dessa forma, descartamos aqueles mais dispersos em relação ao ajuste linear. Após isto, somente quatro linhas atômicas no azul (4158,590Å; 4200,674Å; 4272,169Å e 4300,101Å) e cinco linhas atômicas no vermelho (7635,106Å; 7948,176Å; 8006,157Å; 8014,786Å e 8103,693Å) são utilizadas para a análise.

Com base nestas nove linhas atômicas finais (veja Tabela 6.2, cujas linhas estão assinaladas com \*), realizamos a aquisição de novos espectros ao longo do comprimento dos microplasmas (até quando tanto as linhas da região azul quanto da região vermelha são mensuráveis concomitantemente), considerando-se as quatro diferentes potências de operação. Em seguida, verificamos os comprimentos de onda destas linhas, tal como corrigimos e medimos suas intensidades.

Nestas condições, fizemos gráficos análogos ao da Figura 6.10, a fim de determinarmos as temperaturas de excitação eletrônica a partir dos coeficientes angulares das retas de ajuste. A Figura 6.11 representa o caso particular de dispersão para aquelas linhas de ArI observadas no ponto 0mm da fibra óptica para uma potência aplicada de 50W.

TABELA 6.2 – São mostrados os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das linhas selecionadas para determinação de  $T_{exc}$ . A partir do NIST [49], obtemos os valores do produto entre os pesos estatísticos ( $g_i$ ) e os coeficientes de Einstein ( $A_{if}$ ) para cada linha, tal como, os valores das energias do nível eletrônico superior ( $E_i$ ) da transição considerada.

$\lambda$ (Å)	$g_i A_{if}$ ( $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ )	$E_i$ ( $10^{18} \text{ J}$ )
4158,590*	7,00	2,31385
4164,180	0,86	2,31321
4198,317	2,57	2,32134
4200,674*	6,77	2,30909
4259,362	3,98	2,34716
4266,286	1,56	2,31385
4272,169*	2,39	2,31321
4300,101*	1,88	2,31021
4333,561	2,84	2,33923
4335,338	1,16	2,33904
4510,733	1,18	2,32134
4522,323	0,27	2,30351
6965,430	19,20	2,12257
7067,218	19,00	2,11849
7272,936	5,49	2,12257
7383,980	42,30	2,11849
7503,869	44,50	2,14678
7514,652	40,20	2,11384
7635,106*	12,30	2,09771
7723,761	15,50	2,09474
7724,207	35,10	2,12257

TABELA 6.2 – Conclusão.

$\lambda$ (Å)	$g_i A_{if}$ ( $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ )	$E_i$ ( $10^{18} \text{ J}$ )
7948,176*	55,80	2,11537
8006,157*	24,50	2,09771
8014,786*	46,40	2,08546
8103,693*	75,00	2,09474
8115,311	232,00	2,08241

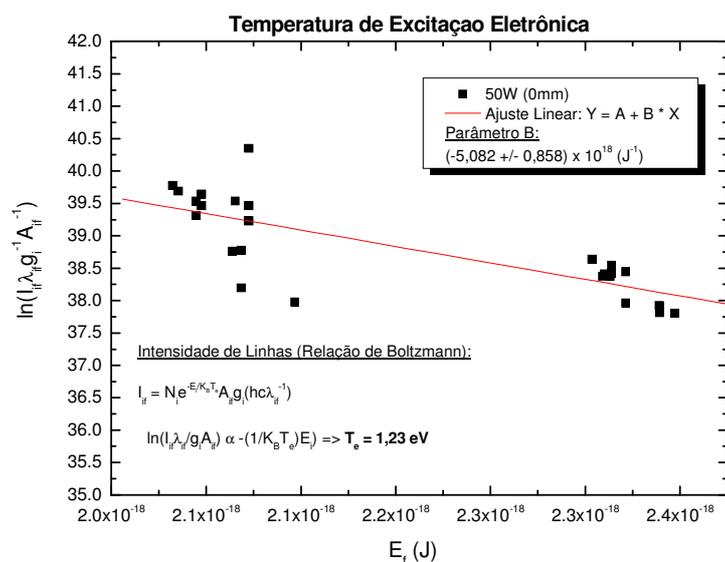


FIGURA 6.10 – Gráfico de dispersão referente às intensidades das linhas de ArI, e respectivos parâmetros de transição, para 50W na posição 0mm da fibra óptica, em função das energias superiores de transição associadas com cada uma das linhas atômicas consideradas. Foi feito um ajuste linear a estes pontos a fim de obtermos o coeficiente angular associado à dispersão.

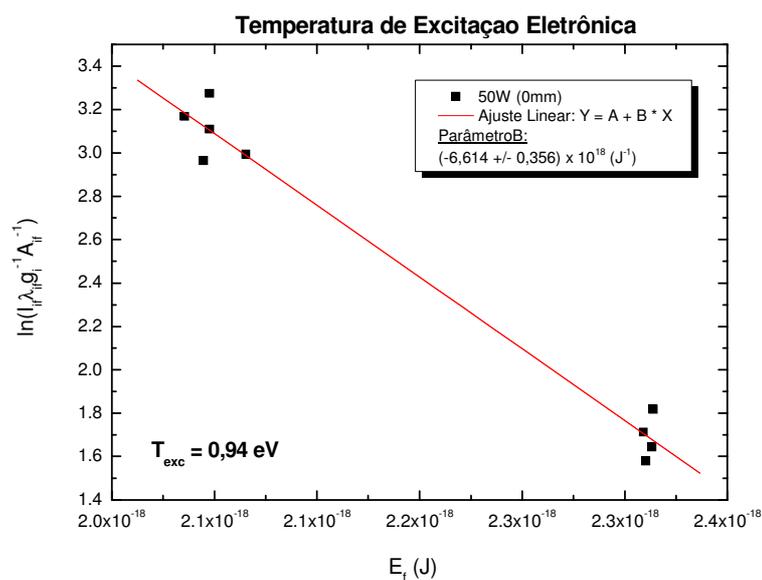


FIGURA 6.11 – Gráfico de dispersão referente às intensidades das linhas de ArI, e respectivos parâmetros de transição, em função das energias superiores de transição associadas com cada uma das linhas atômicas consideradas. Neste caso, foi feito um ajuste linear a estes pontos a fim de obtermos a  $T_{exc}$  associada ao coeficiente angular da reta de ajuste sobre as regiões de dispersão na posição 0mm, para a potência de 50W.

Com esta técnica, obtemos o perfil axial de temperatura de excitação eletrônica para as diferentes configurações de potências aplicadas, em função da posição de observação da fibra óptica ao longo dos microplasmas. Estes perfis de temperatura de excitação são apresentados na Figura 6.12, cujas incertezas destes parâmetros são obtidas pela teoria de propagação de erros (Apêndice C).

Observamos pela Figura 6.12 que quanto maior é a potência associada aos microplasmas, maiores são os valores de  $T_{exc}$  vinculados. Além disso, ainda pela Figura 6.12, verificamos que os perfis para as potências de 20W e 50W se mostram bastante semelhantes, i.e., mantêm uma  $T_{exc}$  praticamente constante, dentro dos erros estimados, até a posição 6mm e, em seguida, apresentam uma tendência a diminuição de valores. Do mesmo modo, o comportamento dos perfis axiais para as potências de 5W e 10W são bem parecidos, pois em am-

bos os casos, o valor de  $T_{exc}$  diminui rapidamente à medida que nos afastamos da base dos microplasmas.

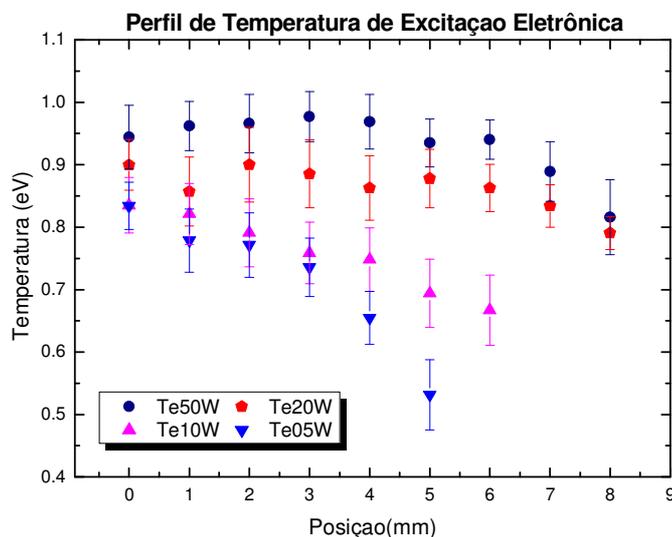


FIGURA 6.12 – Perfil axial de temperatura de excitação eletrônica em função da posição de observação da fibra óptica para as várias potências de operação.

### 6.2.3 Temperatura Rotacional (Gás)

Considerando-se os microplasmas em equilíbrio termodinâmico local-parcial, utilizamos as intensidades de transições rotacionais de linhas moleculares (Seção 4.3) para inferir a temperatura rotacional dos microplasmas a partir da distribuição de Boltzmann [4, 11, 50, 51, 58, 59, 60, 61, 62]. Esta temperatura de rotação é um excelente indicador da temperatura do gás em questão, pois podemos assumir um equilíbrio entre os graus de liberdade rotacionais e translacionais em plasmas submetidos à pressão atmosférica [17, 63]. Em outras

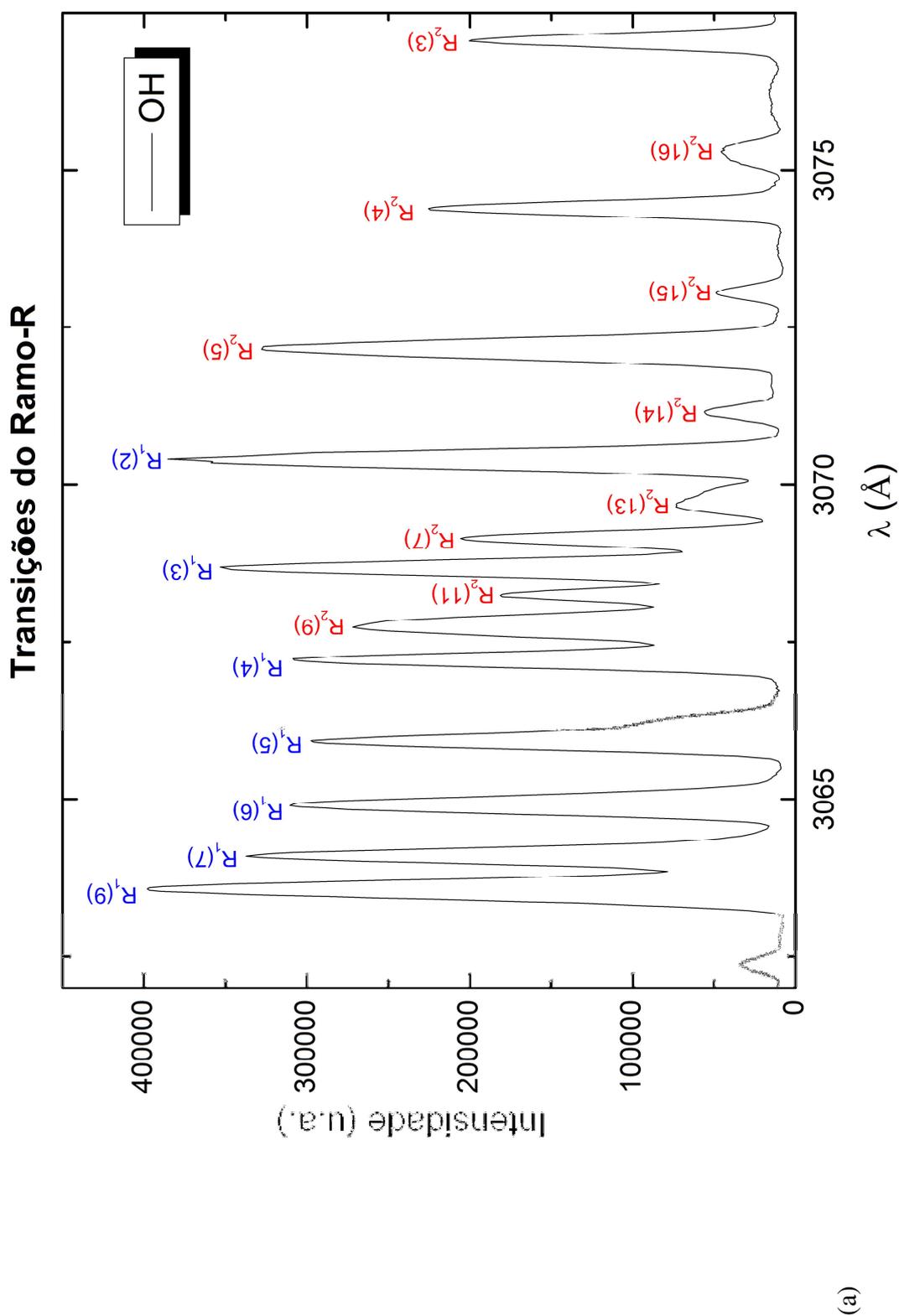
palavras, há uma ressonância entre as energias de translação e rotação da molécula em condições de alta pressão. Contudo, alguns estudos devem ainda ser feitos sobre este assunto.

Em nosso caso, utilizamos a molécula OH (Seção 4.7) como espécie indicativa da temperatura do gás, pois seu espectro é facilmente observado em nossas condições experimentais com linhas de emissão bastante intensas. Dessa forma, em primeira instância, através do monocromador configurado com uma abertura de fenda de  $60\mu\text{m}$  e um passo de  $0,2\text{\AA}$ , adquirimos o espectro molecular de OH ( $3060\text{\AA}$  a  $3120\text{\AA}$ ) com resolução de  $R \cong 14.000$  em  $3000\text{\AA}$ , para uma potência incidente de  $50\text{W}$  no ponto  $0\text{mm}$  da fibra óptica. Para este caso específico, nas Figuras 6.13 de (a) até (c), são apresentados os espectros da banda OH com a identificação das linhas de emissão para os ramos principais de transição eletrônica desta molécula (ou seja, ramos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $P_1$  e  $P_2$ ), com base na Tabela 14 fornecida por Dieke & Crosswhite [51], veja Tabela 6.3.

Em seguida, após corrigirmos as intensidades e comprimentos de onda das linhas identificadas, foram mensuradas suas intensidades. As energias rotacionais de transição superior ( $F'_1$  e  $F'_2$ ), bem como os Coeficientes de Einstein ( $A_k$ ) referentes às linhas moleculares consideradas, foram extraídas do trabalho de Dieke & Crosswhite [51] a partir das Tabelas 4 e 11, respectivamente (veja Tabela 6.3).

Uma relação linear na qual o coeficiente angular é numericamente proporcional ao inverso da temperatura do gás ( $T_g$ ) pode ser obtida a partir da distribuição de Boltzmann para intensidades de linhas moleculares, tal como o caso de linhas atômicas (Seção 6.2.2), se aplicarmos uma função logarítmica de base- $e$  na Equação (4.8). Dessa forma, temos a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{I_{jk}\lambda_{jk}}{A_{jk}}\right) = \ln(hcN_k) - \frac{1}{k_B T_g} E_k \quad (6.13)$$

FIGURA 6.13 – Regiões do espectro característico da molécula OH referentes aos seus principais ramos de transição: (a) *ramo-R*; (b) *ramo-Q*; e (c) *ramo-P*.

