

Disociación del CF_2Cl_2 con un láser de CO_2

J. CODNIA, M. L. AZCARATE.

CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET).

ZUFRIATEGUI 4380. (1603) VILLA MARTELLI BUENOS AIRES ARGENTINA.

e-mail : azcarate@udceilap.edu.ar, codnia@udceilap.edu.ar

Se usó un láser de CO_2 TEA sintonizable, construido en el laboratorio, para disociar al CF_2Cl_2 . El modo ν_8 del CF_2Cl_2 , (923 cm^{-1}), es resonante con la línea P(42) de la banda de $10,6 \mu\text{m}$ del láser de CO_2 . Los productos de la descomposición se identificaron por espectrometría IR y de masas. El rendimiento de la reacción se determinó por espectroscopía IR del reactivo y del producto $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, y por fluorescencia IR del CF_2Cl_2 , observándose la fluorescencia del modo ν_1 (1098 cm^{-1}). Se estudió la dependencia del rendimiento de la reacción del número de pulsos y de la fluencia del láser, así como de la presión en muestras puras y en mezclas con un gas no absorbente (N_2).

A homemade tunable TEA CO_2 laser was used to study the multiple-photon dissociation of CF_2Cl_2 . The ν_8 vibrational mode of CF_2Cl_2 , (923 cm^{-1}), is resonant with the P(42) rotational line of the $10,6 \mu\text{m}$ emission band of the CO_2 laser. The decomposition products were identified by IR and mass spectrometry. The reaction yield was determined from IR spectroscopy of the reactant and of the product $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, and from IR fluorescence of the ν_1 vibrational mode of CF_2Cl_2 , (1098 cm^{-1}). The dependence of the reaction yield on the number of laser pulses and fluence as well as on sample pressure both in pure samples and in mixtures with N_2 is reported.

I. INTRODUCCION

La disociación multifotónica (DMF) del CF_2Cl_2 ha sido ampliamente estudiada en condiciones experimentales colisionales y no colisionales¹⁻⁹. Por irradiación del modo ν_6 (923 cm^{-1}) como del modo ν_1 (1102 cm^{-1}), se obtiene la misma cantidad de disociación. La DMFIR ocurre a través de dos canales de disociación de endotermicidad casi idéntica descrito por las reacciones (1) y (2). Si bien es energéticamente más desfavorable, el canal (1) es el principal canal de disociación con un rendimiento dependiente de la fluencia del láser entre 0,9 y 0,96^{5,8}.

En cuanto a los productos de la disociación, los resultados son más ambiguos. En algunos casos se ha detectado formación de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ y CF_3Cl ¹⁰, en otros además se ha detectado formación de C_2F_4 ^{11,12}, y en otros se ha detectado solamente formación de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ ^{9,13}.

A juzgar por los resultados mencionados anteriormente, los productos de la disociación dependen fuertemente de las condiciones experimentales.

Como paso previo al estudio de la disociación del CF_2Cl_2 en mezclas $\text{CF}_2\text{Cl}_2 / \text{O}_3$, se ha re-examinado la DMFIR del CF_2Cl_2 puro a fin de optimizar las condiciones experimentales. Se usó un láser de CO_2 TEA sintonizable, construido en el laboratorio, para disociar al CF_2Cl_2 . El modo ν_6 del CF_2Cl_2 , (923 cm^{-1}), es resonante con la línea P(42) de la banda de $10,6 \mu\text{m}$ del láser de CO_2 . Los productos de la descomposición se identificaron mediante espectrometría IR y de masas. El rendimiento de la reacción se determinó por espectrometría IR del reactivo y del producto $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, y por fluorescencia IR del CF_2Cl_2 , observándose la fluorescencia de los modos ν_1 (1098 cm^{-1}). Se estudió la dependencia del rendimiento de la reacción del número de pulsos y de la fluencia del láser, así como de la presión en muestras puras y en mezclas con un gas no absorbente, N_2 .

