

DETECCION DE RADICALES E INTERMEDIARIOS DE REACCION POR FLASH FOTOLISIS LASER Y ESPECTROMETRIA DE MASAS.

J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate

CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)
ZUFRIATEGUI 4380 - (1603) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA
e-mail : jcodnia@citefa.gov.a, lazcarate@citefa.gov.ar

La técnica de flash fotólisis con un láser pulsado y espectrometría de masas resuelta en el tiempo en sistemas de flujo permite la generación de radicales específicos, la detección de intermediarios de reacción y productos estables y la determinación de las velocidades de reacción de los fotofragmentos. En este trabajo se presentan los resultados de la implementación de esta técnica en los sistemas $\text{Cl}_2\text{-O}_3$ y $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-O}_3$. Se utilizó un láser de colorante doblado en frecuencia (280 – 300 nm; 5 ns), construido en el laboratorio para generar los radicales $\text{O}(^1\text{D})$ a partir de la fotodisociación del O_3 . Se diseñó y construyó un sistema de control de flujo de reactivos y una celda de reacción. Para la detección se utilizó un espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear, EMBAII, acoplado a dicha celda. Se trabajó en el modo de estado cuasi-estacionario controlando los tiempos de residencia y las concentraciones de los reactivos y fotoproductos dentro de la celda. Los resultados se compararon con un esquema cinético propuesto integrado numéricamente.

The laser flash photolysis with time resolved mass spectrometry technique in flow systems allows the generation of specific radicals, the detection of intermediate and stable reaction products as well as the determination of the reaction rates of the photofragments. In this work the results of the characterization of this technique in the systems $\text{Cl}_2\text{-O}_3$ and $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-O}_3$ are presented. A homemade frequency doubled dye laser (280 – 300 nm; 5 ns) was used to generate $\text{O}(^1\text{D})$ radicals from the laser photodissociation of O_3 . A reaction cell and a flow system control have been coupled to a quadrupole mass spectrometer, Extranuclear, EMBAII. The experiments have been performed in the quasi-steady state controlling the residence time in the cell and the concentrations of reactants and photoproducts. The results have been compared with the numerical simulation of a proposed kinetic scheme.

I-INTRODUCCION

En el trabajo presentado en la reunión anual anterior¹ se estudió la fotólisis del O_3 en mezclas con CF_2Cl_2 y con Cl_2 . En esa oportunidad se trabajó con una celda estanca irradiando con un láser de colorantes doblado en frecuencia y con un láser de exímero observando la desaparición de los reactivos, O_3 y CF_2Cl_2 , y la aparición del producto fluorado estable, CF_2O , mediante espectrometría FTIR. Al trabajar en un régimen altamente colisional con presiones dentro de la celda superiores a 10 Torr y con tiempos entre espectros superiores a los 5 min, los intermediarios de reacción se recombinaban de forma que era imposible verlos.

Con el objetivo de observar dichos intermediarios se implementó la técnica de flash fotólisis en un sistema de flujo acoplado a un espectrómetro de masas. En este trabajo se detalla la técnica y se presentan los resultados de su caracterización en los sistemas $\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ y $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$. La reacción se inició con un láser de colorante pulsado doblado en frecuencia. Los reactivos, productos estables e intermediarios de reacción se detectaron con un espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear EMBA II. En ambos sistemas se observó la desaparición de O_3 y la aparición de los intermediarios, ClO y OClO . Adicionalmente en el sistema $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_3$ se observó la aparición de los productos estables CF_2O y Cl_2 . Se realizó una simulación numérica integrando un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden obtenido a partir de un esquema de fotooxidación propuesto. Los resultados obtenidos se compararon con los calculados a partir de dicha simulación numérica obteniéndose una buena correlación.

