

Disociación multifotónica IR del CF₂Cl₂ en presencia de O₂

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 TEA de CO₂ sintonizado en la línea de emisión 10P(42) para disociar multifotónicamente al CF₂Cl₂ en mezclas de CF₂Cl₂ / O₂. Los productos de la descomposición se analizaron por espectrometría IR y de masas, identificándose solamente CF₂O y Cl₂. Se observó y analizó la fluorescencia IR del fotoproducto CF₂O.

A homemade TEA CO₂ laser, tuned to the 10P(42) emission line, was used to multiple-photon dissociate CF₂Cl₂ in CF₂Cl₂ / O₂ mixtures. The decomposition products were analyzed by IR and mass spectrometry. CF₂O and Cl₂ were the only products identified. IR fluorescence from CF₂O photoproduct was observed and analyzed.

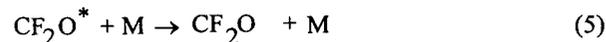
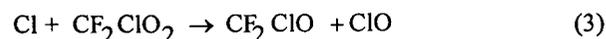
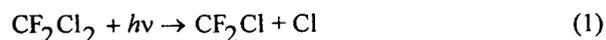
I. INTRODUCCION

Durante la última década varios grupos de investigación han estado estudiando reacciones que involucran al ozono, los óxidos de nitrógeno y los clorofluorocarbonos debido al interés atmosférico que éstas presentan. En particular la aparición de pequeñas concentraciones de Cl provenientes de la disociación UV de los freones en la estratósfera resulta ser importante entre los mecanismos que tienden a disminuir la concentración global del ozono. Por otro lado los radicales generados en dicha disociación también reaccionan con el O₂ y el O₃ afectando así el balance final de este último.

En esta línea de investigación se han realizado varios trabajos experimentales utilizando, entre otras, las técnicas de Flash Photolysis^{1,4} y de disociación multifotónica IR (DMFIR)^{5,6} para inducir estas reacciones y las de espectrometría de masas resuelta en el tiempo^{1,4,6} y fluorescencia IR resuelta en el tiempo (FIR)^{5,7} para el seguimiento de los productos. Sin embargo los complicados mecanismos propuestos involucran varias reacciones de las cuales, en algunos casos, se tiene solo un valor estimado de las velocidades de reacción.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la disociación del CF₂Cl₂ en mezclas de CF₂Cl₂/O₂.

El mecanismo ampliamente aceptado³ para explicar esta reacción es :



Se observó la formación de CF₂O excitado vibracionalmente como producto de la reacción del O₂ con radicales CF₂Cl utilizando la técnica de FIR. Los radicales se generaron de manera controlada mediante la DMFIR del CF₂Cl₂⁸. Si bien estos productos han sido confirmados anteriormente, hay pocos datos cinéticos sobre las reacciones 2 y 5.

A partir de este esquema se calculó la variación de la concentración de CF₂O* mediante la resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales (6)–(10) descritas en la página siguiente.

Inicialmente se resolvió este sistema de ecuaciones en forma aproximada a fin de visualizar mejor la importancia relativa de las reacciones.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se usó un láser de CO₂ TEA, construido en el laboratorio sintonizado en la línea 10P(42) resonante con el modo ν_6 del CF₂Cl₂ (923 cm⁻¹). La fluorescencia IR emitida por el gas se observó con un detector de TeCdHg Judson Infrared en la banda de 5,3 μm . Una ventana de Za colocada perpendicular al haz del láser permitía eliminar la emisión en 10 μm . El modo ν_1 del CF₂O se aisló mediante un filtro gaseoso consistente en una celda de 5 cm de largo cargada con 760 Torr de CF₂Cl₂ colocada entre la celda de fluorescencia y el detector. La señal detectada se amplificó con un pre-amplificador de bajo ruido y se digitalizó con un osciloscopio digital Hewlett-Packard 54510A. Las señales se promediaron y analizaron con una computadora PC 486. La reflexión del haz del láser sobre un separador de haz de SeZn se utilizó para disparar el sistema de adquisición de datos con un fotodetector rápido Moletron. El análisis de los productos de la disociación se realizó mediante espectrometría IR con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier Perkin Elmer FTIR 2000.

