

Estudio de la cinética de reacción del radical CCl_2 por medio de la técnica de fluorescencia inducida por láser

Study of the reaction kinetics of CCl_2 radicals by laser induced fluorescence technique

N.D. Gómez¹, V.M. Freytes^{1,2}, J. Codnia¹, F. A. Manzano¹, M.L. Azcárate^{1,2}

¹ CEILAP (CONICET-CITEDEF) J.B. de la Salle 4397. B1603 ALO Villa Martelli. Buenos Aires.

² Carrera del Investigador CONICET

En el presente trabajo se estudió la cinética de reacción del radical diclorocarbano, CCl_2 , en presencia de O_2 , para lo cual se implementó la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser (FIL). Los radicales CCl_2 se generaron a partir de la DMFIR de CDCl_3 con un láser de CO_2 TEA sintonizado en la línea 10P(48), resonante con el modo vibracional ν_4 de la molécula de CDCl_3 . Los radicales CCl_2 se excitaron electrónicamente con pulsos de un láser de colorante bombeado por un láser de Nd:YAG. Al decaer del nivel excitado $A^1B_1 \rightarrow X^1A_1$, estos radicales emiten una señal de fluorescencia que se detectó con un fotomultiplicador. Se realizó un seguimiento de las concentraciones de los radicales CCl_2 retardando el pulso del láser de colorante respecto del pulso del láser de CO_2 TEA. A fin de optimizar la señal de fluorescencia, se relevó un espectro de excitación de los radicales en el intervalo entre 532 nm y 545 nm, para lo cual se varió la longitud de onda del láser de colorante. El estudio de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre los dos láseres nos permitió inferir la evolución temporal de los radicales en presencia de O_2 , y obtener información en relación a las velocidades de reacción de los mismos.

The Laser Induced Fluorescence technique has been implemented to study the chemical kinetics of CCl_2 radicals in the presence of O_2 . The radicals were generated by the IRMPD of CDCl_3 using a TEA CO_2 laser tuned to the 10P(48) emission line which is resonant with the ν_4 vibrational mode of the CDCl_3 molecule. The CCl_2 radicals were electronically excited by a pulsed dye laser and the fluorescence signal was detected by a photomultiplier tube. This signal consisted of the emission produced by the radiant decay of the excited species $A^1B_1 \rightarrow X^1A_1$. The time dependence of the CCl_2 radical concentration was obtained by introducing a delay between the dye and the CO_2 laser pulses. In order to optimize the fluorescence signal the excitation spectra of the CCl_2 radicals was recorded in the 532 to 545 nm wavelength range of the dye laser. The dependence of the fluorescence signal intensity on the time delay between the excitation and the dissociation pulses enabled us to determine the rate constant of the CCl_2 radical reaction with O_2 .

Recibido 28/02/11; aprobado 05/08/11

I. INTRODUCCIÓN

El radical diclorocarbano, CCl_2 , participa en procesos industriales tales como en el grabado de superficies semiconductoras así como en procesos de separación isotópica por láser. Este radical es menos estable que su análogo perfluorado, su fisicoquímica es menos conocida y las constantes de velocidad de las reacciones que lo involucran con muchos de los compuestos de interés tecnológico no están determinadas. En particular, no existe información concluyente acerca de la constante de velocidad de la reacción de dicho radical con oxígeno. Esta reacción es de fundamental importancia en los procesos industriales donde el O_2 aparece como principal contaminante. Tíe et al.⁽¹⁾ llevaron a cabo un estudio de la cinética de dicha reacción generando los radicales CCl_2 a partir de la disociación de la molécula de CCl_4 , con un láser de excímero de ArF (193 nm). En dicho trabajo se informa solo una cota superior para la constante de velocidad entre radicales CCl_2 y O_2 de $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En trabajos previos hemos estudiado los mecanismos de reacción que siguen los radicales diclorocarbano generados en la Disociación Multifotónica IR, DMFIR, de CDCl_3 ⁽²⁾ en presencia de diferentes gases reactivos. En estos trabajos previos la determinación de los mecanismos de reacción llevada a cabo se basó en la información que aporta el estudio de las concentraciones