II- PARTE EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra un esquema del dispositivo experimental. El O_3 se preparó utilizando la descarga de RF de una bobina Tesla en una muestra de O_2 de alta pureza (99,999%) en un baño de N_2 líquido. Todos los reactivos, O_3 , Cl_2 y CF_2Cl_2 , se purificaron mediante ciclos de condensación-expansión en un baño de N_2 líquido. Los reactivos se introducían en la celda de reacción en forma separada a través de capilares de vidrio pyrex, 55 cm de largo y 500 μm de diámetro, los cuales controlaban el flujo hasta un valor máximo de 10^{16} molec s^{-1} en el rango de presiones utilizadas en este trabajo. La calibración de los mismos se realizó con distintos gases midiendo la evolución temporal de la presión en un volumen conocido. La celda de reacción realizada con vidrio pyrex, 30 cm de largo y 2 cm de diámetro y ventanas de cuarzo estaba unida a la primera cámara del espectrómetro de masas mediante una llave micrométrica. La velocidad de escape a través de la llave micrométrica se calibró utilizando He, N_2 , Ar y CF_2Cl_2 cubriendo un rango de masas entre 4 y 120 amu. La calibración se realizó midiendo el decaimiento monoexponencial de la señal en el detector del espectrómetro al interrumpir bruscamente el flujo de entrada a la celda. En la figura 2 se muestra la velocidad de escape de los cuatro compuestos para distintas posiciones de la llave. El punto de cruce de las cuatro rectas indica la posición de la llave cerrada. Las pendientes de las cuatro rectas poseen una dependencia del tipo $M^{1/2}$ lo que permitió predecir la velocidad de escape para cualquier compuesto.

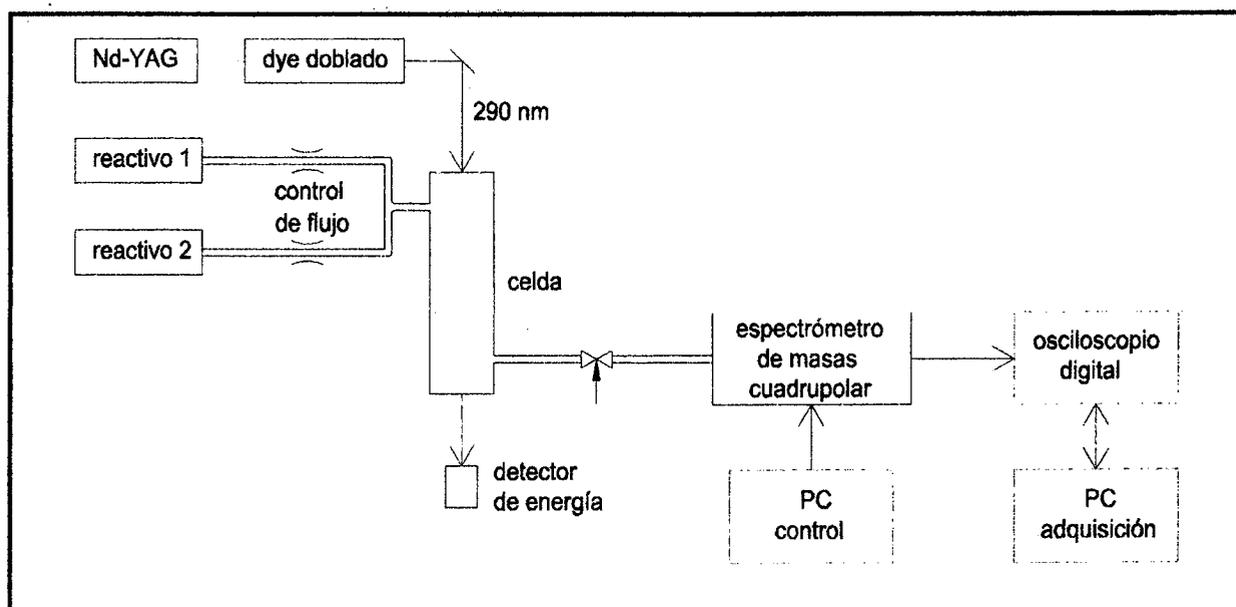


Figura 1: dispositivo experimental.