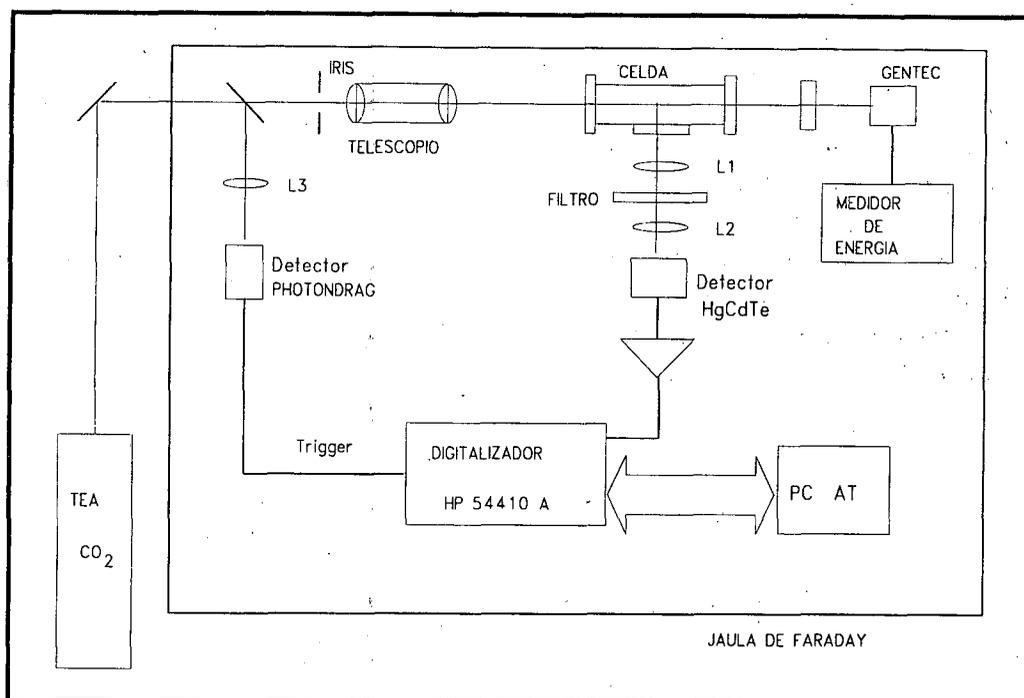


Figura 1 : Dispositivo experimental

II. PARTE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 1. Los espectros de absorción IR de la muestra antes y después de la irradiación con m pulsos se obtuvieron con un espectrómetro FTIR Perkin-Elmer System 2000.

La determinación de los productos de la disociación por espectrometría de masas se realizó mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear Laboratories, EMBA II.

III. ANALISIS

Dado que la fracción de moléculas disociada por pulso varía considerablemente con el número de pulsos, la fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 luego de m pulsos, N_m/N_0 , se calculó mediante la expresión (3) :

$$\frac{N_m}{N_0} = \prod_{k=1}^m \left[1 - \frac{V_i}{V_c} f_k \right] \quad (3)$$

$$f(\Phi, \alpha, \beta) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} h_{ij}(\Phi) \alpha^{i-1} \beta^j \quad (4)$$

donde N_0 es el número inicial de moléculas de CF_2Cl_2 , V_i es el volumen cilíndrico irradiado, V_c es el volumen de la celda y $f(\Phi, \alpha, \beta)$ es la probabilidad de disociación por pulso dada por la expresión (4)¹⁴, siendo Φ la fluencia, α es la presión parcial de CF_2Cl_2 y β es la presión parcial de producto y de gas no reactivo. La dependencia de la probabilidad media de disociación por pulso, $\langle f \rangle$, de la fluencia, Φ , se calculó como

$$\langle f \rangle = \frac{V_c}{V_i} \left[1 - \left(\frac{N_m}{N_0} \right)^{1/m} \right] \quad (5)$$

IV. RESULTADOS

En el rango de fluencias $0,7-3 \text{ J/cm}^2$ de la línea 10P(42) del láser de CO_2 y para el rango de presiones $0,25-15 \text{ Torr}$ de CF_2Cl_2 , se identificó mediante espectrometría IR y de masas al $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ como el principal producto de la descomposición y se detectaron pequeñas cantidades de CF_3Cl .

