

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

João Júlio Mendes Aguera

**Estudos dos Espectros Atômicos e Moleculares de Plasmas
DBD Atmosféricos.**

Campinas

Dezembro 2013

João Júlio Mendes Aguera

Estudos dos Espectros Atômicos e Moleculares de Plasmas DBD Atmosféricos.

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Munemasa Machida

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
JOÃO JÚLIO MENDES AGUERA E ORIENTADA PELO
PROF. DR. MUNEMASA MACHIDA.



Prof. Dr. Munemasa Machida - Orientador do Candidato

Campinas

Dezembro 2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Ag92e Aguera, João Júlio Mendes, 1985-
Estudos dos espectros atômicos e moleculares de plasmas DBD atmosféricos
/ João Júlio Mendes Aguera. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Munemasa Machida.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Plasmas DBD. 2. Plasmas não-térmicos. 3. Plasmas atmosféricos. 4. Espectroscopia molecular. I. Machida, Munemasa, 1950-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Studies of atomic and molecular spectra of atmospheric DBD plasma

Palavras-chave em inglês:

DBD plasmas

Nonthermal plasma

Atmospheric plasma

Molecular spectroscopy

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Munemasa Machida [Orientador]

Konstantin Georgiev Kostov

Paulo Hiroshi Sakanaka

Data de defesa: 10-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
JOÃO JÚLIO MENDES AGUERA - RA 024104 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 10/12/2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Munemasa Machida - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov – FEG/DFQ/UNESP

Prof. Dr. Paulo Hiroshi Sakanaka – DEQ/IFGW/UNICAMP

Resumo

Os plasmas DBD, Descargas com Barreira de Dielétrico, em pressões atmosféricas têm despertado grande interesse nas pesquisas nos últimos anos, principalmente pelas suas aplicações práticas: deposição de materiais, tratamento de superfícies, tratamento de cáries, esterilização de bactérias e destruição de células cancerígenas.

Estes plasmas são chamados de plasmas não-térmicos e diferem dos plasmas de alta temperatura (estelares e de reatores de fusão nuclear) e dos plasmas térmicos (tochas de plasmas e plasmas industriais), por possuírem temperaturas translacional, eletrônica, vibracional e rotacional distintas.

Para determinar a temperatura de plasmas DBD em descargas elétricas nos gases Ar e He, utilizamos um método indireto que avalia a temperatura por meio de um plasma de Nitrogênio molecular formado pela colisão dos plasmas de Ar e He com o Nitrogênio presente no ar. O espectro luminoso deste plasma é medido, as principais linhas de emissão catalogadas e depois analisado com um software específico para determinação de temperaturas de gases moleculares.

Também são mostradas aqui algumas das principais técnicas de espectroscopia usadas na captação de espectros luminosos de plasmas laboratoriais, realizadas em dois dispositivos, plasma DBD produzido com jato de seringa, e plasma fracamente ionizado produzido com uma descarga DC entre dois eletrodos.

Palavras-chave: Plasmas DBD, plasmas não-térmicos, plasmas atmosféricos, espectroscopia

Abstract

Research on DBD (Dielectrical Barrier Discharges) plasmas at atmospheric pressure have attracted attention and great interest on its research upon the last few years, mostly because of its practical applications: material deposition, surface treatment, cavity treatment, bacterial sterilization and cancer cell destruction.

These plasmas are called nonthermal plasmas and differ from the high temperature plasmas (stellar and fusion reactors) and thermal plasmas (plasma torches and industrial plasmas) because of its distinct translational, electronic, vibrational and rotational temperatures.

For temperature determination in DBD plasmas formed by electrical discharges on Ar and He gases, an indirect method is used evaluating the temperature of molecular nitrogen plasma formed by collision between the Ar and He plasmas with the nitrogen present in air. The luminous specter of this plasma is measured, the principal emission lines cataloged and then analyzed with specific software for molecular gases temperature determination.

The main spectroscopic techniques used for analysis of the luminous spectra obtained from two devices: DBD plasma generated by a syringe jet and weakly ionized plasma produced by a DC discharge between two electrodes, are show on this thesis.

Keywords: DBD Plasmas, nonthermal plasmas, atmospheric plasma, spectroscopy.

Sumário

Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Modelos Teóricos de Emissão.....	5
2.1 Estado Termodinâmico do Plasma.....	5
2.2 Teoria das Emissões Espectrais.....	7
Equação de Schrödinger para Moléculas Diatômicas.....	7
Intensidade dos Espectros.....	9
Intensidade do Espectro Vibracional.....	11
Intensidade do Espectro Rotacional.....	12
2.3 Largura dos Espectros de Emissão.....	13
Alargamento Natural.....	14
Alargamento Stark.....	14
Alargamento Zeeman.....	15
Alargamento Doppler.....	15
Alargamento Instrumental.....	15
Capítulo 3: Softwares de Simulações Computacionais; Equipamentos e Dispositivos de Plasma.....	17
3.1 SpecAir.....	17
3.1.1 Simulação dos Espectros sintéticos.....	19
Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para a Temperatura Eletrônica.....	19
Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para a Temperatura Rotacional.....	20
Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para Temperatura Vibracional.....	20
Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para Temperatura Translacional.....	21
3.2 Equipamento: Espectrômetro Andor.....	22
3.3 Dispositivo RFDC.....	23
3.4 Dispositivo de Plasma DBD.....	25
Capítulo 4: Espectros experimentais, Resultados e Discussões.....	31
4.1 Espectros de Emissão do Ar e He no Dispositivo DBD Dentro e Fora da seringa.....	32
4.1.1 Espectros de Emissão do Ar Dentro e Fora da Seringa.....	32
4.1.2 Espectros de Emissão do Hélio Dentro e Fora da Seringa.....	40
4.1.3 Espectros de Emissão do N ₂ Coletados no Dispositivo RFDC.....	46
4.2 Simulações Sintéticas das Temperaturas dos Gases.....	54
4.2.1 Simulações sintéticas do Argônio.....	54
4.2.2 Simulações sintéticas do Hélio.....	57
Capítulo 5: Conclusão.....	62
Referências.....	64

Capítulo 1: Introdução

Neste trabalho serão estudados plasmas atmosféricos produzidos em descargas elétricas com barreira dielétrica (DBD). As primeiras pesquisas com plasmas deste tipo foram realizadas no século XIX por Ernst Von Siemens que publicou seu primeiro resultado em 1857 [1].

Os plasmas DBD são formados na descarga entre dois eletrodos cobertos por materiais dielétricos [2-4]. Esse arranjo é feito para evitar a formação de arcos voltaicos e a termalização do plasma durante o processo de descarga. São plasmas longe do equilíbrio térmico e podem ser produzidos por descarga em corrente DC[5], AC [6] e também por excitação por RF [7].

Os gases mais utilizados para formação deste plasma em geral são o Hélio, Argônio, Nitrogênio, Oxigênio e Neônio [8-9] e, em geral, estes plasmas são muito ativos quimicamente [10].

Os plasmas atmosféricos têm despertado um interesse crescente dos pesquisadores nas duas últimas décadas, pelo fato da eliminação da necessidade de sistemas de vácuo para produção do plasma e por suas múltiplas aplicações em Ciências dos Materiais, controle de poluição, fabricação de Ozônio, Medicina e entre outras [11-30].

Este trabalho trata da caracterização dos espectros luminosos produzidos num dispositivo de jato de plasma (ou pluma de plasma) atmosférico DBD da Unesp de Guaratinguetá, com os gases Ar e He. Estes espectros foram obtidos por espectroscopia de emissão, um dos vários métodos utilizados para obtenção de dados experimentais deste tipo de plasma [31-37].

Os espectros foram coletados em duas circunstâncias: dentro e fora de uma seringa de vidro onde é formado o plasma e por onde é ejetada a pluma para uma plataforma abaixo do conjunto, por meio de um conjunto de lentes posicionadas frente a um espectrômetro. As principais linhas de emissão observadas nos espectros foram catalogadas e comparadas com as referências da literatura.

O objetivo deste estudo é a determinação da temperatura do gás destes plasmas por meio da análise da intensidade dos espectros luminosos obtidos fora da seringa. Para isso é utilizado um software chamado SpecAir [38] que permite o cálculo das temperaturas eletrônica, rotacional, vibracional e translacional de plasmas longe do equilíbrio termodinâmico. Vários pesquisadores já usaram este programa em análises similares feitas no exterior [39-43], contudo esse tipo de estudo não foi feito ainda no Brasil e este trabalho é o primeiro deste tipo.

A determinação das temperaturas é feito por um método indireto utilizando linhas de emissão do Nitrogênio molecular, excitadas pela colisão dos átomos dos plasmas de Ar e He com o Nitrogênio presente no ar do laboratório. Estas linhas de emissão são analisadas no SpecAir, que compara a intensidade das linhas dos espectros experimentais com simulações produzidas pelo software e fornece as temperaturas características dos plasmas.

O método descrito acima permite que se estime a temperatura dos plasmas experimentais de Ar e He fora da seringa.

Neste trabalho também são mostrados espectros luminosos obtidos num dispositivo de plasma RFDC de Nitrogênio para identificação das principais linhas de emissão deste plasma, utilizadas na determinação das temperaturas dos plasmas DBD de Ar e He coletados anteriormente.

Esta pesquisa tem importância no ramo da Física de Plasmas por permitir a determinação das temperaturas dos gases por meios indiretos que posteriormente podem dar origem a novas aplicações tecnológicas e também o aprimoramento das técnicas e equipamentos já existentes. Além disto, o uso do software para determinação destas temperaturas representa um avanço na pesquisa e análise destes tipos de descargas.

No capítulo 2 serão apresentados os modelos teóricos de emissão molecular utilizando os modelos de rotação e vibração aplicados à equação de Schrödinger com condições de contornos adequadas. As principais equações serão mostradas e breves discussões serão feitas sobre cada caso. Após isto, serão mostrados os cálculos das

intensidades dos espectros luminosos em função dos comprimentos de ondas para os modelos vibracionais e rotacionais.

O capítulo 3 inicia mostrando o funcionamento básico do software Specair, seus principais usos e os processos de normalização utilizados na comparação entre os espectros sintéticos e experimentais. Em seguida, são mostrados os equipamentos utilizados: o espectrômetro Andor e a calibração deste instrumento; o dispositivo de plasma DBD da UNESP/Guaratinguetá, seu funcionamento, o arranjo experimental utilizado e o processo de alinhamento do plasma com a fenda de entrada do espectrômetro; e por fim o dispositivo de plasma RFDC do Lab. De Plasmas da Unicamp.

No capítulo 4 serão apresentadas as medições experimentais dos espectros luminosos obtidos nos dispositivos de plasma DBD e RFDC. Os espectros são mostrados em gráficos de intensidade versus comprimento de onda com ênfase no espectro visível. As linhas de emissão presentes nos espectros serão catalogadas e identificadas de acordo com as referências tradicionais.

A apresentação será feita mostrando primeiramente os espectros do plasma de Argônio, obtidos dentro e fora da seringa de vidro do dispositivo de plasma DBD descrito no cap. 3. Depois o mesmo procedimento será repetido para os espectros do plasma de Hélio. Em ambos os casos o plasma criado fora da seringa é predominantemente de nitrogênio formado pela transferência de energia, via colisão das moléculas e átomos presentes no plasma dentro da seringa com as moléculas de nitrogênio presentes no ar do laboratório.

Para efeito de comparação, os espectros do plasma de N₂ obtidos no dispositivo de plasma RFDC serão apresentados na sequência do trabalho.

Feito isto, os espectros dos plasmas de N₂ originários dos plasmas de Ar e He serão analisados utilizando o SpecAir para obtenção das temperaturas destes plasmas. Apenas algumas das linhas de emissão, especificamente as linhas dos sistemas de emissão molecular do N₂ (primeiro negativo e segundo positivo) presentes pela excitação das moléculas de N₂ por meio da colisão com os átomos de He e Ar, serão utilizadas nas

simulações. Os resultados serão apresentados numa tabela comparativa para as quatro temperaturas desejadas: eletrônica, rotacional, vibracional e translacional.

Capítulo 2: Modelos teóricos de emissão.

Este capítulo aborda os modelos de emissão vibracional e rotacional para moléculas diatômicas. Os estados de vibração e rotação são determinados pela aplicação da equação de Schrödinger para as condições de contorno das moléculas. Estes modelos descrevem as emissões observadas nos espectros experimentais e possibilitam o cálculo das temperaturas vibracional e rotacional do plasma por meio das intensidades das linhas observadas.

2.1 Estado Termodinâmico do Plasma

A caracterização termodinâmica de um plasma envolve a determinação das densidades numéricas e temperaturas dos elementos constituintes do plasma (íons, átomos, moléculas e elétrons), bem como as funções de distribuição destes elementos. No Equilíbrio Termodinâmico Completo (ETC) todos os processos microscópicos determinantes das distribuições das espécies estão balanceados. Neste caso, o plasma tem seu estado caracterizado por uma temperatura definida T comum e todas as partículas obedecem à distribuição de Boltzmann. O campo de radiação é o de Planck para corpo negro e é uma função da temperatura T e da pressão no plasma. São plasmas formados em altas temperaturas e condições extremas de pressão.

Esta situação não é comum na Terra ou em plasmas feitos pelo homem. Acontece em regiões onde as dimensões são suficientemente grandes para impedir o escape da radiação, como nas camadas abaixo da fotosfera solar.

O caso oposto ocorre quando as populações não têm distribuições de energia que possam ser descritas por uma função simples como a distribuição de Boltzmann. Neste caso, a população de cada nível deve ser determinada individualmente, o que torna praticamente inviável, dado o número elevado de energias possíveis.

A maioria dos plasmas comuns está no intermédio entre estes dois extremos. Para plasmas atmosféricos a frequência de colisões dos elétrons livres é alta suficiente para transferir a sua energia cinética para as partículas mais pesadas eficientemente. A este plasma dá-se o nome de plasma térmico e a temperatura cinética dos elétrons livres é próxima à das espécies pesadas.

As populações dos níveis eletrônicos ligados são governadas pelas colisões com os elétrons livres e por fenômenos tais como o escape de radiação que esvazia estes níveis. O escape de radiação ocorre quando a extensão do plasma é finita; neste caso, o campo radiativo não é mais o de corpo negro em todos os comprimentos de onda. Em pressões relativamente altas, tais como a atmosférica, as taxas de excitação e de excitação colisionais pelo impacto de elétrons tendem a ser muito maiores que a taxa de dissipação radiativa. Disso ocorre que os níveis eletrônicos tendem a obedecer à distribuição de Boltzmann na temperatura dos elétrons livres.

A situação é um pouco mais complicada em plasmas ionizados ou recombinantes, pois os elétrons ligados das camadas mais altas se comportam como se fossem elétrons livres. Estes elétrons obedecem à condição de equilíbrio de Saha na temperatura dos elétrons livres, mas não estão em equilíbrio com o estado fundamental. Sob condições ionizantes, elétrons livres são produzidos, enquanto em condições recombinantes eles desaparecem. Como os canais de troca entre os níveis eletrônicos não são muito eficientes, as taxas de ionização e recombinação são finitas, e um excesso, ou falta de elétrons podem ocorrer.

Em um plasma recombinante, o excesso de elétrons livres, causa uma superpopulação dos níveis mais altos em relação aos mais baixos. Nesta situação a distribuição não é mais a de Boltzmann e a temperatura eletrônica T_{el} não é definida. O equilíbrio térmico será atingido se as populações relativas de todos os níveis de energia puderem ser descritas por uma temperatura T comum. Este caso é análogo ao Equilíbrio Termodinâmico completo, exceto que este conceito, aqui, se aplica somente à distribuição das espécies e não ao campo radiativo. Este é chamado de Equilíbrio Termodinâmico Local. [44-46]

O plasma DBD está numa situação que não pode ser descrita pelo Equilíbrio Termodinâmico Completo (ETC) e nem pelo Equilíbrio Termodinâmico Local (ETL) e por isso pertence à categoria dos Plasmas Não-Térmicos ou em Não-Equilíbrio [47-48]. Nestes plasmas, as distribuições de energia dos níveis não podem ser descritas por uma temperatura comum a todos. A temperatura dos elétrons é diferente da temperatura dos íons (costuma ser muito maior) e não serve para descrever a temperatura do gás, que é

associada à temperatura dos íons, e esta última pode ser descrita pela temperatura dos níveis rotacionais [43].

2.2 Teoria das Emissões Espectrais

Equação de Schrödinger para moléculas diatômicas

Nesta seção será feita uma discussão breve das emissões espectrais das moléculas diatômicas. Explicações mais aprofundadas podem ser encontradas em [49].

As moléculas, assim como os átomos, têm seus espectros de emissão quantizados e obtidos pela aplicação dos modelos adequados as configurações das moléculas na equação de Schrödinger. Estes modelos permitem estabelecer uma correlação direta entre a luz observada num experimento e o átomo emissor ou molécula emissora. Este estudo das linhas espectrais e a determinação das características dos átomos e moléculas emissores por meio ópticos, compõe um dos ramos da Espectroscopia.

Contudo, as moléculas diatômicas apresentam outros dois graus de liberdade de movimento que não estão presentes nos átomos: o movimento de rotação da molécula em torno do eixo que passa pelo centro de massa e é perpendicular à linha que une os núcleos; e o movimento de vibração dos núcleos na linha que os une. Estes dois movimentos dão origem a espectros bastante diferentes dos espectros atômicos, que são caracterizados por linhas de alta intensidade e largura espectral pequena, e surgem novas linhas com larguras maiores e mais picos.

Estas características diferenciadas dos espectros moleculares podem ser explicadas pela resolução da equação de Schrödinger para a rotação e vibração. Esta pode ser escrita como [49]:

$$\frac{1}{m_i} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2.1)$$

Nesta equação x_i, y_i, z_i , são as coordenadas dos elétrons (de massa m_i) e x_k, y_k, z_k , são as coordenadas dos núcleos (de massa M). Uma solução aproximada para essa equação pode ser escrita:

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k, \dots) \quad (2.2)$$

Onde ψ_e e ψ_{vr} são soluções das equações:

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m_i}{h^2} (E^{el} - V_e) \psi_e = 0 \quad (2.3)$$

e

$$\sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \psi_{vr} = 0 \quad (2.4)$$

A primeira destas duas equações é a de Schrödinger para os elétrons se movendo sobre a ação do campo elétrico dos núcleos fixos com energia potencial V_e , sendo este potencial função das coordenadas dos elétrons. As autofunções ψ_e determinadas por esta equação, assim como seus autovalores E^{el} são dependentes da posição internuclear, devido à mudança de V_e para as diferentes distâncias internucleares.

A segunda equação é a de Schrödinger para os núcleos se movendo pela ação do potencial $E^{el} - V_n$, onde V_n é o potencial de Coulomb dos núcleos. No caso de uma molécula diatômica com núcleos de cargas Z_1e e Z_2e situados há uma distância r entre si, V_n é dado por $V_n = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$. Substituindo a solução aproximada na equação de onda original (2.1) e considerando (2.3) e (2.4), podemos ver que ela é satisfeita somente se [49]:

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left\{ \frac{\partial \psi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial x_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial y_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_e}{\partial z_k} \frac{\partial \psi_{vr}}{\partial z_k} + \psi_e \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_k^2} \right) \right\} \quad (2.5)$$

possa ser desprezada, isto é, se a variação de ψ_e com a distância internuclear varia suficientemente pouco de modo que suas derivadas primeiras e segundas possam ser desprezadas. Isto justifica o uso de $E^{el} - V_n$ como a energia potencial dos núcleos e a aproximação usada para ψ , escrita como um produto de ψ_e e ψ_{vr} . As autofunções ψ_{vr} determinam o espectro vibracional e rotacional da molécula, e são calculadas usando o modelo do rotor vibrante e têm uma dependência de $1/r$. Neste caso a função total para a molécula pode ser escrita como:

$$\psi = \psi_e \cdot \frac{1}{r} \cdot \psi_v \psi_r \quad (2.6)$$

Esta aproximação permite que a energia dos níveis da molécula seja escrita como a soma de três partes:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2.7)$$

Esta equação pode ser reescrita em termos de unidades de números de onda:

$$T = T_e + G + F \quad (2.8)$$

Os termos G e F são determinados pela resolução para o modelo do rotor vibrante e são assim definidos [49]:

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (2.9)$$

e

$$F = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (2.10)$$

Nas equações acima (2.9 e 2.10) as constantes, ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e B_v e D_v são as constantes vibracionais e rotacionais, respectivamente. Estas constantes têm valores específicos para cada nível vibracional e rotacional.

As frequências de transição entre dois níveis atômicos em termos dos números de onda podem ser escritas como [49]:

$$\nu = T' - T'' = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (2.11)$$

Considerando estados onde ocorrem apenas transições vibracionais ou rotacionais podemos escrever o termo $(T'_e - T''_e)$ como ν_0 e equação (2.11) pode ser reescrita de três modos diferentes, utilizando as regras de seleção para as transições permitidas com $\Delta J = -1, 0, 1$. Estes três modos dão origem a três ramos de frequências que são chamados R, Q e P. As frequências para os três ramos são:

$$\nu_R = \nu_0 + G(\nu') - G(\nu'') + F(\nu', J) - F(\nu'', J - 1) \quad (2.12)$$

$$\nu_Q = \nu_0 + G(\nu') - G(\nu'') + F(\nu', J) - F(\nu'', J) \quad (2.13)$$

$$\nu_P = \nu_0 + G(\nu') - G(\nu'') + F(\nu', J) - F(\nu'', J + 1) \quad (2.14)$$

Intensidades dos Espectros

Como discutido na seção anterior, os níveis de energia dos espectros rotacional e vibracional, determinados a partir da Eq. de Schrödinger, obedecem a regras específicas de quantização e estabelecem as funções de onda correspondente a cada estado.