$$\frac{d[\text{CF}_2\text{Cl}]}{dt} = -k_2[\text{O}_2][\text{M}][\text{CF}_2\text{Cl}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{CF}_2\text{ClO}_2]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{M}][\text{CF}_2\text{Cl}] - k_3[\text{Cl}][\text{CF}_2\text{ClO}_2] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{CF}_2\text{ClO}]}{dt} = k_3[\text{Cl}][\text{CF}_2\text{ClO}_2] - k_4[\text{CF}_2\text{ClO}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{CF}_2\text{O}^*]}{dt} = k_4[\text{CF}_2\text{ClO}] - k_5[\text{M}][\text{CF}_2\text{O}^*] \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = -k_3[\text{Cl}][\text{CF}_2\text{ClO}_2] + k_4[\text{CF}_2\text{ClO}] \quad (10)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Se disociaron muestras de CF_2Cl_2 en el rango de presiones 0,25-2 Torr en mezclas con O_2 en el rango de presiones entre 0,05 y 5 Torr con una fluencia entre 2,4 y 3 J/cm^2 . La cantidad, X, de radicales CF_2Cl generados por pulso se calculó a partir de la expresión:

$$X = 2,83 \cdot 10^{12} (P_0 + 0,4) P_0 \Phi^{2,73} \text{ cm}^{-3} \text{ molec}$$

siendo P_0 la presión inicial de CF_2Cl_2 , en Torr, y Φ la fluencia en J/cm^2 . El número de radicales por pulso, en las condiciones de este trabajo resultó ser de 10^{13} molec cm^{-3} , siempre mucho menor que el número de moléculas de O_2 de forma tal que la reacción (2) se la pueda considerar de pseudo primer orden.

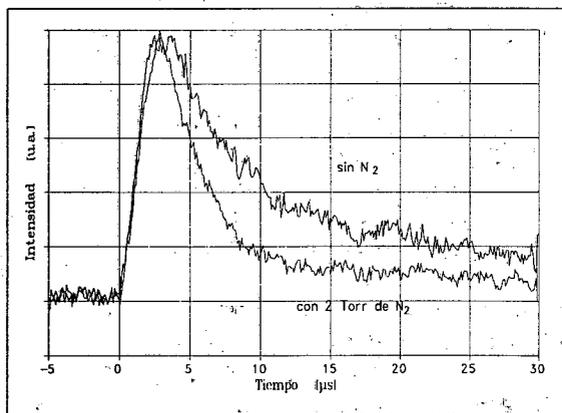


Figura 1: Señal de fluorescencia típica del CF_2O^* correspondiente al modo ν_1 , observada en $5,3 \mu\text{m}$, con y sin el agregado de N_2 .

La expresión fenomenológica para la concentración de radicales se obtuvo⁸ al caracterizar la disociación del CF_2Cl_2 puro y en mezclas con N_2 en un rango de presiones de 0,25-14 Torr de CF_2Cl_2 , 0-60 Torr de N_2 e

irradiando con fluencias desde el umbral de disociación hasta $3,2 \text{ J}/\text{cm}^2$. Luego de la disociación los productos se analizaron por espectrometría IR observándose como único producto carbonado al CF_2O .

Se irradió el CF_2Cl_2 por debajo del umbral de disociación y no se observó fluorescencia a través del filtro gaseoso concluyéndose que la emisión observada provenía mayoritariamente del CF_2O .

La Figura 1 muestra una señal típica de fluorescencia en mezclas de $\text{CF}_2\text{Cl}_2 / \text{O}_2$ con y sin N_2 luego de promediar 150 pulsos. La señal consistía en una trepada seguida de un decaimiento rápido y uno lento. El análisis de estas señales se realizó ajustando las mediciones con una función suma de tres exponenciales teniendo en cuenta así la trepada y las dos relajaciones. Los datos se deconvolucionaron para tener en cuenta el ancho de banda del sistema de detección.