Se obtuvo una velocidad de crecimiento constante de la intensidad de fluorescencia del modo ν_6 del CF_2Cl_2 de $0,8 \mu\text{s}^{-1}$ al irradiar 1 Torr de reactivo con un rango de fluencias de $0,18 - 2,7 \text{ J/cm}^2$. Este valor corresponde a un $\tau \approx 1,25 \mu\text{s}$ que coincide con el límite de detección del sistema de medición.

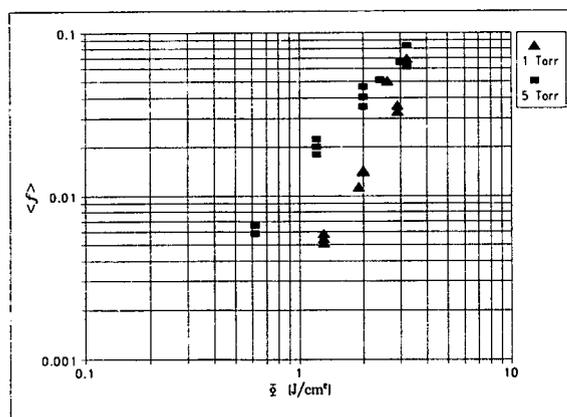


Figura 2 : Dependencia de la probabilidad media de descomposición por pulso de la fluencia, para las presiones de 1 y 5 Torr de CF_2Cl_2 .

La Fig. 2 muestra, para 1 y 5 Torr de CF_2Cl_2 , la dependencia de la probabilidad media de disociación por pulso, $\langle f \rangle$, de la fluencia, Φ .

La Fig. 3 muestra la dependencia de la fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 del número de pulsos para distintas presiones de reactivo irradiadas con una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$. Se muestran también las curvas calculadas a partir de las ec. (3) y (4) con los valores de los coeficientes presentados en la Tabla 1

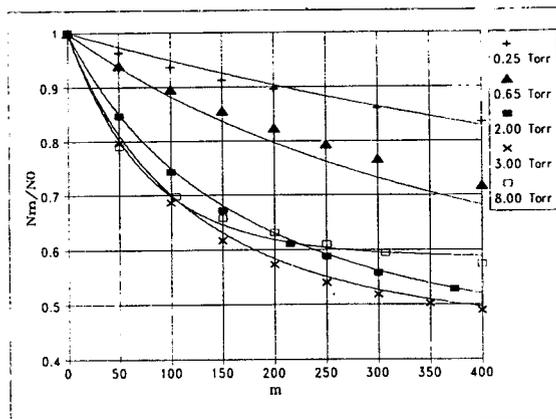


Figura 3 : Dependencia de la fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 del número de pulsos para cinco presiones iniciales de reactivo, irradiadas con una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$

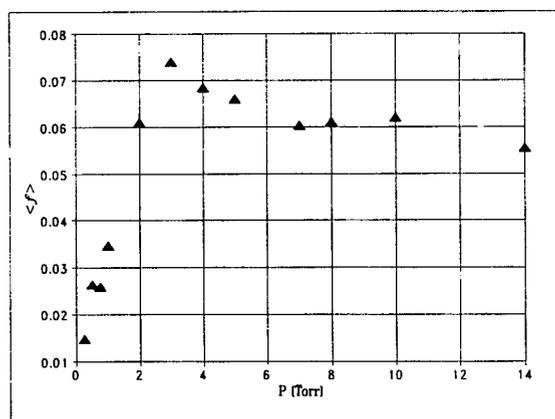


Figura 4 : Dependencia de la probabilidad media de disociación por pulso de la presión de CF_2Cl_2 medida luego de 200 pulsos y una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$.