Na presença de um campo elétrico externo, existe uma probabilidade de a molécula partir de um estado de energia E_n e ser encontrada após certo tempo num outro estado E_m , com a frequência de transição determinada pela eq. (2.11).

Esta transição dá origem a uma linha espectral, que pode ser tanto de *emissão* quanto de *absorção*. A intensidade desta linha pode ser definida como a energia *emitida* ou *absorvida* pela fonte por segundo. No caso da emissão, podemos defini-la como [49]:

$$I_{em.}^{nm} = N_n h c \nu_{nm} A_{nm} \quad (2.15)$$

Na equação acima, N_n é o número de moléculas no estado inicial, $h c \nu_{nm}$ é a energia do quantum de luz com número de onda emitido na transição (h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e ν_{nm} é a frequência de transição). O fator A_{nm} é o coeficiente de Einstein para probabilidade de transição para emissão espontânea e é calculado a partir do momento de dipolo elétrico [49]:

$$A_{nm} = \frac{64\pi^4 \nu_{nm}^3}{3h} |\mathbf{R}^{nm}|^2 \quad (2.16)$$

Portanto, temos para a intensidade de uma linha emitida:

$$I_{em.}^{nm} = \frac{64\pi^4 c}{3} N_n \nu_{nm}^4 |\mathbf{R}^{nm}|^2 \quad (2.17)$$

O termo $|\mathbf{R}^{nm}|^2$ mostrado nas equações acima é o módulo ao quadrado do elemento de matriz de momento de dipolo elétrico, é calculado a partir das autofunções de onda e do momento de dipolo elétrico $\mathbf{M}$. O valor de $\mathbf{R}^{nm}$ é definido como:

$$\mathbf{R}^{nm} = \int \psi_n^* \mathbf{M} \psi_m d\tau \quad (2.18)$$

A integral acima pode ser calculada para a autofunção total, equação (2.6) da seguinte maneira [49]:

$$\mathbf{R} = \int \frac{1}{r} \psi_e' \psi_v' \psi_r' \mathbf{M} \frac{1}{r} \psi_e'' \psi_v'' \psi_r'' d\tau \quad (2.19)$$

Resolvendo a integral para a componente z com $M_z = M \cos \theta$ e $d\tau = d\tau_e r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$, onde $d\tau_e$ é o elemento de volume do espaço de configuração dos elétrons. Então:

$$R_z = \int \psi_e' \psi_v' \mathbf{M} \psi_e'' \psi_v'' d\tau_e dr \int \sin \theta \cos \theta \psi_r' \psi_r'' d\theta d\varphi \quad (2.20)$$

A segunda integral na equação acima é constante para uma dada combinação de J', J'' . Por isso a parte rotacional da autofunção total pode ser desprezada no cálculo de R . Neste caso, procede-se da seguinte maneira:

$$R = \int \psi_e' \psi_v' \mathbf{M} \psi_e'' \psi_v'' d\tau \quad (2.21)$$

Escreve-se $\mathbf{M}$ como a soma de duas componentes, a dos elétrons e do núcleo,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_e + \mathbf{M}_n \quad (2.22)$$

Substituindo na integral tem-se:

$$R = \int \psi_e' \psi_v' \mathbf{M}_e \psi_e'' \psi_v'' d\tau + \int \psi_e' \psi_v' \mathbf{M}_n \psi_e'' \psi_v'' d\tau \quad (2.23)$$

Porém, $\mathbf{M}_n$ não depende das coordenadas dos elétrons e lembrando que $\psi_v^* = \psi_v$, assim o segundo termo do lado direito pode ser escrito como:

$$\int \psi_e' \psi_v' \mathbf{M}_n \psi_e'' \psi_v'' d\tau = \int \mathbf{M}_n \psi_v' \psi_v'' d\tau_n \int \psi_e' \psi_e'' d\tau_e \quad (2.24)$$

Onde $d\tau_n$ e $d\tau_e$ são os elementos de volume no espaço de configuração dos núcleos e dos elétrons respectivamente. Sabe-se que as autofunções para ψ_e entre dois estados diferentes são ortogonais e, portanto:

$$\int \psi_e' \psi_e'' d\tau_e = 0 \quad (2.25)$$

Teremos então:

$$R = \int \psi_e' \mathbf{M}_e \psi_e'' d\tau_e \int \psi_v' \psi_v'' d\tau \quad (2.26)$$

A primeira integral acima é o momento de transição eletrônico:

$$R_e = \int \mathbf{M}_e \psi_e' \psi_e'' d\tau_e \quad (2.27)$$

Esta depende da distância internuclear através das autofunções ψ_e . O princípio de Franck-Condon se afirma assumindo que esta variação com r é lenta e que R_e pode ser substituído por um valor médio $\overline{R_e}$. Portanto:

$$R^{mn} = \overline{R_e} \int \psi_v' \psi_v'' d\tau \quad (2.28)$$

Com esta aproximação feita acima é possível substituir o valor de R^{mn} calculado na equação (2.17) e encontrar a intensidade espectral em função do comprimento de onda.

Intensidade do Espectro Vibracional

Na teoria clássica da radiação, o número de moléculas num estado n , para o equilíbrio térmico, pode ser descrito pela distribuição de Boltzmann $e^{-E/kT}$. No caso clássico, não há restrição para os valores de energia acessíveis ao sistema. Contudo, no

caso quântico, os níveis de energia vibracional são quantizados e a distribuição de Boltzmann para este caso fica [49]:

$$e^{-G(v)hc/kT} \quad (2.29)$$

Para cada nível vibracional a quantidade acima determina o número relativo de moléculas em relação ao número de moléculas no estado vibracional fundamental. Para saber o número total de moléculas N é preciso considerar que este é proporcional à soma dos fatores de Boltzmann para todos os estados, a chamada função de partição do sistema:

$$Q_v = 1 + e^{-G(1)hc/kT} + e^{-G(2)hc/kT} + \dots \quad (2.30)$$

Portanto, o número de moléculas no estado v é:

$$N_v = \frac{N}{Q_v} e^{-G(v)hc/kT} \quad (2.31)$$

Substituindo esta expressão na equação para intensidade (2.17) obtemos a intensidade para um dado estado vibracional:

$$I_{em.}^{nm} = \frac{64\pi^4 c}{3} \frac{N}{Q_v} \nu_{nm}^4 |R^{nm}|^2 e^{-G(v)hc/kT} \quad (2.32)$$

Intensidade do Espectro Rotacional

A distribuição térmica dos níveis rotacionais não é tão simples de se descrever como as distribuições dos níveis eletrônicos e vibracionais e não é definida apenas pelo fator de Boltzmann. É preciso levar em conta o fato de que, segundo a teoria quântica, cada nível de energia com momento angular total J consiste de $2J+1$ níveis que coincidem na ausência de um campo externo, ou seja, cada estado tem uma *degenerescência* $(2J+1)$. Deste modo, o peso estatístico de cada nível é $(2J+1)$ vezes maior que para um estado com $J=0$. O número de moléculas N_J no nível rotacional J do menor estado vibracional a uma temperatura T é proporcional a [49]:

$$N_J \propto (2J+1) e^{-F(J)hc/kT} \quad (2.33)$$

Assim como na análise da intensidade dos níveis de energia vibracionais, o número atual de moléculas nos estados rotacionais é obtido multiplicando se por N e dividindo pela função de partição do estado rotacional:

$$Q_r = 1 + 3e^{-F(1)hc/kT} + 5e^{-F(2)hc/kT} + \dots \quad (2.34)$$

Então:

$$N_J = \frac{N}{Q_r} (2J + 1) e^{-F(J)hc/kT} \quad (2.35)$$

A variação da intensidade das linhas numa banda rovibracional como função de J é dada pela distribuição térmica dos níveis rotacionais, ou seja, numa primeira aproximação, a intensidade é proporcional à expressão acima. Nesta aproximação, se assume que a probabilidade de transição é a mesma para todas as linhas da banda. Contudo, na realidade existe uma pequena dependência com J e ΔJ e o termo $(2J+1)$ pode ser substituído por $J' + J'' + 1$. É importante notar que o valor do estado inicial deve ser considerado no termo exponencial, no caso da absorção J' . A intensidade então, para as linhas rotacionais ou para as bandas rovibracionais na absorção fica [49]:

$$I_{em.}^{nm} = \frac{64\pi^4 c}{3} \frac{N}{Q_v} |R^{nm}|^2 \nu_{nm}^4 (J' + J'' + 1) e^{-F(J)hc/kT} \quad (2.36)$$

O gráfico abaixo mostra um exemplo de espectro experimental correspondente às emissões rotacionais e vibracionais de uma molécula diatômica:

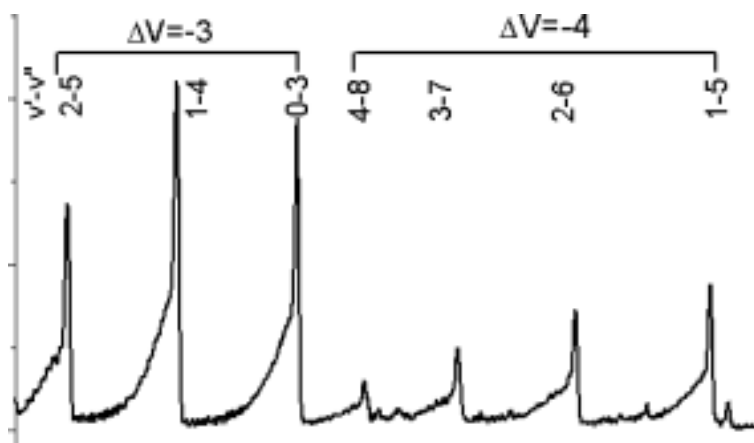


Figura 2.1: Exemplo de Espectro de emissão vibracional e rotacional de uma molécula diatômica.

2.3 Largura dos Espectros de Emissão

Nas medições realizadas, a largura de resolução dos espectros medidos é alterada por diversos fatores decorrentes de processos físicos sofridos pelos fótons em seus movimentos em relação ao detector; pelas moléculas e seus estados quantizados, e por colisões.

Estes processos alteram a largura dos espectros de emissão medidos experimentalmente, que é definida pela largura à meia altura do espectro de intensidade em relação ao comprimento de onda de uma emissão:

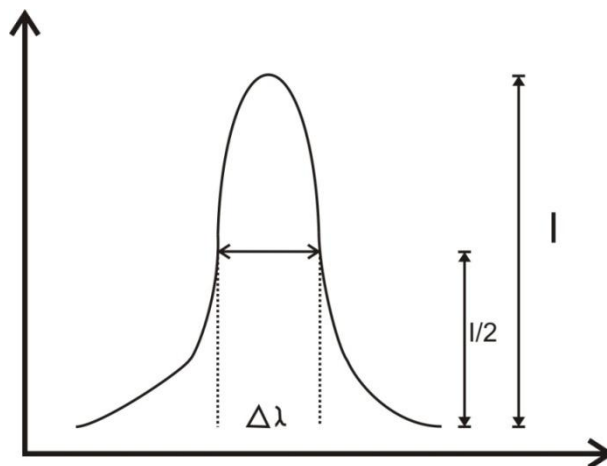


Figura 2.2 : Largura a meia altura da intensidade do espectro de emissão.

A largura resultante é, então, determinada pela soma de vários fatores de alargamento, decorrentes dos processos citados no parágrafo anterior, do seguinte modo:

$$(\Delta\lambda)^2 = (\Delta\lambda_1)^2 + (\Delta\lambda_2)^2 + (\Delta\lambda_3)^2 + \dots \quad (2.37)$$

A seguir, alguns destes alargamentos serão explicados brevemente, mais detalhes podem ser encontrados nas referências.[50,51]. Os mais conhecidos são Natural, Stark, Zeeman, Doppler e Instrumental.

Alargamento Natural

Este alargamento aparece pela aplicação do princípio da incerteza de Heisenberg às energias dos estados iniciais e finais das transições eletrônicas. Esta aplicação resulta numa incerteza na frequência ou no comprimento de onda da transição e se caracteriza por um perfil Lorentziano [44]. O alargamento natural, em geral, é desprezível em comparação com os outros tipos de alargamentos e representa um limite inferior para a largura da linha espectral.

Alargamento Stark

Este alargamento ocorre devido à interação das partículas emissoras com partículas carregadas (íons e elétrons) adjacentes, e também é denominado de alargamento por pressão. Em plasmas com íons e elétrons em alta densidade, acima de 10^{15} cm^{-3} este alargamento pode ser importante [51].

Para as condições deste trabalho, este alargamento é desprezível com comparação com o instrumental e Doppler, por exemplo.

Alargamento Zeeman

Este alargamento surge pela presença de um campo magnético externo que causa a separação dos níveis eletrônicos devido ao efeito Zeeman. O valor do alargamento é proporcional ao valor do campo aplicado e só atinge valores significativos em plasmas confinados magneticamente, como no interior dos Tokamaks. Para o caso deste trabalho, onde não há a aplicação de campos magnéticos externos ao plasma, o alargamento Zeeman pode ser desprezado.

Alargamento Doppler

O alargamento Doppler é o resultado da medida da emissão das linhas espectrais, cujos elementos emissores possuem uma distribuição de velocidades de Boltzmann relativa ao aparato de medição

Quando um fóton é emitido numa transição eletrônica, ele tem uma frequência ν_0 no sistema de referência da partícula emitida. Um observador no sistema de referência do laboratório vê a molécula avançando em sua direção com velocidade $\mathbf{v}$ emitindo um fóton com frequência [44]:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (2.38)$$

No caso das moléculas possuírem uma distribuição de velocidades de Boltzmann, com uma temperatura das partículas pesadas T_h , temos uma linha Doppler resultante com forma Gaussiana e com largura média ao meio do máximo dada por [44]:

$$\Delta\lambda = \frac{1}{2} \lambda_{ul} \sqrt{\frac{8kT_h \ln 2}{m_h c^2}} = 3.58 \times 10^{-7} \lambda_{ul} \sqrt{\frac{T_h [K]}{M_h [g/mol]}} \quad (2.39)$$

Onde λ_{ul} corresponde ao comprimento de onda da luz emitida na transição entre o nível superior u (upper) para o inferior l (lower). Para temperaturas muito baixas, que corresponde ao caso deste trabalho, o alargamento Doppler é desprezível em comparação ao alargamento instrumental.

Alargamento Instrumental

Este alargamento surge do fato de fótons de comprimentos de onda bem próximos aos desejados também passaram pela fenda de saída e excitar o detector. Assim, mesmo

com luz de uma fonte monocromática, ainda assim existe um pequeno desvio do valor do comprimento de onda [50].

Em geral, o seu valor é inversamente proporcional à distância focal do elemento focalizador e à resolução da rede. Ele é obtido experimentalmente, utilizando uma fonte monocromática, como um laser de He-Ne, e variando a abertura da fenda e medindo a largura do espectro obtido. O valor da intensidade à meia-altura é medido em função da abertura da fenda e o resultado fornece uma curva que permite determinar o alargamento instrumental para o espectrômetro. Neste trabalho a abertura da fenda utilizada foi de 150 μm e o valor do alargamento instrumental é de aproximadamente 0,41nm [52].

Capítulo 3: Softwares de Simulações Computacionais; Equipamentos e Dispositivos de Plasma.

Neste capítulo serão descritos os softwares utilizados na simulação dos espectros experimentais para a posterior determinação das temperaturas correspondentes às linhas de emissão. Na seção do software serão mostrados os procedimentos de normalização dos espectros simulados para cada caso de temperatura (eletrônica, vibracional, rotacional e translacional). Também serão descritos os equipamentos e dispositivos de plasma utilizados nos experimentos, os equipamentos de medição do espectro luminoso e os procedimentos de calibração destes.

3.1 SpecAir

O software SpecAir utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Laux [38] baseado no código NEQAir desenvolvido por Park em 1985 nos EUA. Este programa, que pode ser obtido na referência [38] permite o cálculo das temperaturas dos níveis eletrônico, vibracional, rotacional e translacional de moléculas por meio da comparação entre o espectro experimental e uma simulação sintética feita pelo programa.

A simulação é feita a partir de modelos previamente calculados para emissões e sistemas de emissões de átomos e moléculas conhecidos: N, NO, O₂, C, CO₂, OH, NH e CN. Os espectros sintéticos calculados para estas espécies podem então ser comparados aos resultados experimentais para refinamento dos dados. Este refinamento é realizado através da entrada de outros parâmetros experimentais, tais como, comprimento de onda, absorção, função de entrada de fenda, passo de simulação, entre outros.

A figura na página seguinte mostra o programa e sua interface de trabalho. Na coluna à esquerda os parâmetros de simulação podem ser alterados. As temperaturas dos estados eletrônicos, rotacionais, translacionais e vibracionais podem ser definidas pelo usuário. Abaixo seguem as caixas de diálogo para pressão de trabalho do plasma e comprimento de onda da simulação. A seguir estão as definições de cálculo:

- Absorção (absorption ou thin), ajusta a opção para transporte radiativo;
- Lambda do ar: 0 para onda no vácuo e 1 para onda no ar;
- Geração de fração molar(neste caso o programa pode tentar definir as frações molares dos gases presentes na mistura automaticamente a partir dos dados experimentais);
- Passo de saída: imprime e mostra a cada n pontos espectrais um ponto de acordo com a função de abertura;
- Tipo de função de abertura(slit function): esta opção permite escolher qual função de abertura da fenda pode ser utilizada para o cálculo de convolução;
- Tamanho do passo espectral: permite escolher o tamanho do passo utilizado nos cálculos das simulações.

O programa também permite ao usuário definir as frações molares das espécies, cujos espectros se desejam calcular e as transições radiativas das espécies presentes no espectro simulado.

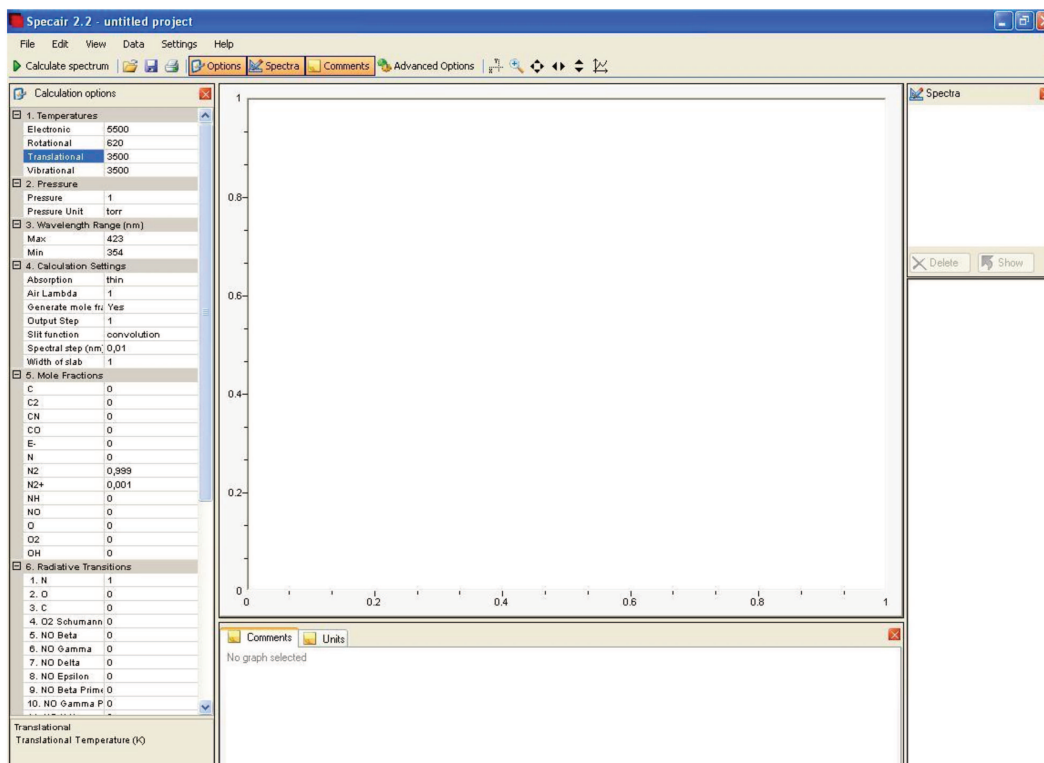


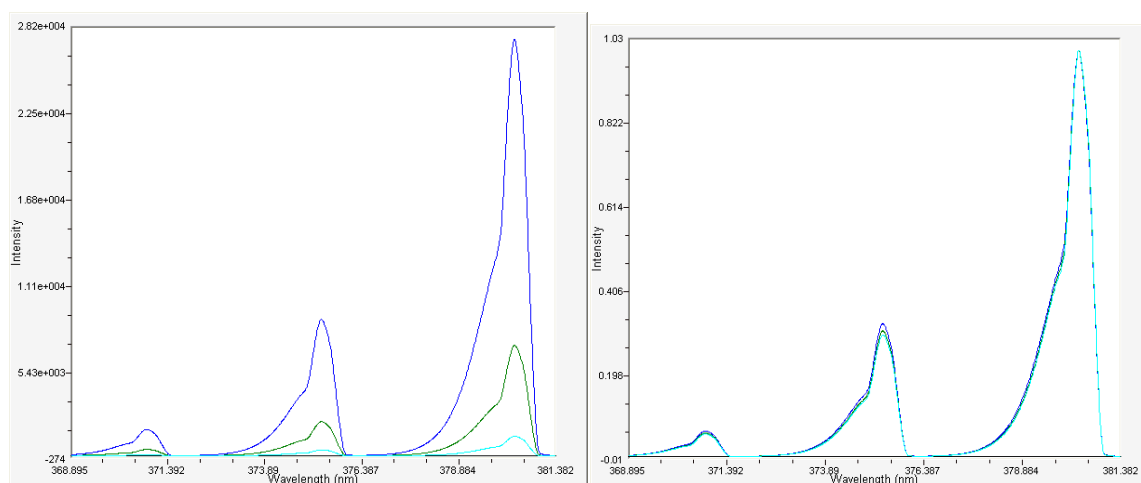
Figura 3.1: Aparência da área de trabalho do software SpecAir.