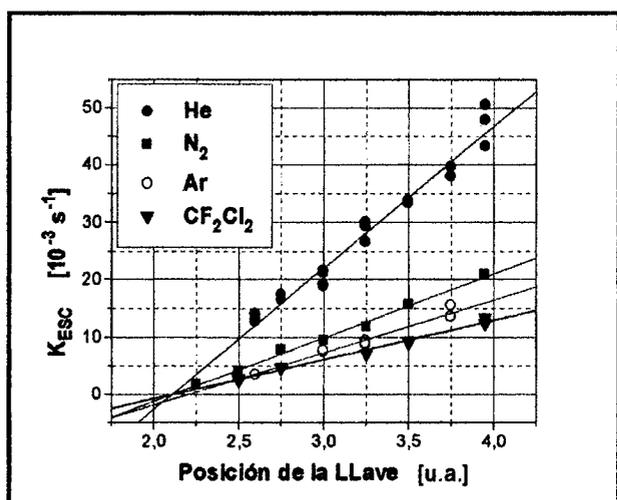


Figura 2: Calibración de la llave micrométrica.

La relación entre la velocidad de escape de un compuesto de masa M y la posición de la llave, x , resultó ser:

$$\kappa_{ESC} = \frac{0,0432(x-2,1)}{\sqrt{M}}$$

En el estado estacionario la concentración de cada reactivo dentro de la celda, $[X]$, depende del flujo de entrada, F_X , del volumen de la celda, V , y de la velocidad de escape, κ_X .

$$[X] = \frac{F_X}{V \kappa_X}$$

La concentración de estado estacionario de los intermediarios se ve modulada por el tiempo de residencia, que afecta a las presiones parciales tanto de fuentes como de sumideros, y por la frecuencia de repetición del láser al poder acumular varios pulsos

durante ese tiempo. Por este motivo, para poder observar los intermediarios cuyas concentraciones eran varios órdenes de magnitud inferior a la de los reactivos se trabajó con tiempos de residencia largos, superiores a los 60 s. En todas las experiencias el flujo de entrada de reactivos fue fijado en 10^{16} molec s^{-1} y se varió la posición de la llave pudiendo controlar la presión total entre 0,6 y 6 Torr. En estas condiciones la velocidad de escape del O_3 estaba en el rango $10^{-2} - 10^{-3} s^{-1}$.

Dos computadoras personales controlaban la experiencia: una efectuaba barridos en distintos rangos de masas y la otra controlaba al osciloscopio digital modificándole la sensibilidad obteniendo así un rango dinámico mayor con una buena relación señal ruido y permitiendo la bajada de datos para su posterior análisis.

Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado de colorantes, R6G, doblado en frecuencias bombeado por un láser Nd:YAG. La celda fue irradiada con pulsos de 250 μJ , 5 ns, 290 nm a una frecuencia de repetición de 10 Hz.

Las experiencias se realizaron efectuando barridos en distintos rangos de masas: entre 46 y 53, donde se observaban los iones O_3^+ y ClO^+ en los picos 48 y 51, respectivamente, y entre 63 y 78, donde se observaban los iones CF_2O^+ y $CF^{35}Cl^+$ en el pico 66 y $OCIO^+$, $CF^{37}Cl^+$, $^{35}Cl^{35}Cl^+$, $^{35}Cl^{37}Cl^+$ y $^{37}Cl^{37}Cl^+$ en los picos 67, 68, 70, 72 y 74, respectivamente. La Figura 3 muestra un espectro en este último rango. Dado que los picos correspondientes a los reactivos eran mucho más intensos que los de los intermediarios se realizaban de 1 a 5 promedios en una escala de baja sensibilidad y de 10 a 20 en una de alta mejorando así la relación señal ruido de los picos débiles. Se tomaban espectros sin irradiar, irradiando y luego sin irradiar la muestra para tener en cuenta las derivas a largo plazo en la detección. En todos los casos se esperó el tiempo de establecimiento del estado estacionario dado por la menor velocidad de escape.

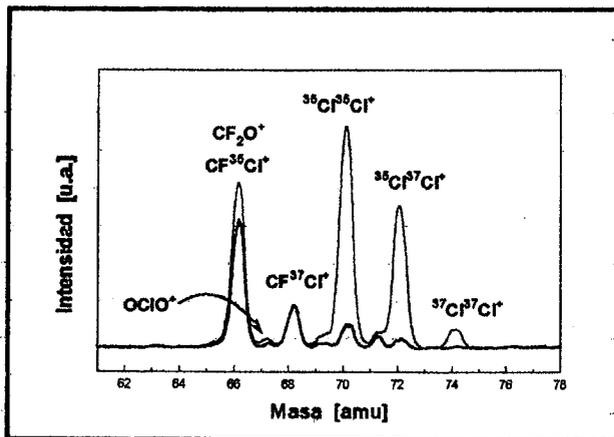


Figura 3: espectro de masas de la muestra irradiada y sin irradiar.