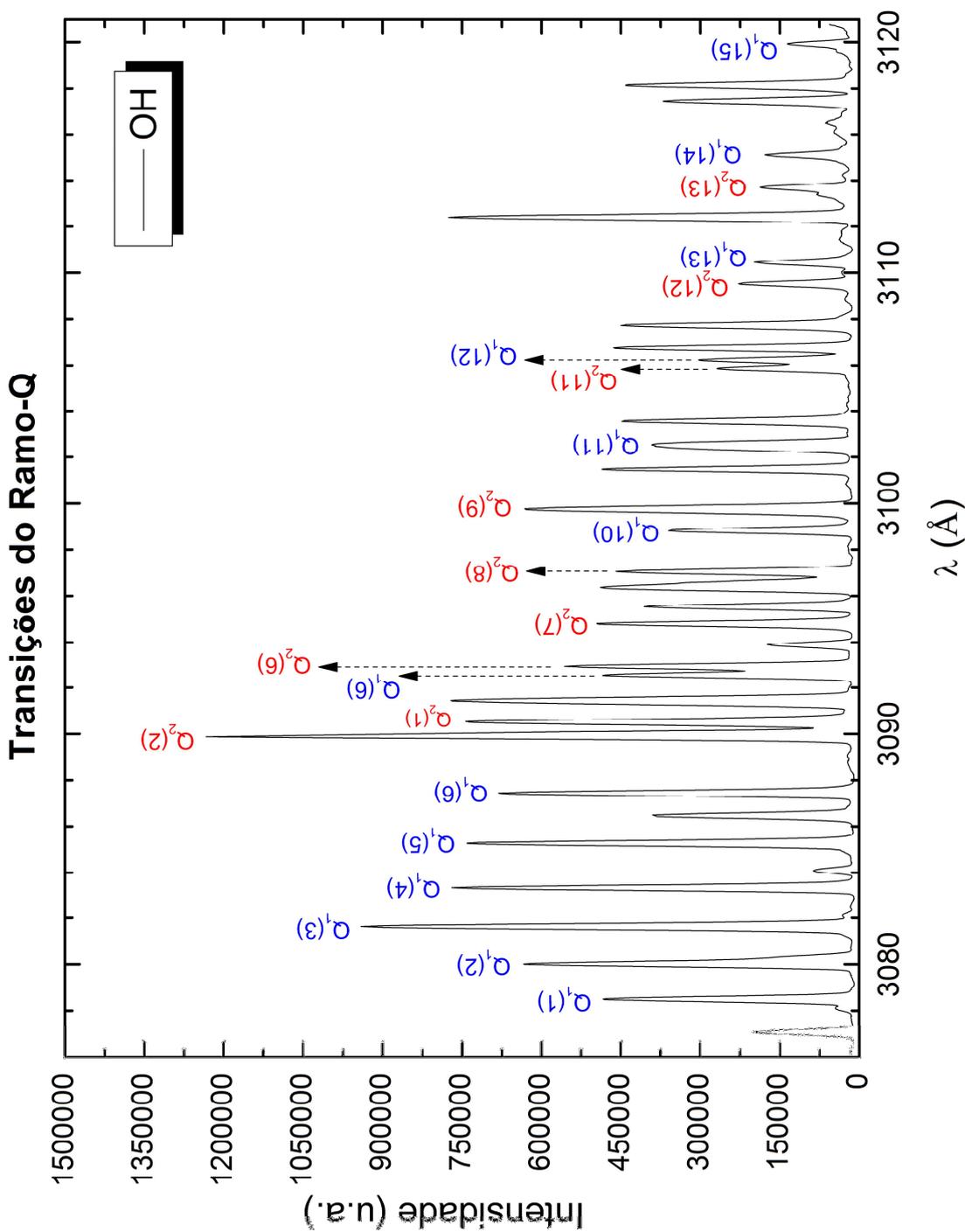
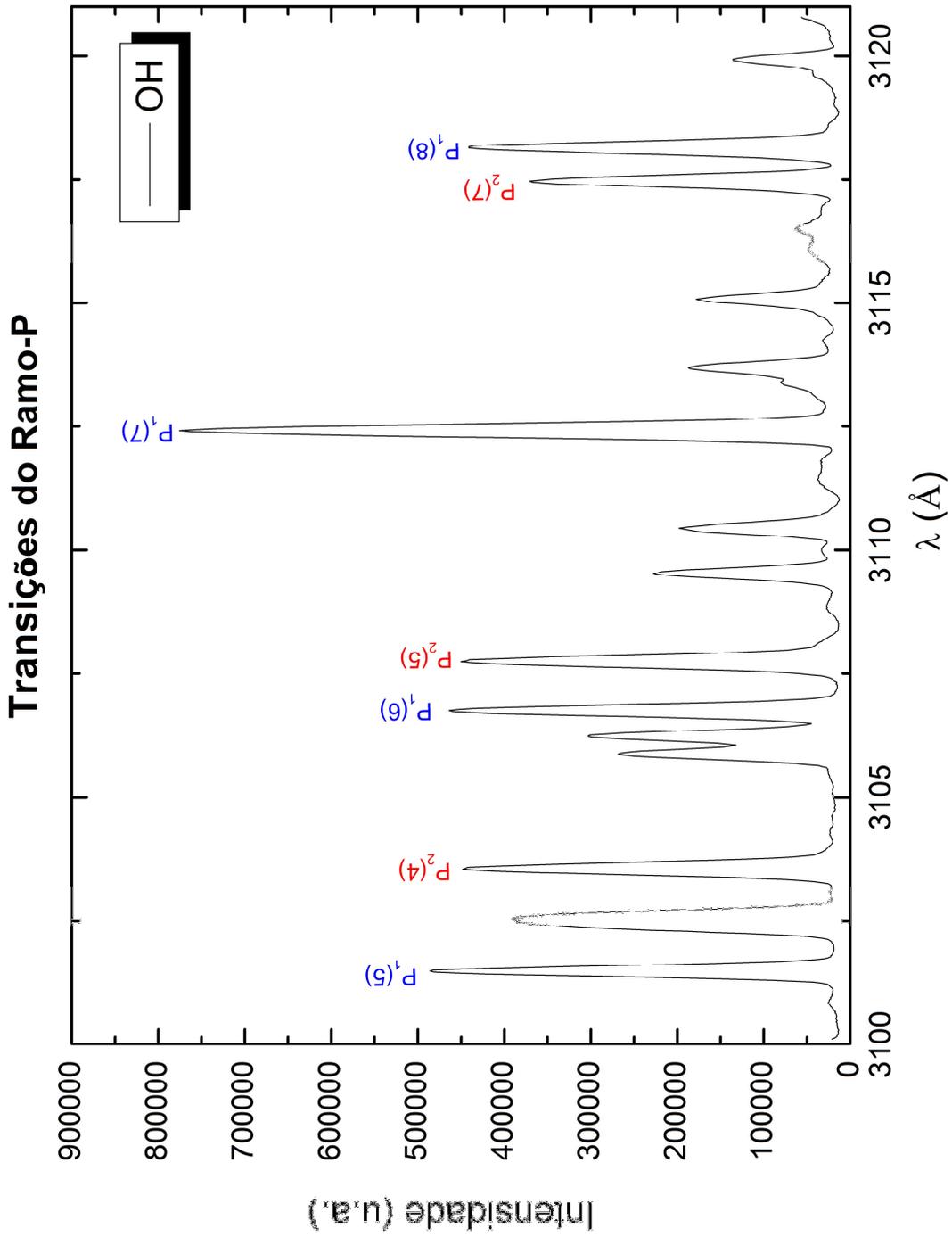


FIGURA 6.13 – Continuação.

(b)



(c)

FIGURA 6.13 – Conclusão.

TABELA 6.3 – São mostrados os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das linhas moleculares de OH para os ramos de transição rotacional  $R$ ,  $Q$  e  $P$  com ( $v'=0 \rightarrow v''=0$ ). Os valores dos coeficientes de Einstein ( $A_{jk}$ ), tal como os valores das energias do nível superior ( $F_1$  e  $F_2$ ) das transições consideradas também são apresentados [51]. Para converter  $F_1$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e  $F_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para *Joule* multiplicamos seus valores por um fator igual à  $1,987 \times 10^{-23}$  ( $\text{cm}\cdot\text{J}$ ).

$\lambda$ (Å)	$v'=0 \rightarrow v''=0$	$A_{jk}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$F_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$F_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3063,565	$R_1(9)$	35,3	33.951,80	---
3964,189	$R_1(7)$	26,9	33.384,97	---
3064,950	$R_1(6)$	22,7	33.150,14	---
3065,976	$R_1(5)$	18,4	32.948,31	---
3067,240	$R_1(4)$	14,2	32.779,49	---
3067,775	$R_2(9)/R_2(10)$	32,9	---	33.949,67
3068,277	$R_2(8)$	28,8	---	33.650,38
3069,177	$R_2(7)$	24,8	---	33.383,26
3069,675	$R_2(13)$	49,1	---	35.459,02
3070,478	$R_2(6)$	20,7	---	33.148,73
3072,199	$R_2(5)$	16,7	---	32.947,05
3073,028	$R_2(15)$	57,2	---	37.393,24
3074,369	$R_2(4)$	12,8	---	32.778,49
3075,334	$R_2(16)$	61,3	---	37.668,56
3077,028	$R_2(3)$	8,9	---	32.643,45
3068,704	$R_1(3)$	10,1	32.644,22	---
3078,440	$Q_1(1)$	0,0	32.474,62	---
3079,951	$Q_1(2)$	17,0	32.542,56	---
3081,541	$Q_1(3)$	25,3	32.644,22	---
3083,278	$Q_1(4)$	33,7	32.779,49	---
3085,196	$Q_1(5)$	42,2	32.948,31	---

TABELA 6.3 – Continuação

$\lambda$ (Å)	$\nu'=0 \rightarrow \nu''=0$	$A_{jk}$ (s <sup>-1</sup> )	$F_1(\text{cm}^{-1})$	$F_2(\text{cm}^{-1})$
3087,338	$Q_1(6)$	50,6	33.150,14	---
3089,861	$Q_2(2)$	11,0	---	32.541,98
3090,473	$Q_2(1)$	5,3	---	32.474,30
3092,394	$Q_1(8)$	67,5	33.652,29	---
3092,786	$Q_2(6)$	42,6	---	33.148,73
3094,618	$Q_2(7)$	51,0	---	33.383,26
3095,342	$Q_1(9)$	---	---	---
3096,830	$Q_2(8)$	59,3	---	33.650,38
3098,586	$Q_1(10)$	84,1	34.282,99	---
3099,411	$Q_2(9)$	67,7	---	33.949,67
3102,142	$Q_1(11)$	92,4	34.645,53	---
3105,663	$Q_2(11)$	84,2	---	34.642,92
3106,017	$Q_1(12)$	100,6	35.038,61	---
3109,330	$Q_2(12)$	92,5	---	34.035,860
3110,223	$Q_1(13)$	108,8	35.642,01	---
3113,361	$Q_2(13)$	100,7	---	35.459,020
3114,769	$Q_1(14)$	117,0	35.914,82	---
3119,668	$Q_1(15)$	125,2	37.396,66	---
3086,390	$P_1(2)$	---	---	---
3096,349	$P_2(2)$	---	---	---
3101,229	$P_1(5)$	24,5	32948,31	---
3103,342	$P_2(4)$	12,9	---	32778,49
3106,542	$P_1(6)$	28,6	33150,14	---
3107,553	$P_2(5)$	17,4	---	32947,050
3112,082	$P_1(7)$	---	---	---

TABELA 6.3 – Conclusão.

$\lambda$ (Å)	$v'=0 \rightarrow v''=0$	$A_{jk}$ (s <sup>-1</sup> )	$F_1(\text{cm}^{-1})$	$F_2(\text{cm}^{-1})$
3117,191	$P_2(7)$	26,1	---	33383,260
3117,886	$P_1(8)$	36,8	33652,29	---

Assim, para cada ramo de transição considerado ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $P_1$  e  $P_2$ ), a partir da Equação (6.13), elaboramos gráficos do termo logarítmico que contém a intensidade de linha em função da energia do estado eletrônico superior  ${}^2\Sigma$ . Estes gráficos foram primeiramente estudados para o caso de 50W de potência aplicada, com observação feita no ponto 0mm da fibra óptica, cujos exemplos são apresentados nas Figuras 6.14 de (a) até (f). Neste caso, ajustando-se uma função linear à distribuição de pontos obtida, determinamos as temperaturas do gás a partir dos coeficientes angulares das retas de ajuste obtidos para cada ramo de transição. Neste caso, o erro estimado para cada um dos pontos da dispersão também está em torno de 1,0%, portanto não sendo possível visualizar as barras de incertezas associadas aos gráficos das Figuras 6.14 de (a) até (f).

Observamos pelas Figuras 6.14 de (a) até (f) que os melhores ajustes estão relacionados aos ramos  $R_2$  e  $Q_1$ . Isto ocorre porque estes dois ramos apresentam um maior número de linhas de emissão rotacional no intervalo de comprimento de onda considerado. Verificamos ainda que o valor de temperatura fornecido por estes dois ramos são muito próximos, sendo que o ramo- $R_2$  é mais quente que o ramo- $Q_1$ . Contudo, escolhemos o ramo- $Q_1$  como sendo aquele representativo para a temperatura do gás, pois há uma menor dispersão de pontos em relação à regressão linear de ajuste e suas linhas são mais intensas em comparação com aquelas no caso do ramo- $R_2$ .

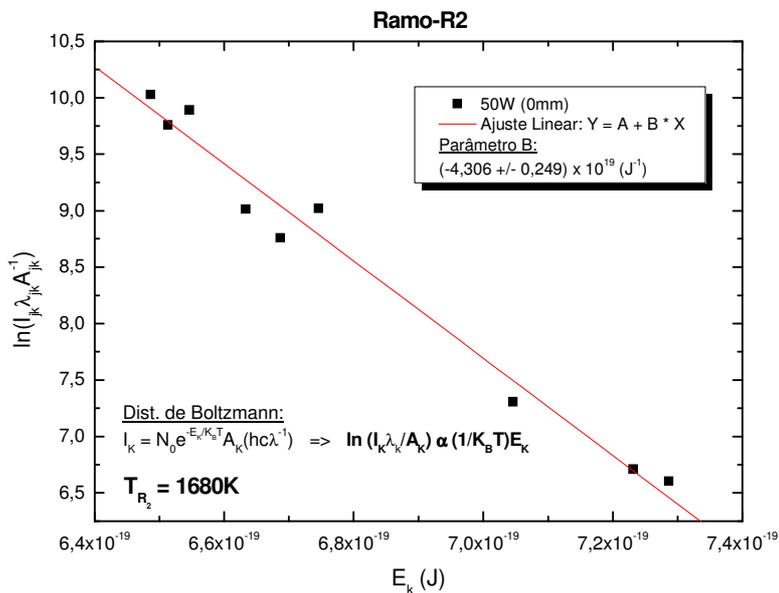
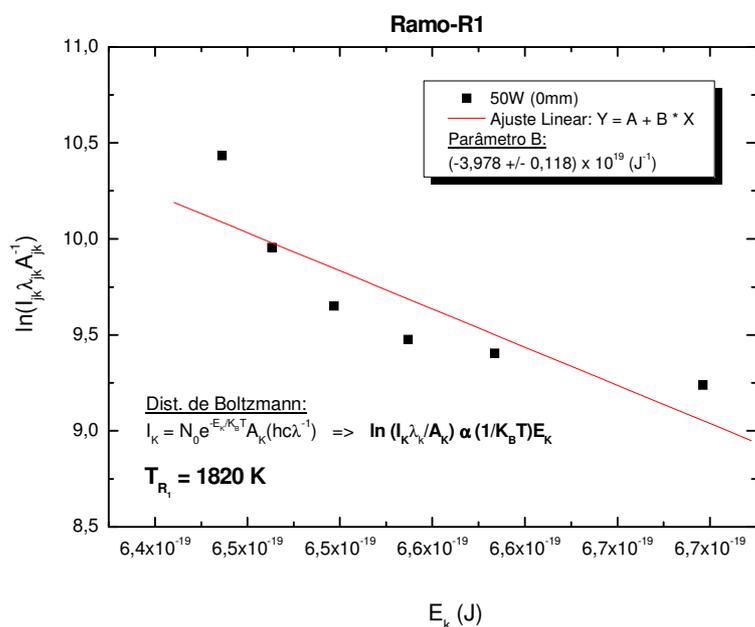
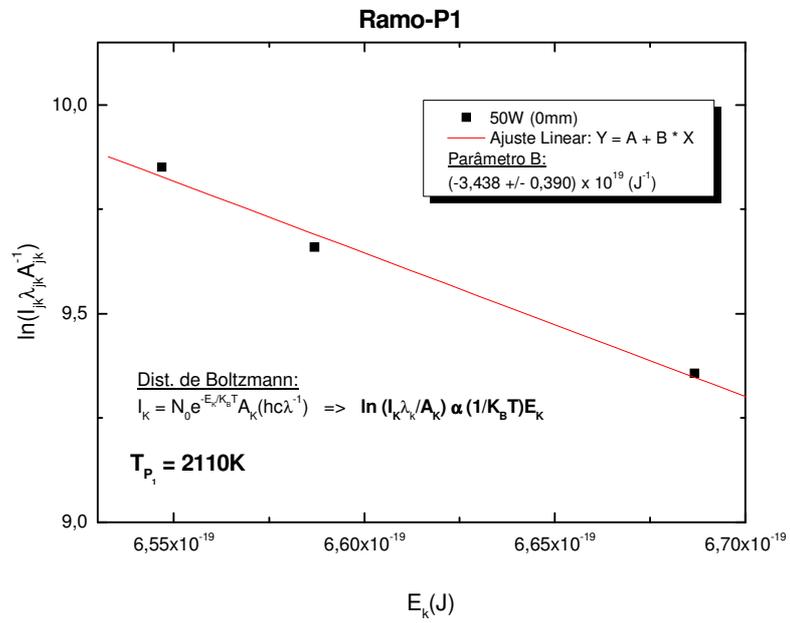
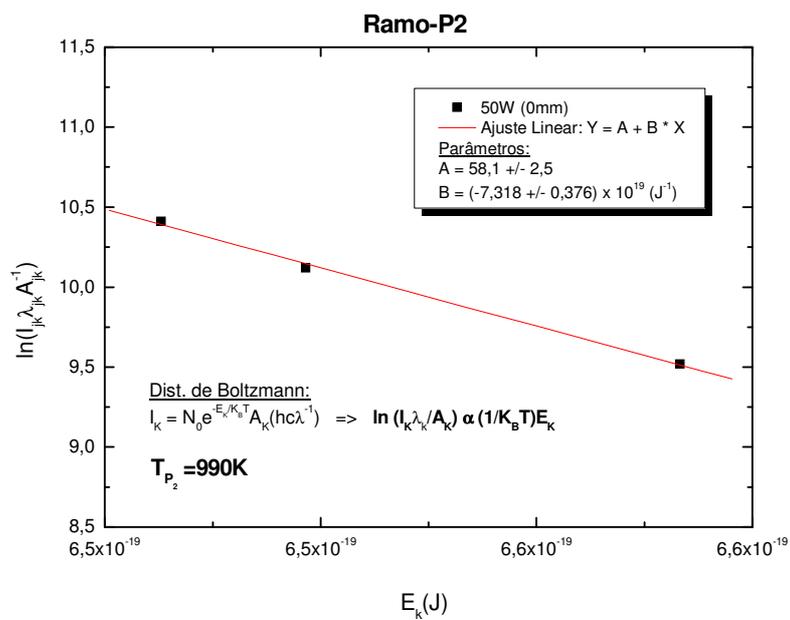


FIGURA 6.14 – Gráfico de dispersão referente às intensidades das linhas de OH, e respectivos parâmetros de transição, em função das energias superiores de transição consideradas para o estado  ${}^2\Sigma$ . Realizamos um ajuste linear a estes pontos a fim de obtermos a  $T_g$  associada à dispersão de pontos na posição 0mm (50W), para os diferentes ramos principais de transição rotacional da molécula OH: (a) ramo-P<sub>1</sub>; (b) ramo-P<sub>2</sub>; (c) ramo-R<sub>1</sub>; (d) ramo-R<sub>2</sub>; (e) ramo-Q<sub>1</sub>; (f) ramo-Q<sub>2</sub>.