3.1.1 Simulação dos Espectros Sintéticos

Na simulação, o espectro calculado pode ser normalizado em relação ao pico mais intenso de cada uma das simulações efetuadas, de modo que seja possível compará-lo mais facilmente com os espectros dos dados experimentais. Esta normalização é utilizada rotineiramente pelos usuários, porém pode alterar o formato do espectro sintético simulado. A seguir é apresentada a influência desta normalização na forma dos espectros simulados, variando-se cada temperatura e fixando-se as outras e comparando os resultados obtidos:

Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para a Temperatura Eletrônica:

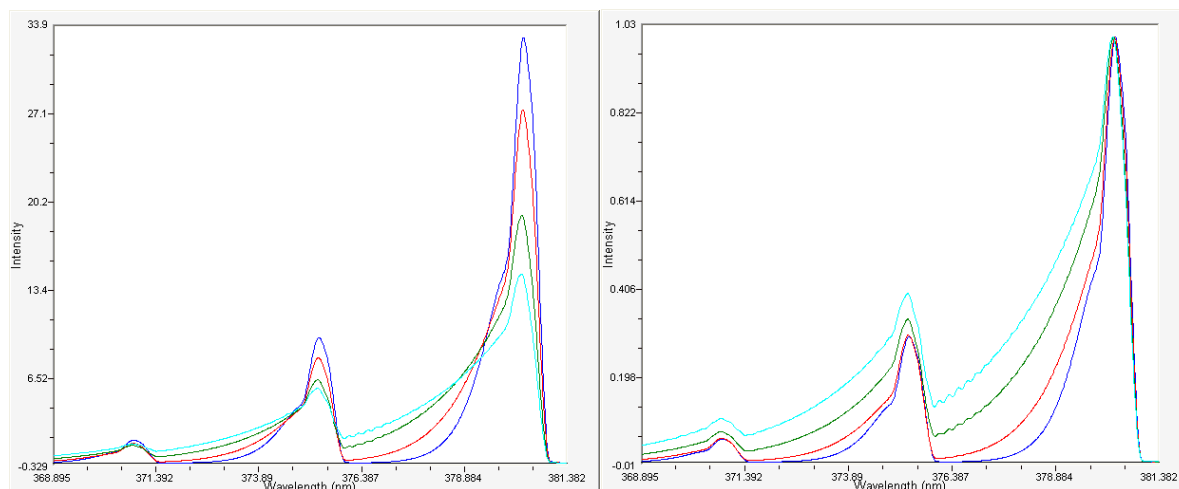
Nas figuras 3.2 e 3.3 podemos ver a comparação entre os espectros normalizados e não normalizados para a temperatura eletrônica. A figura 3.2 corresponde à variação da temperatura eletrônica sem a normalização. Pode-se observar que no segundo gráfico (figura 3.3), a normalização altera apenas levemente a intensidade do segundo pico com a variação da temperatura, e que a forma e a intensidade dos outros picos não variam.



Figuras 3.2 e 3.3: Espectro normalizado e não normalizado para 3 temperaturas eletrônicas diferentes. Os valores para as temperaturas são, respectivamente: Te: azul = 10000K; verde = 9000K; ciano = 8000K. As outras temperaturas foram mantidas constantes.

Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para a Temperatura Rotacional

Agora o mesmo procedimento feito anteriormente para a temperatura eletrônica é realizado para a temperatura rotacional:

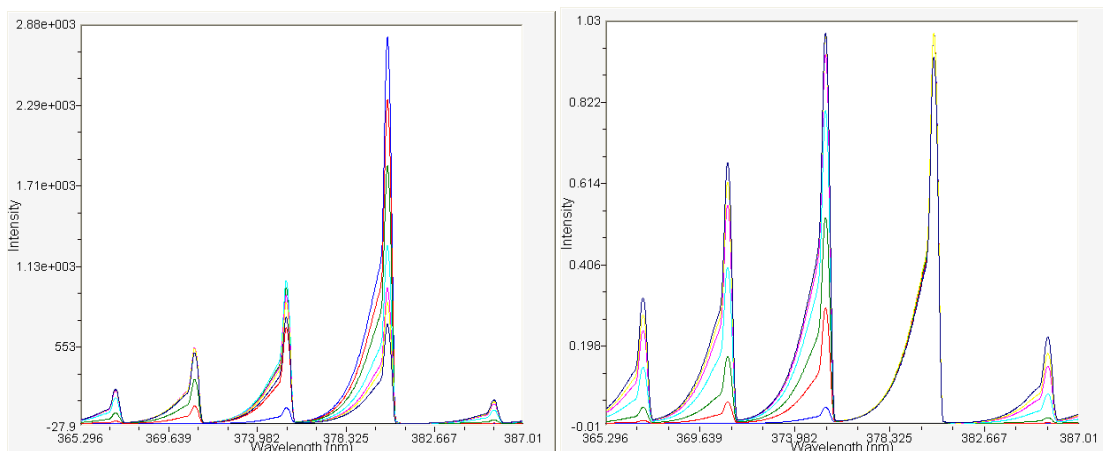


Figuras 3.4 e 3.5: Espectros simulados não normalizado e normalizado para quatro temperaturas rotacionais diferentes. Os valores de temperatura são, respectivamente: T_r : azul =280; vermelho=500; verde=1000; cyan=1500. As outras temperaturas foram mantidas fixas.

Neste caso, quanto maior é a temperatura rotacional - caso não normalizado - menor é a altura do primeiro pico e o mesmo vale para o segundo pico. Contudo, para o gráfico normalizado, as intensidades do primeiro e do segundo variam proporcionalmente à temperatura e o formato do espectro muda consideravelmente.

Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para Temperatura Vibracional

Agora a comparação é feita para a temperatura vibracional e o resultado é mostrado na página seguinte:

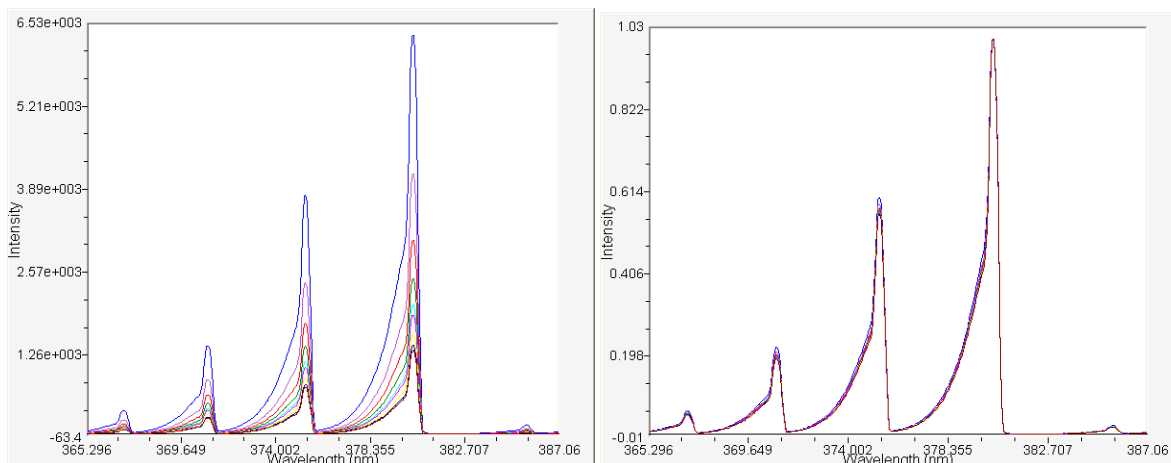


Figuras 3.6 e 3.7: Espectros simulados não normalizados e normalizados para sete temperaturas vibracionais diferentes. As temperaturas são, respectivamente: T_v : Azul=800K; Vermelho=1800K; Verde=2800K; Cyan=4800K; Magenta=6800K; Amarelo=7800K; Azul Marinho=9800K. As outras temperaturas foram mantidas fixas.

Neste caso a intensidade do espectro se altera com a temperatura visivelmente em todos os picos para o caso não normalizado. Para o caso normalizado, a intensidade dos picos adjacentes ao pico principal se altera bastante com a temperatura, enquanto o pico principal se altera pouco. Pode-se notar também, que neste caso, o segundo pico em intensidade no caso não-normalizado, se torna o maior pico no caso normalizado.

Comparação entre os Espectros Normalizados e Não Normalizados para Temperatura Translacional

Por fim a comparação entre os espectros normalizados e não-normalizados é feita para a temperatura translacional.



Figuras 3.8 e 3.9: Espectros simulados não normalizados e normalizados para 9 temperaturas translacionais diferentes. As temperaturas são: T_{Trans} : Azul=600K; Violeta=1000K; Vermelho=1400K; Verde=1800K; Cyan=2200K; Magenta=2400K; Amarelo=2900K; Azul Marinho=2800K; Vermelho Escuro=3500K. As outras temperaturas foram mantidas fixas

Neste caso, a intensidade dos picos no espectro diminui com o aumento da temperatura no gráfico sem normalização. Com a normalização, a variação de intensidade é bem pequena nos picos e a forma e a intensidade destes praticamente não se alteram com a variação da temperatura.

Com esta análise do comportamento dos espectros simulados normalizados e não-normalizados, é possível perceber que o procedimento de normalização deve ser aplicado com cuidado, pois para determinadas variações de temperaturas o formato do espectro não se altera significativamente, enquanto em outros ocorrem grandes variações. É recomendável a utilização, nesta situação de incerteza sobre a utilização da normalização, o uso da calibração absoluta de intensidade; e qualquer comparação deverá ser feita com cautela.

3.2 Equipamento: Espectrômetro Andor

O espectrômetro Andor, modelo Shamrock 303i, utilizado nas medições de intensidade luminosa, é do tipo Czerney-Turner, com comprimento focal de 303mm. O espectrômetro possui três redes de difração, cada uma com 68x68mm e uma fenda de entrada motorizada com variação de $10\mu\text{m}$ a 2,5mm de abertura. Um detector iStar composta por uma matriz ICCD (*intensified charge-coupled device*) com resolução de 1024x256 pixels (cada um com $25\mu\text{m}^2$ de área) é acoplada ao conjunto para captura e registro da luz.

As redes de difração são montadas sobre uma torre movida por um motor elétrico. A escolha da rede a ser utilizada é feita pelo software do próprio espectrômetro Andor. A primeira rede é de 150linhas/mm, a segunda de 600 linhas/mm e a terceira de 1200linhas/mm. A dispersão linear recíproca destas é de 21,4nm/mm, 5,2nm/mm e 2,4nm/mm respectivamente.

O espectrômetro precisa ser calibrado para funcionar corretamente. São necessários dois tipos de calibração: a de comprimento de onda e a de intensidade.

Para a calibração de comprimento de onda, foram utilizadas lâmpadas de mercúrio e de argônio: os picos de emissão foram medidos e o pixel de cada pico foi relacionado com o comprimento real de emissão tabelado. Esta calibração é feita por meio do ajuste com

um polinômio de terceiro grau, conforme a equação abaixo, que relaciona os pixels de entrada ao comprimento de onda medido:

$$\lambda(nm) = A + B \times pixel + C \times pixel^2 + D \times pixel^3 \quad (3.1)$$

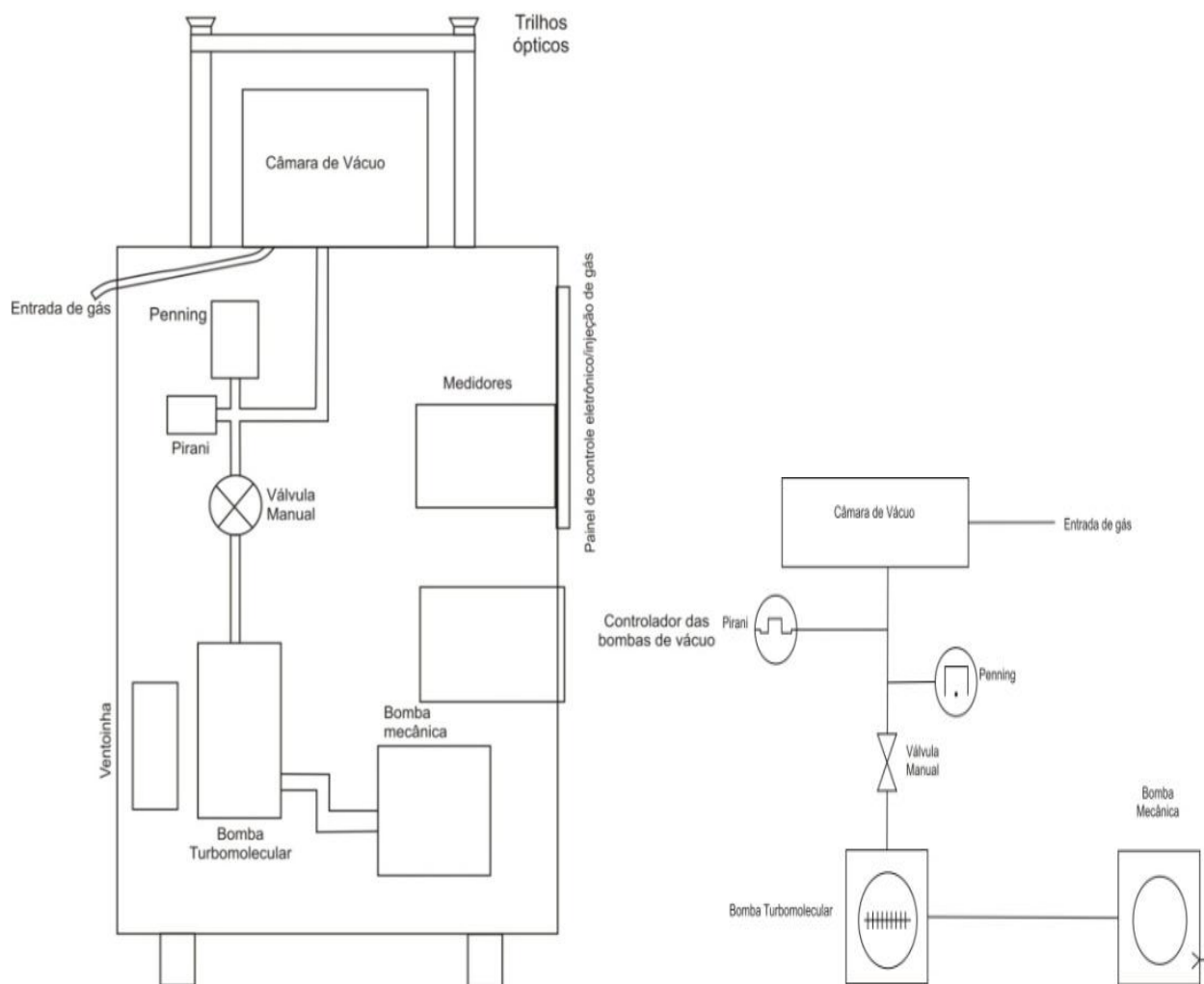
O ajuste do polinômio acima fornece as constantes A, B, C e D que são então fornecidas ao software do espectrômetro e assim a calibração de comprimento de onda é feita.

A calibração de intensidade é necessária devido à resposta do espectrômetro à intensidade captada ser proporcional ao comprimento de onda incidente. O sensor possui uma relação de eficiência na conversão de fótons em fotoelétrons. Além disto, alguns fótons são absorvidos pelos elementos ópticos do conjunto como a fibra ótica, as lentes ou a própria rede de difração usada. Esta calibração é feita utilizando-se uma lâmpada halogênica de tungstênio EPLAB EN66, cujo espectro é calibrado pelo National Institute of Standard and Technology (NIST) [53].

3.3 Dispositivo RFDC

O dispositivo RFDC do Laboratório de Plasmas do Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) da UNICAMP [52] permite o estudo da física de plasma básica. Nele é gerado um plasma por meio de radiofrequência (RF) ou de corrente contínua(DC). É composto por uma câmara de vidro cilíndrica, onde é formado o vácuo, conectada a uma bomba turbomolecular ligada em série a uma bomba mecânica com uma taxa de bombeamento de 70 l/s [52].

O vácuo obtido no interior da câmara tem uma pressão base de $10^{-3} Torr$ e pressão de trabalho para a formação de descargas é da ordem de 10^{-2} a $1 Torr$. A pressão no interior da câmara é medida por um medidor Penning e um Pirani.



Figuras 3.10 e 3.11: Esquemas gerais do dispositivo de plasma RFDC do Laboratório de Plasmas da Unicamp.

A fonte de alimentação de corrente contínua é composta por um Variac(seletor da tensão de saída) conectado a um transformador elevador de tensão. Após a passagem por este transformador, a tensão é retificada por uma ponte de diodos e filtrada por capacitores. A tensão é levada aos eletrodos por meio de conectores que podem ser ligados também à fonte RF. Esta fonte é um “Model II GasExcitor” (valvulada) fabricada pela Bausch&Lomb. Emite uma frequência RF de 27,2 MHz, e é alimentada pela rede com tensão de 110V.

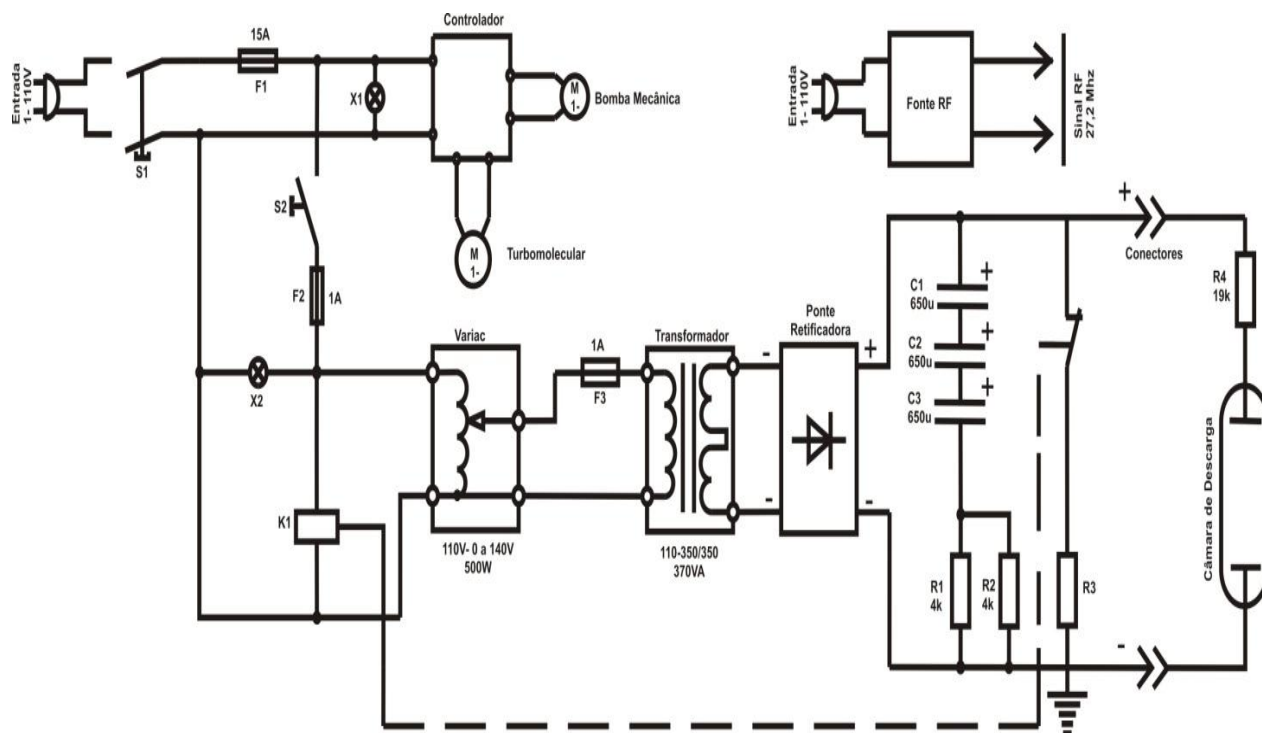


Figura 3.12: Esquema da fonte de tensão do dispositivo RFDC [52]

A câmara de vácuo possui quatro entradas para eletrodos externos e é feita de vidro. Normalmente são utilizados dois eletrodos principais, e as entradas restantes podem ser utilizadas para a colocação de outros eletrodos permitindo o estudo de campos cruzados ou a inserção de sondas de Langmuir. A câmara tem um formato cilíndrico com 30cm de diâmetro e 20cm de altura. O topo é coberto com placas de latão com isolamento elétrico, não permitindo o contato com qualquer circuito externo.