Tabla 1

$h_{10} = 0$
$h_{20} = (6,11 \pm 0,18) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$
$h_{11} = (-8,22 \pm 0,32) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$
$h_{12} = (-1,13 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-2}$
$h_{30} = (-0,55 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-2}$.

La dependencia de $\langle f \rangle$ de la presión de CF_2Cl_2 , para un mismo número de pulsos y una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$, se muestra en la Fig. 4.

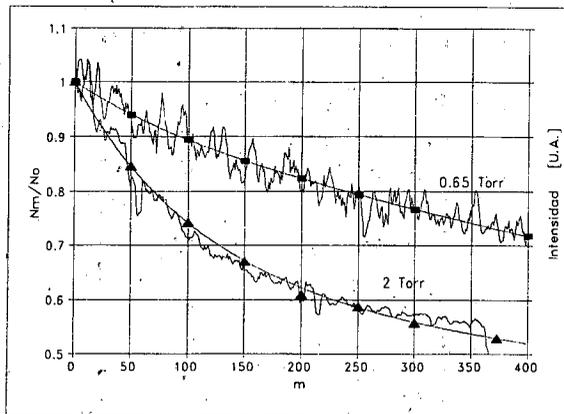


Figura 5 : Intensidad de fluorescencia y fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 vs número de pulsos para 0,65 y 2 Torr irradiadas con una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$.

La Fig. 5 muestra el gráfico de la intensidad de fluorescencia y de la fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 vs. el número de pulsos para 0,65 y 2 Torr de reactivo irradiadas con una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$. La dependencia de $\langle f \rangle$ de la presión de N_2 para una presión de CF_2Cl_2 de 0,5 Torr y una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$, se muestra en la Fig. 6.

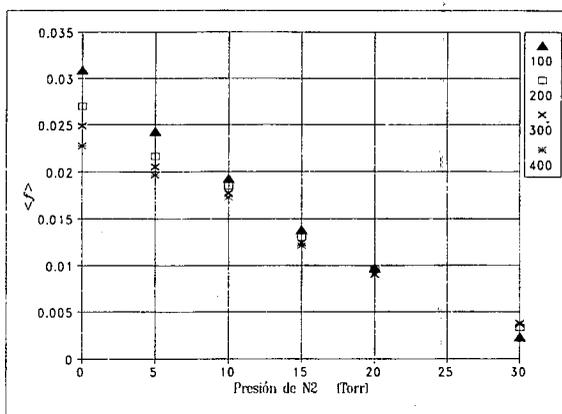
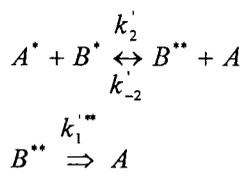
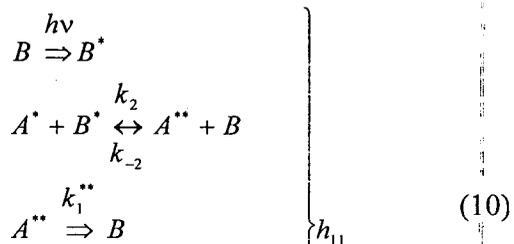
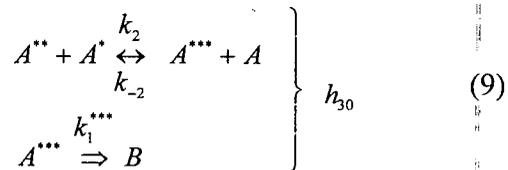
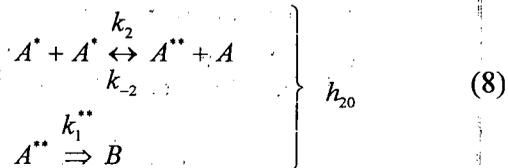
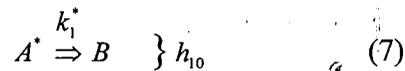