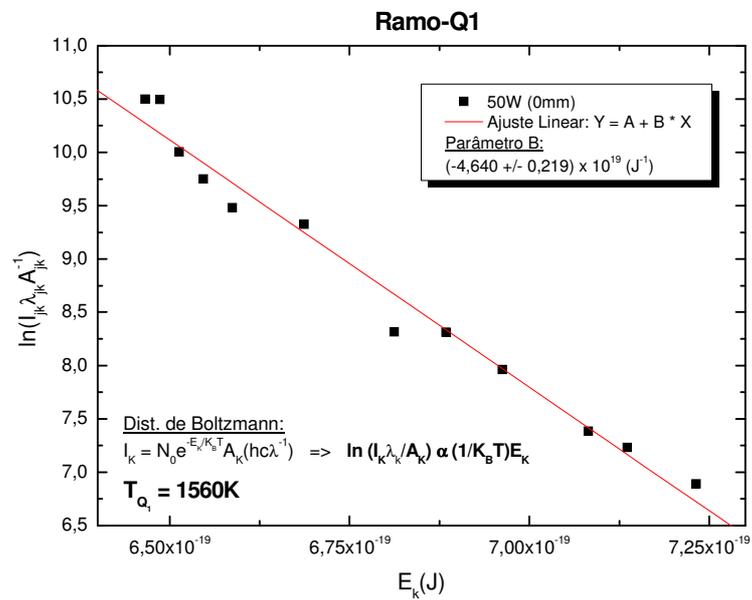


(c)

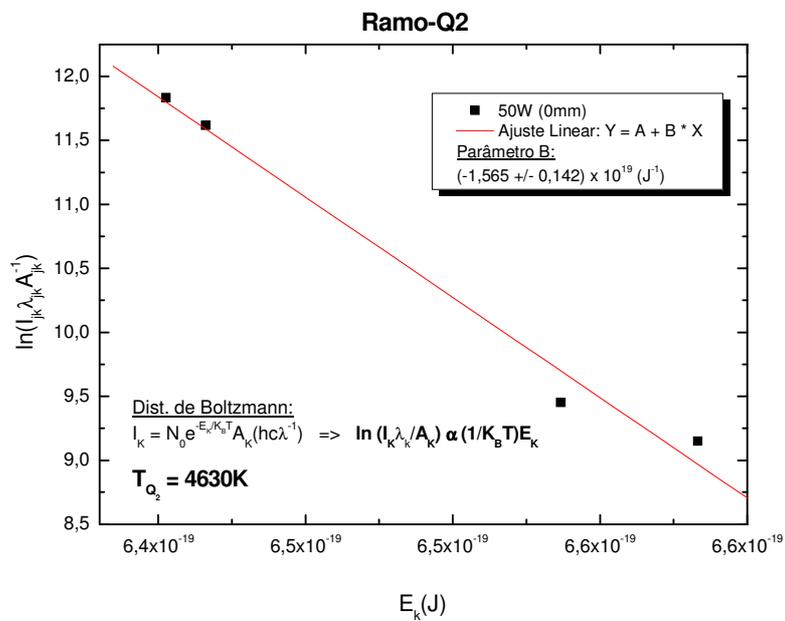


(d)

FIGURA 6.14 – Continuação.



(e)



(f)

FIGURA 6.14 – Conclusão.

Dessa forma, com base nas linhas de emissão do ramo- $Q_1$ , aplicando-se as diferentes potências, realizamos a aquisição de novos espectros de OH ao longo do comprimento dos microplasmas até a posição em que estas linhas eram detectáveis. Assim, após corrigirmos e medirmos suas intensidades, para cada ponto de observação, foram feitos gráficos análogos àqueles da Figura 6.14 (e). Neste caso também foram descartados os pontos mais dispersos em relação aos ajustes, a fim de determinarmos as temperaturas do gás a partir dos coeficientes angulares das retas ajustadas. A Figura 6.15 exemplifica o caso específico de dispersão que é observada para as linhas do ramo- $Q_1$  no ponto 1mm da fibra óptica para a potência de operação em 50W.

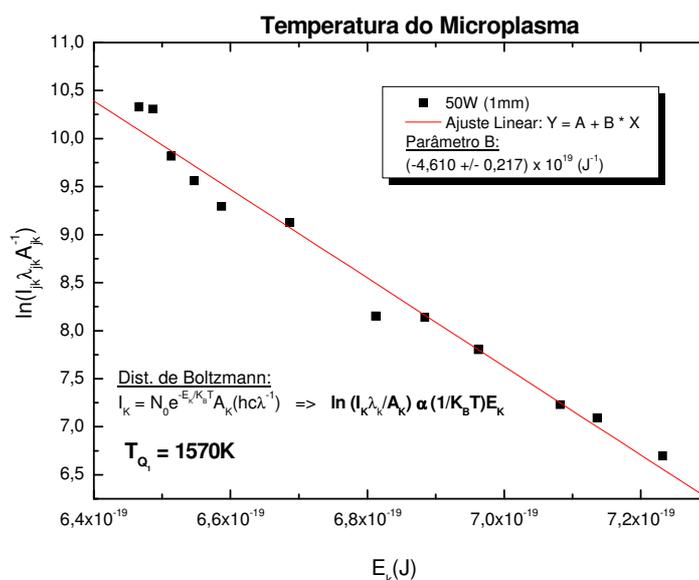


FIGURA 6.15 – Gráfico de dispersão referente às intensidades das linhas de OH, e respectivos parâmetros de transição, em função das energias superiores de transição consideradas para o estado  $^2\Sigma$ . Realizamos um ajuste linear a estes pontos a fim de obtermos a  $T_g$  associada à dispersão de pontos na posição 1mm, para o ramo- $Q_1$ , considerando as potências de 50W.

Portanto, para cada posição de observação da fibra óptica ao longo do microplasma, são inferidas as temperaturas do gás a partir dos coeficientes angulares das retas de ajuste linear na distribuição de pontos das intensidades das linhas de emissão em função da

energia superior de transição. Os erros para as temperaturas do gás são estimados a partir da teoria de propagação de incertezas (Apêndice C).

A Figura 6.16 apresenta o perfil axial de temperatura dos microplasmas (gás) obtido para as diferentes configurações de potências aplicadas, em função da posição de observação da fibra óptica. Notamos pela Figura 6.16 que, dentro do erro esperado, a temperatura do gás para uma mesma posição da fibra óptica se mantém a mesma (para o caso das primeiras posições nas potências de 5W e 10W) e/ou aumenta à medida que se elevam as potências aplicadas para a formação dos microplasmas.

Observamos ainda pela Figura 6.16 que para o caso em que se utiliza a potência alta (50W), a temperatura no ponto 0mm é de  $1560\text{K} \pm 70\text{K}$ , mas tende a aumentar o seu valor conforme a fibra se afasta desta posição inicial, atingindo um máximo de  $2570\text{K} \pm 120\text{K}$  em 8mm, que corresponde aproximadamente à metade do comprimento do microplasma em estudo. Logo em seguida a este ponto, o perfil de temperatura desta configuração indica um decaimento. Este comportamento é também evidente para a potência média (20W), que começa com um valor de  $830\text{K} \pm 80\text{K}$ , atinge um máximo de  $1290\text{K} \pm 100\text{K}$  em 5mm (metade do comprimento do microplasma, neste caso), e tende a diminuir seus valores posteriormente. Acreditamos que este comportamento do perfil de temperatura, em ambos os casos, seja devido a mecanismos de turbulência, que de alguma forma facilitam um aquecimento proeminente na metade do comprimento destes microplasmas.

Por fim, analisando o perfil de temperatura na situação de aplicação da potência médio-baixa (10W), verificamos que os valores de temperatura são praticamente constantes considerando-se as margens de erro associadas, tendo um indício de queda a partir do ponto 6mm ( $630\text{K} \pm 50\text{K}$ ). Quanto ao cenário da potência baixa (5W), percebemos que o valor mais elevado de temperatura é no ponto 0mm ( $710 \pm 50\text{K}$ ). Imediatamente após este ponto, os va-

lores no perfil de temperatura deste caso tendem a diminuir, atingindo um mínimo de  $400\text{K} \pm 40\text{K}$  em 5mm (próximo à extremidade final do microplasma para a potência baixa).

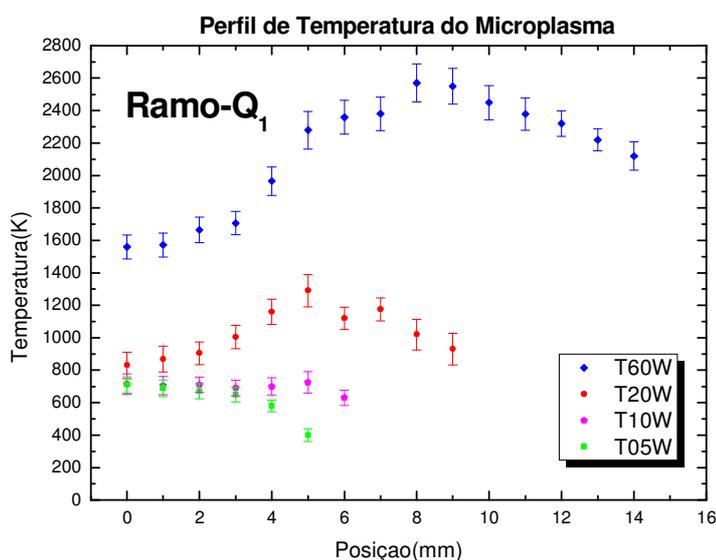


FIGURA 6.16 – Perfil axial de temperatura do microplasma em função da posição de observação da fibra óptica para as várias potências de operação.

### 6.2.3.1 Espectro Sintético de OH: Verificação da Temperatura Rotacional

Realizamos simulações de espectros da molécula OH, na região do ramo- $Q_1$ , para diferentes temperaturas rotacionais, a fim de compararmos a distribuição das linhas de emissão destes espectros sintéticos com aqueles obtidos experimentalmente (Seção 6.2.3).

Para este fim, utilizamos o programa LIFBASE v2.0.60 desenvolvido por J. Luque & Crosley [64] que é um programa sobre espectroscopia de moléculas diatômicas, o qual fornece os seguintes parâmetros físicos: coeficientes absolutos de emissão e absorção ro-

vibracional; variação das probabilidades de transição; tempos de vida radiativos rotacionais e taxas de dissociação; bem como frequências para todas as transições ro-vibracionais.

Os parâmetros de entrada para a simulação espectral do LIFBASE são [64]: tipo de óptica considerada (emissão, absorção ou excitação por fluorescência induzida a laser); distribuições de população (térmica ou não-térmica); perfil das linhas espectrais (gaussiano lorentziano ou Voigt); mecanismos de alargamento de linhas espectrais (instrumental, Doppler, colisão ou pré-dissociação); acoplamento *spin*-órbita (Caso de Hund "a" ou "b"); e temperatura rotacional. Além disso, este programa admite alterarmos os diferentes parâmetros da simulação, permitindo assim fácil controle dos ajustes paramétricos através de sua interface gráfica, bem como podemos visualizar, em tempo real, o espectro final calculado.

Em nosso caso, configuramos como parâmetros fixos de entrada do programa uma óptica de emissão, com distribuições de população não-térmica; um perfil Voigt para as linhas espectrais na região entre 3077Å e 3120Å (ramo-Q<sub>1</sub>), assumindo-se como mecanismos de alargamento das linhas espectrais apenas o alargamento instrumental (0,213Å); e para descrever o acoplamento *spin*-órbita molecular é utilizado o Caso de Hund "b". O parâmetro temperatura é único que é modificado em cada caso, a fim de verificar o comportamento das linhas de emissão de OH com a mudança deste parâmetro.

À título ilustrativo, mostramos na Figura 6.17 o caso comparativo em relação ao espectro experimental obtido para a configuração de 20W de potência aplicada, na posição de observação 0mm da fibra óptica. Neste caso, impomos que a temperatura de entrada no programa seja a mesma que aquela obtida por técnicas espectroscópicas ( $T = 830\text{K}$ ). Pela Figura 6.17, podemos observar que há uma excelente concordância entre os picos de intensidades das linhas do ramo-Q<sub>1</sub> do espectro calculado e daquele observado, apesar de notarmos que existe um pequeno deslocamento em comprimento de onda. Este desvio em comprimento de onda está dentro do erro esperado em relação à correção efetuada no espectro experimental, devido

a curva de sensibilidade do monocromador ter uma intensidade baixa na região do ultravioleta para a rede holográfica escolhida (veja Figura 5.3).

Notamos que este tipo de sobreposição espectral teórico-observacional também ocorre quando comparamos os espectros experimentais para as demais potências de operação (5W, 10W e 50W) com aqueles calculados com valores de temperaturas iguais ou bem próximos daqueles obtidos por técnicas ópticas (Seção 6.2.3). Dessa forma, existe uma correlação bastante satisfatória entre espectros sintéticos e experimentais, garantindo que o método espectroscópico pela distribuição de Boltzmann aplicado às linhas do ramo- $Q_1$  para determinação da temperatura rotacional é bastante confiável, dentro das incertezas associadas.

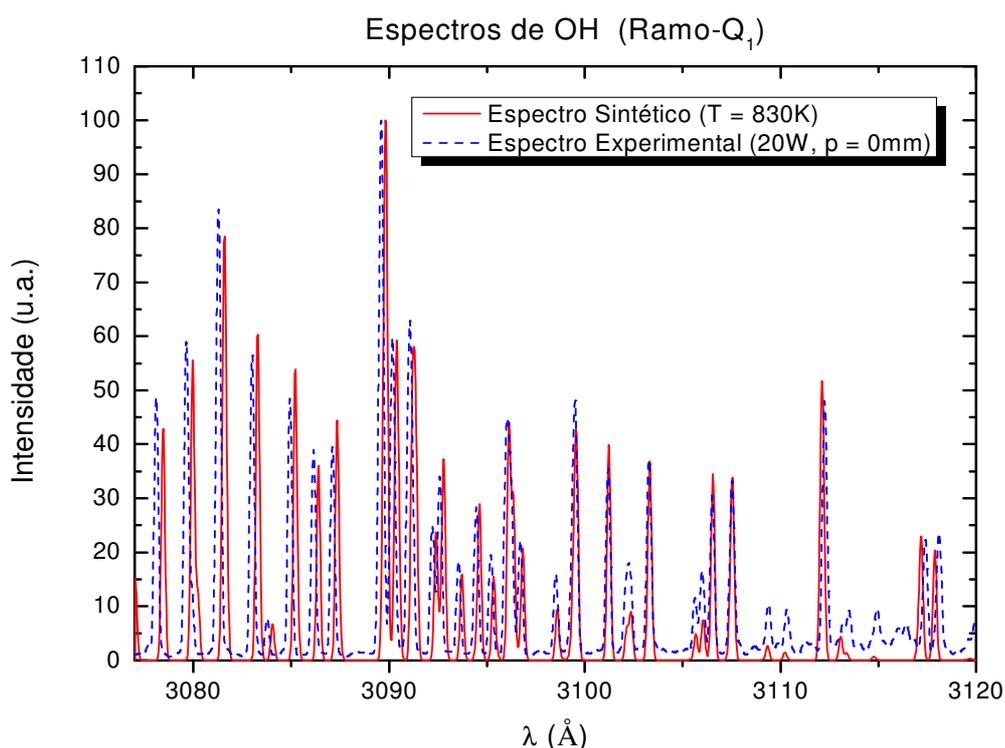


FIGURA 6.17 – Espectro experimental (tracejado) e sintético (contínuo) para a região do ramo- $Q_1$  da molécula OH [64].

### 6.2.4 Temperatura Atômica do Hidrogênio

A fim de obtermos informação da temperatura atômica do hidrogênio ( $T_h$ ) ao longo do comprimento dos microplasmas gerados com diferentes potências incidentes, estudamos a emissão da linha  $H_\alpha$  (Seção 4.2). A Figura 6.18 mostra os espectros de emissão da linha  $H_\alpha$  (com resolução de  $R \cong 28.170$  em  $6000\text{\AA}$ ) que foram obtidas na posição 0mm da fibra óptica para potências de 50W, 20W, 10W e 5W, a partir do monocromador configurado com uma abertura de fenda de  $60\mu\text{m}$  e passo de  $0,01\text{\AA}$ , centrado na região de  $6558\text{\AA}$  a  $6568\text{\AA}$ .

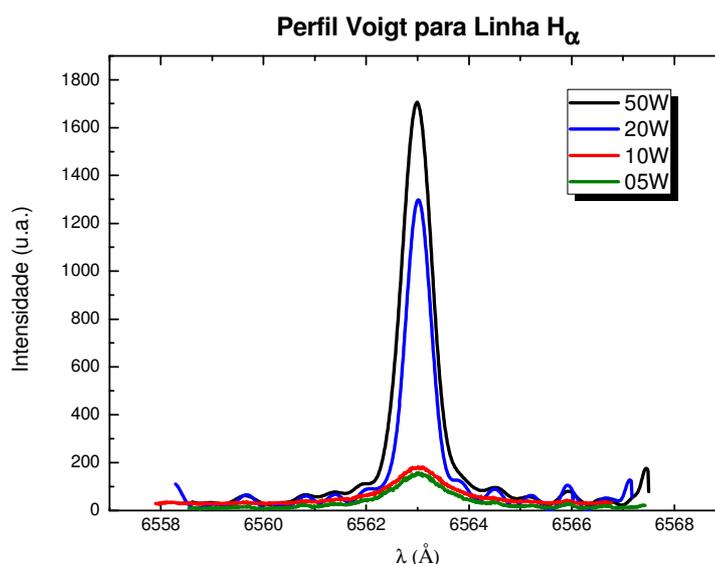


FIGURA 6.18 – Espectro da linha  $H_\alpha$  (Perfil de Voigt) para a posição 0mm com potência incidente de 50W, 20W, 10W e 5W.

A Figura 6.19 representa o gráfico de largura à meia-altura da linha  $H_\alpha$  devido a cada mecanismo de alargamento (Capítulo 3) em função de um intervalo de densidades eletrônicas típico para pressão atmosférica, i.e., entre  $10^{13}\text{ cm}^{-3}$  e  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$ , a partir do qual, analogamente ao caso da linha  $H_\beta$ , verificamos quais são os mecanismos de alargamento predo-

minantes, e quais não são, para o caso da linha  $H_\alpha$ . Neste caso, consideramos valores típicos para temperatura de excitação eletrônica de 0,80eV (Seção 6.2.2), para temperatura de gás igual à 2000K (Seção 6.2.3) e para temperatura atômica de 2500K [65].

A expressão de alargamento Stark para  $H_\alpha$  foi obtida a partir de um ajuste polinomial para as larguras listadas por Gigoso & Cardeñoso [40, 41] (Tabela 3.1). As expressões para os alargamentos Doppler e van der Waals da linha  $H_\alpha$  foram deduzidas a partir da teoria apresentada por Griem [43] (Tabela 3.1). O alargamento instrumental (gaussiano) devido ao efeito do aparelho experimental (monocromador) é de 0,213Å.

Pela Figura 6.19, a partir de  $10^{14}\text{cm}^{-3}$ , podemos notar que os alargamentos mais expressivos para o caso da linha  $H_\alpha$  são: Doppler, Stark e van der Waals. Dessa forma, as contribuições dos perfis instrumental, Stark e van der Waals foram deconvoluídas do perfil Voigt da linha  $H_\alpha$  [65]. O perfil Doppler foi o alargamento resultante desta deconvolução, cuja largura à meia-altura foi empregada para avaliar as temperaturas translacionais dos átomos de hidrogênio, assumindo-se uma distribuição Maxwelliana [65].