de los reactivos y los productos finales. En el presente trabajo se realiza un estudio de la cinética de reacción de los radicales diclorocarbano con O_2 mediante la técnica de fluorescencia inducida por láser (FIL). Esta técnica permite seguir la evolución temporal de dichos radicales en los mecanismos involucrados. Los radicales se generaron a partir de la disociación de la molécula de CDCl_3 y se los excitó electrónicamente. El decaimiento radiativo del radical excitado, $A^1B_1 \leftarrow X^1A_1$, produce la emisión de fluorescencia. La evolución temporal de la concentración de los radicales se determinó a partir de la medición de la intensidad de la señal de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre la generación y la excitación de los mismos. Los resultados se ajustaron al modelo cinético propuesto y de esta manera se determinó la constante de velocidad de la reacción.

II. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

La Figura 1 muestra un esquema del dispositivo experimental desarrollado. Los radicales CCl_2 se generaron mediante la DMFIR de CDCl_3 utilizando un láser de CO_2 TEA construido en el laboratorio, sintonizado en la línea 10P(48) (916 cm^{-1}), resonante con el modo de vibración ν_4 de la molécula CDCl_3 . La energía de emisión en esta línea fue de 1 J por pulso a una frecuencia de repetición de 1 Hz. El haz del láser de CO_2

se enfocó en el centro de la celda por medio de una lente de Ge de 12 cm de distancia focal. Los radicales se excitaron con un láser de colorante bombeado con la tercera armónica de un láser de Nd:YAG a una frecuencia de repetición de 10 Hz. Las muestras se cargaron en una celda de vidrio Pyrex en forma de T. Se utilizaron ventanas de NaCl y BaF₂, respectivamente, para la entrada de los láseres IR y VIS, y de cuarzo, para la salida de la señal de fluorescencia.

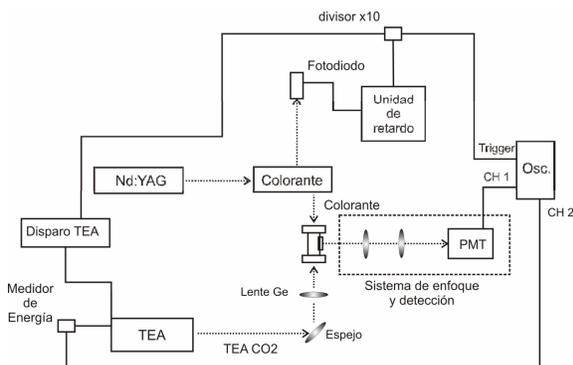


Figura 1. Dispositivo experimental desarrollado para el estudio cinético de la reacción del radical CCl₂ con O₂, por medio de la técnica de Fluorescencia Inducida por Láser.

Mediante un fotodiodo se registró la emisión del láser de colorante y el registro de dicha señal se empleó como disparador externo de la unidad de retardo Stanford Research Systems modelo DG 535. La salida de la unidad de retardo se conectó a la entrada de un divisor de frecuencia x10 y, la salida de éste se empleó como disparador de la unidad de disparo del láser de CO₂ TEA. El divisor de frecuencia se empleó de forma tal de obtener en el láser de CO₂ TEA una frecuencia de disparo de 1 Hz y, por medio de la unidad de retardo, se ajustaron los diferentes retardos entre las emisiones del láser de CO₂ TEA y la correspondiente del láser de colorante.

La incidencia de los láseres se realizó en forma colineal y con sentidos opuestos y la detección de la señal de fluorescencia en forma perpendicular a la incidencia de los mismos por medio de un tubo fotomultiplicador RCA modelo 1P28. La señal de fluorescencia se enfocó a la entrada del tubo fotomultiplicador por medio de un sistema de dos lentes convergentes, de forma de colectar la emisión de fluorescencia desde un área mayor a la definida por el área de entrada al fotomultiplicador. A la entrada del fotomultiplicador se dispusieron un iris y un filtro para disminuir la componente de fondo generada por reflexiones del láser de colorante en las paredes de la celda.