Acima da câmara, estão montados dois trilhos óticos aos quais foi acoplado um suporte para um colimador conectado a uma fibra ótica apontada para a janela de observação. A luz emitida pela descarga é colhida pela fibra ótica e levada até a janela de abertura do espectrômetro Andor.

3.4 Dispositivo de Plasma DBD

O dispositivo de Plasma DBD da UNESP de Guaratinguetá [54] consiste num jato de plasma de pressão atmosférica (APPJ em inglês), e é constituído por uma seringa de vidro por onde passa um fio de Ni-Cr de 0,40mm de espessura que funciona como o eletrodo de alta voltagem. O diâmetro interno da seringa é de 12mm e o diâmetro do bico é de 1mm. A distância entre a ponta do fio e o início do bico é de 1mm.

Abaixo deste conjunto está uma base de metal que é o referênciaterra, coberta por uma camada de 3mm de vidro para evitar a formação de arcos voltaicos. O conjunto é alimentado por uma fonte de alta tensão Minipulse 4(GBS Elektronik GmbH) com amplitude AC de até 20kV e frequência entre 20-40kHz e consiste num conversor de ponte completada e uma cascata de transformadores. A voltagem inicial é obtida por uma fonte de tensão DC de laboratório comum. A figura seguinte mostra o arranjo experimental:

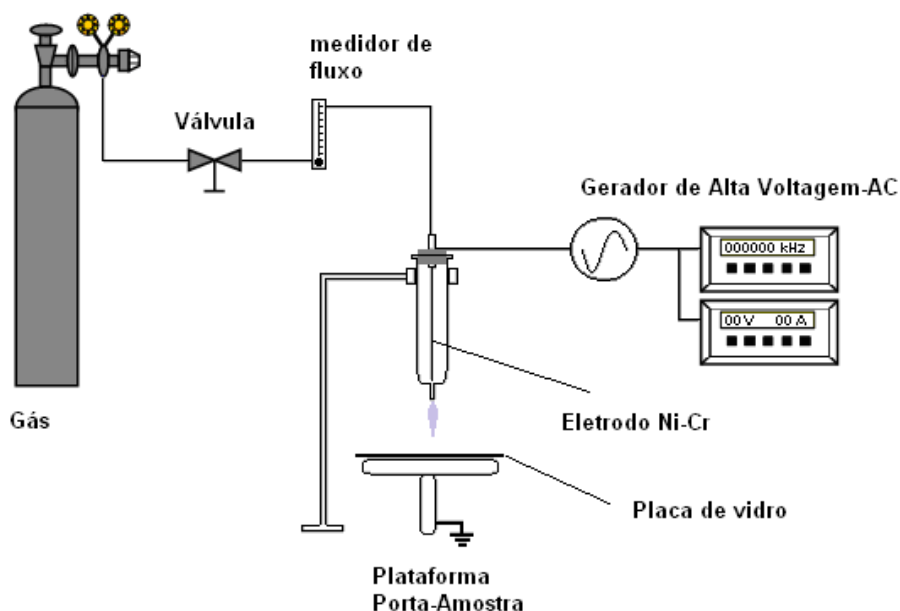


Figura 3.13: Arranjo experimental do dispositivo de pluma de plasma do laboratório da UNESP de Guaratinguetá [54].

O gás é injetado na seringa e a sua taxa de vazão é controlada por um rotâmetro. Um sinal de alta voltagem AC com frequência entre 20 – 40 kHz e amplitude entre 6-10kV foi aplicado ao eletrodo para um fluxo entre 0,1-4,0l/min. para ambos os gases Ar e He. A figura a seguir mostra as fotografias das plumas de plasma de Ar e He formadas para fluxos de 1,1l/min. e 2,5 l/min.(Ar e He, respectivamente) para uma voltagem de 10kV e frequência de 37kHz. O comprimento máximo da pluma de Ar é de aproximadamente 2cm e 4cm para a pluma de He. O comprimento da pluma de plasma é proporcional à voltagem aplicada e também pode ser ajustado aumentando o fluxo de gás, porém este fluxo deve permanecer no modo de escoamento laminar, para se obter o maior comprimento da pluma possível.

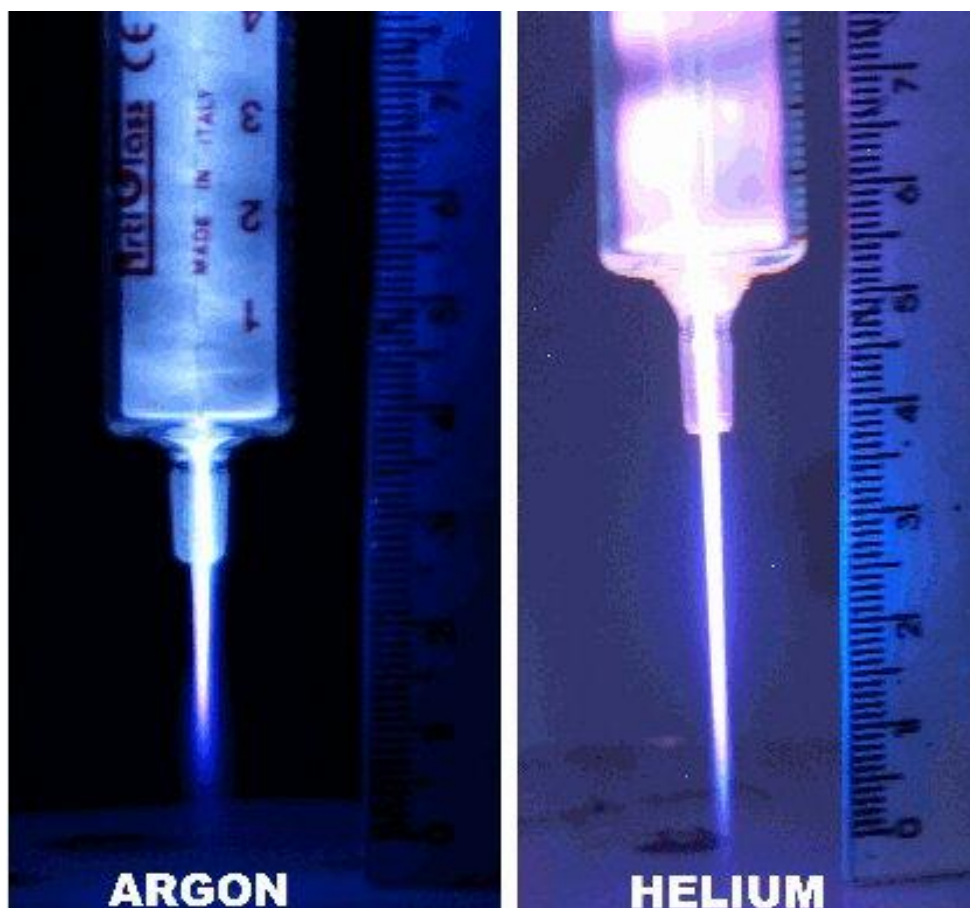


Figura 3.14: Fotografias das plumas de Argônio e Hélio, formadas no dispositivo de plasma DBD.

Para a realização das medições dos espectros emitidos pelo dispositivo de plasma DBD, o espectrômetro foi colocado próximo e um conjunto de lentes foi utilizado para captar a luz emitida no plasma e guiá-la até a fenda de abertura do espectrômetro. Antes de efetuar as medições, contudo, foi necessário fazer o alinhamento correto do conjunto, a fim de garantir a máxima captação de luz pelo instrumento. Para isto foi utilizado um par de íris com abertura regulável e um laser de He-Ne.

A figura a seguir mostra a primeira etapa deste procedimento.

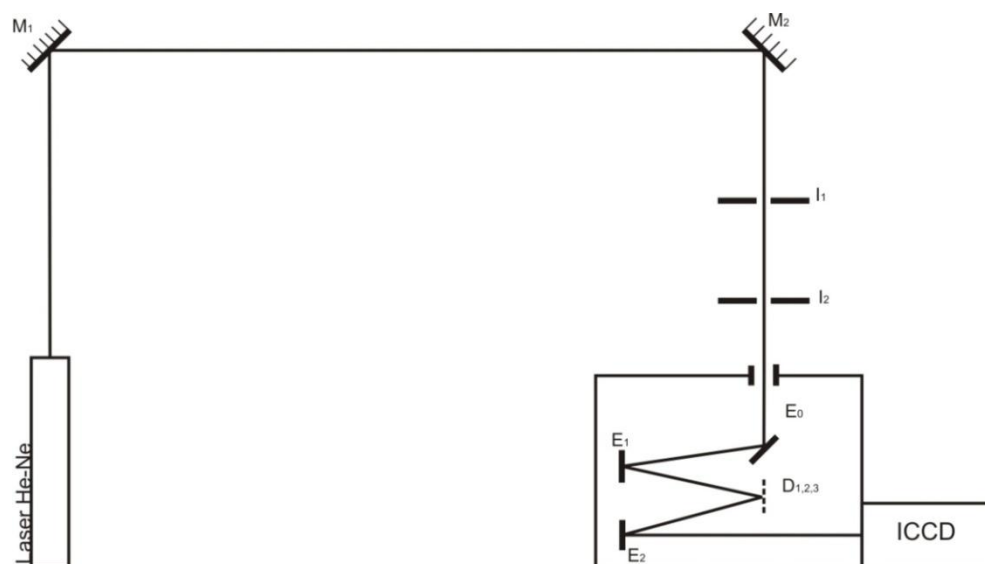


Figura 3.15: Determinação do caminho ótico para medição do espectro experimental.

O feixe do laser é direcionado por meio de dois espelhos através das duas íris até a entrada da fenda do espectrômetro. Feito isto, o arranjo é alterado da seguinte maneira sem modificar o posicionamento das íris ou do espectrômetro:

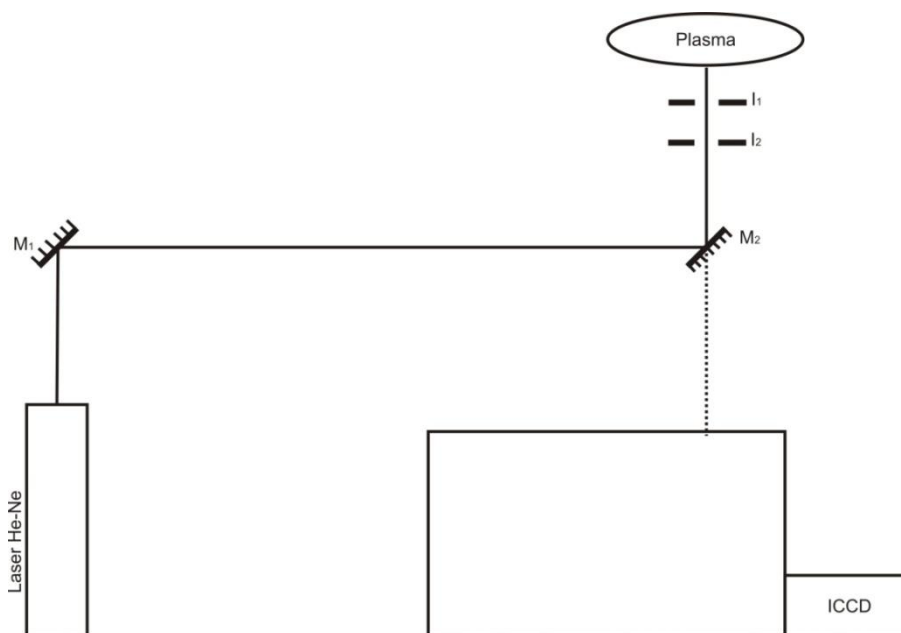


Figura 3.16: Continuação do procedimento de determinação do caminho ótico.

O espelho é rearranjado e o feixe é orientado através das duas íris e chega até a região do plasma. Após este alinhamento, duas lentes plano-convexas são inseridas no caminho ótico de modo que o caminho original seja mantido exatamente o mesmo.

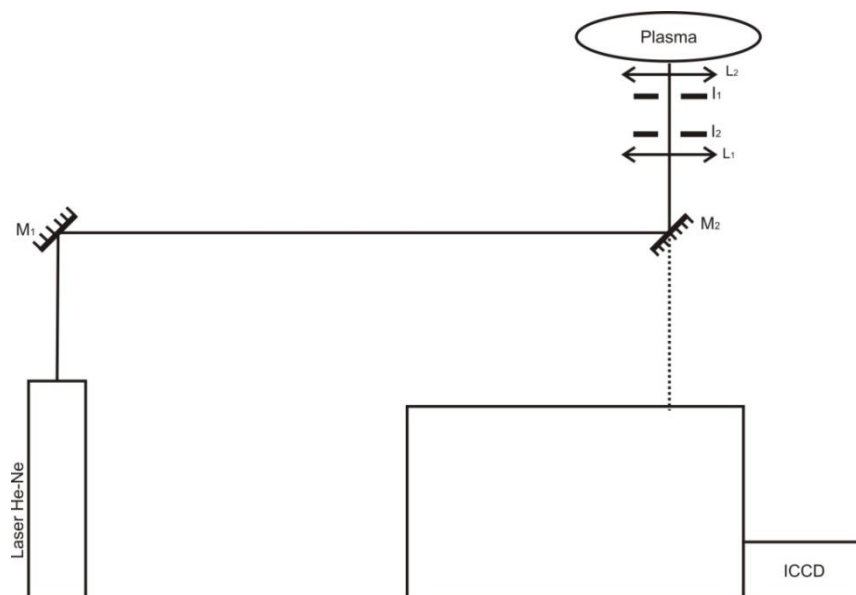


Figura 3.17: Posicionamento das lentes no alinhamento dos instrumentos e do plasma.

Este alinhamento, somado ao alinhamento anterior garante, pela unicidade do caminho ótico, que a luz do plasma irá chegar ao ponto certo na abertura da fenda do espectrômetro. Após a realização deste alinhamento, as íris são colocadas com abertura máxima (ou retiradas) e os espelhos e laser removidos para que o espectrômetro possa receber a luz do plasma. O arranjo experimental final foi o seguinte:

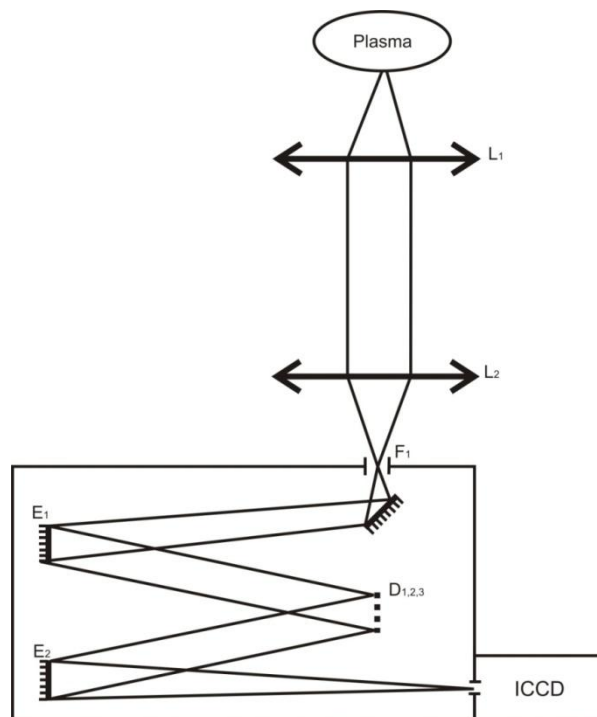


Figura 3.18: Arranjo experimental para obtenção do espectro emitido pelo plasma.

A lente L_1 foi colocada a 50cm de distância do plasma para coletar a radiação vinda do plasma, e a lente L_2 a 30cm da fenda de entrada do espectrômetrocasando a radiação incidente com a fenda.

Após esta etapa, as medições dos espectros do plasma de Ar e He foram realizadas variando-se as grades de difração(150l/mm e 1200l/mm) e dois conjuntos de dados obtidos: um para o plasma dentro da seringa e o outro para o plasma fora da seringa.

A grade de 150l/mm foi utilizada primeira para coletar o espectro no intervalo aproximado entre 280nm ~ 900nm. A seguir, foi utilizada a grade de 1200l/mm para obter o espectro em intervalos menores e com maior resolução.

Capítulo 4: Espectros Experimentais, Resultados e Discussões.

Neste capítulo serão apresentados os espectros experimentais obtidos nos dispositivos de plasma DBD e RFDC. Os dados do plasma DBD correspondem às linhas de emissão do plasma Argônio e Hélio dentro e fora da seringa do dispositivo. Os dados do plasma RFDC correspondem às linhas de emissão do Nitrogênio e serão utilizados para comparação entre o plasma DBD e um plasma obtido numa descarga DC normal. Serão apresentadas as simulações realizadas no SpecAir e as temperaturas sintéticas obtidas para os plasmas de Ar e He. Os resultados serão discutidos e analisados assim como as dificuldades do processo.

O Hélio e o Argônio são gases nobres e algumas de suas propriedades fundamentais pertinentes a esta discussão estão presentes na tabela abaixo:

Tabela 4.1: Os termos (I) e (II) correspondem aos potenciais de ionização dos elementos. Valores das propriedades dos elementos He e Ar [49].

	Número atômico	Condutividade Térmica($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Potencial de ionização (eV)
Hélio	2	0,1513	24,58741 (I) 54,41778 (II)
Argônio	18	0,01772	15,75962 (I) 27,62967 (II)

No plasma DBD as energias envolvidas nos processos são relativamente baixas, por isso os átomos são encontrados, em sua maioria, nos estados excitados ou somente uma vez ionizados.

No caso das emissões do N₂ observadas ocorre o mesmo e as emissões no visível se encontram principalmente nos sistemas excitados, conhecidos como primeiro negativo e segundo positivo.

No plasma DBD, o Ar ou He dentro da seringa forma um plasma fracamente ionizado que é expelido, e na região fora da seringa a interação destes gases em estado metaestável com o nitrogênio cria o plasma de nitrogênio e as emissões moleculares dos sistemas primeiro positivo e segundo negativo são observados.

O Nitrogênio molecular ionizado e excitado é produzido pela troca de cargas (do hélio ionizado com o nitrogênio neutro): $\text{He}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{He}$; ou por ionização de Penning (hélio excitado com nitrogênio neutro): $\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e$

Os íons N_2^+ moleculares ocorrem pelo decaimento do estado $\text{B } ^2\Sigma_u^+$ para o estado $\text{X } ^2\Sigma_g^+ + h\nu$. O nitrogênio molecular excitado é produzido por colisão eletrônica ou pela incidência de fótons com energia $h\nu$. Quando a energia do He^* excede a energia de ionização do N_2 ocorre à ionização Penning [43].

Para o plasma RFDC, devido à descarga DC entre os dois eletrodos encontramos para o nitrogênio quase todas as emissões moleculares típicas, como a transição do sistema do primeiro positivo $\text{B}^3\Pi_g - \text{A}^3\Sigma_u^+$.

4.1 Espectros de Emissão do Ar e He no Dispositivo DBD Dentro e Fora da Seringa.

Nesta seção serão apresentados os espectros obtidos no dispositivo de plasma DBD utilizando o espectrômetro Andor. Inicialmente os espectros do Argônio dentro e fora da seringa, depois o mesmo será feito para os espectros de emissão do Hélio.