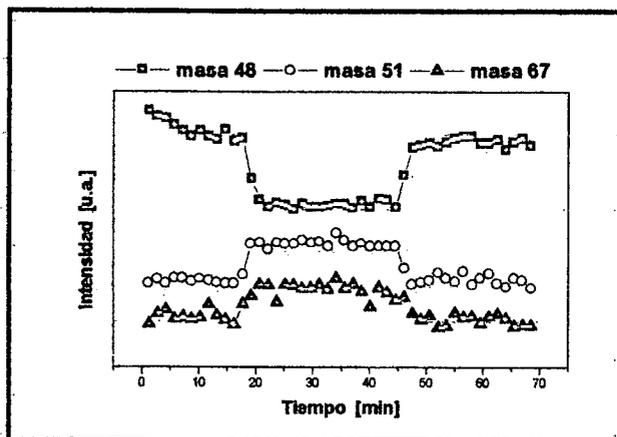


Figura 4: evolución temporal de las señales correspondientes al O_3 , ClO y OCIO.

La Figura 4 muestra la evolución temporal de las intensidades de los picos 48, 51 y 67 donde se observa la destrucción del ozono bien correlacionada con la aparición del ClO y del OCIO.

III- SIMULACION NUMERICA

Se realizó una simulación numérica de la cinética de un esquema de fotooxidación propuesto por nosotros integrando un sistema de 20 ecuaciones diferenciales asociado a las 55 reacciones detalladas en la Tabla 1. Los 20 compuestos evaluados fueron: los oxigenados O_3 , O(1D), O(3P) y O_2 ; los clorados primarios Cl, Cl_2 , ClO, ClO_2 , OCIO, ClO_3 , y los superiores, Cl_2O , Cl_2O_2 y Cl_2O_3 ; los fluorados CF_2Cl_2 , CF_2Cl , CF_2ClO_2 , CF_2ClO , CF_2 y CF_2O . La simulación se realizó integrando el sistema entre pulsos del láser tomando como condiciones iniciales para cada pulso, la disociación producida por el láser y las concentraciones finales generadas por el pulso anterior. Dado que la duración del pulso era de 5 ns la disociación del O_3 y la generación del O(1D) se consideró instantánea. La eficiencia de disociación propuesta resultó ser similar a la calculada a partir del número de fotones absorbidos por molécula y considerando una eficiencia cuántica unitaria².

Los valores de las constantes de velocidad utilizados en la simulación, listados en la Tabla 1, se obtuvieron de las tablas actualizadas del laboratorio JPL de la NASA³.

IV- RESULTADOS

La Figura 5 muestra la fracción disociada del O_3 , relativa a su valor inicial versus tiempo de residencia del O_3 en la celda, en los sistemas O_3+Cl_2 y $O_3+CF_2Cl_2$. En línea punteada se muestra también el resultado de la simulación observándose una buena concordancia.

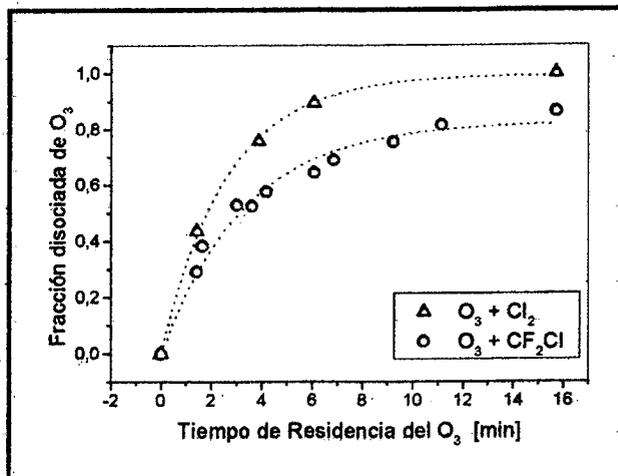


Figura 5: fracción disociada de O_3 vs. tiempo de residencia.