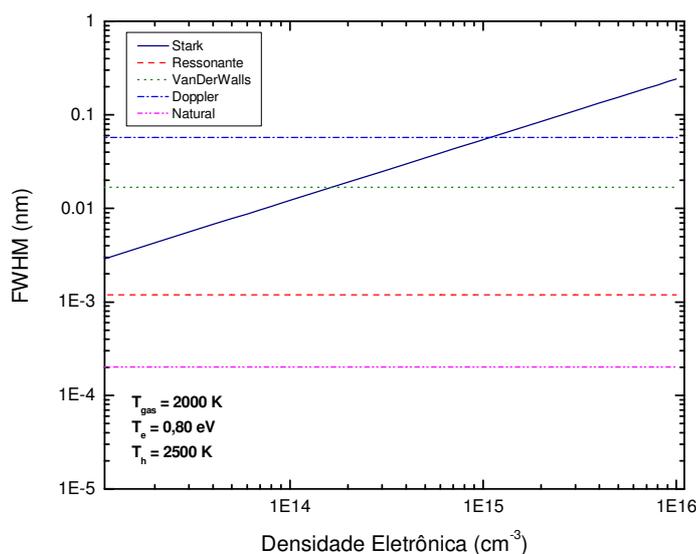


FIGURA 6.19 – Largura a meia-altura (FWHM) devido aos diferentes processos de alargamento da linha  $H_\alpha$  em função de um intervalo de densidade eletrônica para pressão atmosférica.

A Figura 6.20 mostra o perfil Voigt da linha  $H_{\alpha}$ , juntamente com os perfis resultantes dos processos de deconvolução, para a potência de 50W na posição 0mm da fibra óptica. Para cada posição de observação da fibra óptica, são inferidas as temperaturas atômicas do hidrogênio a partir da largura à meia-altura do perfil Doppler obtido pelo processo de deconvolução da linha  $H_{\alpha}$ . Os erros para as temperaturas atômicas estão superestimados em torno de 5% do valor obtido para potências de 10W, 20W e 50W, enquanto que para 5W os erros estão em torno de 10% (veja Apêndice C). Este procedimento foi aplicado ao longo dos microplasmas gerados para várias potências, o que permitiu obtermos os perfis de distribuição axial deste parâmetro (veja Figura 6.21).

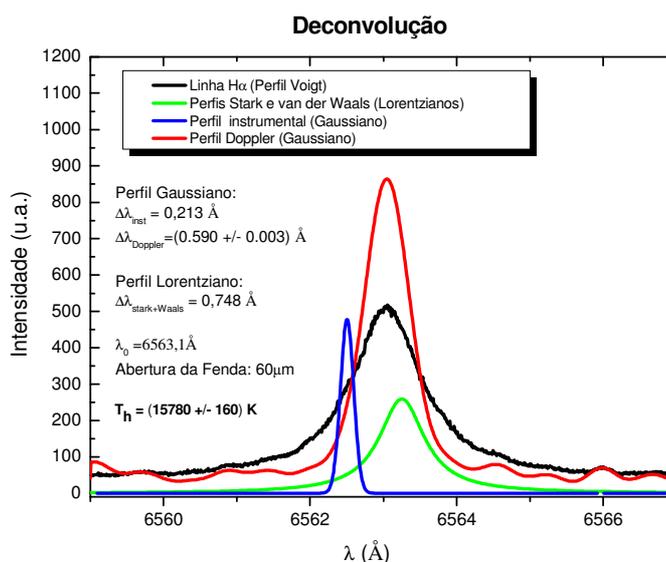


FIGURA 6.20 – Espectro do Perfil Voigt da linha  $H_{\alpha}$  (linha preta contínua) para a posição 0mm com potência incidente de 50W, juntamente com o perfil gaussiano instrumental (linha azul contínua), o perfil lorentziano Stark e van der Waals (linha verde contínua) e o perfil gaussiano Doppler (linha vermelha contínua).

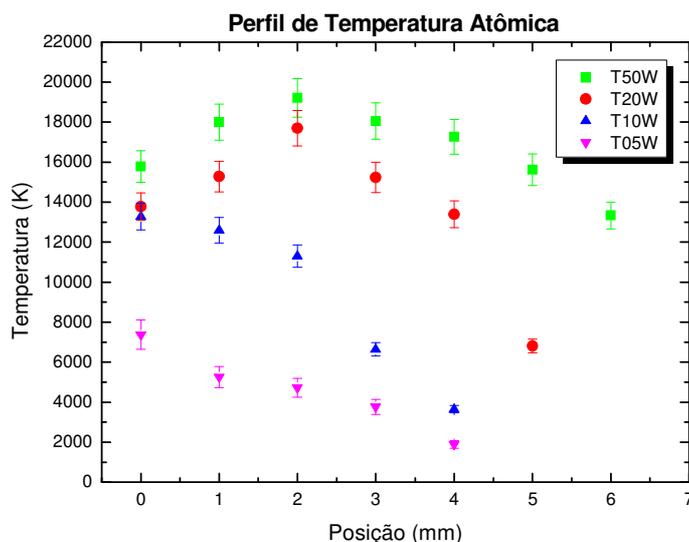


FIGURA 6.21 – Perfil axial de temperatura atômica do hidrogênio em função da posição de observação da fibra óptica para as várias potências de operação.

Pela Figura 6.21, notamos que, dentro dos erros esperados, a temperatura atômica do hidrogênio para uma mesma posição da fibra óptica se mantém a mesma ou aumenta seu valor à medida que se elevam as potências aplicadas para a formação dos microplasmas. Para o caso em que aplicamos a potência de 50W (alta), verificamos que a temperatura atômica no ponto 0mm é de  $15780\text{K} \pm 790\text{K}$ , mas tende a aumentar o seu valor conforme a fibra óptica se afasta da extremidade do eletrodo coaxial, atingindo um máximo de  $19210\text{K} \pm 960\text{K}$  em 2mm. Após esta posição, o perfil axial da temperatura atômica nesta configuração tende a diminuir. Comportamento semelhante é observado para a potência de 20W (média), a qual apresenta um valor da temperatura atômica na base do microplasma (0mm) de  $13775\text{K} \pm 690\text{K}$ , e posteriormente atinge um máximo de  $17700\text{K} \pm 890\text{K}$ , também em 2mm. Logo a seguir desta posição, o perfil axial deste parâmetro decresce.

Analisando-se o perfil axial de temperatura atômica para a potência de 10W (médio-baixa), verificamos que na base do microplasma (0mm) temos o maior valor de temperatura atômica medido nesta potência ( $13285\text{K} \pm 660\text{K}$ ). A partir de então, este perfil axial

apresenta uma tendência de queda. Nesta configuração, a menor temperatura atômica por nós medida foi de  $3645\text{K} \pm 180\text{K}$  na posição 4mm.

Por fim, para a potência de 5W (baixa), observamos que o valor mais elevado de temperatura é também no ponto 0mm do microplasma gerado ( $7370\text{K} \pm 740\text{K}$ ). Analogamente ao caso de 10W, imediatamente após a base do microplasma (0mm), os valores do perfil axial de temperatura atômica tendem a diminuir, atingindo, neste caso, um valor mínimo medido de  $1890\text{K} \pm 190\text{K}$ , na posição 4mm.

### 6.3 Discussões

Pelos dos resultados apresentados neste capítulo nas Seções 6.1 e 6.2, o presente trabalho oferece algumas características interessantes tanto no que se refere ao processo aplicado quanto ao tipo de produto obtido por este processo. Considerando-se o emprego de materiais e componentes eletrônicos para a formação do sistema gerador dos microplasmas, são utilizados aqueles que minimizam os processos de perdas por radiação e aquecimento comumente observados nos circuitos eletrônicos em RF [20].

Ao mesmo tempo, referente ao acoplamento de energia entre o gerador e a carga do circuito (i.e., os microplasmas), é empregado um filtro acoplador de impedância tipo-L, que permite a transferência de energia necessária para a criação dos microplasmas de forma bastante eficiente, o qual foi elaborado no Laboratório de Óptica e Espectroscopia do ITA.

Além disso, é empregado como material dielétrico entre os eletrodos coaxiais um composto cerâmico com alto grau de pureza (mulite) que dissipa calor com bastante eficiência, a fim de evitar o contato elétrico entre os eletrodos e gerar, assim, uma maior estabili-

dade dos microplasmas produzidos. Ainda associado ao material cerâmico utilizado no processo, existe um compromisso de se refrigerar os eletrodos que formam estes microplasmas com o fluxo de gás que atravessa a estrutura dos eletrodos coaxiais, que em nosso experimento é de aproximadamente 0,72 l/min. Desta forma, a vida útil do composto cerâmico é melhorada, permitindo uma maior durabilidade das descargas luminescentes (isto é, dos microplasmas) sem a interferência de descargas em arco. Dessa forma, ao longo do processo, cerca de 12h ininterruptas de funcionamento dos microplasmas foram registradas quando a potência de operação era máxima (50W).

Como já mencionado na introdução deste trabalho, o menor custo financeiro associado com a produção de microplasmas gerados em pressão atmosférica ambiente é outra vantagem obtida pelo processo do presente trabalho, se comparado com aqueles referentes à geração de plasmas submetidos à baixa pressão, que exigem um sofisticado sistema de bombeamento a vácuo.

Por fim, existe a possibilidade de portabilidade dos microplasmas criados uma vez que os mesmos podem ser gerados em pressão atmosférica (ambiente) e possuir dimensões milimétricas. Além disso, a configuração do equipamento empregado, neste caso, é bastante compacta pelo fato da produção dos microplasmas atmosféricos ser feita a partir de potências da ordem de dezenas de watts.

Os microplasmas desenvolvidos pelo presente trabalho apresentam comprimentos entre cerca de 5,0mm e 20,0mm com diâmetros de 1,0mm, conforme a potência aplicada no sistema. Destacamos aqui que o comprimento máximo por nós obtido é o dobro daquele comprimento conseguido por Ichiki et al. [7], cerca de 10,0mm, os quais aplicaram condições de operação do gerador-RF semelhantes as nossas, mas com um acoplamento indutivo (bobina plana), ao passo que o nosso acoplamento é capacitivo (eletrodos de estrutura coaxial). O uso de acoplamento capacitivo ao invés do indutivo permitiu o efeito técnico de maior trans-

ferência de energia por volume ao longo do nosso processo de geração dos microplasmas [20].

A causa deste ganho também pode ser atribuída ao fato de que Ichiki et al. [7] fizeram utilização de um filtro acoplador de impedância tipo- $\Pi$  em seu circuito. Este filtro- $\Pi$  apesar de facilitar o acoplamento de energia, em geral, promove perdas por efeito *Joule* no circuito [54]. Dessa forma, ao utilizarmos um acoplador de impedância tipo-L em nosso processo, é possível a transferência de no mínimo 85% da energia aplicada ao longo da geração dos microplasmas (veja Seção 6.1).

Além disso, os microplasmas formados se destacam por realizar a ruptura da rigidez dielétrica do meio para a formação dos microplasmas com tensões entre 125V e 435V para potências entre 5W e 50W. Estas tensões são compatíveis com aquelas medidas por E. Stoffels et al. [6], cujos valores estão entre 200V e 500V para potências de 2W a 8W, e por Yanguas-Gil et al. [4], cujos valores estão entre 200V e 250V para potências de 15W a 30W. A tensão na ordem de centenas de volts permite uma maior segurança na manipulação do produto, bem como reduz a energia consumida para geração dos microplasmas.

Ainda associado com os microplasmas estudados pelo presente trabalho, são observadas correntes elétricas entre 0,9A e 3,2A para potências entre 5W e 50W e tensões entre 125V e 435V. Vemos que estas correntes são bem maiores do que aquelas obtidas por Yanguas-Gil et al. [4], que é de 0,5A a 0,56A, cuja faixa de potência e tensão são semelhantes às nossas. A corrente elétrica de 1,02A medida por Hong & Uhm [5] é compatível com o limite inferior de nossa corrente elétrica, mas estes aplicam uma tensão da ordem de kV para uma potência operacional de 10W. Isto demonstra que conseguimos correntes significativas com potências e tensões de operação reduzidas, o que denota a eficiência de nosso sistema elétrico utilizado para formação dos microplasmas.

As temperaturas de excitação encontradas para nossos microplasmas são bastante elevadas, estando entre 0,47eV e 1,01eV de acordo com a potência aplicada. O limite inferior de nossas medidas é próximo da temperatura eletrônica de 0,56eV determinada por Hong & Uhm [5], embora nossas temperaturas de excitação não sejam representativas das temperaturas eletrônicas dos microplasmas em questão, devido ao não estabelecimento de um equilíbrio termodinâmico em nossos experimentos (microplasmas não-térmicos).

O intervalo de temperatura rotacional verificado ao longo dos microplasmas por nós gerados está entre 350K e 2700K para potências entre 5W e 50W. O limite inferior de nossa temperatura é próximo daquele encontrado por Yanguas-Gil et al. [4] que é de 400K para uma fonte de 13,56MHz, com potências entre 15W e 30W; por Hong & Uhm [5] que é de 300K para uma fonte de 20kHz com potência de 10W; e por E. Stoffels et al. [6] que está entre 300K e 500K, para uma fonte de 13,56MHz, com potências entre 2W e 8W. Novamente destacamos a eficiência de nosso processo se comparado aos demais, uma vez que nosso produto final apresenta um conjunto de temperaturas de centenas a milhares de Kelvin, o que permite aplicação de nossos microplasmas em diferentes áreas.

Como podemos notar, a temperatura atômica do hidrogênio em nosso experimento é mais elevada do que as temperaturas do gás e de excitação [65], veja Seções 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4. Este resultado nos permitiu realizar uma publicação na revista *Applied Physics Letters* em julho de 2008 [65]. Tais temperaturas elevadas de átomos foram observadas em descargas de baixa pressão, mas não em alta pressão. Átomos quentes de oxigênio excitados (20000K) foram observados por Tatarova et al. [66], em tochas de plasma atmosféricas geradas a partir de micro-ondas. Estes autores têm proposto um mecanismo de colisão íon-íon e íon-elétron para explicar essa enorme diferença de temperatura. Dessa forma, de acordo com a literatura, átomos quentes de hidrogênio podem ser formados por reações envolvendo  $H^+$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  e  $H_2^+$  em hidrogênio [67] ou em argônio [68]. No entanto, deve ser feita uma investigação

mais aprofundada, a fim de elucidar melhor os processos para a formação de átomos quente de hidrogênio em pressão atmosférica [65].

Outro fato importante é que nossas densidades eletrônicas encontram-se entre  $0,30 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $1,35 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Em comparação com as densidades eletrônicas fabricadas por Yanguas-Gil et al. [4], bem como por Hong & Uhm [5], os nossos valores de densidades eletrônicas para o intervalo apresentado são maiores. Por outro lado, existe certa compatibilidade de ordem de grandeza entre nossas densidades eletrônicas e aquela encontrada por Ichiki et al. [7]. Portanto, mesmo utilizando energias menores ou semelhantes aos trabalhos citados, nossos microplasmas são bastante densos em termos de partículas carregadas. Isto é interessante quando, em algum tipo de processo, é necessário um rico conjunto de espécies reativas.

Finalmente, devido às características elétricas e aos parâmetros físicos associados às microdescargas luminescentes geradas a partir da nossa configuração experimental, bem como pelo fato do nosso sistema fornecer uma grande estabilidade a estes microplasmas atmosféricos com fácil reprodutibilidade, realizamos de um pedido de depósito de patente junto ao INPI em julho de 2008 [20], mostrando que a partir de ciência é possível desenvolvermos produtos de aplicação tecnológica.

## 7 Conclusão

Utilizando-se um gerador-RF em 144,0MHz é possível criar microplasmas estáveis e reprodutíveis, em pressão atmosférica. O filtro acoplador de impedância tipo-L é eficaz no processo de promover o casamento de energia entre o gerador e os microplasmas, promovendo baixas perdas de potência ao longo do sistema. Os eletrodos de estrutura coaxial induzem um acoplamento capacitivo quando são formados os microplasmas atmosféricos ( $Z_p = 4,4\Omega - j 136,6\Omega$ ). Elevadas correntes elétricas,  $(0,99 \pm 0,07)A < I_{Zp} < (3,12 \pm 0,08)A$ , e baixas tensões,  $(134,3 \pm 10,0)V < V_{Zp} < (423,8 \pm 11,0)V$ , são observadas nos microplasma operando em diferentes configurações de potência do gerador-RF.

Os parâmetros físicos dos microplasmas são determinados para cada potência aplicada em função do comprimento dos microplasmas em estudo (perfil de distribuição axial). Considerando-se o efeito Stark como sendo o principal mecanismo de alargamento da linha espectral  $H_\beta$ , as densidades eletrônicas são determinadas a partir da largura à meia-altura associada ao perfil deste alargamento (lorentziano). O intervalo de distribuição axial das densidades eletrônicas para todos os casos aplicados varia de  $(0,35 \pm 0,06) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  até  $(1,29 \pm 0,06) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Através das intensidades de linhas atômicas de ArI, são determinadas as temperaturas de excitação dos microplasmas cuja distribuição axial encontra-se entre  $(0,53 \pm 0,06)eV$  e  $(0,98 \pm 0,04)eV$ , considerando-se as específicas configurações de potência aplicada. As temperaturas rotacionais são inferidas a partir das intensidades de linhas do ramo- $Q_1$  associadas com a transição molecular de OH ( $A \ ^2\Sigma^+, v'=0 \rightarrow X \ ^2\Pi, v''=0$ ) cujo valor máximo é de  $(2570 \pm 120)K$  em 50W de potência e o mínimo de  $(400 \pm 40)K$  em 5W.

Finalmente, considerando-se o efeito Doppler como sendo o principal mecanismo de alargamento da linha espectral  $H_{\alpha}$ , as temperaturas atômicas do hidrogênio são verificadas a partir da largura à meia-altura associada ao perfil deste alargamento (gaussiano). O intervalo de distribuição axial das temperaturas atômicas do hidrogênio para cada potência utilizada está entre  $(1890 \pm 190)\text{K}$  e  $(19210 \pm 960)\text{K}$ .