4.1.1 Espectros de Emissão do Ar Dentro e Fora da Seringa.

A seguir serão apresentados os gráficos com os espectros de emissão do Ar:

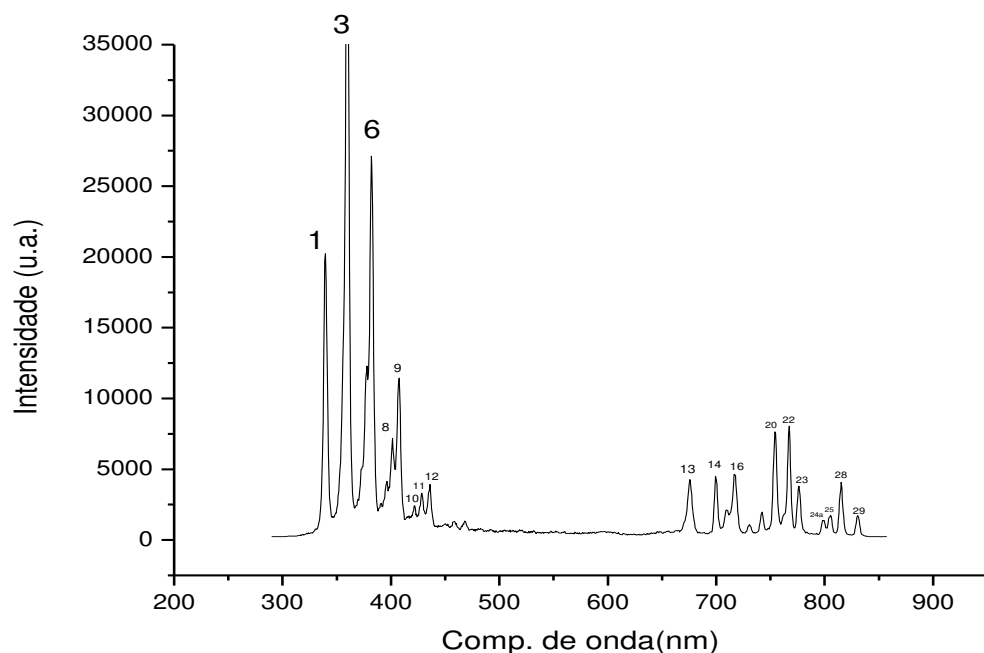
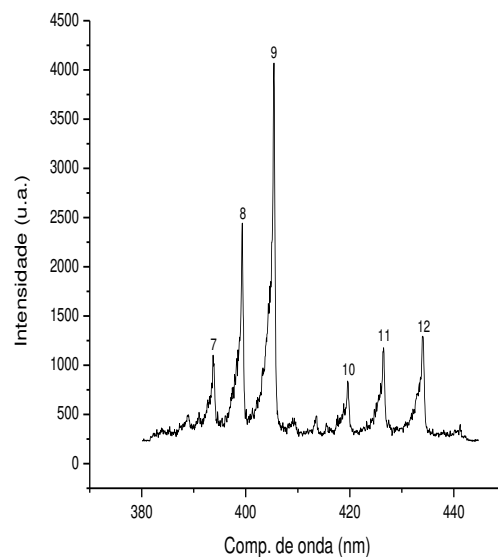
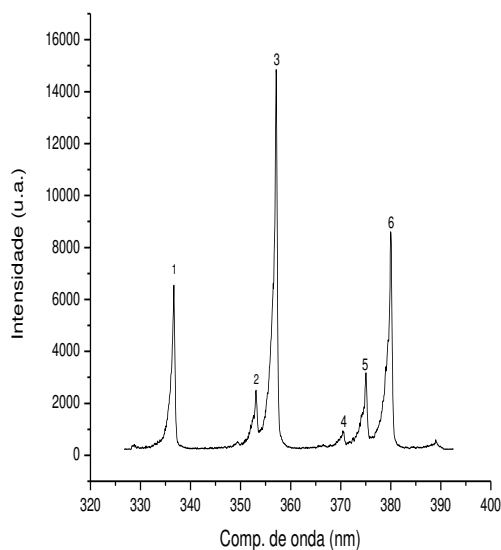


Figura 4 1:Espectro de emissão do Ar fora da seringa para grade de 150 l/mm

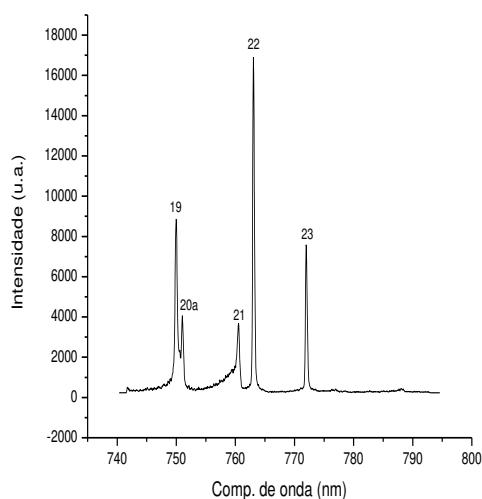
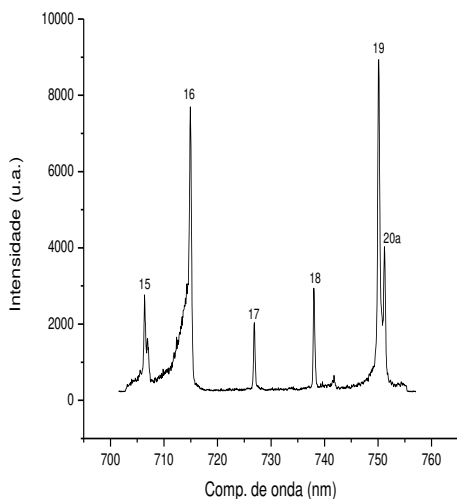
As emissões enumeradas na figura acima estão apresentadas na tabela 4.2. Pode-se notar que a maior parte das emissões se refere às emissões moleculares de N₂ e são referentes aos sistemas de primeiro negativo e segundo positivo. As intensidades das emissões moleculares do N₂ são muito maiores do que as de Ar, isto se deve ao fato da maior parte da energia armazenada no plasma de Ar dentro da seringa ser transferida para as moléculas de nitrogênio presentes no ar fora da seringa.

Apresentaremos a seguir os espectros detalhados a partir da figura 4.1:



Figuras 4.2 e 4.3: Espectros de emissão do Ar fora da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de 330 a 390nm e 380 a 440nm respectivamente.

As emissões observadas nas figuras acima, para estes intervalos de comprimentos de onda, correspondem às moléculas de Nitrogênio excitadas, e as transições são do tipo $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$. Estas emissões são bem fortes e isoladas e são elas que servirão de base para a análise da temperatura do gás que virá a seguir.



Figuras 4.4 e 4.5: Espectros de emissão do Ar fora da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de comprimento de onda de 700nm a 760nm e de 740 a 800nm.

As emissões observadas nas regiões definidas nas figuras 4.4 e 4.5 correspondem à emissão de segunda ordem das linhas observadas nas figuras 4.2 e 4.3. Além destas, algumas linhas de Ar I atômico também estão presentes.

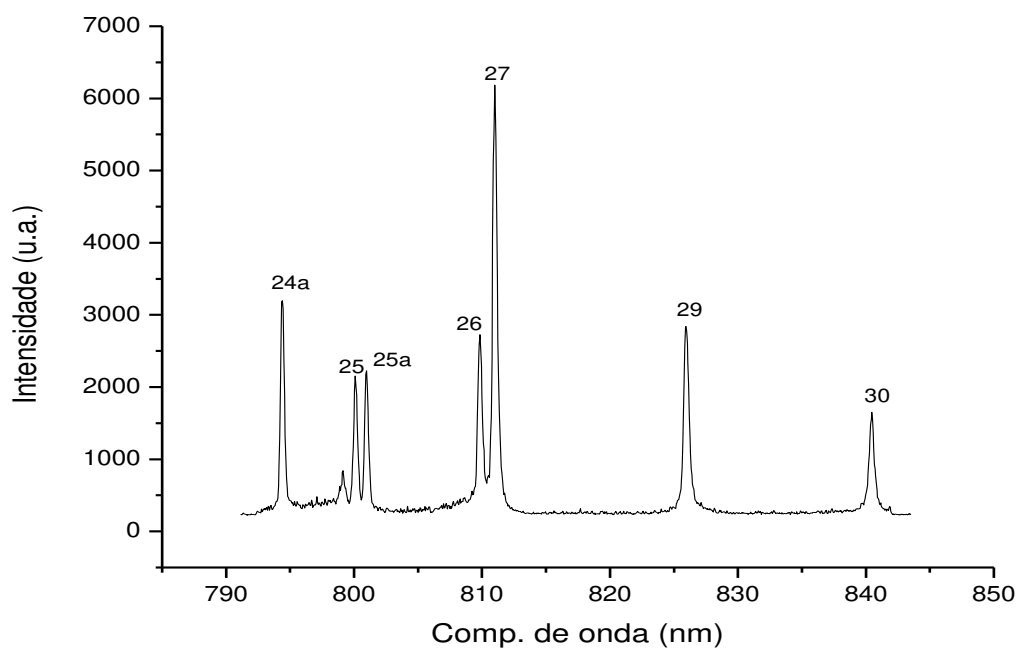


Figura 4.6: Espectro de emissão do Ar fora da seringa para grade de 1200 l/mm.

Novamente, no intervalo de comprimento de onda da figura acima se encontram principalmente as emissões das linhas atômicas do Argônio.

Nas emissões do plasma fora da seringa podemos observar muitas emissões moleculares do Nitrogênio. Isto não ocorre nas emissões dentro da seringa devido à pressão positiva do gás utilizado, enquanto as emissões atômicas se tornam mais presentes, como iremos expor a seguir.

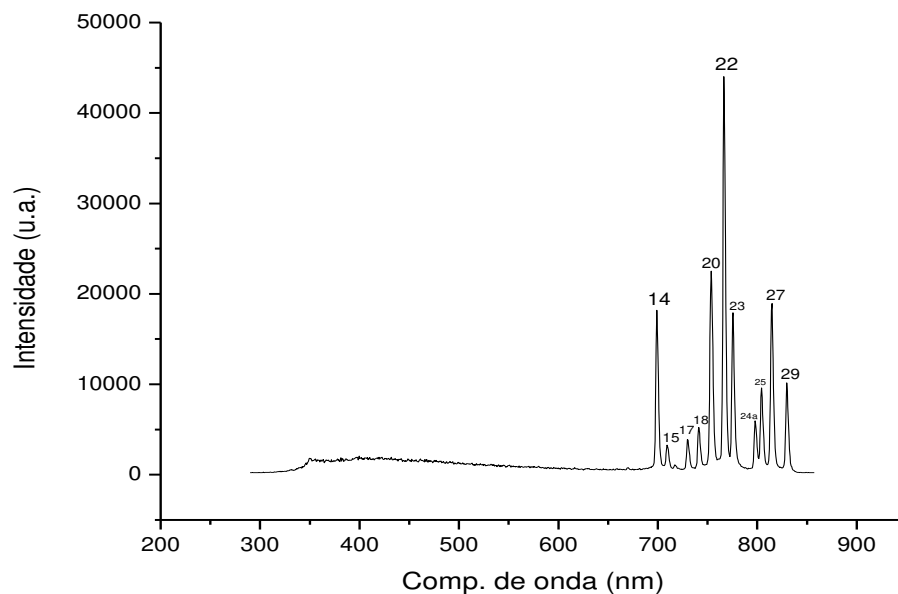
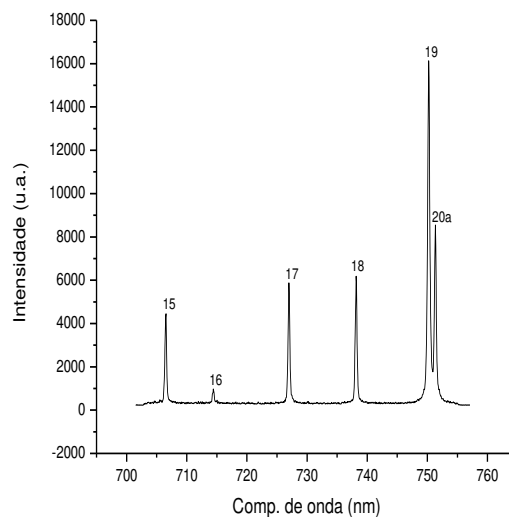
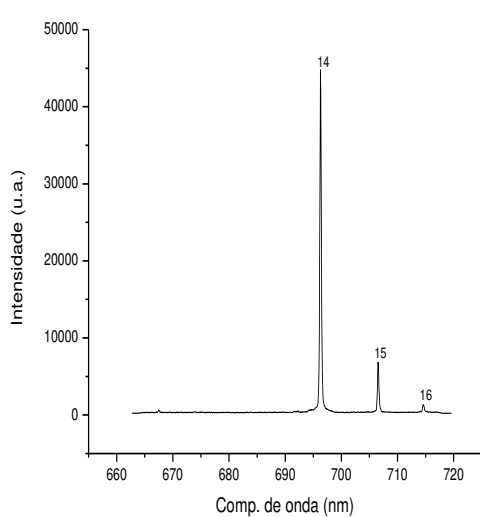
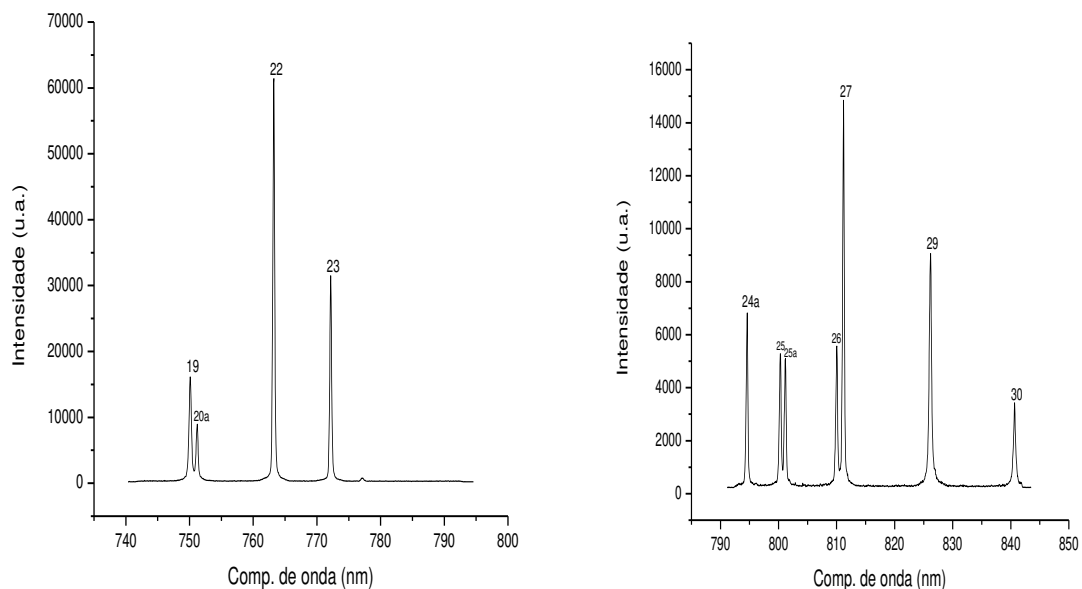


Figura 4.7: Espectro de emissão no visível do Ar dentro da seringa para grade de 150 l/mm.

Na figura 4.7 pode-se observar a ausência das emissões moleculares características do N₂. As emissões presentes correspondem às emissões do Ar. Isto ocorre pela medida ter sido feita para o plasma dentro da seringa, onde a concentração de N₂ presente, em comparação à do Ar, é baixa.



Figuras 4.8 e 4.9: Espectros de emissão do Ar dentro da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de 660nm a 720nm e 700nm a 760nm, respectivamente.



Figuras 4.10 e 4.11: Espectro do Ar dentro da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de 740nm a 800nm e de 790nm a 850nm.

Nas figuras 4.10 e 4.11 as emissões do N₂ presentes no plasma fora da seringa estão ausentes nestes espectros por serem emissões moleculares.

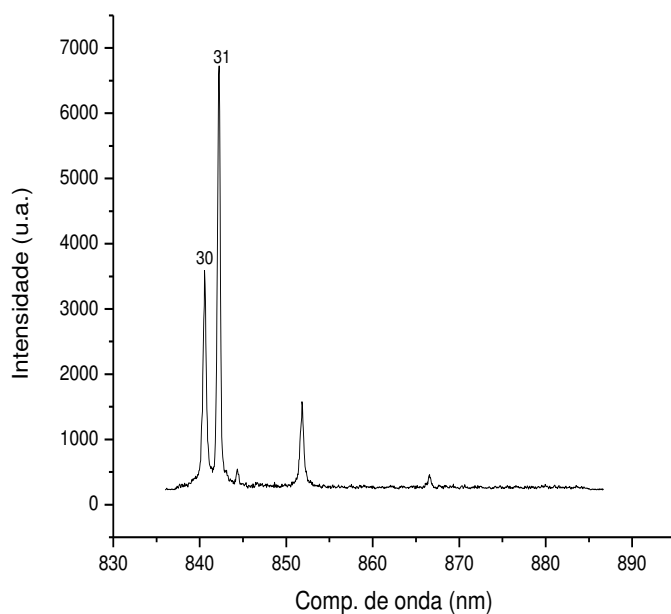


Figura 4.12: Espectro do Ar dentro da seringa para grade de 1200 l/mm no intervalo de 830nm a 890nm.

Existe uma diferença grande entre as intensidades de emissão dentro e fora da seringa nas linhas atômicas e moleculares observadas. Percebe-se que os picos atômicos tem intensidade muito maior dentro da seringa do que fora. O contrário ocorre com as emissões moleculares do N₂, observadas com grande intensidade fora e ausentes nos espectros dentro da seringa.

Outro fato observado é a presença de emissões de átomos desconhecidos nos espectros que podem ser explicadas pela presença de outros elementos e moléculas dentro da seringa.

Apresentamos na página seguinte a tabela com todas as transições observadas para o Argônio dentro e fora da seringa: as linhas são numeradas e seus comprimentos de onda observados dentro e fora da seringa para grade de 1200 l/mm. São apresentadas também emissões de referência para cada linha, o tipo de transição e a nomenclatura da banda ou sistema.

Tabela 4.2: Linhas observadas no plasma de Ar dentro e fora da seringa.

No.	1200 l/mm Fora	1200 l/mm Dentro	Tabela Referência [49]	Tipo de transição	Banda Sistema
1	336,68		337,13 - N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
2a		346,81			
2	353,08		353,67- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
3	357,08	357,15	357,69- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
4	370,46		371,05- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
5	375,06		375,54- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
6	379,97		380,49- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
7	393,71		394,30- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
8	399,32		399,84- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
9	405,42		405,94- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
10	419,65	419,58	420,05- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
11	426,50		427,81- N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	2º positivo
13a	667,48*				
14	696,17	696,28	696,54 – Ar I		
15	706,41	706,54	706,72 – Ar I		
16	715,12*	714,22			
17	726,89	726,99	727,29 – Ar I	727,33 1 st +	
18	738,00	738,16	738,40 – Ar I	738,66 1 st +	
19	750,13	750,23	750,39 – Ar I	750,39 1 st +	
20a	751,18	751,34	751,47 – Ar I		
22	763,04	763,25	763,51 – Ar I		
23	772,01	772,17	772,38 – Ar I		
24a	794,40	794,61	794,82 – Ar I		
25	800,09	800,29	800,62 – Ar I		
25a	800,98	801,18	801,48 – Ar I		
26	809,84	810,05	810,37 – ArII		
27	810,98	811,18	811,53 – Ar I		
29	825,94	826,19	826,45 – Ar I		
30	840,46	840,55	840,82 – Ar I		
31	841,99	842,24	842,47 – Ar I		

4.1.2 Espectros de Emissão do Hélio Dentro e Fora da Seringa.

Apresentaremos a seguir os resultados obtidos nas medições de plasma de hélio para dentro e fora da seringa nas mesmas condições do plasma de argônio.

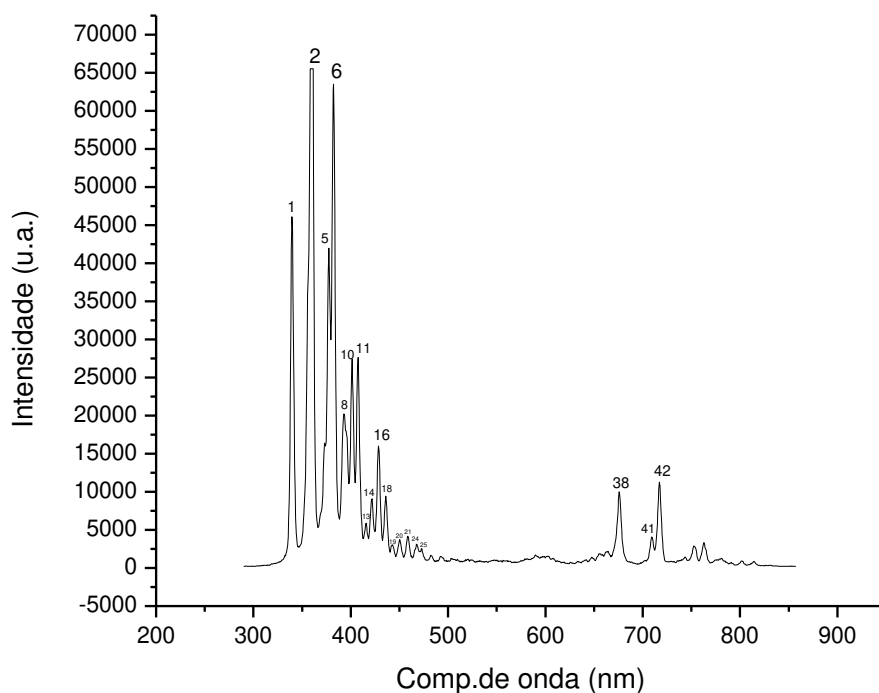
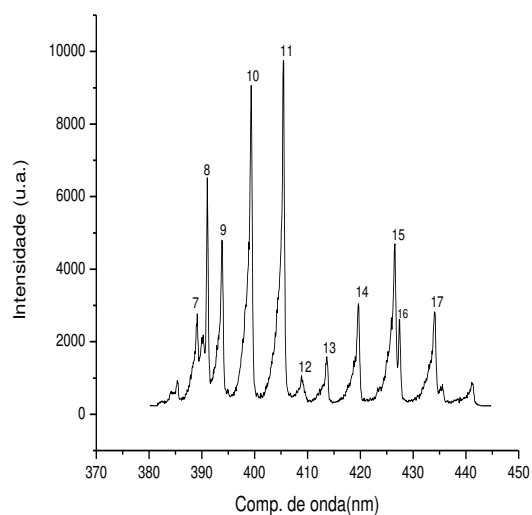
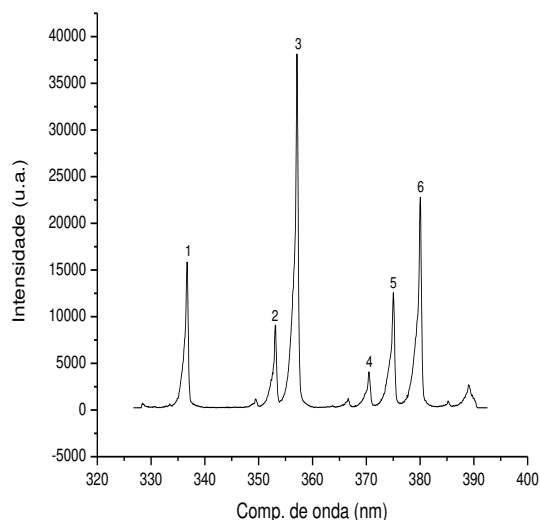


Figura 4.13: Espectro de emissão completo do He fora da seringa para grade de 150 l/mm no intervalo entre 280nm e 850nm.