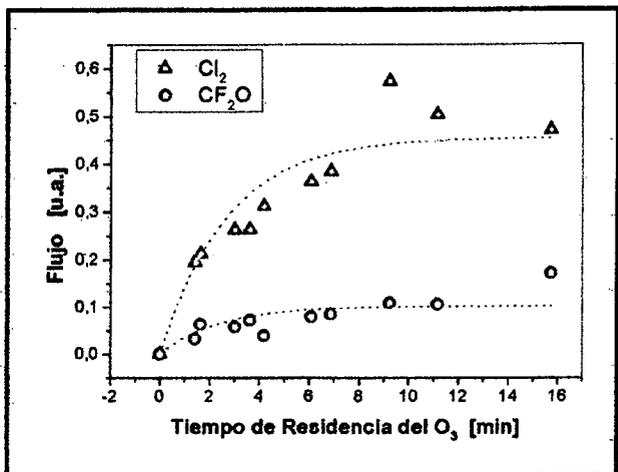


Figura 6: flujo de CF_2O y Cl_2 vs. tiempo de residencia de O_3 .

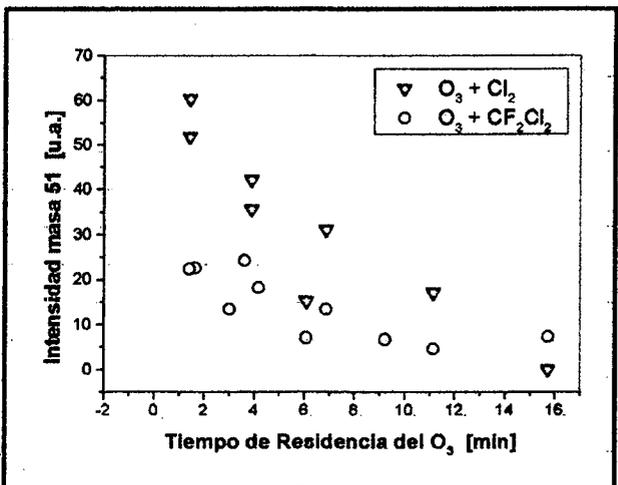


Figura 7a: flujo de ClO vs. tiempo de residencia de O_3 .

En la Figura 6 se observa el aumento de las concentraciones de los productos finales, CF_2O y Cl_2 en el sistema $O_3 + CF_2Cl_2$, normalizadas a la concentración de ozono inicial, al aumentar el tiempo de residencia del

O₃ en la celda. Nuevamente se superpusieron en línea punteada los resultados de la simulación.

Las Figuras 7a y 7b muestran las intensidades medidas en las masas 51 y 67, respectivamente, versus tiempo de residencia del O₃ en los sistemas O₃+Cl₂ y O₃+CF₂Cl₂, notándose una mayor producción en el sistema O₃ + Cl₂. Nuevamente las intensidades están normalizadas a la intensidad del pico 48 sin irradiar.

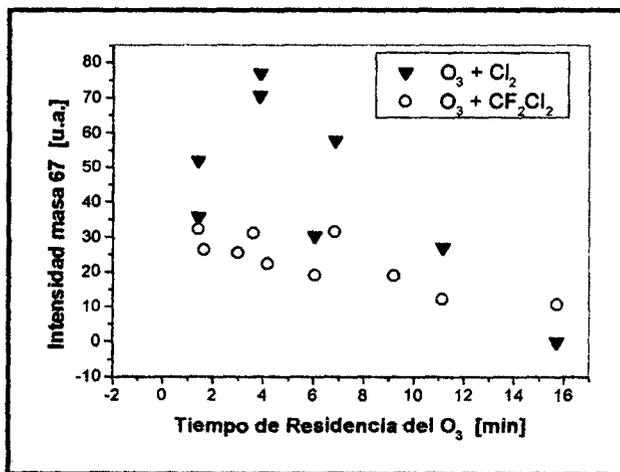
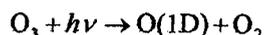


Figura 7b: flujo de OClO vs. tiempo de residencia de O₃.