## Referências

- [1] CHUNG, Y. M. et al. Atmospheric rf plasma effects on the film adhesion property. **Thin Solid Films**, v. 447-448, p. 354-358, feb. 2004.
- [2] MOON, S. Y.; CHOE, W.; KANG, B. K. A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 188-190, jan. 2004.
- [3] BENEDIKT, J. et al. Atmospheric pressure microplasma jet as a depositing tool. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 251504 1-3, dec. 2006.
- [4] YANGUAS-GIL, A. et al. Optical and electrical characterization of an atmospheric pressure microplasma jet for Ar/CH<sub>4</sub> and Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mixtures. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 103307 1-8, may 2007.
- [5] HONG, Y. C.; UHM, H. S. Microplasma jet at atmospheric pressure. **Applied Physics Letters**, v 89, p. 221504 1-3, nov. 2006.
- [6] STOFFELS, E. et al. Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio) materials. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 11, p. 383-388, aug. 2002.
- [7] ICHIKI, T; KOIDESAWA, T.; HORIIKE, Y. An atmospheric-pressure microplasma jet source for the optical emission spectroscopic analysis of liquid sample. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, p. S16-S20, sep. 2003.
- [8] NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (920 Main Campus Drive, Venture Building II, Suite 400, Raleigh, NC 27695 (US) (*All Except US*). CUOMO J. J.; OLDHAM, C. J.; KING, M. R.). **Processing Cellulosic Material Utilizing Atmospheric-Pressure Plasma**. US, Pub. No.: WO/2007/136843, 20 nov. 2007; International Application No.: PCT/US2007/012098, may 18<sup>th</sup> 2007.

- [9] KETSDEVER, A. D.; LEE, R. H.; LILLY T. C. Performance testing of a microfabricated propulsion system for nanosatellite applications. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 15, p. 2254-2263, oct. 2005.
- [10] MOREAU, E. Airflow control by non-thermal plasma actuators. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 605-636, jan. 2007.
- [11] FOEST, R.; SCHMIDT, M.; BECKER, K. Microplasmas: an emerging field of low temperature plasma science and technology. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 248, p. 87-102, jan. 2006.
- [12] SISMANOGLU, B. N.; AMORIM, J. Microhollow cathode discharge and breakdown in micron separations. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 41, p. 165-172, feb. 2008.
- [13] PARK, S. J.; SPINKA, T. M.; EDEN, J. G. Linear arrays of ceramic microcavity plasma devices (127–180  $\mu\text{m}$  diameter) driven by buried coplanar electrodes: shaping the intracavity electric field and emission profile. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 031502 1-3, jul. 2006.
- [14] BECKER, K. H.; SCHOENBACH, K. H.; EDEN, J. G. Topical review: microplasmas and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p.R55-R70, jan. 2006.
- [15] LI, S.-Z.; LIM, J.-P.; UHM H. S. Discharge characteristics of an atmospheric-pressure capacitively coupled radio-frequency argon plasmas. **Physics Letters A**, v. 360, p. 304-308, aug. 2006.
- [16] LI, S.-Z. et al. Comparison of atmospheric-pressure helium and argon plasmas generated by capacitively coupled radio-frequency discharge. **Physics of Plasmas**, v. 13, p. 093503 1-7, sep. 2006.
- [17] LAUX, C. O. et. al. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas **Plasma Source of Science and Technology**, v. 12, p. 125-138, feb. 2003.

- [18] JASIŃSKI, M.; MIZERACZYK, J.; ZAKRZEWSKI, Z. Stark broadening investigations of atmospheric-pressure microwave torch plasmas. In: **Proceedings** of the 15th International Conference on Gas Discharges and their Applications, 2004. Toulouse. p. 817-820.
- [19] STOFFELS, E. Applications of gas plasmas in medicine. In: AMORIM FILHO, Jayr de (Ed.) **Gas discharges: fundamentals & applications** (ISBN 978-81-7895-287-1). Kerala: Transworld Research Network, 2007. pp. 83-112.
- [20] INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA, Praça. Marechal Eduardo Gomes – 50, CEP: 12.228-900, São José dos Campos, SP, Brasil. AMORIM FILHO, J.; SOUZA CORRÊA, J. A.; OLIVEIRA FILHO, C. A.). **Microplasmas excitados por descargas elétricas de rádio-freqüência em pressão atmosférica e seu processo de geração**. Pedido de Patente n° PI 0802583-5. Depósito em 10 de julho de 2008 (INPI).
- [21] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 3 ed. Nova York: Springer-Verlag, 2004. 678p.
- [22] FRIDMAN, A.; KENNEDY L. A. **Plasma physics and engineering**. Nova York: Taylor & Francis Publ., 2004. 852p.
- [23] RAIZER, Y. P. **Gas discharge physics**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 449p.
- [24] LIBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and material processes**. Nova York: John Wiley, 1994. 572p.
- [25] BIRKS, J. B. Excimers. **Report on Progress in Physics**, v. 38, p. 903-974, aug. 1975.
- [26] SMITH, H. B. et al. Bias formation in a pulsed radiofrequency argon discharge. **Journal Applied Physics**, v. 82, n. 2, p. 561-565, jul. 1997.
- [27] SMITH, H. B.; CHARLES, C.; BOSWELL, R. W. Breakdown behavior in radiofrequency argon discharges. **Physics of Plasmas**, v. 10, n.3, p. 875-881, mar. 2003.
- [28] ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**, vol.1: principles. Bristol: Institute of Physics, 1995. 564p.

- [29] LAUX, C. O. **Optical Diagnostics and radiative emission of air plasmas**. 1993. 238f. Dissertation (PhD of the Department of Mechanical Engineering) – Stanford University, Stanford.
- [30] PENACHE, M. C. **Study of High-Pressure Glow Discharges Generated by Micro-Structured Electrode (MSE) Arrays**. 2002. 153f. Dissertation (zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften) – Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt.
- [31] TORRES, J. et al. Rapid Communication: an easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using stark broadening. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. L55-L59, jun. 2003.
- [32] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro : Elsevier, 1979. 928p.
- [33] GRIEM, H. R. **Plasma spectroscopy**. Nova York: McGraw-Hill Book, 1964. 580p.
- [34] GRIEM, H. R. **Principles of plasma spectroscopy**. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 366p.
- [35] KUHN, H. G. **Atomic spectra**. Nova York: Academic Press, 1969. 472p.
- [36] CHRISTOVA, M. et al. Electron density and gas temperature from line broadening in an argon surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. **Applied spectroscopy**, v. 58, n. 9, p. 1032-1037, may 2004.
- [37] KONJEVIĆ, R.; KONJEVIĆ, N. On the use of non-hydrogenic spectral line profiles for electron density diagnostics of inductively coupled plasmas. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 52, p. 2077-2084, sep. 1997.
- [38] SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. 2 ed. Reading, MA: Addison-Wesley, c1994. 500p.
- [39] PIZA, A. F. R. T. **Mecânica quântica**. São Paulo: EDUSP, 2003. 632p.

- [40] GIGOSOS, M. A.; CARDEÑOSO, V. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 20, p. 4795-4838, aug. 1996.
- [41] GIGOSOS, M. A.; GONZÁLEZ, M. A.; CARDEÑOSO, V. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1489-1504, may 2003.
- [42] SEIDEL, J.; STAMM, R. Effects of radiator motion on plasma-broadened hydrogen Lyman- $\beta$ . **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 27, n. 5, p. 499-503, may 1982.
- [43] GRIEM, H. R.; KOLB, A. C.; SHEN, K. Y. Stark profile calculations for the H $\beta$  line of hydrogen. **Astrophysical Journal**, v. 135, p. 272-276, jun. 1962.
- [44] HOLTSMARK, J. The broadening of the spectral lines. **Annalen der Physik**, v. 58, p. 577-630, may 1919.
- [45] BALCON, N.; AANESLAND, A.; BOSWELL, R. Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon. **Plasma Source of Science and Technology**, v. 16, p. 217-255, jan. 2007.
- [46] HERZBERG, G. H. **Molecular spectra and molecular structure – I**. spectra of diatomic molecules. 2 ed. New York : Van Nostrand Reinhold, 1950. 658p.
- [47] BRIAN DUNFORD, H. **Elements of diatomic molecular spectra**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1968. 160p.
- [48] KÖPPEN, J. **Spectra of gas discharges**. Strasbourg: Observatoire Astronomique de Strasbourg, 2007. Disponível em: <<http://astro.u-strasbg.fr/~koppen/discharge>>. Acesso em: 01 fev. 2008.

- [49] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST**: atomic spectra data base. Gaithersburg: NIST Physics Laboratory, 1979-2008. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD>>. Acesso em: 15 jan. 2008.
- [50] CALZADA, M. D. et al. Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 46-55, jul. 1996.
- [51] DIEKE, H.; CROSSWHITE, H. M. The ultraviolet bands of OH. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 2, p. 97-199, dec. 1961.
- [52] NAGAI, J. M. **Estudo dos principais processos de ionização e dissociação numa descarga em N<sub>2</sub>**. 2004. 216f. Tese (Doutorado em Física Atômica e Molecular) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [53] YOSHIKI, H. et al. Generation of a capacitively coupled microplasma and its application to the inner-wall modification of a poly (ethylene terephthalate) capillary. **The Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 20, n. 1, p. 24-29, sep. 2002.
- [54] NORSTRÖM, H. Experimental and design information for calculating impedance matching networks for use in rf sputtering and plasma chemistry. **Vacuum**, v. 29, n.10, p. 341-350, jun. 1979.
- [55] LOGAN, J. S.; MAZZA, N. M.; DAVIDSE, P. D. Electrical characterization of radiofrequency sputtering in gas discharge. **The Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 120-123, jan. 1969.
- [56] RICHARD, A. et al. Torche à plasma à excitation micro-onde: deux configuration complémentaires. **Journal de Physique III France**, v. 5, p. 1269-1285, aug. 1995.
- [57] YANGUAS-GIL, A.; COTRINO, J.; GONZÁLES-ELIPE, R. Measuring the electron temperature by optical emission spectroscopy in two temperature plasmas at atmospheric

- pressure: a critical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 033104 1-7, feb. 2006.
- [58] MARIOTTI, D. et al. Gas temperature and electron temperature measurements by emission spectroscopy for an atmospheric microplasma **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 013307 1-8, jan. 2007.
- [59] PELLERIN, S. et al. A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, p.726-739, mar. 1996.
- [60] KAPIČKA, V. et al. The high pressure plasma source for the surface treatment technology based on the torch discharge stabilized by working gas flow. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 48, n. 10, p.1161-1167, oct. 1998.
- [61] BRABLEC, A. et al. RF discharges at atmospheric pressure. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 49, n. 3, p. 329-334, mar. 1999.
- [62] HAPPOLD, J.; LINDNER, P.; ROTH, B. Spatially resolved temperature measurements in an atmospheric plasma torch using the  $A^2 \Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2 \Pi, v'' = 0$  OH band. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 3615-3620, aug. 2006.
- [63] CAPITELLI, M. et al. **Plasma kinetics in atmospheric gases**. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 300p. (ISBN: 3-540-67416-0).
- [64] LUQUE, J.; CROSLEY, D. R. **LIFBASE**: database and spectral simulation for diatomic molecules (v. 2.0.60), SRI International Report MP 99-009, 1999. Disponível em: <http://www.sri.com/psd/lifbase/>. Acessado em: 01 jul. 2007.
- [65] OLIVEIRA, C. et al. Hyperthermal hydrogen atoms in argon-hydrogen atmospheric pressure microplasma jet. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 041503 1-3, jul. 2008.
- [66] TATAROVA, E. et al. Microwave plasma torches driven by surface waves. **Plasma Source of Science and Technology**, v. 17, p. 024004 1-7, may 2008.

- [67] PHELPS, A. V. Cross Sections and Swarm Coefficients for  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ , H,  $H_2$ , and H in  $H_2$  for Energies from 0.1 eV to 10 keV. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 19, n. 3, p. 653-675, jan. 1990.
- [68] PHELPS A. V. Collisions of  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $ArH^+$ ,  $H^-$ , H, and  $H_2$  with Ar and of  $Ar^+$  and  $ArH^+$  with  $H_2$  for Energies from 0.1 eV to 10 keV. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 21, n. 4, p. 883-897, mar. 1992.
- [69] JOHNSON, W. C. **Transmission lines and networks**. Nova York: McGraw-Hill Book, 1950. 361p.
- [70] WIESE, W. L.; SMITH, M. W.; GLENNON, B. M. **Atomic transitions probabilities**. vol. 1: hydrogen through neon. Washington, DC: Government Printing Office, 1966. NSRDS-NBS 4.
- [71] VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. 2 ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda., 1996. 249p.

## Apêndice A – Impedância e Filtros Acopladores

### A.1 Impedância

A impedância ( $Z$ ) de um componente em um circuito elétrico representa a resistência elétrica que é oferecida por este elemento, ou seja, é a oposição à passagem de corrente elétrica pelo mesmo, quando existe uma diferença de potencial aplicada a ele. No caso da impedância, esta resistência elétrica varia de acordo com a frequência aplicada ao circuito, ou seja, quanto maior a frequência de operação da fonte do circuito maior é a impedância associada.

A impedância é uma grandeza complexa, i.e., composta por uma parcela real (resistiva) e outra imaginária (reativa). Logo sua forma cartesiana é expressa como:

$$Z = R \pm jX \quad (\text{A.1})$$

Assim, a impedância pode ser ainda representada na forma polar:

$$Z = |Z|e^{-j\theta} \quad (\text{A.2})$$

Sendo  $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$  e  $\theta = \arctg(X/R)$ . O termo exponencial é denominado de *fasor*, por conter o deslocamento ou ângulo de fase  $\theta$ .

Em um circuito RLC cuja fonte de tensão seja alternada, a impedância de um resistor é sempre resistiva ( $R$ ). Por outro lado, no caso ideal, as impedâncias da bobina e do capacitor são sempre reativas ( $X_{ind} > 0$  e  $X_{cap} < 0$ , respectivamente), e se relacionam com a indutância ( $L$ ) e a capacitância ( $C$ ) destes componentes reativos da seguinte forma:

$$X_{cap} = \frac{1}{\omega C} \quad (\text{A.3})$$

$$X_{ind} = \omega L \quad (\text{A.4})$$

Sendo  $\omega$  a frequência angular associada com a onda emitida pela fonte alternada.

## A.2 Filtros Acopladores de Impedância: tipo-L e tipo- $\Pi$

Um filtro acoplador de impedância em um circuito de corrente alternada tem por objetivo promover a transmissão máxima de energia da onda fornecida pelo gerador para a carga do sistema. Este acoplamento ocorre quando a impedância deste gerador é equivalente àquela correspondente ao conjunto filtro-carga. A teoria de circuitos alternados prevê que, tendo o gerador tipicamente uma impedância resistiva interna  $R_0$ , se este for substituído por um resistor de mesmo valor, então podemos medir a impedância conjugada da carga na saída do circuito [54].

Para exemplificar, consideremos o caso de um filtro tipo-L (Figura A.1), o qual é composto por um componente reativo indutivo ( $X_1 = jX_{ind}$ ) e outro capacitivo ( $X_2 = -jX_{cap}$ ). Além disso, vamos supor que a carga possui uma impedância  $Z_p = R_p + jX_p$ , sendo  $R_p$  o componente resistivo e  $X_p$  o componente reativo da carga. Dessa forma, para verificarmos uma expressão para  $Z_p$ , basta que igualemos a impedância do gerador ( $R_0$ ) a uma impedância equivalente do conjunto  $X_1$ ,  $X_2$  e  $Z_p$ .

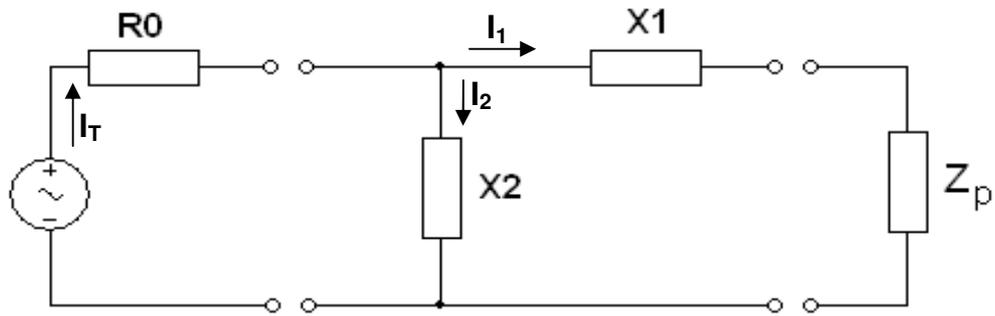


FIGURA A.1 – Circuito contendo um gerador com resistência interna  $R_0$ ; um filtro tipo-L com componentes  $X_1$  e  $X_2$ ; e uma carga com impedância  $Z_p$ . A corrente total do circuito também é representada:  $I_T = I_1 + I_2$ .

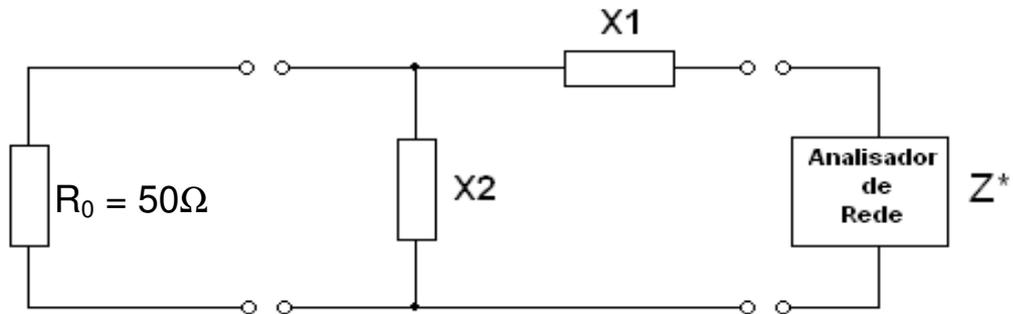


FIGURA A.2 – Circuito elétrico contendo um resistor de  $50\Omega$ ; um filtro tipo-L com componentes  $X_1$  e  $X_2$ ; e um analisador de rede posto na saída deste circuito.