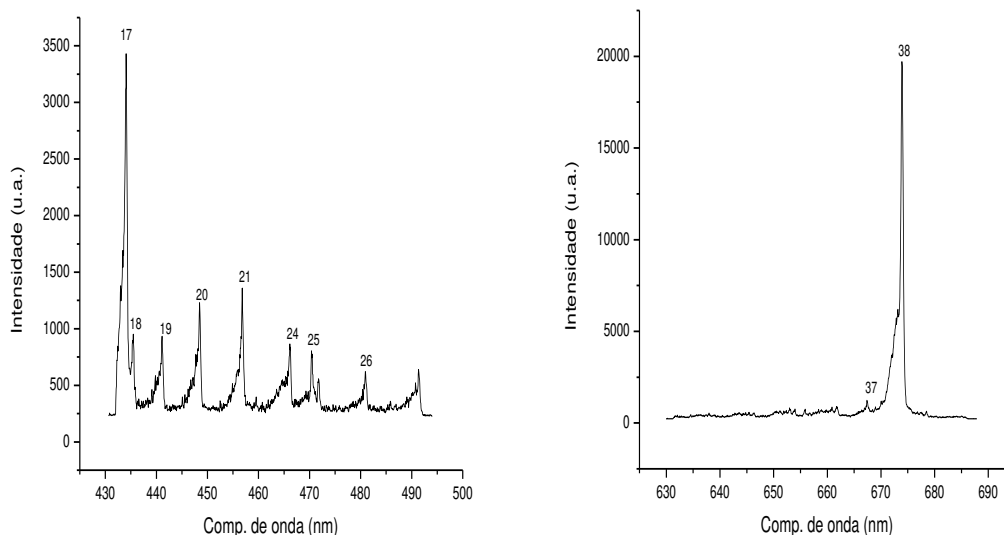
Na figura acima se pode observar o mesmo ocorrido no plasma de Ar: a presença, na medida feita fora da seringa, das emissões do N₂ e as emissões dos sistemas de segundo positivo ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) e primeiro negativo ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) entre 300nm a 500nm com intensidades muito maiores do que as observadas para as linhas atômicas do He excitado ou uma vez ionizado (650nm a 800nm).

A seguir apresentamos os espectros de emissão em maior detalhe usando uma rede de difração de 1200 l/mm:



Figuras 4.14 e 4.15: Espectros de emissão do He fora da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de 320nm a 400nm e de 370nm a 450nm.

Nas figuras 4.14 e 4.15, mostramos as emissões no intervalo de 330nm a 450nm. As emissões observadas correspondem aos sistemas de segundo positivo e primeiro negativo do N₂. Notem que comparando com a figura 4.2 e 4.3 no plasma de argônio, o plasma de hélio apresenta mais atividade, provavelmente devido ao seu número atômico e sua maior condutividade térmica.



Figuras 4.16 e 4.17: Espectros de emissão do He fora da seringa para grade de 1200 l/mm nos intervalos de 430nm a 500nm e de 630nm a 690nm. Nos intervalos entre 500nm e 630nm as intensidades das emissões são muito baixas e por isso não aparecem nas figuras.

Na figura 4.16 ainda aparecem algumas das emissões características do N₂ até 500 nm. Na figura 4.17 o pico observado não é de emissão do He e sim de segunda ordem do pico 337,11nm que é o pico número 1. A partir deste intervalo a maioria das emissões observadas são de segunda ordem, como foi observado nas emissões do Argônio.

A seguir mostraremos as emissões espectrais do plasma de hélio dentro da seringa do dispositivo DBD.

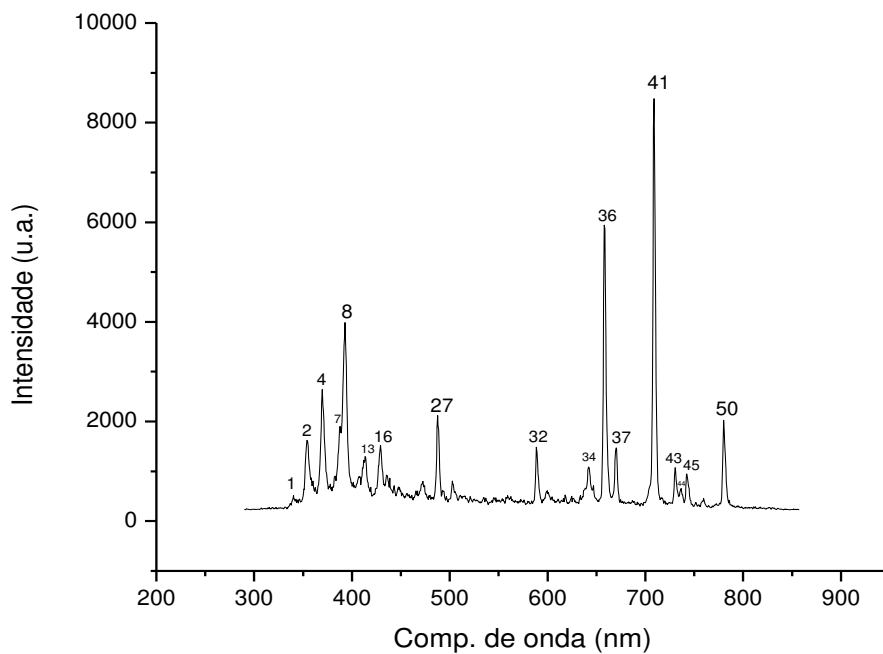
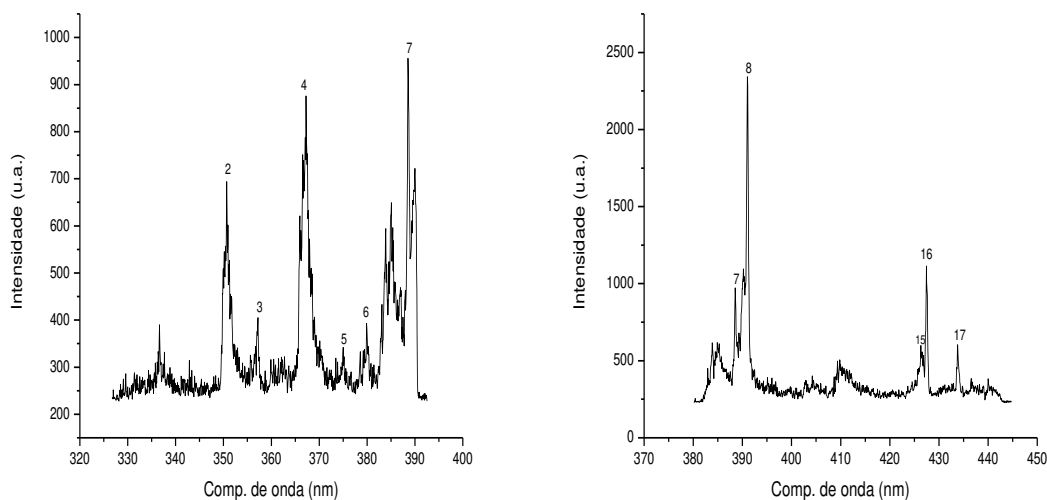


Figura 4.18: Espectro completo de emissão do He dentro da seringa para grade de 150 l/mm.

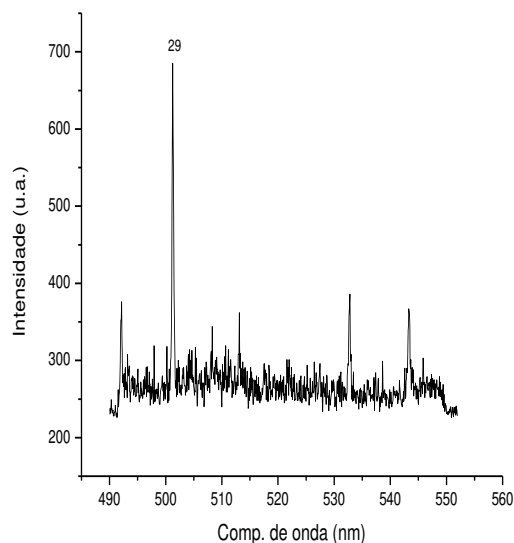
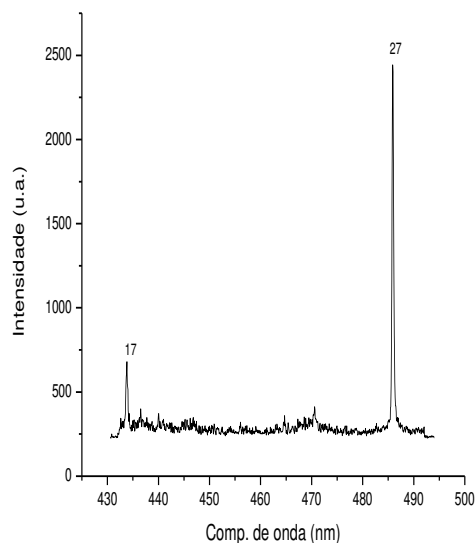
Na figura 4.18 se pode observar que as intensidades dos picos de emissão atômicos do He aparecem com intensidade absoluta muito maior do que as emissões dos sistemas do N₂ observadas nas figuras anteriores nos espectros do Argônio. Algumas linhas que aparecem nesta medida não estão presentes nas medidas feitas fora da seringa.



Figuras 4.19 e 4.20: Espectros de emissão para He dentro da seringa com grade de 1200 l/mm no intervalo de 330 nm a 400nm e de 370nm a 450nm.

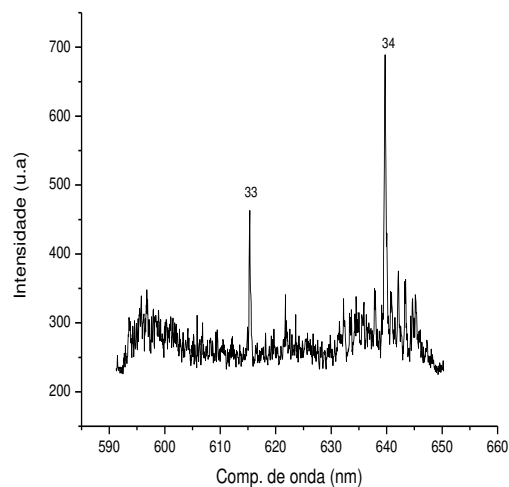
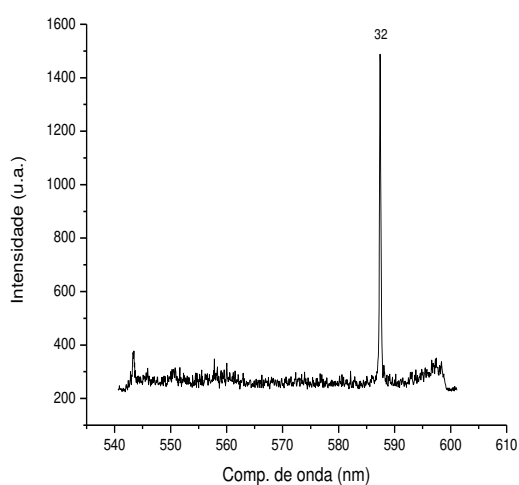
Nestas duas figuras aparecem algumas das emissões moleculares do nitrogênio com intensidades muito fracas, e uma linha de emissão atômica do He apontada pelo pico número 7 que não aparece no plasma fora da seringa.

Nas figuras a seguir a numeração dos picos tem um salto, pois os picos entre 17 e 27 não são observados dentro da seringa, uma vez que correspondem a picos de emissão do N₂ que não estão presentes no interior da seringa.



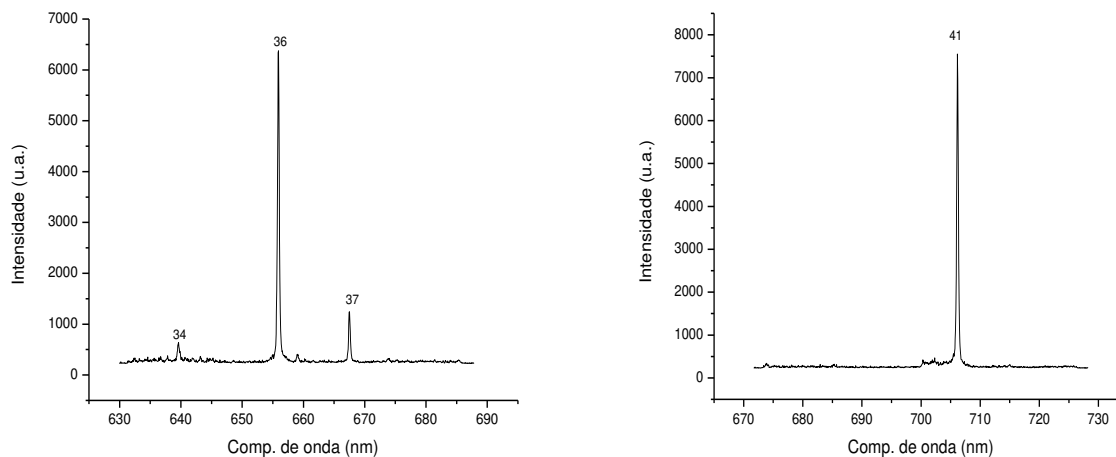
Figuras 4.21 e 4.22: Espectros de emissão do He dentro da seringa para grade de 1200 l/mm no intervalo de 430nm a 550nm.

Na figura 4.21 vemos o pico número 27 em 468,13nm que corresponde à linha H_{β} da série de Balmer do hidrogênio. Este último surge da quebra da molécula de água emitida por ablação da parede do tubo plástico.



Figuras 4.23 e 4.24: Espectros de emissão do He dentro da seringa para grade de 1200 l/mm no intervalo de 540nm a 650nm.

Acima podemos observar algumas das emissões atômicas do He dentro da seringa. As intensidades dos picos 33 e 34 são baixas em comparação a outras emissões como a 32, (que é uma emissão do hélio), e são decorrentes da presença de impurezas no plasma.



Figuras 4.25 e 4.26: Espectros de emissão do He dentro da seringa para grade de 1200 l/mm no intervalo de 630nm a 730nm.

Nas figuras acima podemos notar algumas emissões de elementos atômicos. A linha de número 36 corresponde ao comprimento de onda de 656,20nm que é a linha mais forte de emissão do hidrogênio denominada H_{α} da série de Balmer. A linha 41 corresponde a uma emissão do He com comprimento de onda de 706,52nm e é bastante conhecida na literatura.

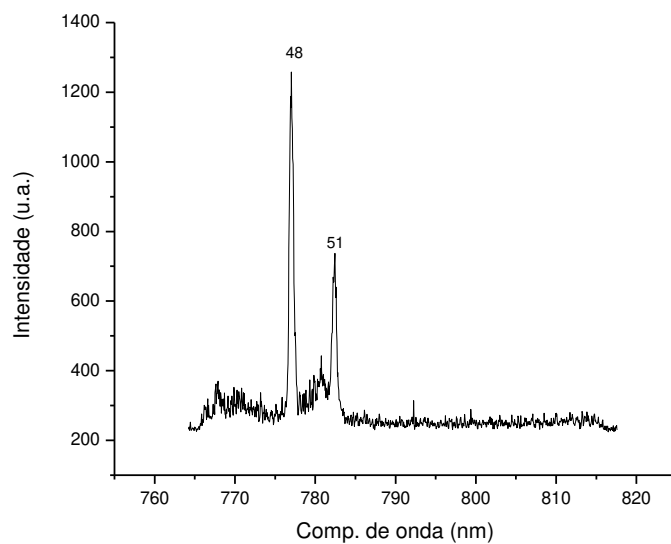


Figura 4.27: Espectro de emissão do He dentro da seringa para grade de 1200 l/mm no intervalo de 760nm a 820nm.

Nesta figura pode-se observar a linha de comprimento de onda de 777,19nm de emissão do OI. Esta linha é resultado da quebra da molécula de H₂O presente no ar dentro da seringa, como discutido anteriormente.

Na página seguinte está a tabela com todas as transições observadas dentro e fora da seringa para o He:

Tabela 4.3: Linhas de emissão do plasma de He dentro e fora da seringa.

No.	1200 l/mm Fora	1200 l/mm Dentro	Tabela Referência [49]	Tipo de transição	Banda Sistema
1	336,68			N2 II	2º positivo
2	353,15	350,69			
3	357,08	357,21	357,69	N2 II	2º positivo
4	370,45	367,25			
5	375,06	374,99	375,54	N2 II	2º positivo
6	380,04	379,91	380,49	N2 II	2º positivo
7	389,10	388,55	388,87	He I	
8	391,02	391,02	391,44	N2+	1º negativo
15	426,50	426,31			
16	427,38	427,44	427,81	N2+	1º negativo
17	434,07	433,75	434,36	N2 II + H _γ	2º positivo
27		485,87	486,13	H _β	
29	501,24	501,24	501,57	He I	
32	587,32	587,38	587,56	He I	
36		655,93	656,28	H _α	
37	667,40	667,51	667,82	He I	
41	706,87	706,15	706,52	He I	
48	776,82 [*]	777,03		He I	
51	782,44 [*]	782,44		N2	

Aqui, como nos espectros do Argônio, as linhas do N2 observadas fora da seringa tem uma intensidade relativa grande. Para os espectros obtidos dentro da seringa, estas linhas possuem intensidade muito baixa em comparação às intensidades das linhas atômicas do He observadas.

4.1.3 Espectros de emissão do N2 Coletados no Dispositivo RFDC

Nesta seção serão apresentados os espectros de emissão do Nitrogênio obtidos no dispositivo RFDC. Estes espectros servem como base de comparação para as emissões observadas fora da seringa do Argônio e Hélio, no dispositivo DBD, apresentadas nas seções anteriores.

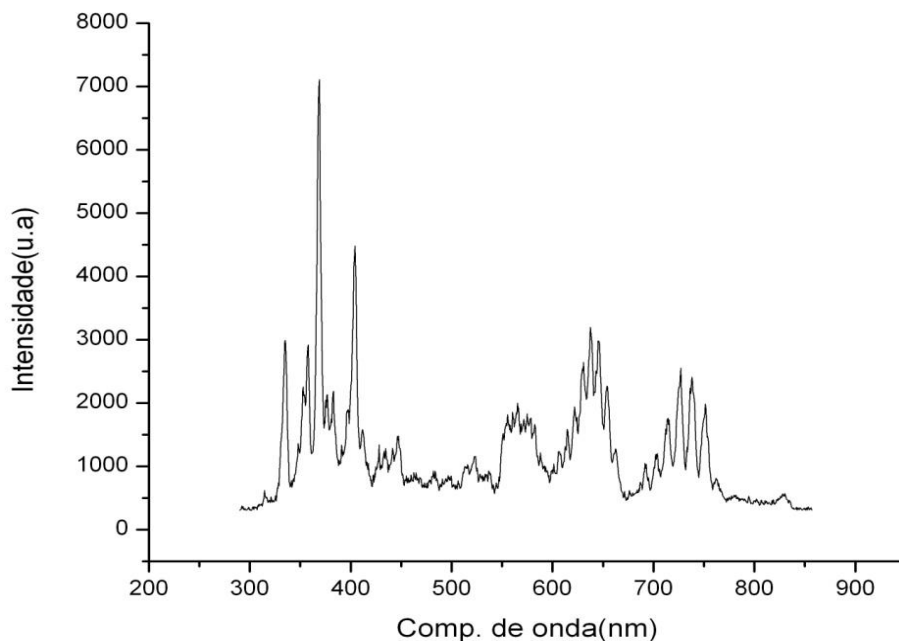


Figura 4.28: Espectro de emissão do N₂ para grade de 150 l/mm para comprimento de onda no visível.

Este espectro completo mostra os principais sistemas de emissões moleculares do nitrogênio no comprimento de onda da luz visível. Podemos comparar este espectro com os mostrados nas figuras 4.1 e 4.13, e observar que aqui as emissões entre 550nm e 750nm são muito mais intensas no plasma criado no dispositivo RFDC.

Mostraremos a seguir os espectros de emissão do N₂ com melhor resolução usando a grade de 1200 l/mm.

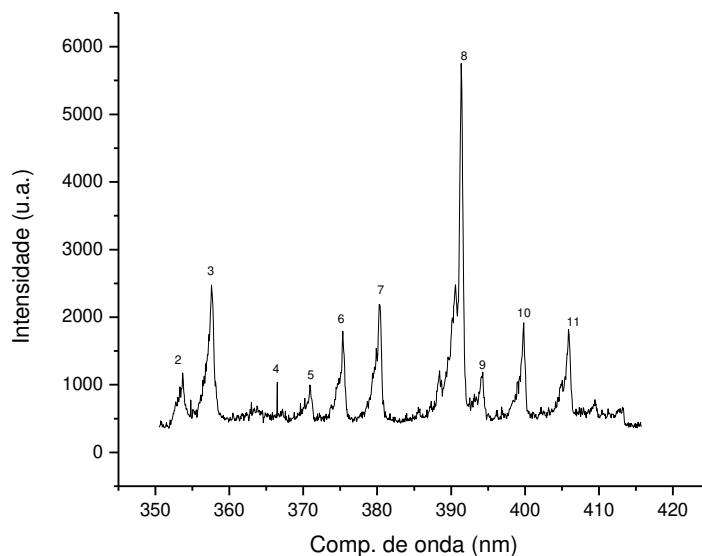


Figura 4.29: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm para comprimento de onda entre 350nm e 420nm.