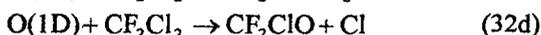
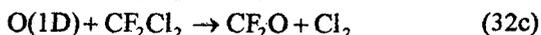
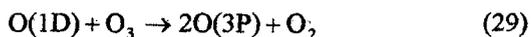
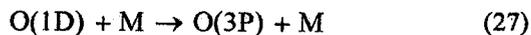
V- DISCUSIÓN

Para el rango de concentraciones, la fracción disociada por pulso y los tiempos de residencia con los que se realizaron estas experiencias, el esquema cinético es sólo resoluble numéricamente. Sin embargo es posible identificar las principales procesos de creación y de destrucción de los intermediarios ClO y OClO así como los canales mayoritarios que contribuyen a la descomposición del O₃.

La radiación emitida por el láser disocia al ozono con una eficiencia de 10⁻⁴ generando O(1D) y O₂.



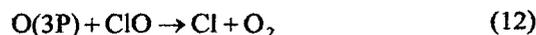
Muy rápidamente el O(1D) puede pasar al estado triplete O(3P) colisionalmente o reaccionar con los reactivos O₃, Cl₂ o CF₂Cl₂ en un mecanismo competitivo: por un lado consumiendo O₃ (reacciones 28 y 29), y por otro consumiendo CF₂Cl₂ (reacciones 32a, 32c y 32d), o Cl₂ (reacción 31), dependiendo del sistema.



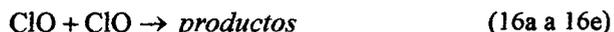
El monóxido formado en la ec 32d, CF₂ClO, genera muy rápidamente Cl, reacción 34, que junto con el Cl liberado en la reacción 32d consume O₃ a través de la reacción 7.



En los primeros microsegundos, como resultado del quenched del O(1D), se forma suficiente O(3P) para iniciar un ciclo catalítico de destrucción de O₃ con el ClO dado por las reacciones 7 y 12. Dicho ciclo mantiene una concentración de estado cuasi-estacionario de ClO mucho mayor que la de Cl finalizando al consumirse el O(3P).



En las primeras etapas se produce una acumulación de ClO debido a las reacciones 32a o 31. Dos mecanismos actúan como sumidero de ClO: las reacciones con el O₃, 23a y 23b, y las reacciones entre radicales ClO, 16a a 16e. De estas últimas sólo las reacciones 16a y 16b son sumideros efectivos ya que aquéllas que liberan Cl rápidamente regeneran ClO via la reacción 7. Si bien las velocidades de las reacciones con el O₃ son mucho menores, la gran diferencia de concentraciones hace que ambos mecanismos compitan entre sí.



Como resultados de las reacciones 16e y 23b se genera OClO. Al aumentar el tiempo de residencia de los compuestos dentro de la celda estas últimas reacciones se ven favorecidas por lo cual la concentración de productos finales aumenta y la de los intermediarios disminuye como se observa en las figuras 6, 7a y 7b.

En la figura 5 se observa una mayor disociación de O₃ en el sistema O₃ + Cl₂ que en el O₃ + CF₂Cl₂. Esto se debe a que la velocidad de reacción del O(1D) con Cl₂ es ligeramente mayor que con CF₂Cl₂ por lo que las cantidades de Cl y ClO formadas son superiores en el primer sistema. Adicionalmente el Cl producido en la reacción 31 es mucho más eficiente en la descomposición del O₃ que su equivalente en el otro sistema, el radical CF₂Cl (reacción 32a). La menor eficiencia es debida a que las velocidades de reacción de dicho radical con O₃, con O₂ y consigo mismo son comparables y relativamente bajas a diferencia de lo que ocurre con las reacciones que involucran al Cl.

Los principales canales de formación de CF₂O están dados por las reacciones 32c y 34 involucrando O(1D) y CF₂ClO con una menor contribución, que depende del tiempo de residencia de la mezcla en la celda, del radical CF₂Cl con O₂ y O₃. Las demás reacciones listadas en la Tabla 1 son típicamente entre radicales, no poseen una contribución tan relevante pero al ser

comparables a las de descomposición del ClO afectan el balance total.

