

## Capítulo I. 3

### **La cinética y el mecanismo de la fotólisis simultánea de peróxido de bisfluorosulfurilo, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ , y cloruro de oxalilo, $(\text{ClCO})_2$ , a 193 nm.**

#### **I.3.1. Introducción y objetivos**

Se estudió la cinética y el mecanismo de la fotólisis a 193 nm de mezclas de peróxido de bisfluorosulfurilo,  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ , y cloruro de oxalilo,  $(\text{ClCO})_2$ , en presencia de He a 298 K por medio de la técnica de fotólisis flash con el láser de excímeros de ArF. Para el análisis del sistema se consideró tanto la naturaleza de la fotodisociación de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  y el decaimiento por colisiones de los radicales fluorosulfato  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  excitados, producidos en la misma [1-5], como la formación de Cl, CO y radicales cloroformilo ClCO generados por fotólisis de  $(\text{ClCO})_2$  [6,7]. Además, debido a la presencia de Cl y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  en el sistema, se espera también la participación de la reacción de asociación entre estas especies y la reacción entre el Cl y el producto formado en el proceso anterior,  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$  [8].

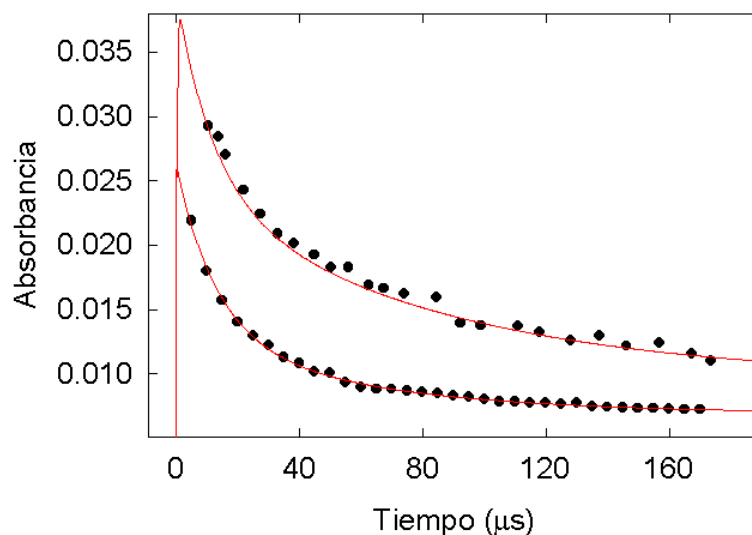
Este sistema fue analizado por separado debido a su complejidad. En la Sección I.3.2. se analizarán los estudios correspondientes al decaimiento de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  excitados producidos en la fotólisis de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ , mientras que la Sección I.3.3. estará dedicada al estudio de las reacciones de los átomos de Cl con  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ , a partir del análisis de la fotólisis a 193 nm de mezclas de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ ,  $\text{Cl}_2$  y un tercer gas agregado como He,  $\text{N}_2$  o  $\text{CF}_4$ . Por último, en la Sección I.3.4., se detallará el estudio de la cinética de la fotólisis del sistema  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$ , teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las dos secciones previas.

#### **I. 3.2. Fotólisis de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ a 193 nm.**

En general, las especies que se producen en la disociación fotoquímica de moléculas están vibracional o electrónicamente excitadas. La naturaleza y extensión de esta excitación depende de las características del proceso de fotodisociación. Las poblaciones de especies excitadas se modifican posteriormente por efecto de colisiones moleculares, reacciones químicas o por procesos fotofísicos. Otros estudios de fotólisis flash de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  realizados en este Instituto por una técnica experimental similar a la utilizada en este trabajo, mostraron que a 193 nm se generan dos radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  en un estado de alta excitación interna con rendimiento cuántico unitario [1-3]. La evolución temporal de estas especies detectadas a 450 nm, permitió estudiar la desexcitación de las mismas por

choques con He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF. Así se obtuvieron las constantes de velocidad de la desexcitación colisional de los radicales excitados FS(O<sub>2</sub>)O a temperatura ambiente. En el presente estudio se repitieron algunos experimentos y se analizaron por una técnica numérica diferente a la empleada en los trabajos previos mencionados.