Pela Figura A.1, temos:

$$R_0 \equiv (Z_p + X_1) // X_2$$

Logo, calculando as impedâncias equivalentes, obtemos:

$$\frac{1}{R_0} \equiv \frac{1}{(Z_p + X_1)} + \frac{1}{X_2}$$

$$Z_p = \frac{X_1 X_2 - R_0 (X_1 + X_2)}{R_0 - X_2}$$

Como  $X_1 = jX_{ind}$  e  $X_2 = -jX_{cap}$ , então:

$$Z_p = \frac{X_{ind} X_{cap} - jR_0 (X_{ind} - X_{cap})}{R_0 + jX_{cap}} \tag{A.5}$$

Contudo, caso não seja conhecida a impedância da carga, temos que determinar através de um analisador de rede a impedância  $Z$  correspondente (Figura A.2), tal que esta seja igual à impedância equivalente do conjunto  $X_1$ ,  $X_2$  e  $R_0=50\Omega$  (Figura A.2):

$$(R_0 // X_2) + X_1 \equiv Z$$

Assim, calculando-se as impedâncias equivalentes, encontramos que:

$$Z \equiv \left( \frac{1}{R_0} + \frac{1}{X_2} \right)^{-1} + X_1$$

$$Z \equiv \frac{R_0 X_2}{R_0 + X_2} + X_1$$

$$Z = \frac{X_1 X_2 + R_0 (X_2 + X_1)}{R_0 + X_2}$$

Aplicando-se  $X_1=jX_{ind}$  e  $X_2=-jX_{cap}$ :

$$Z = \frac{X_{ind} X_{cap} + jR_0 (X_{ind} - X_{cap})}{R_0 - jX_{cap}} \quad (\text{A.6})$$

Dessa forma, pelas Equações (A.5) e (A.6), verificaremos que  $Z^*=Z_p$ , ou seja,  $Z^*$  corresponde à impedância conjugada da carga na saída do circuito [54, 55].

A partir da Figura A.1 podemos explicitar as equações para os componentes reativos  $X_1$  e  $X_2$  de um filtro tipo-L em função de  $R_0$ ,  $R_p$  e  $X_p$  [54, 55, 69]:

$$X_1 = -R_0 (R_0 / R_p)^{-1/2} \quad (\text{A.7})$$

$$X_2 = -X_p + R_p (R_0 / R_p - 1)^{1/2} \quad (\text{A.8})$$

Outro filtro bastante utilizado como acoplador de impedância em circuitos alternados é o filtro tipo- $\Pi$  (Figura A.3). O acoplamento de energia a partir do filtro- $\Pi$  é pouco afetado quando ocorrem alterações nos parâmetros dos componentes do circuito em análise, desde que seja introduzido um desvio de fase  $\beta$  no circuito [54]. Dessa forma, podemos dizer que o filtro- $\Pi$  é mais "flexível" do que o filtro tipo-L. Contudo, a desvantagem na utilização

do filtro- $\Pi$  é o maior percentual de perda de energia por efeito *Joule* se comparado ao caso do filtro tipo-L [54].

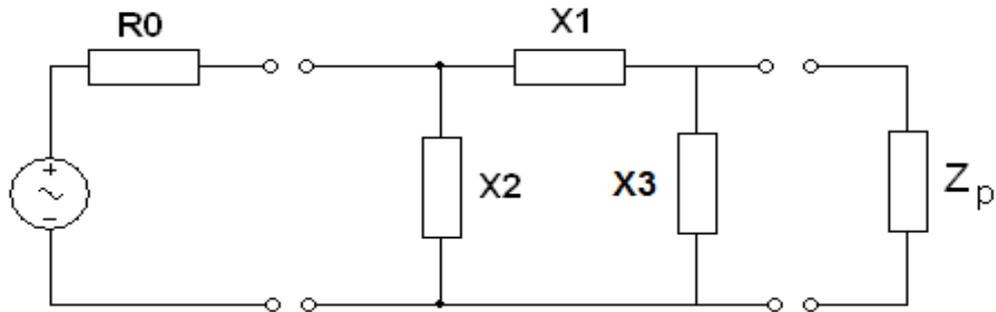


FIGURA A.3 – Circuito contendo um gerador com resistência interna  $R_0$ ; um filtro tipo- $\Pi$  com componentes  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$ ; e uma carga com impedância  $Z_p$ .

A partir da Figura A.3, são obtidas as expressões que descrevem os componentes reativos do filtro tipo- $\Pi$  [54, 55, 69]:

$$X_1 = (R_0 R_p \operatorname{sen} \beta)^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

$$X_2 = \frac{R_0 R_p \operatorname{sen} \beta}{R_p \cos \beta - (R_0 R_p)^{1/2}} \quad (\text{A.10})$$

$$X_3 = \frac{R_0 R_p \operatorname{sen} \beta}{R_0 \cos \beta - (R_0 R_p)^{1/2}} \quad (\text{A.11})$$

## Apêndice B – Simplificação das Equações de Alargamento de Linhas Espectrais

Nesta seção são demonstradas algumas etapas para realizar as simplificações das equações apresentadas no Capítulo 3, as quais estão listadas na Tabela 3.1, tanto para a linha espectral  $H_\alpha$  quanto para linha espectral  $H_\beta$ . Apenas para o alargamento Stark, não é realizada tal demonstração devido à complexidade teórica. Para maiores detalhes referentes aos polinômios finais associados ao processo de alargamento de linhas espectrais por efeito Stark, podem ser consultados os trabalhos de Gigoso & Cardeñoso [40] e Gigoso et al. [41].

### B.1 Relações Simplificadas para a Linha Espectral $H_\alpha$

#### B.1.1 Alargamento Ressonante: Linha $H_\alpha$

No caso de interação ressonante para linha  $H_\alpha$ , há três transições principais a serem consideradas [17]: do estado fundamental para o inferior ( $f \rightarrow i$ ); do estado fundamental para o superior ( $f \rightarrow s$ ) e do estado inferior para o superior ( $i \rightarrow s$ ). Dessa forma, a Equação (3.51) da Seção 3.3.1 pode ser reescrita como [17]:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{3e^2}{16\pi^2\epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{si}^2 \left( \lambda_{if} f_{fi} \sqrt{\frac{g_f}{g_i}} n_f + \lambda_{sf} f_{fs} \sqrt{\frac{g_f}{g_s}} n_f + \lambda_{si} f_{is} \sqrt{\frac{g_i}{g_s}} n_i \right) \quad (\text{B.1})$$

Sendo,

$e$  – carga eletrônica;

$m_e$  – massa do elétron;

$c$  – velocidade da luz;

$\lambda_{sf}$  – comprimento de onda referente à transição entre os níveis superior  $s$  e fundamental  $f$ ;

$\lambda_{if}$  – comprimento de onda referente à transição entre os níveis inferior  $i$  e fundamental  $f$ ;

$\lambda_{si}$  – comprimento de onda referente à transição entre os níveis superior  $s$  e inferior  $i$ ;

$f_{fs}$  – força de oscilador ressonante entre os níveis fundamental  $f$  e superior  $s$ ;

$f_{fi}$  – força de oscilador ressonante entre os níveis fundamental  $f$  e inferior  $i$ ;

$f_{is}$  – força de oscilador ressonante entre os níveis inferior  $i$  e superior  $s$ ;

$g_f$  – peso estatístico do nível fundamental  $f$ ;

$g_i$  – peso estatístico do nível inferior  $i$ ;

$g_s$  – peso estatístico do nível superior  $s$ ;

$n_f$  – densidade de espécies no estado fundamental  $f$ ;

$n_i$  – densidade de espécies no estado inferior  $i$ .

Podemos simplificar a Equação (B.1) para o caso da linha  $H_{\alpha}$ , utilizando-se as constantes de força de oscilador e os comprimentos de onda de transições entre níveis atômicos publicados por Wiese et al. [70]:

$$f_{fi} = 0,4162, \quad f_{fs} = 0,079 \quad \text{e} \quad f_{is} = 0,425 \quad (\text{B.2a})$$

$$\lambda_{if} = 121,567 \text{ nm}, \quad \lambda_{sf} = 102,5795 \text{ nm} \quad \text{e} \quad \lambda_{si} = 656,279 \text{ nm} \quad (\text{B.2b})$$

Nesta situação, o nível superior de energia  $s$  corresponde a  $n = 3$ , o inferior  $i$  à  $n = 2$  e o fundamental  $f$  à  $n = 1$ , veja Figuras B.1 de (a) até (c). Dessa forma, como por definição o peso estatístico é dado por  $g = 2n^2$ , temos então:

$$g_f = 2, \quad g_i = 8 \quad \text{e} \quad g_s = 18 \quad (\text{B.2c})$$

Considerando-se a definição da função de distribuição de Boltzmann, fazendo-se a razão entre as densidades de átomos no estado fundamental ( $n_f$ ) e no estado inferior excitado ( $n_i$ ), para  $E_f = 0$ , temos que:

$$n_i = n_f \frac{g_i}{g_f} e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Aplicando-se a Equação (B.3) em (B.1), obtemos:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{si}^2 n_f \left( \lambda_{if} f_{fi} \sqrt{\frac{g_f}{g_i}} + \lambda_{sf} f_{fs} \sqrt{\frac{g_f}{g_s}} + \lambda_{si} f_{is} \sqrt{\frac{g_i}{g_s}} \cdot \frac{g_i}{g_f} e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)} \right) \quad (\text{B.4})$$

Pela Lei dos Gases Perfeitos:

$$PV = NRT_g = N_A k_B T_g$$

Sendo,

$P$  – pressão do gás

$T_g$  – temperatura (absoluta) do gás

$N$  – quantidade de gás (expressa em número de moles)

$V$  – volume ocupado pelo gás

$R = N_A k_B$  – constante dos gases perfeitos

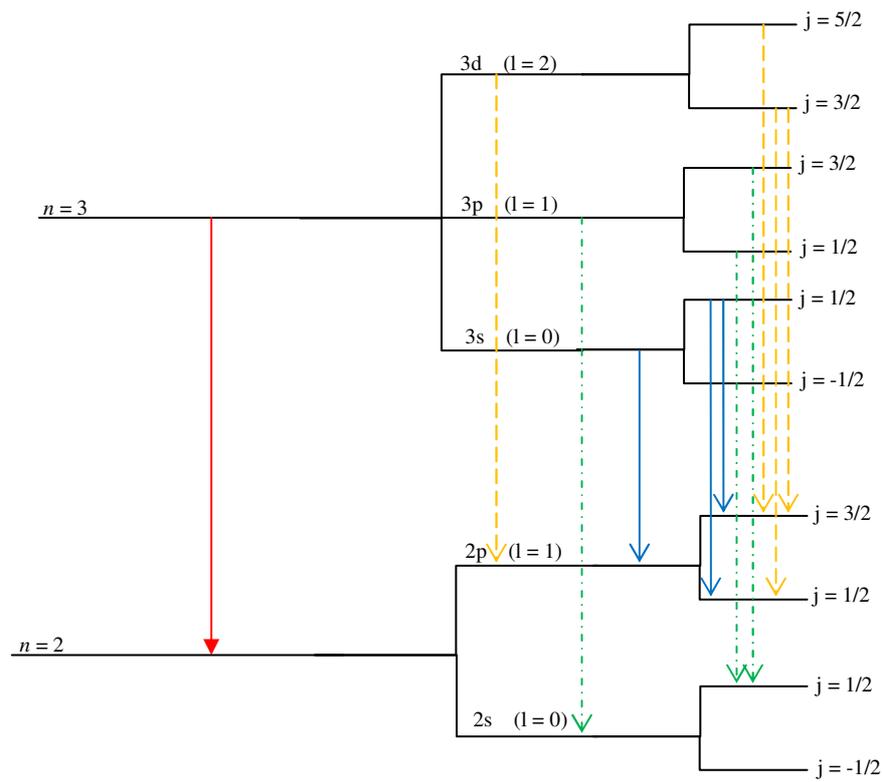
$N_A$  – número de Avogadro

$k_B$  – constante de Boltzmann

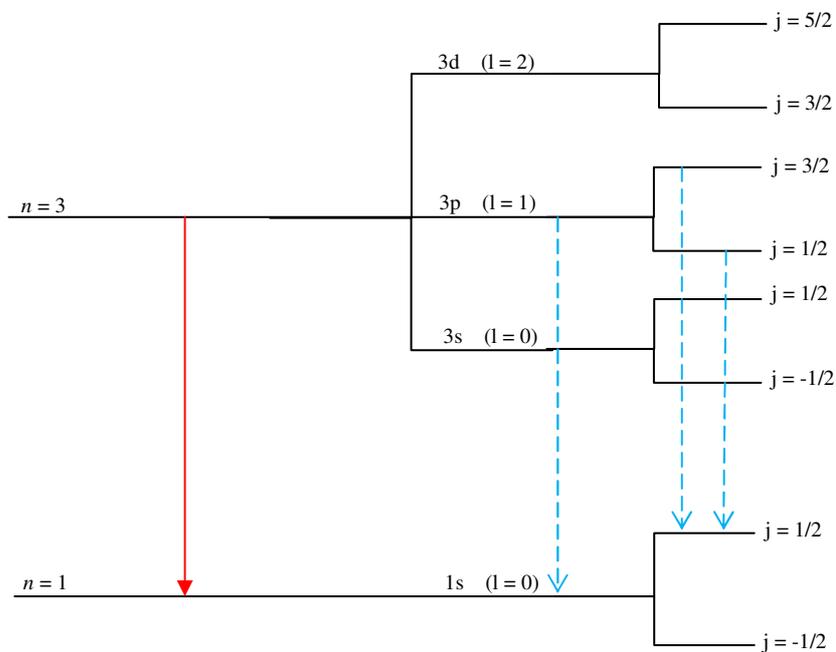
Como  $V \approx \frac{1}{n_0}$ , sendo  $n_0$  uma determinada densidade atômica, então pela Lei dos

Gases Perfeitos:

$$n_0 = \frac{P}{k_B T_g} \quad (\text{B.5})$$

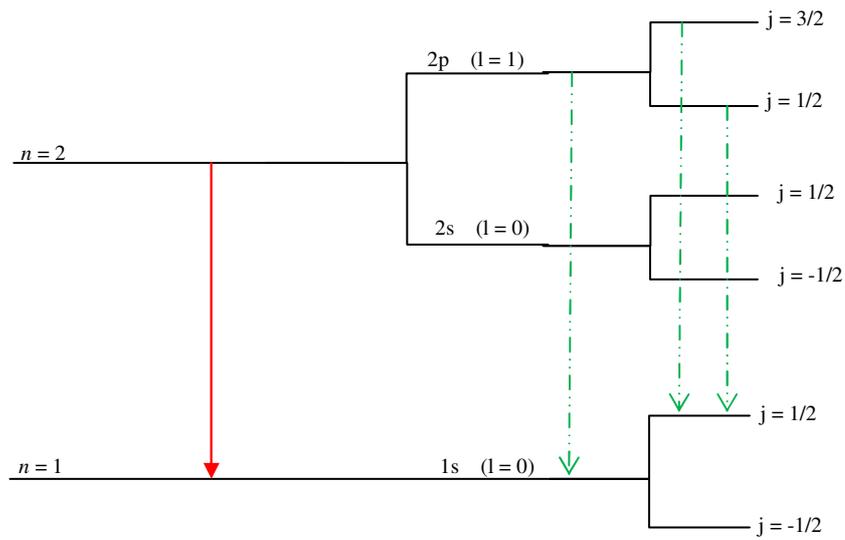


(a)



(b)

FIGURA B.1 – Transições eletrônicas permitidas entre os multipletos da linha  $H_{\alpha}$  para (a)  $2p-3s$ ,  $2s-3p$  e  $2p-3d$ ; (b)  $1s-3p$  e (c)  $1s-2p$ .



(c)

FIGURA B.1 – Conclusão

Substituindo a Equação (B.5) em (B.4) para  $n_0 \equiv n_f$ , temos:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{si}^2 \frac{P}{k_B T_g} \left( \lambda_{if} f_{fi} \sqrt{\frac{g_f}{g_i}} + \lambda_{sf} f_{fs} \sqrt{\frac{g_f}{g_s}} + \lambda_{si} f_{is} \sqrt{\frac{g_i}{g_s}} \cdot \frac{g_i}{g_f} e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T_g}\right)} \right) \quad (\text{B.6})$$

Sabendo-se que a energia para o nível inferior da transição da linha  $H_\alpha$  é de  $1,634 \times 10^{-18}$  J [49], substituindo este valor na Equação (B.6) juntamente com os valores das constantes fundamentais da física (SI), bem como com aqueles associados às Equações (B.2a), (B.2b) e (B.2c), conseguimos a seguinte expressão:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = 4,25 \frac{P[\text{atm}]}{T_g[\text{K}]} \left( 27,999 + 0,744 \cdot 10^3 \cdot e^{-\left(\frac{1,18 \cdot 10^5}{T_g[\text{K}]}\right)} \right) \quad (\text{B.7})$$

Pela Equação (B.7), podemos observar que, para valores típicos de  $T_g$  em microplasmas atmosféricos (da ordem de milhares de Kelvin), o termo exponencial tende à zero, logo:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} [\text{nm}] = 119,0 \cdot \frac{P[\text{atm}]}{T_g[\text{K}]} \quad (\text{B.8})$$

No caso de nosso experimento, estamos empregando 2% de H<sub>2</sub> e 98% de Ar para a formação dos microplasmas. Assim, como estamos analisando o alargamento de linhas da série de Balmer do hidrogênio, devemos levar em consideração a fração molar do hidrogênio ( $\chi_h=0,02$ ) no processo final. Dessa maneira, a Equação (B.8) pode ser reescrita como:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}}[nm] = 119,0 \cdot \chi_h \frac{P[atm]}{T_g[K]} \quad (\text{B.9})$$

### B.1.2 Alargamento Doppler: Linha H $\alpha$

Pela Equação (3.35) apresentada na Seção 3.2, temos [17, 33, 34]:

$$\Delta\lambda_{\text{doppler}} = 7,16 \times 10^{-7} \lambda_{si} \sqrt{\frac{T_h[K]}{M_h[gmol^{-1}]}} \quad (\text{B.10})$$

Neste caso,  $\lambda_{si} = 656,279$  nm [70] e  $M_h = 1,0$  g·mol<sup>-1</sup>. Portanto a Equação (B.10)

assume a seguinte forma:

$$\Delta\lambda_{\text{doppler}}[nm] = 4,7 \cdot 10^{-4} T_h[K]^{0,5} \quad (\text{B.11})$$

### B.1.3 Alargamento Natural: Linha H $\alpha$

Pela Equação (3.28) apresentada na Seção 3.1, temos [17, 33, 34]:

$$\Delta\lambda_{natural} = \frac{\lambda_{si}^2}{4\pi c} \left( \sum_{n<s} A_{sn} + \sum_{m<i} A_{im} \right) \quad (\text{B.12})$$

As condições impostas pelas somatórias dos Coeficientes de Einstein da Equação (B.12), ou seja,  $n < s = 3$  e  $m < i = 2$ , fazem com que tenhamos que considerar as transições entre os níveis de energia  $n=3$  e  $n=2$ , veja Figura B.1 (a);  $n=3$  e  $n=1$ , veja Figura B.1 (b);  $n=2$  e  $n=1$ , veja Figura B.1 (c). Considerando-se as regras de seleção para as transições atômicas (Seção 4.1), para o caso das transições da linha  $H\alpha$  entre  $2p-3s$ ,  $2s-3p$  e  $2p-3d$ , temos sete multipletos associados, veja Figura B.1 (a). A transição  $1s-3p$  possui dois multipletos, veja Figura B.1 (b), tal como a transição  $1s-2p$ , veja Figura B.1 (c). Dessa forma, para cada transição ocorrida entre os multipletos, obtivemos os respectivos Coeficientes de Einstein a partir da base de dados NIST [49] e Wiese et al. [70].