Las intensidades de las masas 51 y 67 se atribuyeron a ClO y a OClO, respectivamente. En las condiciones de estas experiencias la simulación indicaba que debían haber trazas de ClO₃ y de Cl₂O₃ los cuales podrían contribuir a las intensidades de esos picos como producto de la fragmentación dentro del ionizador del espectrómetro. Para evaluar esta contribución se redujo la energía de los electrones desde 70 eV hasta 26 eV a fin de detectar dichos productos clorados pero no se observaron en ninguna de las experiencias. Para eliminar la posible formación de estos compuestos es conveniente disminuir el tiempo de residencia de la mezcla para inhibir la ocurrencia de reacciones secundarias.

VI- CONCLUSIONES

Se implementó la técnica de flash fotólisis en un sistema de flujos. Se observó variación de los reactivos y producción de los productos finales estables así también como la aparición de intermediarios de reacción. Se encontró una buena correlación entre los resultados experimentales y la simulación numérica del mecanismo de fotooxidación que hemos propuesto.

Con el fin de estudiar las primeras etapas del sistema se espera aumentar la cantidad de O(1D) formado

cambiando la fuente de excitación y poder así disminuir el tiempo de residencia en la celda.

Para determinar más precisamente los canales de descomposición del CF₂Cl₂ con el O(1D) se está modificando el dispositivo experimental para trabajar con tiempos de residencia de 1 s y presiones en la celda de pocos mTorr a fin de eliminar las reacciones entre radicales y observar las primeras etapas del proceso. Para esto se utilizará un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia. Esto permite por un lado aumentar la energía por pulso en más de un orden de magnitud. Por otro lado la sección eficaz de absorción del ozono aumenta 6 veces en 266 nm respecto de 290 nm con lo que se espera obtener una fracción disociada por pulso casi dos órdenes de magnitud superior a la actual.

Referencias

- 1- J. Codnia, M. L. Azcárate. Anales AFA, Vol. 12, (90-93), 2000.
- 2- H. Okabe, Photochemistry of small molecules. Wiley & sons. Pag. 237. 1978.
- 3- Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling. JPL Publications, 94-26.

Este trabajo ha sido financiado por la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología (ANPCyT) PICT 04155

Tabla 1: Reacciones utilizadas en la simulación numérica. Todas las reacciones en cm³ molec⁻¹ s⁻¹, excepto las termomoleculares, t, en cm⁶ molec⁻² s⁻¹ y la monomolecular, m, en molec⁻¹ s⁻¹