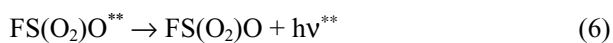
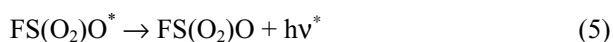
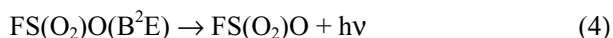
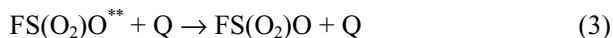
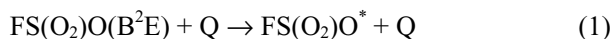
Se realizaron numerosos experimentos con mezclas de aproximadamente 1,0 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y de 25-250 Torr de He a una temperatura de (295 ± 2) K. A la longitud de onda de fotólisis de 193 nm, la sección eficaz de absorción del peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF es 4,14x10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup> [9]. En estos experimentos se detectó la absorción del radical FS(O<sub>2</sub>)O en distintos niveles de excitación interna a 450 nm en función del tiempo. Es conveniente señalar que a esta longitud de onda, la sección eficaz de absorción de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O es  $\sigma=(3,64\pm 0,32)\times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup> [9] mientras que el FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF presenta una absorción mucho menor,  $(7,64\pm 0,08)\times 10^{-22}$  cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup> [9]. Una señal típica obtenida del promedio de quince señales individuales se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O provenientes de la fotólisis de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF/He a 193 nm. (A): 1,0 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y 24,3 Torr de He; (B): 1,0 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y 249,6 Torr de He. Las líneas rojas corresponden al ajuste indicado en el texto.

Un análisis detallado de las señales de absorbancia indica que las mismas presentan un decaimiento que puede ser descrito exactamente por dos funciones exponenciales. En las señales de la Figura 1 se observa que, luego de un decaimiento rápido atribuido a la desexcitación colisional de los radicales excitados por los átomos de He, se alcanza una concentración aproximadamente constante (principalmente la traza B) que corresponde a los radicales FS(O<sub>2</sub>)O relajados [1,2]. Estos

radicales luego se recombinan para formar el peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF en una escala de tiempo de milisegundos [9-11]. Por lo tanto, no existe interferencia entre los procesos de desexcitación colisional y de reacción. Si bien el mecanismo detallado de la relajación de las especies excitadas es seguramente complejo, puede explicarse con el mecanismo global siguiente [1,2]:



Las reacciones (1) a (3) explican los procesos de desexcitación por choques con Q, la especie desexcitante, He en particular, mientras que los procesos (4) a (6) tienen en cuenta etapas radiativas que adquieren importancia en ausencia de colisiones. El radical FS(O<sub>2</sub>)O(B<sup>2</sup>E) corresponde al segundo estado electrónicamente excitado y presenta una energía de aproximadamente 37 kcal mol<sup>-1</sup> en exceso por sobre la energía del estado fundamental FS(O<sub>2</sub>)O(X<sup>2</sup>A<sub>2</sub>), más brevemente FS(O<sub>2</sub>)O [2]. La formación de FS(O<sub>2</sub>)O(B<sup>2</sup>E) en el proceso fotoquímico primario se propuso a partir de la vida media radiativa medida para los productos de la fotólisis de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF, (3,7 ± 0,5) μs y su comparación con la experimental de 4,5 μs [2]. Otros estados electrónicamente excitados del FS(O<sub>2</sub>)O presentan vidas medias de 56 μs (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) y 80 ns (<sup>2</sup>E) [2]. El decaimiento exponencial doble en los perfiles de absorbancia se atribuyó a las especies FS(O<sub>2</sub>)O\* (especie de vida corta) y FS(O<sub>2</sub>)O\*\* (especie de vida larga). Que corresponden a estados vibracionalmente excitados del estado electrónico fundamental. Probablemente cada uno de ellos no corresponda a un único estado cuántico sino a dos conjuntos de niveles vibracionales de alta y baja energía respectivamente. El decaimiento en las señales de absorción se asigna a la disminución de la población de estados vibracionalmente excitados durante la desexcitación por colisiones. Es interesante mencionar que experimentos de fotólisis flash de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF realizados entre 415 y 525 K prueban indirectamente la participación de especies excitadas [11]. En efecto, el desplazamiento del equilibrio FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF ⇌ 2 FS(O<sub>2</sub>)O inducido por el calentamiento (de 2 a 5 K) se atribuyó a la relajación de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O vibracionalmente excitados.

En la fotólisis a 193 nm del sistema FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF/(ClCO)<sub>2</sub>/He también contribuyen los procesos descritos anteriormente. Se propuso, entonces, determinar las constantes de velocidad correspondientes a las desexcitaciones de las especies FS(O<sub>2</sub>)O\* y FS(O<sub>2</sub>)O\*\* por los gases

FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y He (reacciones (2) y (3)), así como las correspondientes a los procesos radiativos (5) y (6) y las secciones eficaces de absorción de éstas especies excitadas para compararlos con las investigaciones previas [1-3]. Esta comparación se fundamenta en las diferencias entre los métodos de análisis empleados en los trabajos citados y los más exactos del presente estudio. En efecto, según se explicó en el Capítulo I.1., el método empleado en este trabajo de tesis se basa en la resolución numérica de los sistemas de ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de las concentraciones de cada reactivo, intermediario y producto del sistema. En la integración de estas ecuaciones se usa el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden. El análisis realizado incluye, además de las reacciones (1)-(6), a la reacción (7) que tiene en cuenta el destino final de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O.