Las señales adquiridas por el fotomultiplicador, fueron registradas empleando un osciloscopio digital modelo HP 54510A y las adquisiciones fueron automatizadas por medio de una PC. Como disparador de las mismas se empleó la señal de salida del divisor en frecuencia.

III. DESARROLLO

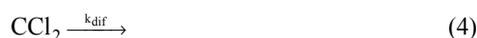
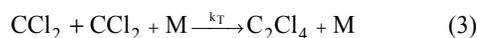
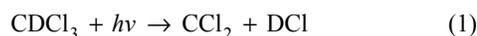
En el desarrollo de las experiencias, la presión de CDCl₃ se fijó en 1 Torr, y se realizaron mezclas con Ar y O₂. Se relevó previamente el espectro de excitación de los

radicales CCl₂. Para ello la longitud de onda del láser de colorante se varió entre 532 y 544 nm y el tiempo de retardo entre pulsos se fijó en 50 μs. Las experiencias con Ar se realizaron a fin de caracterizar los procesos de difusión y de reacción de recombinación entre radicales que se encuentran presentes independientemente del gas agregado en la celda.

Para el seguimiento temporal de la concentración de radicales CCl₂ se retardó el pulso de excitación respecto del empleado para la disociación y, en función del tiempo de retardo, se registró la intensidad de la señal de fluorescencia. Para la determinación de los correspondientes parámetros que describen la cinética del radical, en especial la constante de velocidad de reacción con O₂, se ajustaron los registros experimentales al modelo descrito en la Sección IV.

IV. MODELO

Luego de la disociación de CDCl₃⁽³⁾, los radicales CCl₂ podrán reaccionar con O₂⁽⁴⁾, recombinarse o difundir,



El proceso detallado en la ecuación (1) es considerado instantáneo y la modelización de la pérdida de radicales del volumen de observación (determinado por el sistema de enfoque y detección) debe considerar los procesos descritos en las ecuaciones (2-4).

De la resolución de la ecuación de difusión en ausencia de reacción^(5,6) se obtiene que la concentración en el eje de la celda queda descrita por una función hiperbólica. En las condiciones experimentales de este trabajo se puede considerar que la región de observación es mucho menor que la alcanzada por los radicales al difundir antes del pulso del láser de excitación. Por lo tanto, la velocidad de pérdida de radicales por difusión puede considerarse proporcional al cuadrado de la concentración.

Luego, la ecuación diferencial que modela la pérdida de radicales del volumen de observación es

$$\frac{d[\text{CCl}_2]}{dt} = -k_{\text{dif}}[\text{CCl}_2]^2 - k_{\text{O}_2}[\text{O}_2][\text{CCl}_2] - 2k_{\text{T}}[\text{CCl}_2]^2 \quad (5)$$

Las constantes del modelo cinético que se ajustaron a los datos experimentales fueron k_{dif} que describe la velocidad de difusión de los radicales, k_{T} que caracteriza la velocidad de reacción de recombinación entre radicales y k_{O_2} que es la constante de velocidad de la reacción de los radicales CCl₂ con O₂.

V. RESULTADOS

V.1 Espectro de excitación

Variando la longitud de onda del láser de colorante en el intervalo de 532 nm a 544 nm, y registrando la señal de fluorescencia obtenida para un tiempo de retardo fijo de

50 μs , se relevó el espectro de excitación de los radicales CCl_2 producidos en la DMFIR de 1 Torr de CDCl_3 , que se muestra en la Figura 2. Se encuentran dos máximos en un entorno a 533 nm y 541 nm, que se corresponden con los observados en el espectro de excitación de los radicales CCl_2 desde su estado fundamental al primer estado excitado⁽⁷⁻¹⁰⁾, y permite la identificación de los mismos.

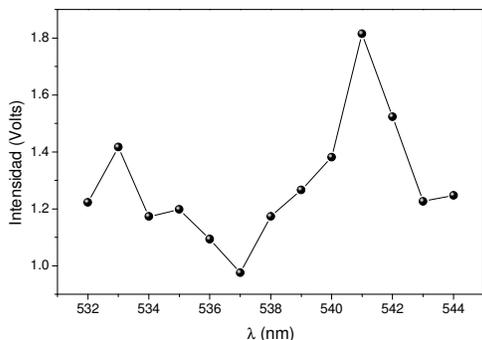


Figura 2. Intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda de excitación.