A figura acima mostra as primeiras emissões observadas dos sistemas de emissão molecular do nitrogênio. Os picos correspondem aos sistemas de primeiro negativo e segundo positivo. Estas linhas também são observadas no plasma de Ar e He fora da seringa nos espectros do dispositivo DBD.

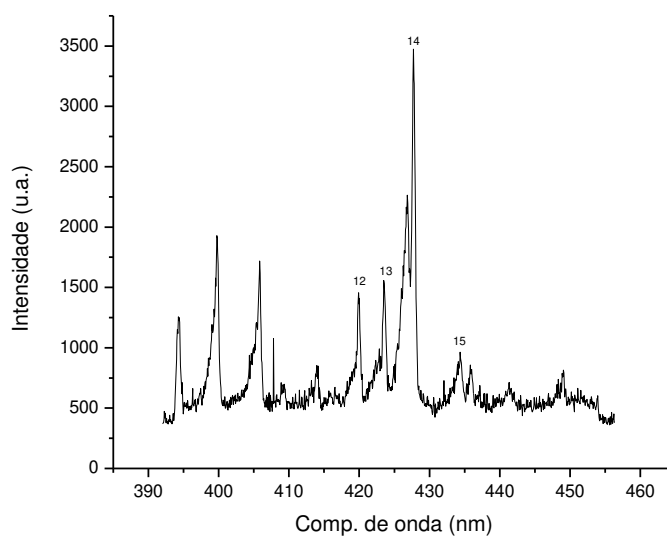


Figura 4.30: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm para comprimento de onda entre 390nm e 460nm.

Os picos mostrados na figura 4.30 também pertencem aos sistemas de primeiro negativo e segundo positivo. Estes picos mostrados até agora são observados nas emissões do plasma de Ar e He fora da seringa do dispositivo DBD, como mostrado anteriormente.

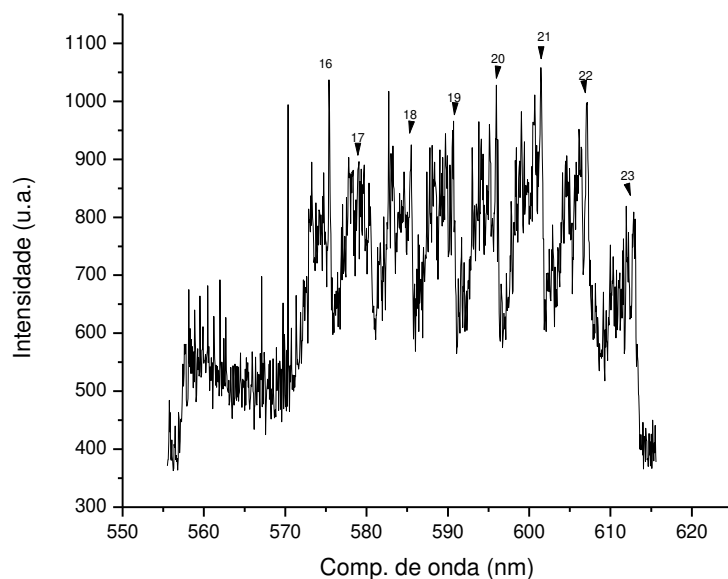


Figura 4.31: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm no intervalo entre 550nm e 620nm.

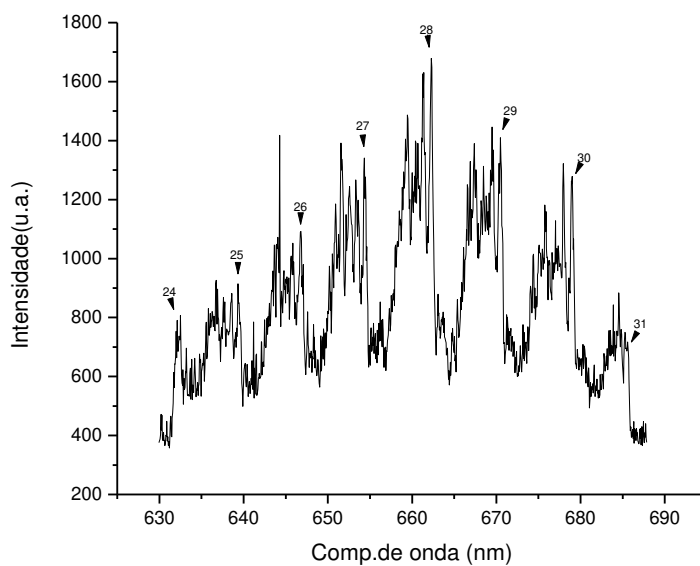


Figura 4.32: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm no intervalo entre 630nm e 690nm.

Nas duas figuras anteriores, 4.31 e 4.32, são observados os primeiros picos de emissão do sistema de primeiro positivo que não foram observados nos plasmas de fora da seringa no dispositivo DBD. Todas as emissões que serão mostradas a seguir também pertencem a este sistema. Apesar de não serem utilizadas nas simulações estas emissões são importantes na caracterização do espectro de emissão do Nitrogênio.

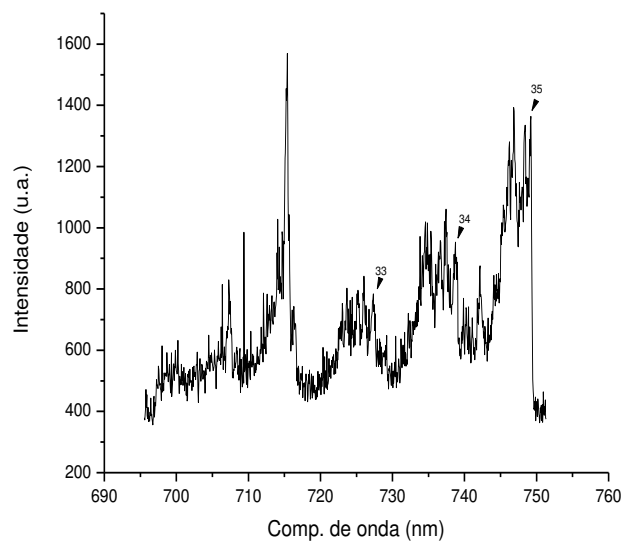


Figura 4.33: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm no intervalo entre 690nm e 760nm.

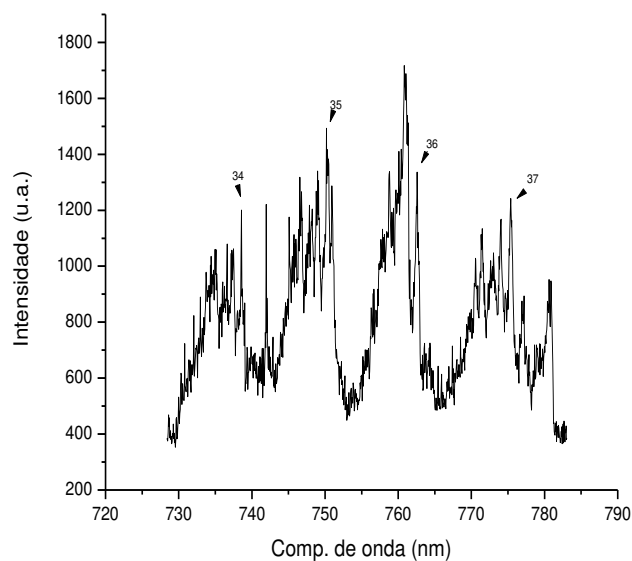


Figura 4.34: Espectro de emissão do N₂ para grade de 1200 l/mm no intervalo entre 720nm e 790nm.

As emissões nas figuras 4.33 e 4.34 são as últimas mostrando as linhas de emissão do sistema de primeiro positivo no plasma de nitrogênio coletadas no dispositivo RFDC.

A seguir apresentaremos a tabela com os picos observados nos espectros coletados no dispositivo RFDC:

Tabela 4.4: Linhas de emissão do plasma de N₂ coletados no dispositivo RFDC

	Grade 1200 l/mm	Tabela Referência [49]	Tipo de Transição	Sistema de Banda
2	353,69	353,67- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
3	357,63	357,69- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
4	366,49	366,81 - N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	1º Negativo
5	370,97	371,05- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
6	375,33	375,54- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
7	380,27	380,49- N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º positivo
8	391,37	391,44 - N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	1º negativo
9	394,29	394,30 - N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º Positivo
10	399,75	399,84 - N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º Positivo
11	405,94	405,94 N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º Positivo
12	419,90	420,05 - N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º Positivo
13	423,50	423,65 - N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	1º negativo
14	427,71	427,81	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	1º negativo
15	434,36	434,36 N ₂ II	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2º Positivo
16	575,38	575,52	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
17	580,29	580,43	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
18	585,48	585,44	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
19	590,70	590,60	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
20	595,96	595,90	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
21	601,43	601,36	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
22	607,04	606,97	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo

23	612,85	612,74	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
24	632,51	632,29	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
25	639,33	639,47	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
26	646,80	646,85	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
27	654,34	654,48	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
28	662,27	662,36	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
29	670,48	670,48	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
30	678,94	678,86	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
31	685,58	687,50	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
33	727,33	727,33	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
34	738,58	738,66	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
35	749,20	750,39	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
36	762,58	762,62	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo
37	775,38	775,32	$B^3\pi_g - A^3\Sigma_u^+$	1º positivo

4.2 Simulações Sintéticas das Temperaturas dos Gases

Nesta seção os espectros experimentais obtidos para o Ar e o He no dispositivo de plasma DBD serão ajustados utilizando o software SpecAir, apresentado no capítulo 3.1, e temperaturas aproximadas dos gases serão obtidas.

As linhas utilizadas na análise serão as linhas dos sistemas moleculares do nitrogênio que surgem no plasma fora da seringa do dispositivo DBD para os gases Ar e He.

4.2.1 Simulações Sintéticas do Argônio

A análise será feita através de algumas das linhas de emissão do N₂ dos sistemas de primeiro positivo e segundo negativo. Foram selecionadas os espectros isolados com intensidades altas e transições bem conhecidas para a determinação das temperaturas.

Esta simulação permite a obtenção de temperaturas (eletrônica, rotacional, vibracional e translacional) aproximadas para o plasma.

A seguir serão apresentados três conjuntos de emissões moleculares analisadas no software em diferentes comprimentos de onda obtidos no plasma fora da seringa

utilizando o plasma de Argônio obtido dentro da seringa do dispositivo DBD. Os gráficos simulados sobrepostos aos dados experimentais foram obtidos por refinamento após inúmeras tentativas. Nas figuras são mostrados apenas os melhores resultados obtidos após este processo.

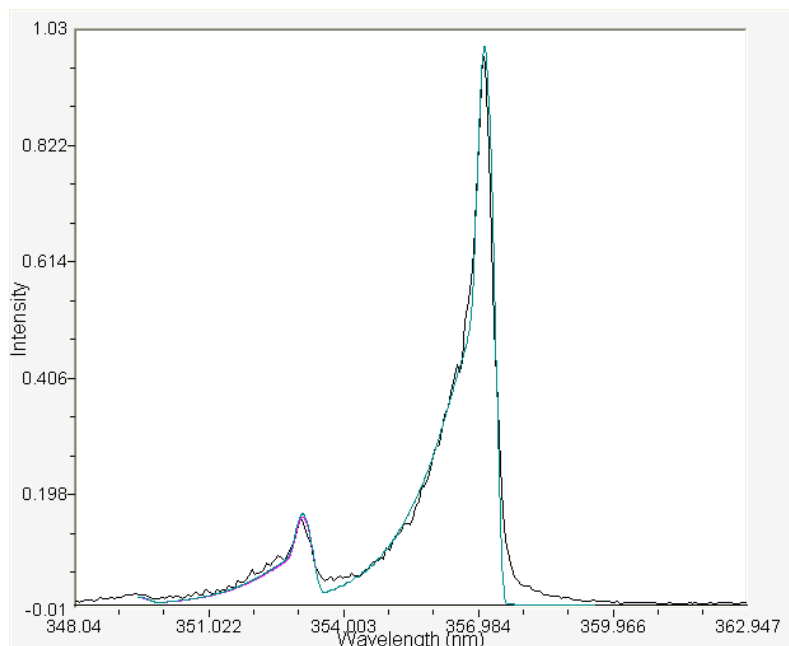


Figura 4.35: Simulação sintética do espectro de N2 fora da seringa para o plasma de Argônio dentro da seringa. Cyan: $T_e=3200K$; $T_v=1950$; $T_r=680K$; $T_t=2300K$. Magenta: $T_e=3200K$; $T_v=1900K$; $T_r=680K$; $T_t=2200K$. Preto: Espectro experimental. Os picos analisados acima são os picos 2 e 3 da tabela 4.2 com comprimentos de onda de 353,08nm e 357,08nm respectivamente.

Os espectros moleculares observados na figura 4.35 são os picos números 2 e 3 da tabela 4.2, obtidos experimentalmente. Os dois ajustes de temperaturas mais coincidentes são mostrados e os valores das temperaturas determinados. Os gráficos a seguir mostram as outras emissões analisadas e as mesmas temperaturas obtidas acima foram buscadas e o resultado é similar.

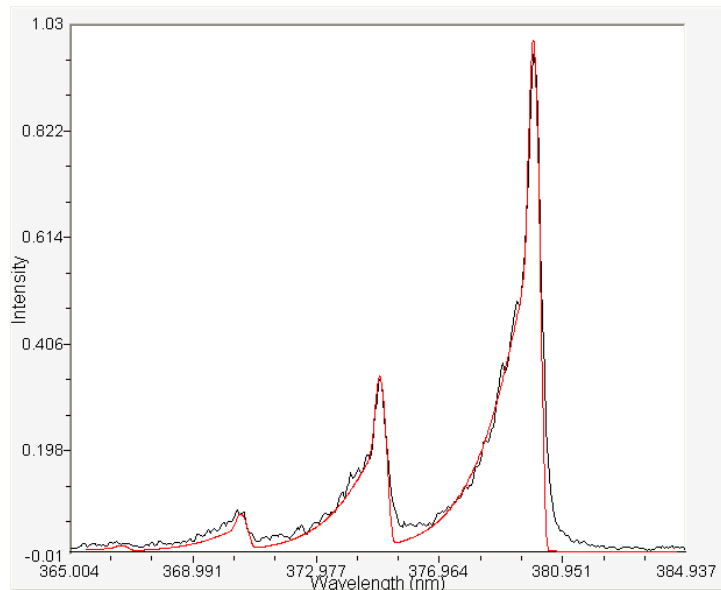


Figura 4.36: Simulação sintética do espectro de N₂ fora da seringa para o plasma de Ar dentro da seringa. Vermelho: $T_e=3200\text{ K}$; $T_v= 1950\text{ K}$; $T_r= 680\text{ K}$; $T_t= 2300\text{ K}$. Preto: Espectro experimental. Os picos acima são os de número 4, 5 e 6 da tabela 4.2 com comprimentos de onda de 370,46nm, 375,06nm e 379,97nm, respectivamente.

Os picos das figuras acima correspondem aos picos 4, 5 e 6 da tabela 4.2. Os melhores ajustes obtidos são mostrados no gráfico e os valores das temperaturas obtidos são os mesmos obtidos na figura 4.35 acima.

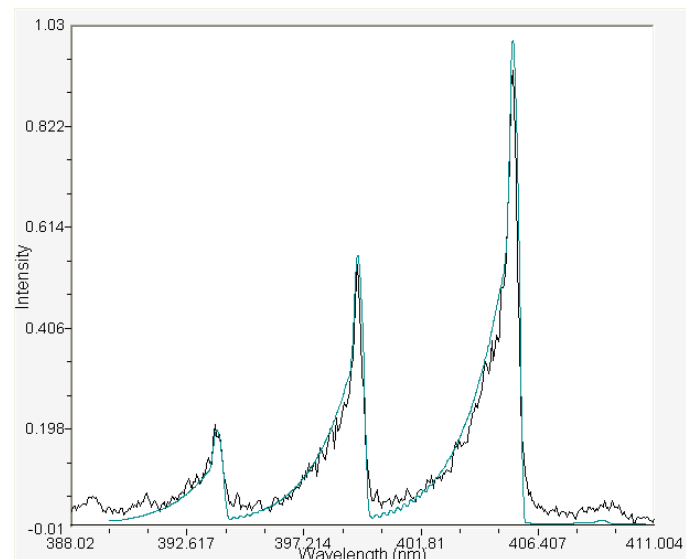


Figura 4.37: Simulação sintética da temperatura do espectro de N₂ fora da seringa para o plasma de Ar dentro da seringa: Cyan: $T_e=3200\text{ K}$; $T_v= 1950\text{ K}$; $T_r= 680\text{ K}$; $T_t= 2300\text{ K}$. Preto: Espectro experimental. Os picos analisados são os picos 7,8 e 9 da tabela 4.2, com comprimentos de onda de 393,71nm, 399,32nm e 405,42nm, respectivamente.

As simulações do Argônio usando as emissões dos sistemas do N2 mostradas acima foram obtidas após inúmeras simulações e ajustes dos parâmetros de simulação. As temperaturas obtidas foram sendo aproximadas para cada conjunto de linhas de modo a obter temperaturas fixas para as principais emissões, dos sistemas de primeiro negativo e segundo positivo, utilizadas.

A temperatura eletrônica corresponde aos estados quânticos principais dos elétrons nos átomos. A medida aproximada a temperatura eletrônica no caso do Ar foi de aproximadamente 3200K. A temperatura vibracional corresponde aos modos de vibração das moléculas e neste caso foi de aproximadamente 1950K. A temperatura rotacional corresponde aos modos de rotação das moléculas, como explicado no capítulo 2 e para o Ar a melhor aproximação foi de 680K. A temperatura rotacional é a de maior interesse nesta análise, pois ela é tida como a temperatura do gás.

A temperatura translacional mede a energia cinética do gás e neste caso, a aproximação obtida nas simulações para o Ar foi de 2300K.

4.2.2 Simulações Sintéticas do Hélio

Nesta seção iremos mostrar as simulações sintéticas do Hélio, utilizando as mesmas emissões utilizadas na análise do Argônio. O espectro avaliado foi obtido fora da seringa com o plasma de He dentro da seringa.

Os valores de intensidade nos espectros experimentais e sintéticos foram normalizados e os resultados apresentados para simulação foram obtidos após várias tentativas de erro e acerto. Após o refinamento deste processo, o melhor espectro sintético obtido e as temperaturas definidas como parâmetros de simulação foram determinados e apresentados nas figuras a seguir.

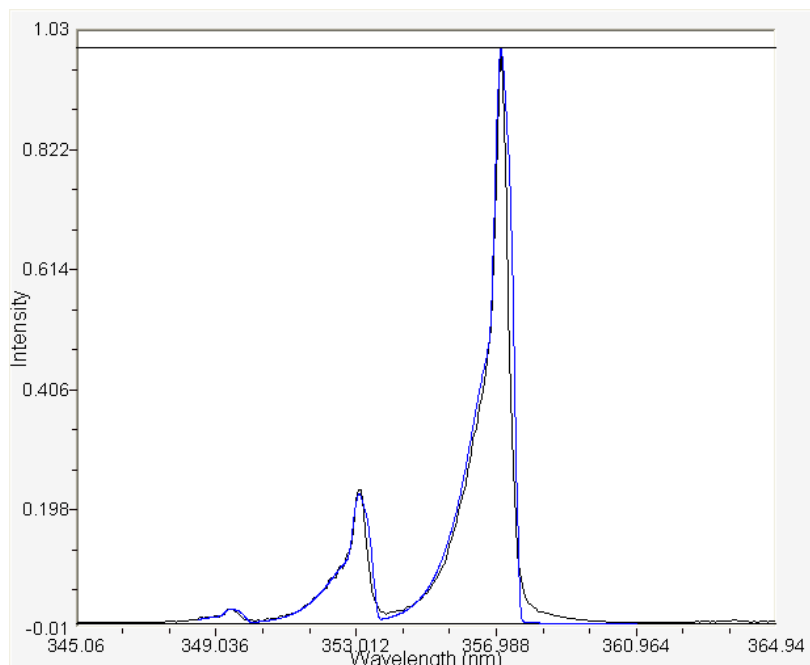


Figura 4.38: Simulação sintética do espectro de N2 fora da seringa para o plasma de He dentro da seringa: $T_e=7000\text{K}$; $T_v= 2650\text{K}$; $T_r= 450\text{K}$; $T_t= 1200\text{K}$. Preto: Espectro experimental. Os picos analisados acima são os picos 2 e 3 da tabela 4.3 com comprimentos de onda de 353,15nm e 357,08nm, respectivamente.