Pela primeira somatória da Equação (B.12), temos:

$$\begin{aligned} \sum_{n<3} A_{3n} &= \left( A_{32} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{32} |_{j'=1/2, j''=3/2} \right)_{2p-3s} + \left( A_{32} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{32} |_{j'=3/2, j''=1/2} \right)_{2s-3p} + \\ &+ \left( A_{32} |_{j'=3/2, j''=3/2} + A_{32} |_{j'=3/2, j''=1/2} + A_{32} |_{j'=5/2, j''=3/2} \right)_{2p-3d} + \left( A_{31} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{31} |_{j'=3/2, j''=1/2} \right)_{1s-3p} \\ &= 5,149 \cdot 10^8 s^{-1} \end{aligned}$$

Pela segunda somatória da Equação (B.12), obtemos:

$$\sum_{m<2} A_{2m} = \left( A_{21} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{21} |_{j'=1/2, j''=3/2} \right)_{1s-2p} = 1,253 \cdot 10^9 s^{-1}$$

$$\text{Logo, } \left( \sum_{n<3} A_{3n} + \sum_{m<2} A_{2m} \right) = 1,768 \cdot 10^9 s^{-1}.$$

Dessa forma, pelo resultado da adição dos termos das somatórias, considerando-se que  $\lambda_{si} = 656,279$  nm e  $c = 2,98 \cdot 10^8$  m/s, então a Equação (B.12) fornece o seguinte resultado:

$$\Delta\lambda_{natural} [nm] = 2,02 \cdot 10^{-4} \quad (\text{B.13})$$

**B.1.4 Alargamento van der Waals: Linha  $H_\alpha$** 

Pela Equação (3.56) apresentada na Seção 3.3.2, temos [17, 33, 34]:

$$\Delta\lambda_{\text{walls}} = \frac{1}{4c} \chi_{si}^2 \left( \frac{27\hbar^5 \epsilon_0^3 R_j^2}{16\pi m_e^3} \right)^{2/5} \left( \frac{8k_B T_g}{\pi} \right)^{3/10} \frac{P}{k_B T} \sum_p \frac{\chi_p}{E_p^{4/5} \mu^{3/10}} \quad (\text{B.14})$$

Neste caso, primeiramente iremos calcular o valor do fator  $(R_j^2)$  cuja expressão é dada por (Seção 3.3.2):

$$R_j^2 = \frac{1}{2} \frac{E_H}{E_\infty - E_j} \left[ 5 \frac{z^2 E_H}{E_\infty - E_j} + 1 - 3l_j(l_j + 1) \right] \quad (\text{B.15})$$

sendo, para este caso,  $E_H \equiv E_\infty = 13,6 \text{ eV}$ ,  $E_j = 12,09 \text{ eV}$  e  $z = 1$  (emissor neutro). Como a linha  $H_\alpha$  ( $n=3$ ) possui sete multipletos, veja Figura B.1 (a), considerando-se as transições  $2p-3s$  ( $l_j = 0$  para  $n = 3$ ),  $2s-3p$  ( $l_j = 1$  para  $n = 3$ ) e  $2p-3d$  ( $l_j = 2$  para  $n = 3$ ), temos que calcular o valor de  $(R_j^2)$  para cada  $l_j$  do estado superior considerado. Assim, pela Equação (B.15), temos:

Para  $l_j = 0$ :

$$R_j^2 |_{l_j=0} = 4,5033[5 \cdot 9,007 + 1] \approx 207,31$$

$$(R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} = 8,45 \quad (\text{B.16a})$$

Para  $l_j = 1$ :

$$R_j^2 |_{l_j=1} = 4,5033[5 \cdot 9,007 + 1 - 6] \approx 180,29$$

$$(R_j^2)_{l_j=1}^{2/5} = 7,99 \quad (\text{B.16b})$$

Para  $l_j = 2$ :

$$R_j^2 |_{l_j=2} = 4,5033[5 \cdot 9,007 + 1 - 18] \approx 126,24$$

$$\left(R_j^2\right)_{l_j=0}^{2/5} = 6,93 \quad (\text{B.16c})$$

A probabilidade de transição de  $H_\alpha$  para cada estado ou nível de energia é: 1,6% para  $2p-3s$ , 17% para  $2s-3p$  e 81,4% para  $2p-3d$ . Dessa forma:

$$\begin{aligned} \left(R_j^2\right)^{2/5} &= 0,016 \cdot \left(R_j^2\right)_{l_j=0}^{2/5} + 0,17 \left(R_j^2\right)_{l_j=1}^{2/5} + 0,814 \left(R_j^2\right)_{l_j=2}^{2/5} \\ \left(R_j^2\right)_{l_j=0}^{2/5} &= 7,135 \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

A massa reduzida do sistema emissor-perturbador (H-Ar) é dada por:

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Ar}}{m_H + m_{Ar}} = 0,976 \text{ u.m.a.} = 1,619 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \quad (\text{B.18})$$

Sendo,  $m_H = 1,0 \text{ u.m.a}$  e  $m_{Ar} = 39,94 \text{ u.m.a}$ .

Além disso, a energia do primeiro estado excitado do perturbador (Ar) associado com seu estado fundamental é [49]:

$$E_p = 11,62 \text{ eV} = 1,86 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{B.19})$$

Sabendo-se que  $\lambda_{si} = 656,279 \text{ nm}$  e que em nosso caso a fração molar de perturbadores ( $\chi_p$ ) corresponde a 98% do volume total de gás, aplicando-se na Equação (B.14) os valores das constantes e grandezas fundamentais da física (em SI) juntamente com as Equações (B.17), (B.18) e (B.19), obtemos a seguinte expressão final:

$$\Delta\lambda_{walls} [nm] = 3,45 P[atm] T_g^{-0,7} [K] \quad (\text{B.20})$$

## B.2 Relações Simplificadas para a Linha Espectral $H_\beta$

A obtenção das equações simplificadas para os processos de alargamento das linhas espectrais no caso da linha  $H_\beta$  segue as mesmas etapas daquelas aplicadas para as simplificações das expressões para a linha  $H_\alpha$ , apenas que agora são utilizados os parâmetros associados aos processos de transição para formação da linha  $H_\beta$ .

### B.2.1 Alargamento Ressonante: Linha $H_\beta$

Podemos simplificar a Equação (B.1) para o caso da linha  $H_\beta$ , utilizando-se as constantes de força de oscilador e os comprimentos de onda de transições entre níveis atômicos publicados por Wiese et al. [70], sendo:

$$f_{fi} = 0,4162, f_{fs} = 0,02899 \text{ e } f_{is} = 0,1193 \quad (\text{B.21a})$$

$$\lambda_{yf} = 121,567 \text{ nm}, \lambda_{yf} = 97,2537 \text{ nm e } \lambda_{si} = 486,132 \text{ nm} \quad (\text{B.21b})$$

Nesta situação, o nível superior de energia  $s$  corresponde a  $n = 4$ , o inferior  $i$  à  $n = 2$  e o fundamental  $f$  à  $n = 1$ , veja Figuras B.2 de (a) até (c). Dessa forma, como por definição  $g = 2n^2$ , temos então:

$$g_f = 2, g_i = 8 \text{ e } g_s = 32 \quad (\text{B.21c})$$

Substituindo o valor da energia para o nível inferior da transição da linha  $H_\beta$  que é de  $1,634 \times 10^{-18}$  J [49] na Equação (B.6), bem como os valores das constantes e grandezas

fundamentais da física (em SI), juntamente com aqueles associados às Equações (B.21a), (B.21b) e (B.21c), obtemos a seguinte expressão:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}} = 2,34 \frac{P[\text{atm}]}{T_g[\text{K}]} \left( 26,0 + 0,116 \cdot 10^3 \cdot e^{-\left(\frac{1,18 \cdot 10^5}{T_g[\text{K}]}\right)} \right) \text{nm} \quad (\text{B.22})$$

Pela Equação (B.22), como  $e^{-\left(\frac{1,18 \cdot 10^5}{T_g[\text{K}]}\right)} \ll 1$ , obtemos então:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}}[\text{nm}] = 60,8 \cdot \frac{P[\text{atm}]}{T_g[\text{K}]} \quad (\text{B.23})$$

Lembrando que devemos levar em consideração a fração molar do hidrogênio ( $\chi_h=0,02$ ) no processo, podemos reescrever a Equação (B.23) como:

$$\Delta\lambda_{\text{ressonante}}[\text{nm}] = 60,8 \cdot \chi_h \frac{P[\text{atm}]}{T_g[\text{K}]} \quad (\text{B.24})$$

### B.2.2 Alargamento Doppler: Linha $H_\beta$

Para este caso, sabendo-se que  $\lambda_{si} = 486,132 \text{ nm}$  [70] e que  $M_h = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , aplicando-se estes valores na Equação (B.10), temos:

$$\Delta\lambda_{\text{doppler}}[\text{nm}] = 3,5 \cdot 10^{-4} T_h[\text{K}]^{0,5} \quad (\text{B.25})$$

### B.2.3 Alargamento Natural: Linha $H_\beta$

No caso da linha  $H_\beta$  as condições impostas pelas somatórias dos Coeficientes de Einstein da Equação (B.12), ou seja,  $n < s = 4$  e  $m < i = 2$ , fazem com que tenhamos que considerar as transições entre os níveis de energia  $n=4$  e  $n=2$ , veja Figura B.2 (a);  $n=4$  e  $n=1$ , veja Figura B.2 (b);  $n=2$  e  $n=1$ , veja Figura B.2 (c). Considerando-se as regras de seleção para as transições atômicas (Seção 4.1), para o caso das transições da linha  $H_\beta$  entre  $2p-4s$ ,  $2s-4p$  e  $2p-4d$ , temos sete multipletos associados, veja Figura B.2 (a). A transição  $1s-4p$  possui dois multipletos, veja Figura B.2 (b), tal como a transição  $1s-2p$ , veja Figura B.2 (c). Dessa forma, para cada transição ocorrida entre os multipletos, obtivemos os respectivos Coeficientes de Einstein a partir da base de dados NIST [49] e Wiese et al. [70].

Pela primeira somatória da Equação (B.12), encontramos:

$$\begin{aligned} \sum_{n<4} A_{4n} &= (A_{42} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{42} |_{j'=1/2, j''=3/2})_{2p-4s} + (A_{42} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{42} |_{j'=3/2, j''=1/2})_{2s-4p} + \dots \\ &\dots + (A_{42} |_{j'=3/2, j''=3/2} + A_{42} |_{j'=3/2, j''=1/2} + A_{42} |_{j'=5/2, j''=3/2})_{2p-4d} + (A_{41} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{41} |_{j'=3/2, j''=1/2})_{1s-4p} \\ &= 1,9955 \cdot 10^8 s^{-1} \end{aligned}$$

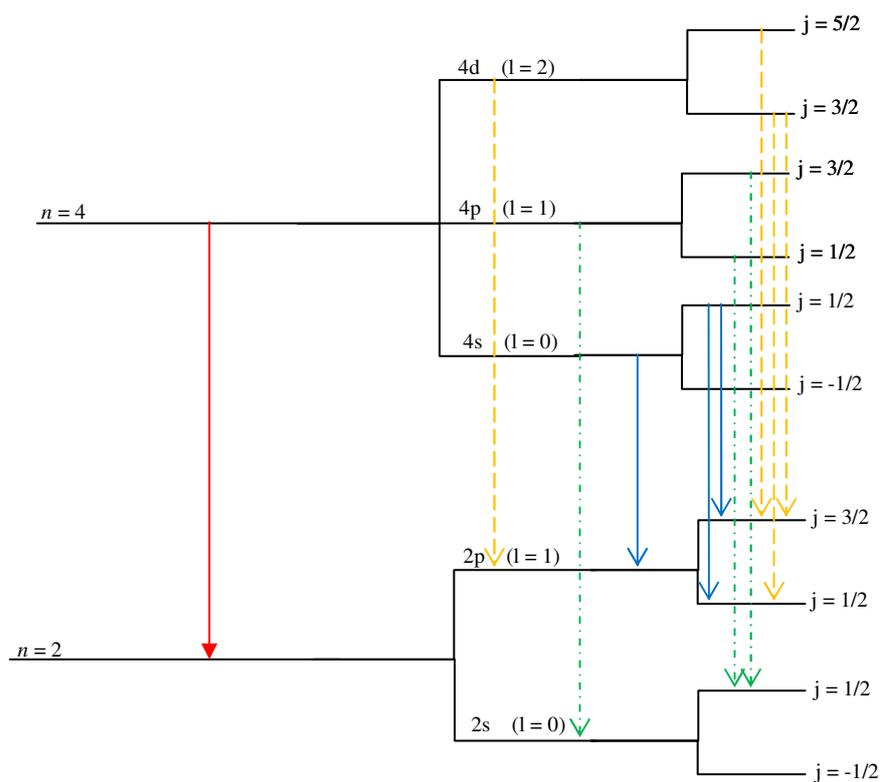
Pela segunda somatória da Equação (B.12), temos:

$$\sum_{m<2} A_{2m} = (A_{21} |_{j'=1/2, j''=1/2} + A_{21} |_{j'=1/2, j''=3/2})_{1s-2p} = 1,253 \cdot 10^9 s^{-1}$$

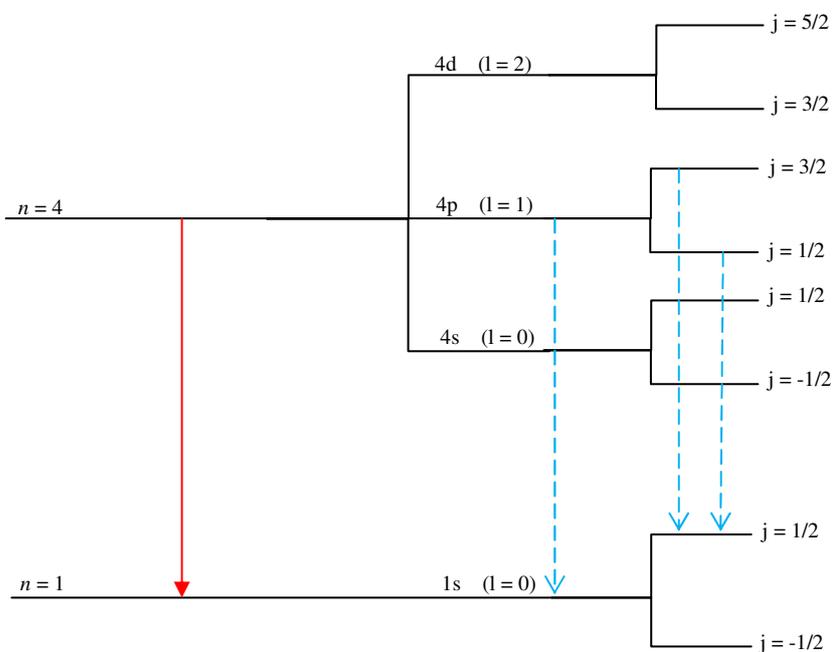
$$\text{Logo, } \left( \sum_{n<3} A_{4n} + \sum_{m<2} A_{2m} \right) = 1,453 \cdot 10^9 s^{-1}.$$

Dessa forma, pelo resultado da parcela de adição das somatórias, considerando-se que  $\lambda_{si} = 486,132$  nm e  $c = 2,98 \cdot 10^8$  m/s, então a Equação (B.12) pode ser expressa como:

$$\Delta\lambda_{natural}[nm] = 1,83 \cdot 10^{-4} \quad (\text{B.26})$$

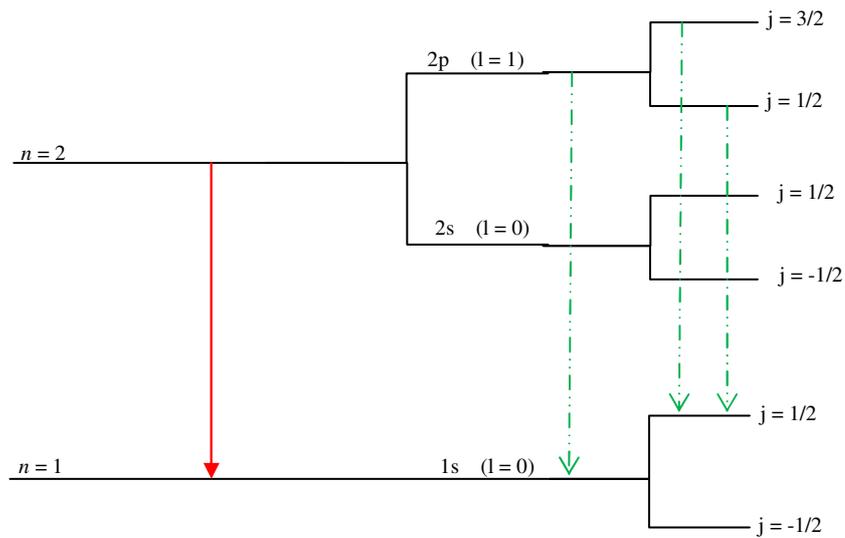


(a)



(b)

FIGURA B.2 – Transições eletrônicas permitidas entre os multipletos da linha  $H_{\beta}$  para (a)  $2p-4s$ ,  $2s-4p$  e  $2p-4d$ ; (b)  $1s-4p$  e (c)  $1s-2p$ .



(c)

FIGURA B.2 – Conclusão.