A partir de estos resultados se decidió llevar a cabo las experiencias excitando a los radicales CCl_2 con una longitud de onda entorno de 541 nm, valor para el cual se registró la máxima señal de FIL.

V.2 Experiencias FIL de CCl_2 en presencia de Ar

Al producirse la DMFIR de CDCl_3 en presencia de Ar, los únicos procesos que intervienen en la pérdida de los radicales del volumen de observación son los de difusión y de reacción de recombinación. La presión de cloroformo se fijó en 1 Torr y la de Ar se varió entre 1 y 5 Torr. De los ajustes de las señales de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre los pulsos de excitación y disociación se obtuvieron los siguientes parámetros de difusión y reacción de recombinación, y su dependencia de las presiones parciales,

$$k_{\text{dif}} = \frac{3,8}{p} \text{ [Torr}^{-1} \text{ ms}^{-1}] \quad (6)$$

$$k_T = (45 p_{\text{CDCl}_3} + 1 p_{\text{Ar}}) \text{ [Torr}^{-1} \text{ ms}^{-1}] \quad (7)$$

donde p es la presión total en la celda en Torr y, p_{CDCl_3} y p_{Ar} , las presiones parciales de CDCl_3 y Ar en Torr, respectivamente.

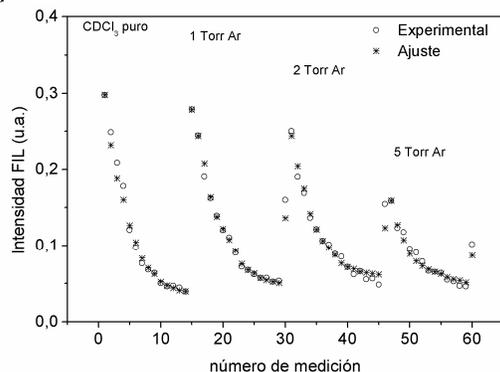


Figura 3. Ajustes de las intensidades de fluorescencia para las mezclas con distintas presiones de Ar.

En la Figura 3 se muestran los ajustes obtenidos para las distintas mezclas analizadas. Las constantes en las expresiones (6) y (7) se obtuvieron ajustando todas las experiencias realizadas con las diferentes mezclas de forma simultánea.

V.3 Experiencias FIL de CCl_2 en presencia de O_2

Respecto de las experiencias de FIL en mezclas con O_2 , la presión del mismo se varió entre 1 y 8 Torr. Para las distintas presiones de O_2 se midió la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de retardo entre pulsos, y las señales registradas fueron ajustadas al modelo (ver ec. (5)). El ajuste del conjunto completo de datos se muestra en la Figura 4. Los valores obtenidos para los parámetros de reacción y de difusión, y las dependencias de las presiones parciales se indican en las ecuaciones (8-10).

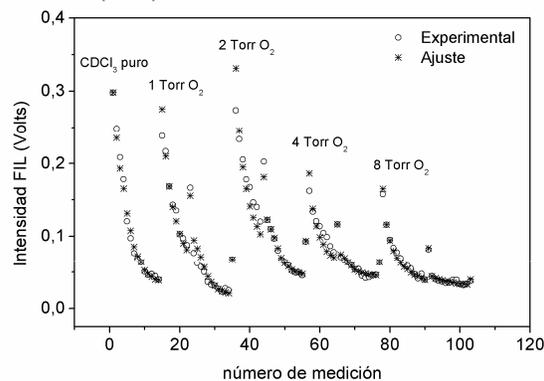


Figura 4. Registros de las intensidades de la señal de fluorescencia para las diferentes presiones de O_2 empleadas.