La Figura 2 muestra una señal medida y el ajuste realizado.

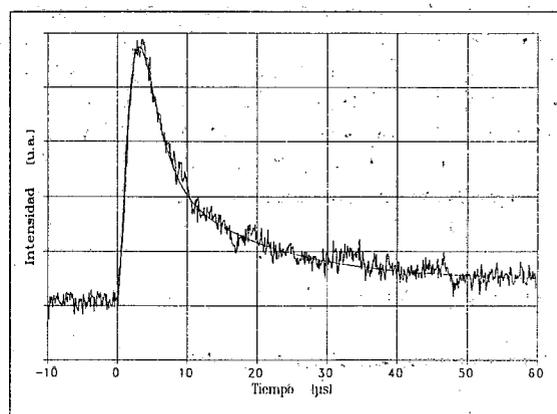


Figura 2: Superposición de una señal de fluorescencia típica y el ajuste con una función suma de tres exponenciales.

A partir de la resolución aproximada del sistema de ec. (6) - (10) y de simulaciones numéricas se pudieron asociar la trepada a la velocidad de formación del CF_2O y las caídas rápida y lenta con las velocidades de relajación

V-V y V-T/R del CF_2O^* , respectivamente. Esto se verificó encontrándose una dependencia de la trepada de las presiones de O_2 y N_2 característica de una reacción termolecular.

La Figura 3 muestra la velocidad de trepada de la señal de fluorescencia en función de la presión total para distintas composiciones de la mezcla.

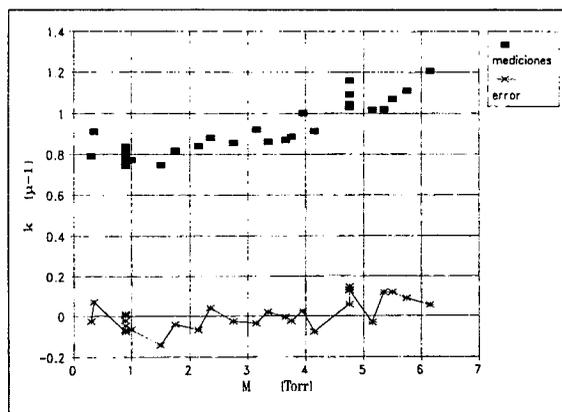


Figura 3 : Dependencia de la velocidad de formación del CF_2O^* de la presión total y su error relativo.

Del análisis de estos datos mediante regresión no lineal se obtuvo :

$$k_2 = 5,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

Dado que en el gráfico no es evidente la dependencia de k_2 de la concentración de O_2 y de la presión total, también se muestra el error relativo entre el valor ajustado y el medido correspondiente a cada dato observándose que éste no supera el 20 % en ningún caso. Mediante regresión lineal de los decaimientos de la señal de fluorescencia versus la presión total se obtuvo la velocidad de relajación V-V del CF_2O^* :

$$k_5 = 2,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (12)$$

estando este valor de acuerdo con Awadesh Kumar et al⁵.

La gran velocidad de relajación se debe a la proximidad energética entre el modo observado v_1 y el primer sobretono del modo v_2 y otras combinaciones entre modos⁷ lo que permite una interacción V-V cuasi-resonante.

Considerando que la concentración de Cl no cambia significativamente durante los primeros 50 μs y que la reacción (2) es de pseudo primer orden debido al exceso de O_2 con el que se trabajó en todas las experiencias, el sistema de ecuaciones diferenciales (6) - (10) se puede resolver de forma exacta. Si las reacciones (3) y (4) además son lo suficientemente rápidas la evolución temporal del CF_2O^* queda gobernada por las velocidades de las reacciones (2) y (5) obteniéndose una señal de fluorescencia del tipo:

$$I(t) = I_0 \frac{\exp(-\beta t) - \exp(-\alpha t)}{\alpha - \beta} \quad (13)$$

con $\alpha = k_2 [O_2][M]$ y $\beta = k_5 [M]$, las velocidades de formación del peróxido y de relajación V-V del CF_2O^* , respectivamente. La caída lenta corresponde a la relajación V-T/R del CF_2O^* pero al ser por lo menos un orden de magnitud más lenta no se tiene en cuenta en el decaimiento monoexponencial propuesto (ec. (5)).