Aqui, como feito no caso do Argônio usamos os picos do N2 observados no plasma fora da seringa. Os picos da figura acima são os picos 2 e 3 apresentados na tabela 4.3. As simulações mostradas são as melhores obtidas pelo ajuste sintético. As temperaturas obtidas foram usadas como referência para os ajustes posteriores mostrados nas figuras seguintes.

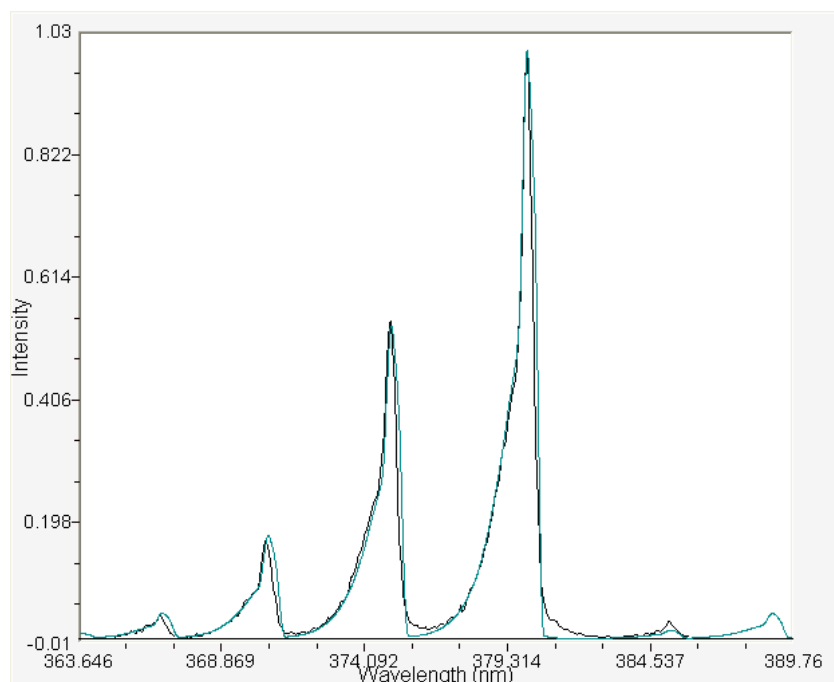


Figura 4.39: Simulação sintética do espectro de N2 fora da seringa para o plasma de He dentro: $T_e=7000\text{K}$; $T_v= 2850\text{K}$; $T_r= 420\text{K}$; $T_t= 1200\text{K}$. Os picos acima correspondem aos picos 4, 5 e 6 da tabela 4.3 com comprimentos de onda de 370,54nm, 375,05nm e 380,04nm, respectivamente.

Na figura 4.39 nota-se a presença de mais picos na análise, em comparação ao espectro anterior mostrado na figura 4.38. Ainda assim, os espectros simulados acompanharam bem os novos picos que surgiram. Isto acontece devido a temperaturas vibracionais maiores neste conjunto de linhas de emissão. Contudo, é importante notar que a temperatura rotacional para estas simulações foi mais baixa que a anterior (420K contra 450K).

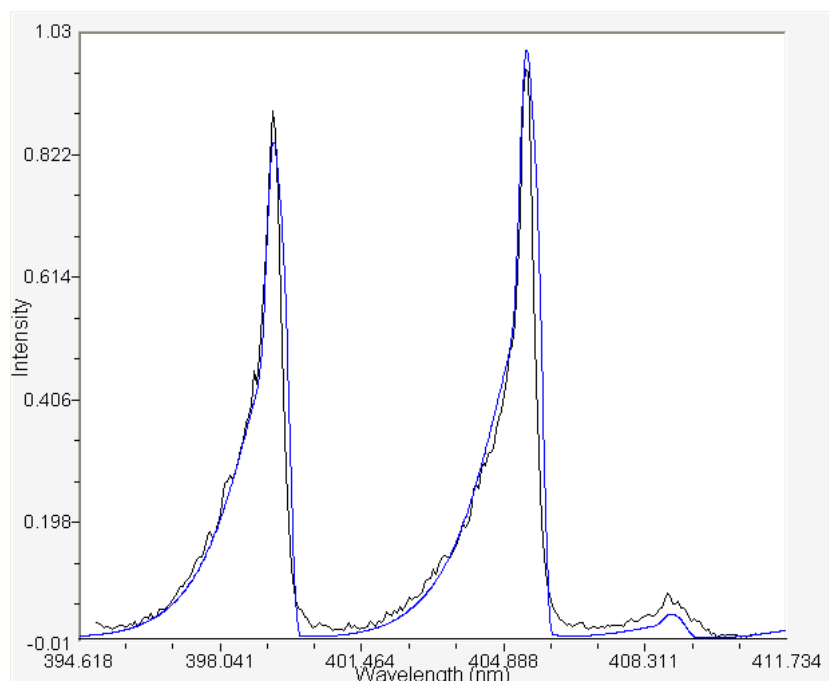


Figura 4.40: Simulação sintética do espectro de N2 fora da seringa para o plasma de He dentro: $T_e=7000\text{K}$; $T_v= 2850\text{K}$; $T_r= 420\text{K}$; $T_t= 1200\text{K}$.

Para este intervalo a simulação foi feita com menos linhas do que no caso anterior. Os picos mostrados acima são os 10 e 11 da tabela 4.3.

As simulações do Hélio usando as linhas de emissão do Nitrogênio foram feitas utilizando os mesmos critérios utilizados para o Argônio.

As quatro temperaturas obtidas foram: $T_e: 7000\text{K}$; $T_r: 420\text{K} \sim 450\text{K}$; $T_v: 2850\text{K}$ e $T_t: 1200\text{K}$.

Podemos agora comparar as temperaturas obtidas para o Argônio e Hélio:

Tabela 4.5: Temperaturas obtidas do nitrogênio molecular para os plasmas de Ar e He fora da seringa.

Plasma	$T_e(\text{K})$	$T_r(\text{K})$	$T_v(\text{K})$	$T_t(\text{K})$
Argônio	3200	680	1950	2300
Hélio	7000	420 ~ 450	2650 ~ 2850	1200

Encerramos este capítulo onde foram mostrados os espectros medidos experimentalmente e as simulações realizadas para os plasmas de Argônio e Hélio. As diferenças entre as temperaturas obtidas são explicadas pelas propriedades de cada

átomo mostradas na tabela 4.1. As simulações foram realizadas apenas para os plasmas de fora da seringa, utilizando os sistemas de emissão do Nitrogênio, para se medir as temperaturas destes indiretamente. O processo todo apresentou algumas dificuldades, como a calibração dos instrumentos e também a realização das simulações por método de tentativa e erro.

Ainda assim, esta análise fornece boas aproximações para as temperaturas desejadas e os resultados contribuem para o desenvolvimento da pesquisa dos plasmas atmosféricos. Outros experimentos forneceram temperaturas próximas dos resultados obtidos aqui, como por exemplo nas referências [55-60].

Capítulo 5: Conclusão

O presente estudo teve por objetivo a realização das medições dos espectros luminosos dos plasmas DBD de Argônio e Hélio obtidos no Dispositivo Jatode Plasma DBD da UNESP Guaratinguetá e também dos espectros do plasma RFDC de Nitrogênio obtido no dispositivo de plasma RFDC do Laboratório de Plasmas da Unicamp. Os espectros experimentais foram analisados e as linhas de emissão observadas foram catalogadas de acordo com espectros conhecidos e linhas tabeladas.

Outro objetivo foi o aprimoramento do uso do software de simulação dos espectros sintéticos SpecAir para obtenção das temperaturas dos plasmas observados.

Os espectros foram analisados com o software para comparação com espectros simulados pelo próprio programa. O programa permitiu o cálculo das temperaturas eletrônica, vibracional, rotacional e translacional dos plasmas e estas temperaturas servem como referência para a caracterização dos referidos plasmas.

No caso do plasma de Argônio foram coletadas amostras espectrais dentro e fora da seringa de vidro do experimento. Os espectros dentro apresentavam linhas de emissão do Argônio e algumas linhas de emissão de H₂O. Os espectros coletados na região fora da seringa apresentavam as linhas de emissão dos sistemas do N₂ excitados pela colisão dos átomos de Ar excitados com as moléculas de N₂ presentes na atmosfera.

Os espectros coletados fora da seringa para o Argônio foram analisados com o programa SpecAir, utilizando as linhas de emissão do N₂ dos sistemas de primeiro negativo e segundo positivo, e as quatro temperaturas foram obtidas: $T_e=3200\text{K}$; $T_r=680\text{K}$; $T_v=1950\text{K}$; $T_t=2300\text{K}$. Estas temperaturas servem como referência para estimar indiretamente a temperatura do plasma de N₂ produzido pelo plasma de Argônio. A temperatura rotacional é normalmente associada à temperatura convencional do gás.

O mesmo procedimento descrito acima para o Argônio foi realizado para o Hélio. O plasma dentro da seringa mostrou algumas das linhas do N₂ com baixa intensidade e linhas atômicas do He com altas intensidades. O plasma fora da seringa apresentou as linhas do N₂ com altas intensidades e as linhas atômicas do He tinham intensidade menor e algumas ficaram ausentes.

As linhas dos sistemas do N₂ excitadas pela colisão dos átomos de He com as moléculas de nitrogênio foram analisadas com o SpecAir. Como no caso do Ar, as quatro temperaturas desejadas foram obtidas: $T_e=7000\text{K}$; $T_r=420\text{K} \sim 450\text{K}$; $T_v=2650\text{K}\sim 2850\text{K}$; $T_t=1200\text{K}$. Com estas temperaturas, pôde-se determinar indiretamente a temperatura do plasma de N₂ produzido pelo plasma de He e também foi mostrado que a temperatura do gás fora da seringa na descarga do Hélio é menor do que a temperatura do Argônio.

Também foram coletados espectros do N₂ do plasma RFDC. Estes apresentaram todos os sistemas de emissão moleculares do nitrogênio observados nos plasmas de Ar e He e outros sistemas que não foram excitados nos plasmas DBD. Isto se deve principalmente aos diferentes mecanismos de produção de plasma e à energia do plasma RFDC ser maior que a do plasma DBD que é de baixa temperatura.

Os espectros produzidos no plasma de N₂ do dispositivo RFDC serviram como referência para comparação com as emissões do N₂ excitados nos plasmas de Ar e He fora da seringa de vidro do dispositivo de jato de plasma DBD.

Esta área de pesquisa tem mostrado resultados muito promissores e a atenção de muitos pesquisadores têm se voltado para os estudos dos plasmas atmosféricos e suas aplicações práticas. A pesquisa teórica também tem evoluído e com as novas ferramentas de análise e novos experimentos, os conhecimentos e o domínio das técnicas de utilização e aplicação deste tipo de plasmas devem crescer significativamente nos próximos anos. Novos caminhos de pesquisa seriam a aplicação deste procedimento de determinação de temperatura para outros dispositivos de plasmas DBD e também outros tipos de plasmas atmosféricos.

O trabalho atual pode ser melhorado com o avanço dos equipamentos, tanto de produção do plasma quanto de obtenção de seus espectros. Além destes, novas ferramentas de análise para caracterização das temperaturas do plasma podem contribuir muito para um melhor entendimento dos processos físicos atuantes neste tipo de plasma. Uma nova versão do SpecAir também saiu recentemente e permitirá análises mais refinadas dos espectros. Trabalhos futuros podem incluir a medição de temperaturas de diferentes dispositivos de plasma DBD com outros gases de trabalho.

Referências

- [1] SIEMENS, W. ,Poggendorff ,Ann. Phys.Chem.102, 66 (1857)
- [2] KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W.; *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*, Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 10, pp. 1819-1828, 1999.
- [3] KOGELSCHATZ, U.; *Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Volume 23, Issue 1, p. 1-46, Mar. 2003.
- [4] RUBIN, M.B.; *The history of ozone. The schönbein period, 1839-1868*, Technion-Israel Institute of Technology, Bull. Hist. Chem., VOLUME 26, Number 1, p. 40-56, 2001.
- [5] STAACK, D. et al; *Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge*, Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 14, p. 700-711, 2005.
- [6] RADU, I.; BARTNIKAS, R.; WERTHEIMER; *Dielectric barrier discharges in atmospheric pressure helium in cylinder-plane geometry: experiments and model*; J. Phys. D: Appl. Phys, Volume 37, p. 449-462, 2004
- [7] BALCON, N. et al; *Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon*, Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 16, p. 217-225., 2007.
- [8] NAVRÁTIL, Z, et. al.; *Comparative study of diffuse barrier discharges in neon an helium*, Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 17, p. 8-17, 2006.
- [9] OKAZAKI, S., et al.; *Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source*, J. Phys. D: Appl. Phys 26, p. 889-892, Reino Unido, 1993
- [10] BRUGGEMAN, P., BRANDENBURG, R.; *Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics*; J. Phys. D: Appl. Phys.; Vol. 46, p. 4640001, 2013.
- [11] PAPPAS, D, et al.; *Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasma*; Surface & Coatings Technology ; Vol. 201, p. 4384-4388, 2006.
- [12] SHENTON, M. J.; STEVENS, G. C.; *Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, p. 2761-2768, 2001.
- [13] SHENTON, M. J.; LOVELL-HOARE, M. C.; STEVENS, G. C.; *Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment*; J. Phys. D: Appl. Phys. 34, p. 2754-2760, 2001.
- [14] TOMOYUKI, K.; HASEGAWA, Y.; SHIRA, H.; *RF microplasma jet at atmospheric pressure: characterization and application to thin film processing*, J. Phys. D: Appl. Phys. 37, p. 1537-1543, 2004.

- [15] CHOY, H. Y., et al.; *Characteristics of atmospheric pressure N₂ cold plasma torch using 60-Hz AC power and its application to polymer surface modification*; Surface & Coatings Technology 193, p. 319-324, 2005
- [16] WAGNER, H. E., et al; *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*; Thin Solid Films 316; p. 117-122, 1998.
- [17] CORKE, T.C.; POST, L. M.; ORLOV, M. D.; *SDBD plasma enhanced aerodynamics: concepts, optimization and application*; Progress in Aerospace Sciences 43, p. 193-217, 2007.
- [18] SIEGE, M. W.; FITE, L. W.; *Terminal Ions in Weak Atmospheric Pressure Plasmas. Applications of Atmospheric Pressure Ionization to Trace Impurity Analysis in Gases*; The Journal of Physical Chemistry, Vol. 80, n. 26, p. 2871–2881, 1976.
- [19] ELIASSON, B., et al.; *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharge*; J. Phys. D: Appl. Phys 20, p. 1421, 1987
- [20] MOREAU, E., et al; *Electric wind produced by surface plasma actuator: a new dielectric barrier discharge based on a three-electrode geometry*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, p. 115204, 2008.
- [21] PAPADAKIS, A. P.; ROSSIDES, S.; METAXAS, A.C.; *Microplasmas: a Review*; The Open Applied Physics Journal, vol. 4, p. 45-63, 2011.
- [22] KONG, M. G., et al; *Plasma medicine: an introductory review*; New J. Phys. 11, p. 115012, 2009.
- [23] PARK, G. Y., et al; *Atmospheric-pressure plasma sources for biomedical applications*; Plasma Sources Sci. Technol. 21, p. 043001, 2012.
- [24] DOBRYNIN, D., et al; *Physical and biological mechanisms of direct plasma interaction with living tissue*; New Journal of Physics 11, p. 115020, 2009.
- [25] POMPL, R. et al; *The effect of low-temperature plasma on bacteria as observed by repeated AFM imaging*, New Journal of Physics 11, p.115023, 2009.
- [26] CHIANG, M.H., et al; *Inactivation of E. coli and B. subtilis by a parallel-plate dielectric barrier discharge jet*, Surface & Coatings Technology 204, p.3729–3737, Elsevier, 2010.
- [27] KANG, W., et al; *Atmospheric-pressure cold plasma jet for medical applications*, Surface & Coatings Technology 205, p.418–421, Elsevier, 2010.
- [28] EHLBECK, J., et al; *Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination*; J. Phys. D: Appl. Phys. 44, p. 013002, 2011.
- [29] KUCHENBECKER, M., et al; *Characterization of DBD plasma source for biomedical applications*; J. Phys. D: Appl. Phys 42, p. 045212, 2009.
- [30] LU, X. et al, *An RC plasma device for sterilization of root canal of teeth*, IEEE Transactions on Plasmas Science, Vol. 37, No. 5, p. 668-673, Maio, 2009.
- [31] BENEDIKT, J., et al; *Phase Resolved optical emission spectroscopy of coaxial microplasma jet operated with He and Ar*, The European Physics Journal D, Vol. 60, Issue 3, p. 539-546, Dezembro 2010.

- [32] CARBONE, E. A. D., et al; *Experimental investigation of the electron energy distribution function (EEDF) by Thomson scattering and optical emission spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. 45, p. 475202, 2012.
- [33] BIBINOV, N. et al; *Spectroscopic characterization of an atmospheric pressure μ -jet plasma source*, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, p. 345204, 2011.
- [34] KLOC, P. et al, *An investigation of dielectric barrier discharge in Ar and Ar/NH₃ mixture using cross-correlation spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43. p. 345205, 2010.
- [35] SIMEK, M. et al, *ICCD microscopic imaging of a single micro-discharge in surface coplanar DBD geometry: determination of the luminous diameter of N₂ and Ar streamer*; Plasma Sources Sci. Technol. 20, p. 025105, 2011.
- [36] HODER, T. et al, *A comparative study of three different types of barrier discharges in air at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, p. 124009, 2010.
- [37] JIA, F. et al, *Laser scattering diagnosis of a 60 Hz non-equilibrium atmospheric pressure plasma jet*, Appl. Phys. Express 4, p. 026101, 2011.
- [38] <http://www.specair-radiation.net/> acessado em janeiro de 2012.
- [39] LAUX, C.O. et al; *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. 12, p. 125-138, 2003.
- [40] STAACK, D. et al; *Rotational and vibrational temperature measurements of atmospheric pressure normal glow plasma discharges in air, nitrogen, argon and helium*; Plasma Science, s.p., 2006.
- [41] HOFFMAN, S. et al; *Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets*; Plasma Sources Sci. Technol. 20, p. 065010, 2010.
- [42] VERREYCKEN, T. et al; *Validation of gas temperature measurements by OES in an atmospheric air glow discharge with water electrode using Rayleigh scattering*, Plasma Sources Sci. Technol. 20, p. 024002, 2011.
- [43] BIBINOV, N.K.; FATEEV, A.A.; WIESEMANN, K; *Variations of the gas temperature in He/N₂ barrier discharges*, Plasma Sources Sci. Technology, Vol. 10 p 579-588, , Institute of Physics Publishing, 2001
- [9][44] LAUX, C. O. *Optical Diagnostics and radiative emission of air plasmas*, Ph. D. Dissertation, Stanford University, EUA, 1993.
- [45] FUJIMOTO, T., MCWHIRTER, R.W.P.; *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*; Phys. Rev. A. 42, p. 6588-6601, 1990.
- [46] DRAWIN, H. W.; *Validity conditions for Local Thermodynamic Equilibrium*; Z. Physik 228, p. 99-119, 1969.

- [47] MAHLER, G.; FOURIKIS, A.; *Non-equilibrium plasma: Theory and experiment*; Journal of Luminescence, Vol. 30, Issues 1-4, p. 18-36, Elsevier, Fevereiro, 1985.
- [48] BECKER, H., et al; *Non-Equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*, 1ª edição, Londres: Institute of Physical Publishing CRC Press, 2005.
- [49] HERZBERG, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure of Diatomic Molecules*, Vol. I *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, 2nd Edition, EUA, 1950.
- [50] Daltrini, A.M; *Espectroscopia no ultravioleta no vácuo e visível no Tokamak Nova-Unicamp*, Dissertação de Mestrado, IFGW, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- [51] Griem, H. R; *Plasma Spectroscopy*, University of Maryland, Ed. McGraw-Hill, EUA, 1964.
- [52] RONCHI, G.; *Estudos de descargas de plasma contínuas*, Dissertação de Mestrado, IFGW, UNICAMP, 2012.
- [53] *Instructions for using Quartz Halogen Lamp Standards of Spectral Radiance*, EPLAB, Manual para uso da lâmpada de quartzo alógena, Newport, EUA. 1992
- [54] Mello, C. B , Kostov, K.G, Machida, M.; Hein, L.R.O, Campos, K. A., *Surface modification of polycarbonate by atmospheric pressure plasma jet*, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, Vol. 40, No. 11, 2800-2805, November, 2012.
- [55] IZA, F., HOPWOOD, J. A.; *Rotational, vibrational, and excitation temperatures of a microwave-frequency microplasma*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 32, No.2, p. 498-504, Abril 2004.
- [56] HOFFMAN, S. et al; *Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets*, Plasma Sources Sci. Technol. 20, p. 065010, 2011.
- [57] CHANG, Z., et al, *Diagnosis of gas temperature, electron temperature, and electron density in helium atmospheric pressure plasma jet*, Physics of Plasmas 19, p. 073513, 2012.
- [58] KIM, J. et al; *Microwave-excited atmospheric-pressure plasma jets using a microstrip line*, Appl. Phys. Lett. 93, p. 191505-191505-3, 2008.
- [59] SEO, Y.S., et al; *Comparative studies of atmospheric pressure plasma characteristics between He and Ar working gases for sterilization*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 38, p. 2954 – 2962, 2010.
- [60] ZHU, X., PU, Y.; *Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by line-ratio method*; J. Phys. D: Appl. Phys 43, p. 403001, 2010.