$$k_{\text{dif}} = \frac{4}{p} \text{ [ms}^{-1}] \quad (8)$$

$$k_T = (45 p_{\text{CDCl}_3} + 0,5 p_{\text{O}_2}) \text{ [Torr}^{-1} \text{ ms}^{-1}] \quad (9)$$

$$k_{\text{O}_2} = 4,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

donde p denota la presión total en la mezcla en Torr y, p_{O_2} y p_{CDCl_3} , las presiones parciales de O_2 y CDCl_3 , respectivamente, también en Torr. Luego, la constante de velocidad de la reacción de los radicales CCl_2 con O_2 resultó:

$$k_{\text{O}_2} = 4,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

como se observa en las Figuras 3 y 4, el ajuste de los datos experimentales muestra una muy buena correlación con el modelo propuesto en la Sección IV. El valor de la constante de velocidad obtenida para la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$ resultó mayor al límite superior informado por Tiee⁽¹⁾. Dado que en ambos trabajos los radicales se generaron en diferentes condiciones experimentales, esta diferencia podría estar relacionada con una posible excitación vibracional de los radicales producidos en la DMFIR.

VI. CONCLUSIONES

La técnica de Fluorescencia Inducida por Láser acoplada a un sistema de DMFIR fue aplicada al estudio de la cinética de la reacción del radical CCl_2 con O_2 . Se empleó un láser de CO_2 TEA para la obtención de los

radicales CCl_2 a partir de la fotólisis de CDCl_3 y un láser de colorante bombeado por otro de Nd:YAG para la excitación electrónica de los mismos. Se caracterizaron los procesos que intervienen en la pérdida de radicales del volumen de observación en la celda en mezclas con Ar y O_2 . A fin de caracterizar los procesos de difusión y de reacción de recombinación de los radicales presentes independientemente del gas agregado en la celda, se estudió la evolución temporal de las señales de fluorescencia en mezclas con Ar. En las mezclas con O_2 , se determinó además la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} . El valor obtenido para la misma es:

$$k_{\text{O}_2} = 4,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

y resulta mayor al límite superior estimado por Tiee⁽¹⁾. Dicho trabajo es el único anterior al presente que se encuentra en la bibliografía y que reporta un estudio de la constante de velocidad de reacción del radical CCl_2 con O_2 .

La discrepancia con el trabajo de Tiee puede deberse a un efecto térmico producto de la posible excitación vibracional de los radicales en la DMFIR. A fin de determinar la influencia de estos efectos en la determinación de k_{O_2} se propone como experiencias futuras, realizar estudios de FIL en mezclas con O_2 y Ar, empleando el Ar como agente termalizador, así como llevar a cabo un análisis de la dependencia de la constante k_{O_2} de la fluencia de irradiación del láser de CO_2 TEA.

Referencias

- 1 - Tiee, J. J., F. B. Wampler, W. W. Rice Jr., Chem. Phys. Lett., **73**, 519-521 (1980).
- 2 - Freytes, V.M., J.Codnia, M.L.Azcárate, Photochem. and Photobio., **81**, 789-792 (2005).
- 3 - Herman I.P., F. Magnotta, J. Chem. Phys., **79** (4), 1789-1794 (1983).
- 4 - Freytes V.M., M.L. Azcárate, J.C. Cobos J.C., "Estudio cinético de la reacción $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$ ". V. M. Freytes. XVI Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina, mayo de 2009.
- 5 - Bialkowski, S.E., D.S. King and J.C. Stephenson, J. Chem. Phys. **72** (2), 1156-1160, (1980).
- 6 - Gómez, N.D., *Determinación de la cinética de reacción del radical diclorocarbano CCl_2 en presencia de O_2 por medio de la técnica de fluorescencia inducida por láser*, Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas (2010).
- 7 - Yide Gao, Yang Chen, Xingxiao Ma, Congxiang Chen, Chem. Phys., **269**, 389-397 (2001).
- 8 - Yunzhen Liu, Yao Xin, Linsen Pei, Yang Chen, Congxiang Chen, Chem. Phys. Lett., **385**, 314-318, (2004).
- 9 - Merelas, I., J. A. Fernandez, P. Puyuelo, M. N. Sánchez Rayo, D. Husain, F. Castaño, Chem. Phys., **254**, 77-88 (2000).
- 10 - Huie, R.E., N. J. T. Long, B. A. Thrush, Chem. Phys. Lett, **51**, 197-200 (1977).