Este análisis simplificado permitió asignar un proceso a cada coeficiente obtenido del ajuste y fue corroborado con la resolución del sistema de ec. (6) - (10) numéricamente. En las simulaciones de los primeros 20 μs se encontró que la concentración de Cl cambia en menos de una parte en 1000 lo cual es razonable ya que por cada Cl consumido rápidamente se libera otro mediante la ec.(4). Los valores de k_3 y k_4 para la velocidad de las reacciones (3) y (4) se obtuvieron de la literatura^{2,3}. El valor de $k_4 > 0,7 \mu s^{-1}$ es alto y aún así es una cota inferior. Por otro lado el de k_3 es también grande pero no alcanza para reproducir los datos.

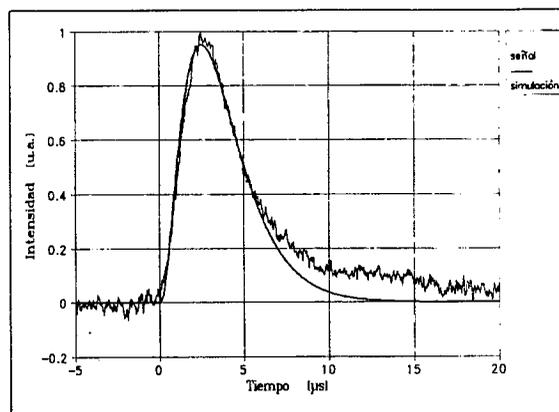
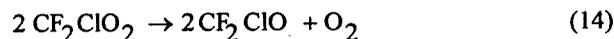


Figura 4 : Superposición de una señal de fluorescencia típica y el resultado de la resolución numérica.

Otro sumidero de radicales peróxido, propuesto por Carr et al² es :



pero tiene en las simulaciones un efecto menor lo cual era de esperar ya que la reacción entre radicales es mucho menos probable que con Cl. La gran velocidad de k_3 podría deberse a que la concentración de Cl sea superior a la estimada ya que fluctuaciones en la energía del láser pueden cambiar el rendimiento de la disociación significativamente. En segundo lugar el ClO puede ser otra fuente de Cl. Para evaluar esto se seguirá en tiempo real la concentración de ClO mediante la técnica de absorción UV.

IV. CONCLUSIONES

Se midió la velocidad de la reacción termolecular (ec. (2)) obteniéndose un valor cercano a las estimaciones encontradas en la literatura⁶. Adicionalmente se obtuvo la velocidad de relajación V-V del CF_2O^* . Con estos valores de k_2 y k_3 , la Fig. 4 muestra una simulación típica junto con la señal medida observándose una excelente concordancia.

Esto verifica la hipótesis de que la velocidad de crecimiento de la señal de fluorescencia corresponde a la velocidad de la reacción termolecular.

REFERENCIAS

1. D. G. Ralph, R. P. Wayne J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **78**, 1815-1823 (1982).
2. R. W. Carr, D. G. Peterson, F. K. Smith. J. Phys. Chem., **4**, **90**, 607-614 (1986).
3. F. Wu, R. W. Carr. J. Phys. Chem., **4**, **96**, 1743-1748 (1992).
4. S. B. Moore, R. W. Carr. J. Phys. Chem., **4**, **94**, 1393-1400 (1990).
5. A. Kumar, R. K. Vatsa. P. D. Naik, K. V. S. Rama Rao. Phys. Chem. Phys. Letters, **208**, 385-391 (1993).
6. A. Karbach, C. Sayer, P. Hess. Chem. Phys., **96**, 461-471 (1985).
7. R. Lesclaux, F. Caralp. Int. J. Chem. Kinet. **16**, 1117-1128 (1984).
8. J. Codnia. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires (1995).