### B.2.4 Alargamento van der Waals: Linha $H_\beta$

Para o cálculo do valor do fator  $(R_j^2)$ , consideramos, para este caso,  $E_H \equiv E_\infty = 13,6 \text{ eV}$ ,  $E_j = 12,75 \text{ eV}$  e  $z = 1$  (emissor neutro). Análogo à linha  $H_\alpha$ , a linha  $H_\beta$  também possui sete multipletos, veja Figura B.2 (a), quando consideramos as transições  $2p-4s$  ( $l_j = 0$  para  $n=4$ ),  $2s-4p$  ( $l_j = 1$  para  $n=4$ ) e  $2p-4d$  ( $l_j = 2$  para  $n=4$ ). Logo, para cada  $l_j$  do estado superior considerado, temos pela Equação (B.15):

Para  $l_j = 0$ :

$$R_j^2 |_{l_j=0} = 8,0[5 \cdot 16,0 + 1] \approx 648$$

$$(R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} = 13,32 \tag{B.27a}$$

Para  $l_j = 1$ :

$$R_j^2 |_{l_j=1} = 8,0[5 \cdot 16,0 + 1 - 6] \approx 600$$

$$(R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} = 12,92 \quad (\text{B.27b})$$

Para  $l_j = 2$ :

$$R_j^2 |_{l_j=2} = 8,0[5 \cdot 16,0 + 1 - 18] \approx 504$$

$$(R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} = 12,05 \quad (\text{B.27c})$$

A probabilidade de transição de  $H_\beta$  para cada estado ou nível de energia é a seguinte: 1,9% para  $2p-4s$ , 21,6% para  $2s-4p$  e 76,5% para  $2p-4d$ . Dessa forma:

$$(R_j^2)^{2/5} = 0,019 \cdot (R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} + 0,216(R_j^2)_{l_j=1}^{2/5} + 0,765(R_j^2)_{l_j=2}^{2/5}$$

$$(R_j^2)_{l_j=0}^{2/5} = 12,26 \quad (\text{B.28})$$

Lembrando que  $\lambda_{si} = 486,132 \text{ nm}$  e  $\chi_p = 0,98$ , aplicando-se na Equação (B.14), os valores das constantes e as grandezas fundamentais da física (em SI), juntamente com as Equações (B.18), (B.19) e (B.28), obtemos a seguinte expressão final:

$$\Delta\lambda_{\text{walls}}[nm] = 3,60P[atm]T_g^{-0,7}[K] \quad (\text{B.29})$$

## Apêndice C – Teoria de Propagação de Incertezas

Seja  $K$  uma grandeza mensurada experimentalmente que dependa de outras grandezas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , cujas incertezas associadas são  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  e  $\Delta z$ , respectivamente. Consideremos, neste caso, que estas grandezas são independentes umas das outras, ou seja, o processo de medição de uma delas não afeta a incerteza das demais. Dessa forma, pela teoria de propagação de incerteza, que decorre de conceitos estatísticos e do cálculo diferencial, a incerteza desta grandeza mensurada,  $\Delta K(x, y, z)$ , pode ser obtida a partir de uma expressão geral dada por [71]:

$$\Delta K(x, y, z) = \sqrt{\left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial K(x, y, z)}{\partial z} \cdot \Delta z\right)^2} \quad (\text{C.1})$$

A seguir, a partir da Equação (C.1), são deduzidas as fórmulas de incertezas referentes aos parâmetros elétricos e físicos determinados para nossos microplasmas, cujos valores foram apresentados no Capítulo 6.

### C.1 Incerteza dos Parâmetros Elétricos

Pela Equação (6.10) da Seção 6.1, temos:

$$V_{Z_p}(V_G) = \kappa V_G \quad (\text{C.2})$$

sendo  $\kappa = 1 - \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2}\right) X_1 = cte$  para qualquer tensão  $V_G$  aplicada.

Logo, aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.2), podemos deduzir uma relação de incerteza para a tensão dos microplasmas ( $\Delta V_{Z_p}$ ), tal que:

$$\Delta V_{Z_p}(V_G) = \sqrt{\left(\frac{\partial(\kappa V_G)}{\partial V_G} \cdot \Delta V_G\right)^2} \quad (\text{C.3})$$

Dividindo-se a Equação (C.3) por  $V_{Z_p}$  e aplicando-se a Equação (C.2), obtemos por mera álgebra:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V_{Z_p}(V_G)}{V_{Z_p}(V_G)} &= \frac{1}{V_{Z_p}(V_G)} \sqrt{(\kappa \cdot \Delta V_G)^2} \\ \frac{\Delta V_{Z_p}(V_G)}{V_{Z_p}(V_G)} &= \sqrt{\left(\frac{\kappa}{V_{Z_p}(V_G)} \cdot \Delta V_G\right)^2} \\ \Delta V_{Z_p}(V_G) &= V_{Z_p}(V_G) \frac{\Delta V_G}{V_G} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

A Equação (C.4) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as tensões calculadas em nossos microplasmas. Estas incertezas dependem apenas do valor tensão dos microplasmas ( $V_{Z_p}$ ), da tensão do gerador ( $V_G$ ) e da incerteza associada a esta última grandeza ( $\Delta V_G$ ).

Pela Equação (6.7) da Seção 6.1, sabemos que:

$$I_1 = I_{Z_p}(V_G) = \sigma V_G \quad (\text{C.5})$$

sendo  $\sigma = \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{X_2}\right) = cte$  para qualquer tensão  $V_G$  aplicada.

Assim, aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.5), podemos deduzir uma relação de incerteza para a corrente elétrica associada aos microplasmas ( $\Delta I_{Z_p}$ ):

$$\Delta I_{Z_p}(V_G) = \sqrt{\left(\frac{\partial(\sigma I_G)}{\partial V_G} \cdot \Delta V_G\right)^2} \quad (\text{C.6})$$

Dividindo-se a Equação (C.6) por  $I_{Z_p}$  e aplicando-se a Equação (C.5), temos por manipulação algébrica:

$$\frac{\Delta I_{Z_p}(V_G)}{I_{Z_p}(V_G)} = \frac{1}{I_{Z_p}(V_G)} \sqrt{(\sigma \cdot \Delta V_G)^2}$$

$$\frac{\Delta I_{Z_p}(V_G)}{I_{Z_p}(V_G)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{I_{Z_p}(V_G)} \cdot \Delta V_G\right)^2}$$

$$\Delta I_{Z_p}(V_G) = I_{Z_p}(V_G) \frac{\Delta V_G}{V_G} \quad (\text{C.7})$$

A Equação (C.7) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as correntes elétricas calculadas para nossos microplasmas. Estas incertezas dependem apenas do valor da corrente elétrica dos microplasmas ( $I_{Z_p}$ ) e da tensão do gerador ( $V_G$ ), bem como de sua incerteza ( $\Delta V_G$ ).

Pela Equação (6.11) da Seção 6.1, em função de  $I_1 = I_{Z_p}$  e  $V_{Z_p}$ , temos que:

$$P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p}) = V_{Z_p} I_{Z_p} \quad (\text{C.8})$$

Aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.8), podemos deduzir uma relação de incerteza para a potência absorvida pelos microplasmas ( $\Delta P_{Z_p}$ ) ao longo do processo:

$$\Delta P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p}) = \sqrt{\left(\frac{\partial(V_{Z_p} I_{Z_p})}{\partial V_{Z_p}} \Delta V_{Z_p}\right)^2 + \left(\frac{\partial(V_{Z_p} I_{Z_p})}{\partial I_{Z_p}} \Delta I_{Z_p}\right)^2} \quad (\text{C.9})$$

Dividindo-se a Equação (C.9) por  $P_{Z_p}$  e aplicando-se a Equação (C.8), temos por pura álgebra:

$$\frac{\Delta P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} = \frac{1}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} \sqrt{\left( \frac{\partial(V_{Z_p} I_{Z_p})}{\partial V_{Z_p}} \Delta V_{Z_p} \right)^2 + \left( \frac{\partial(V_{Z_p} I_{Z_p})}{\partial I_{Z_p}} \Delta I_{Z_p} \right)^2}$$

$$\frac{\Delta P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} = \frac{1}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} \sqrt{(I_{Z_p} \Delta V_{Z_p})^2 + (V_{Z_p} \Delta I_{Z_p})^2}$$

$$\frac{\Delta P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} = \sqrt{\left( \frac{I_{Z_p}}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} \Delta V_{Z_p} \right)^2 + \left( \frac{V_{Z_p}}{P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p})} \Delta I_{Z_p} \right)^2}$$

$$\Delta P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p}) = \sqrt{\left( \frac{\Delta V_{Z_p}}{V_{Z_p}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta I_{Z_p}}{I_{Z_p}} \right)^2} P_{Z_p}(V_{Z_p}, I_{Z_p}) \quad (\text{C.10})$$

A Equação (C.10) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as potências absorvidas calculadas para nossos microplasmas. Estas incertezas dependem dos valores da potência absorvida dos microplasmas ( $P_{Z_p}$ ), da tensão sobre os microplasmas ( $V_{Z_p}$ ) e sua incerteza ( $\Delta V_{Z_p}$ ), bem como da corrente elétrica ( $I_{Z_p}$ ) e sua incerteza ( $\Delta I_{Z_p}$ ).

## C.2 Incerteza de Densidade Eletrônica ( $\Delta n_e$ )

Pela Equação do alargamento Stark para a linha  $H_\beta$  fornecida pela Tabela 3.1 (veja Seção 3.3.3), podemos expressar:

$$n_e(\alpha) = 1,12 \cdot 10^{16} \alpha^{1,5} [cm^{-3}], \quad (\text{C.11})$$

Sendo,  $\alpha = \Delta\lambda_{Stark}$ , i.e.,  $\alpha$  corresponde à largura à meia-altura do perfil da linha  $H_\beta$  associada ao efeito Stark (Seção 3.3.3). Aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.11), temos:

$$\Delta n_e(\alpha) = \sqrt{\left(\frac{\partial n_e(\alpha)}{\partial \alpha} \cdot \Delta \alpha\right)^2} \quad (C.12)$$

Dividindo-se a Equação (C.12) por  $n_e$  e aplicando-se a Equação (C.11), obtemos:

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} (1,12 \cdot 10^{16} \cdot 1,5 \cdot \alpha^{0,5} \cdot \Delta \alpha)^2}$$

Por mera álgebra:

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} \cdot (1,5)^2 \cdot \left(1,12 \cdot 10^{16} \cdot \alpha^{0,5} \cdot \alpha \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{n_e(\alpha)^2} \cdot (1,5)^2 \cdot \left(n_e(\alpha) \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta n_e(\alpha)}{n_e(\alpha)} = 1,5 \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha}$$

$$\Delta n_e(\alpha) = 1,5 \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha} n_e(\alpha) \quad (C.13)$$

A Equação (C.13) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as densidades eletrônicas medidas em nossos experimentos. Estas incertezas dependem apenas da grandeza  $n_e$  e da largura à meia-altura do perfil Stark da linha  $H_\beta(\alpha)$  juntamente com sua incerteza ( $\Delta \alpha$ ).

### C.3 Incerteza da Temperatura Atômica do Hidrogênio ( $\Delta T_h$ )

Pela Equação do alargamento Doppler para a linha  $H_\alpha$  fornecida pela Tabela 3.1 (veja também o Apêndice B, Seção B.1.2), podemos escrever:

$$T_h(\gamma) = 1,81 \cdot 10^7 \gamma^2 [K] \quad (C.14)$$

sendo  $\gamma = \Delta\lambda_{Doppler}$ , i.e., a largura à meia-altura do perfil da linha  $H_\alpha$  associada ao efeito Doppler (Seção 3.2). Aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.14), temos:

$$\Delta T_h(\gamma) = \sqrt{\left(\frac{\partial T_h(\gamma)}{\partial \gamma} \cdot \Delta \gamma\right)^2} \quad (C.15)$$

Dividindo-se a Equação (C.15) por  $T_h$  e aplicando-se a Equação (C.14), obtemos:

$$\frac{\Delta T_h(\gamma)}{T_h(\gamma)} = \sqrt{\frac{1}{T_h(\gamma)^2} (1,81 \cdot 10^7 \cdot 2\gamma \cdot \Delta \gamma)^2}$$

Por manipulação algébrica:

$$\frac{\Delta T_h(\gamma)}{T_h(\gamma)} = \sqrt{\frac{4}{T_h(\gamma)^2} \left(1,81 \cdot 10^7 \gamma \cdot \gamma \frac{\Delta \gamma}{\gamma}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta T_h(\gamma)}{T_h(\gamma)} = \sqrt{\frac{4}{T_h(\gamma)^2} \left(T_h(\gamma) \frac{\Delta \gamma}{\gamma}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta T_h(\gamma)}{T_h(\gamma)} = 2 \frac{\Delta \gamma}{\gamma}$$

$$\Delta T_h(\gamma) = 2 \frac{\Delta \gamma}{\gamma} T_h(\gamma) \quad (C.16)$$

A Equação (C.16) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas com as temperaturas atômicas do hidrogênio medidas em nossos experimentos. Estas incerte-

zas dependem apenas da grandeza  $T_h$  e da largura à meia-altura do perfil Doppler da linha  $H_\alpha$  ( $\gamma$ ) juntamente com sua incerteza ( $\Delta\gamma$ ).

#### C.4 Incertezas das Temperaturas Rotacionais ( $\Delta T_{rot}$ ) e de Excitação Eletrônica ( $\Delta T_{Exc}$ )

Pela Equação de intensidade de linhas atômicas e/ou moleculares (Seção 4.3), temos que o coeficiente angular da reta  $\theta$  (o qual está associado à reta de um gráfico monolog da intensidade de uma determinada linha  $I_k$  em função da energia do estado superior  $E_k$  associada com a mesma) é numericamente proporcional ao inverso do produto da constante de Boltzmann ( $k_B$ ) por uma determinada temperatura (Seção 4.3):

$$\text{Coef. Angular} = \theta \propto -\frac{1}{k_B T},$$

Assim,

$$T(\theta) \equiv -\frac{1}{k_B \theta} \quad (\text{C.17})$$

Dessa forma, aplicando-se a definição da Equação (C.1) para a Equação (C.17), obtemos:

$$\Delta T(\theta) = \sqrt{\left(\frac{\partial T(\theta)}{\partial \theta} \cdot \Delta \theta\right)^2} \quad (\text{C.18})$$

Dividindo-se a Equação (C.18) por  $T(\theta)$  e aplicando-se a Equação (C.17), temos:

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \sqrt{\frac{1}{T(\theta)^2} \left(-\frac{1}{k_B} (-1)\theta^{-2} \cdot \Delta \theta\right)^2}$$

Fazendo-se pura álgebra, obtemos:

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \sqrt{\frac{1}{T(\theta)^2} \left( \frac{1}{k_B} \theta^{-1} \cdot \frac{\Delta \theta}{\theta} \right)^2}$$

$$\frac{\Delta T(\theta)}{T(\theta)} = \frac{\Delta \theta}{\theta}$$

$$\Delta T(\theta) = \frac{\Delta \theta}{\theta} T(\theta) \quad (\text{C.19})$$

A Equação (C.19) é a expressão final para o cálculo das incertezas associadas ou com as temperaturas rotacionais ( $\Delta T(\theta) = \Delta T_{rot}$ ), quando da utilização de intensidades de linhas moleculares, ou com temperaturas de excitação ( $\Delta T(\theta) = \Delta T_{exc}$ ), no caso em que são medidas intensidades de linhas atômicas. Estas incertezas dependem apenas da grandeza  $T_{rot}$  ou  $T_{exc}$ , bem como do valor do coeficiente angular ( $\theta$ ) e de sua incerteza  $\Delta \theta$ .

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

<sup>1.</sup> CLASSIFICAÇÃO/TIPO  <p style="text-align: center;">TD</p>	<sup>2.</sup> DATA  <p style="text-align: center;">29 de abril de 2009</p>	<sup>3.</sup> REGISTRO N°  <p style="text-align: center;">CTA/ITA/TD-006/2009</p>	<sup>4.</sup> N° DE PÁGINAS  <p style="text-align: center;">189</p>
<sup>5.</sup> TÍTULO E SUBTÍTULO:  Construção e caracterização de microtochas de plasma em rádio-frequência para misturas de argônio-hidrogênio			
<sup>6.</sup> AUTOR(ES):  <p style="text-align: center;"><b>Jorge Albuquerque de Souza Corrêa</b></p>			
<sup>7.</sup> INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
<sup>8.</sup> PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Microplasmas 2. Pressão atmosférica 3. Rádio-frequência 4. Plasmas-RF 5. Espectroscopia óptica e emissão			
<sup>9.</sup> PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Microplasmas; Pressão atmosférica; Rádio-frequência; Espectroscopia óptica; Propriedades físicas; Misturas (processo); Argônio; Hidrogênio; Tochas de plasma; Física			
<sup>10.</sup> APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><b>(X) Nacional</b>   ( ) Internacional</span>  ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho. Defesa em 24/04/2009. Publicada em 2009.			
<sup>11.</sup> RESUMO:  Neste trabalho, apresentamos as principais propriedades físicas de microplasmas de argônio/hidrogênio produzidos em pressão atmosférica, a partir de descargas elétricas excitadas por ondas de rádio-frequência (RF) de 144,0MHz. O gerador-RF utilizado no processo opera com potências de 5W, 10W, 20W ou 50W. Para cada uma destas potências aplicadas, caracterizamos as propriedades elétricas e espectroscópicas dos microplasmas. Para o caso de caracterização elétrica do sistema, determinamos as tensões, correntes elétricas e potências absorvidas no processo de formação dos microplasmas. Estes parâmetros elétricos estão relacionados com a impedância destes microplasmas formados, a qual é medida a partir de um analisador de rede de circuitos elétricos. Durante o estudo espectroscópico da radiação emitida pelos microplasmas, é utilizada uma fibra óptica conectada a um monocromador de alta resolução. Através desta técnica, são obtidos espectros com excelente relação sinal-ruído. Finalmente, ao longo do comprimento dos microplasmas em estudo, analisamos diversos espectros em diferentes regiões de comprimento de onda (3060Å a 3120Å, 4000Å a 5000Å, 4854Å a 4868Å, 6558Å a 6568Å e 7000Å a 8200Å) a partir de vários métodos espectroscópicos. Este estudo permite a determinação dos perfis de distribuição axial de densidade eletrônica, bem como da temperatura rotacional (gás), temperatura de excitação eletrônica e temperatura atômica do hidrogênio, em função da potência e da posição de observação da fibra óptica ao longo do comprimento dos microplasmas.			
<sup>12.</sup> GRAU DE SIGILO:  <b>(X) OSTENSIVO</b> ( ) RESERVADO      ( ) CONFIDENCIAL      ( ) SECRETO			