1	Cl + Cl + M → Cl ₂ + M	1,0 10 ⁻³² t	21	Cl ₂ O ₂ + M → ClO + ClO + M	2,0 10 ⁻¹⁸
2	Cl + O ₂ + M → ClO ₂ + M	2,3 10 ⁻³² t	22	O ₃ + O → O ₂ + O ₂	8,0 10 ⁻¹⁵
3	Cl + ClO → O + Cl ₂	3,9 10 ⁻¹⁹	23a	O ₃ + ClO → ClO ₂ + O ₂	< 10 ⁻¹⁷
4a	Cl + ClO ₂ → O ₂ + Cl ₂	2,4 10 ⁻¹⁰	23b	O ₃ + ClO → OClO + O ₂	< 10 ⁻¹⁸
4b	Cl + ClO ₂ → ClO + ClO	1,2 10 ⁻¹²	24	O ₃ + OClO → ClO ₃ + O ₂	3,0 10 ⁻¹⁹
5	Cl + OClO → ClO + ClO	5,8 10 ⁻¹¹	25	O ₃ + Cl ₂ O ₂ → ClO + ClO ₂ + O ₂	< 10 ⁻¹⁹
6	Cl + Cl ₂ O ₂ → ClO + ClO	1,0 10 ⁻¹⁰	26	Cl ₂ O + Cl → Cl ₂ + ClO	9,6 10 ⁻¹¹
7	Cl + O ₃ → ClO + O ₂	1,2 10 ⁻¹¹	27a	O(1D) + O ₃ → O + O ₃	2,4 10 ⁻¹⁰
8	Cl ₂ + O → Cl + ClO	3,0 10 ⁻¹⁴	27b	O(1D) + O ₂ → O + O ₂	1,2 10 ⁻¹⁰
9	Cl ₂ + ClO ₂ → Cl ₂ O + ClO	3,0 10 ⁻¹²	28	O(1D) + O ₃ → O ₂ + O ₂	1,2 10 ⁻¹⁰
10	O + O + M → O ₂ + M	1,0 10 ⁻³³ t	29	O(1D) + O ₃ → O + O + O ₂	1,2 10 ⁻¹⁰
11	O + O ₂ + M → O ₃ + M	6,0 10 ⁻³⁴ t	30	O(1D) + Cl ₂ → O + Cl ₂	2,0 10 ⁻¹⁰
12	O + ClO → Cl + O ₂	3,8 10 ⁻¹¹	31	O(1D) + Cl ₂ → ClO + Cl	2,0 10 ⁻¹⁰
13	O + ClO ₂ → ClO + O ₂	5,0 10 ⁻¹¹	32a	O(1D) + CF ₂ Cl ₂ → CF ₂ Cl + ClO	6,6 10 ⁻¹¹
14a	O + OClO + M → ClO ₃ + M	1,9 10 ⁻³¹ t	32b	O(1D) + CF ₂ Cl ₂ → O + CF ₂ Cl ₂	2,1 10 ⁻¹¹
14b	O + OClO → ClO + O ₃	1,0 10 ⁻¹³	32c	O(1D) + CF ₂ Cl ₂ → CF ₂ O + Cl ₂	2,7 10 ⁻¹¹
15	O + Cl ₂ O → ClO + ClO	4,5 10 ⁻¹²	32d	O(1D) + CF ₂ Cl ₂ → CF ₂ ClO + Cl	2,7 10 ⁻¹¹
16a	ClO + ClO → O ₂ + Cl ₂	4,8 10 ⁻¹⁵	33	CF ₂ Cl + O ₃ → CF ₂ ClO + O ₂	5,8 10 ⁻¹¹
16b	ClO + ClO + M → Cl ₂ O ₂ + M	2,2 10 ⁻³² t	34	CF ₂ ClO → CF ₂ O + Cl	6,7 10 ⁵ m
16c	ClO + ClO → Cl + Cl + O ₂	5,0 10 ⁻¹⁵	35	CF ₂ Cl + O ₂ + M → CF ₂ ClO ₂ + M	2,5 10 ⁻²⁹ t
16d	ClO + ClO → Cl + ClO ₂	8,0 10 ⁻¹⁵	36	CF ₂ ClO ₂ + Cl → CF ₂ ClO + ClO	3,0 10 ⁻¹⁰
16e	ClO + ClO → Cl + OClO	3,5 10 ⁻¹⁵	37	CF ₂ Cl + CF ₂ Cl → C ₂ F ₄ Cl ₂	2,3 10 ⁻¹¹
17a	ClO + Cl ₂ O → Cl + O ₂ + Cl ₂	1,0 10 ⁻¹⁵	38	CF ₂ Cl + CF ₂ Cl → CF ₂ Cl ₂ + CF ₂	3,7 10 ⁻¹²
17b	ClO + Cl ₂ O → ClO ₂ + Cl ₂	4,0 10 ⁻¹⁶	39	CF ₂ Cl + O → CF ₂ + ClO	3,1 10 ⁻¹¹
18	ClO + OClO + M → Cl ₂ O ₃ + M	6,2 10 ⁻³² t	40	CF ₂ ClO ₂ + O → CF ₂ ClO + O ₂	5,9 10 ⁻¹¹
19	ClO ₂ + M → Cl + O ₂ + M	6,2 10 ⁻¹³	41	2 CF ₂ ClO ₂ → 2 CF ₂ ClO + O ₂	1,6 10 ⁻¹³
20	Cl ₂ O ₃ + M → ClO + OClO + M	6,0 10 ⁻¹⁹	42	CF ₂ + ClO → CF ₂ O + Cl	7,5 10 ⁻¹²