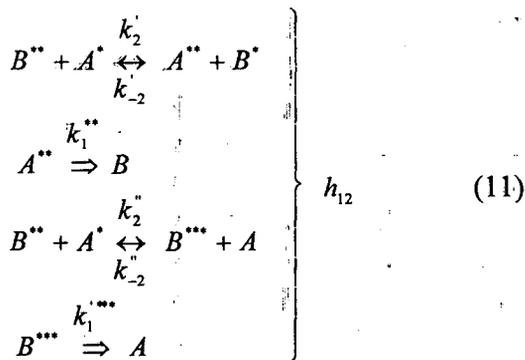
Figura 6 : Dependencia de la probabilidad media de disociación por pulso de la presión de N_2 para una presión de 0,5 Torr de CF_2Cl_2 , una fluencia de $2,6 \text{ J/cm}^2$ y luego de cuatro números de pulsos totales

V. CONCLUSIONES

La probabilidad de disociación por pulso puede describirse mediante un desarrollo en serie de potencias de la presión de reactivo y de producto. Los parámetros h_{ij} más significativos en el ajuste de N_m/N_0 corresponden al esquema de colisiones dado por las ecuaciones (6) a (11).

La dependencia de $\langle f \rangle$ de la fluencia puede describirse como $\langle f \rangle \propto \Phi^n$ con $n = 1,92 \pm 0,35$. El aumento inicial de $\langle f \rangle$ al aumentar la presión de CF_2Cl_2 hasta alcanzar un máximo para 3 Torr se debe a la contribución de las colisiones al llenado del hueco rotacional. La disminución posterior de $\langle f \rangle$ al aumentar la presión de CF_2Cl_2 se debe a la desactivación colisional de las moléculas de CF_2Cl_2 excitadas por transferencia de energía V-T.





Se encontró una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y la fracción remanente de moléculas de CF_2Cl_2 .

El agregado de N_2 desactiva por colisiones a las moléculas de CF_2Cl_2 excitadas y en consecuencia produce una disminución de la probabilidad media de disociación del CF_2Cl_2 por pulso.

Referencias

- 1 J. W. Hudgens. J. Chem. Phys. **68**, 777 (1978).
- 2 A. S. Sudbo, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y.T. Lee. J. Chem. Phys. **68**, 1306 (1978).

3. J. C. Stephenson, D. S. King. J. Chem. Phys. **69**, 1485 (1978).
4. D. S. King, J. C. Stephenson. J. Am. Chem. Soc. **100**, 7151 (1978).
5. R. J. S. Morrison, E. R. Grant. J. Chem. Phys. **71**, 3537 (1979).
6. R. J. S. Morrison, R. F. Loring, R. L. Farley, E. R. Grant. J. Chem. Phys. **75**, 148 (1981).
7. A. S. Sudbo, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y. T. Lee. J. Chem. Phys. **70**, 912 (1979).
8. D. Krajnovich, F. Huisken, Z. Zang, Y. R. Shen, Y. T. Lee. J. Chem. Phys. **77**, 5977 (1982).
9. P. Ma, K. Sugita, S. Arai. Chem Phys. Lett. **137**, 591 (1987).
10. G. A. Hill, E. Grunwald, P. Keenh. J. Am. Chem. Soc. **99**, 6521 (1977).
11. G. Folchar, W. Braun. J. Photochem. **8**, 341 (1978).
12. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, J. P. Mittal. Appl. Phys. B **53**, 108 (1991).
13. J. S. J. Chou, E. R. Grant. J. Chem. Phys. **74**, 384 (1981).
14. G. A. McRae, A. B. Yamashita, J. W. Goodale. J. Chem. Phys. **92**, 5997 (1990).