En la Tabla 1 se muestra el mecanismo empleado para el modelado del sistema. Se tuvo en cuenta que tanto los radicales FS(O<sub>2</sub>)O como las especies excitadas FS(O<sub>2</sub>)O\* y FS(O<sub>2</sub>)O\*\* absorben a 450 nm. De manera que la absorbancia global detectada es la suma de las absorbancias de cada una de éstas especies

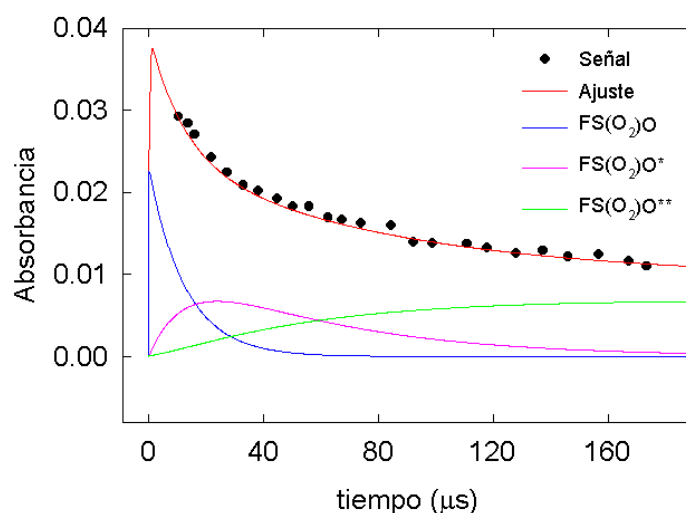
$$A = l \{ \sigma [\text{FS(O}_2\text{)O}] + \sigma^* [\text{FS(O}_2\text{)O}^*] + \sigma^{**} [\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}] \}$$

Aquí  $l = 2,4$  cm es la longitud del camino óptico de la celda de reacción,  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  y  $\sigma^{**}$  son las secciones eficaces de absorción y  $[\text{FS(O}_2\text{)O}]$ ,  $[\text{FS(O}_2\text{)O}^*]$  y  $[\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}]$  las concentraciones en función del tiempo de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O, FS(O<sub>2</sub>)O\* y FS(O<sub>2</sub>)O\*\* respectivamente. Para las constantes de velocidad de las reacciones (1) y (4) se tomaron los valores conocidos provenientes de la referencia [1], para el de la reacción (7) el valor de la referencia [9] y para la sección eficaz de absorción de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O el valor de  $(3,64 \pm 0,32) \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup> [4,9]. Además, las constantes de velocidad fenomenológicas para las reacciones (1)-(3) están dadas por las relaciones

$$k_i = \sum k_{i,Q} [Q] [R], \quad i=1,2,3$$

Donde [Q] corresponde a las concentraciones de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y He, [R] a las de FS(O<sub>2</sub>)O, FS(O<sub>2</sub>)O\* y FS(O<sub>2</sub>)O\*\*, todas expresadas en unidades molécula cm<sup>-3</sup>. Además, de acuerdo con el mecanismo propuesto, se consideró que las concentraciones iniciales de radicales FS(O<sub>2</sub>)O, FS(O<sub>2</sub>)O\* y FS(O<sub>2</sub>)O\*\* eran cero mientras que la del radical FS(O<sub>2</sub>)O(B<sup>2</sup>E) fue un parámetro de ajuste. En la Figura 2 se muestran los resultados del cálculo de la variación de la absorbancia en función del tiempo de los diferentes radicales de acuerdo con este mecanismo. A tiempos muy cortos se observa que la

concentración de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$  disminuye rápidamente debido a la desexcitación por colisiones dando origen a los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$ . Luego, la concentración de estos disminuye mientras que la concentración de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$  comienza a crecer. A aproximadamente  $30 \mu\text{s}$ , los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  prácticamente han desaparecido y la concentración de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$  ha alcanzado su valor máximo. A tiempos más largos ( $\approx 150 \mu\text{s}$ ) la absorción se debe exclusivamente a los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  relajados. En la Tabla 2 se dan los resultados del análisis de algunos experimentos representativos, mientras que en la Tabla 1 se muestran los resultados promedio obtenidos en un análisis de numerosos experimentos junto con los valores reportados previamente. En general puede observarse un acuerdo satisfactorio entre ellos, lo cual corrobora que el mecanismo de la fotólisis del peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  a  $193 \text{ nm}$  involucra las reacciones (1) a (7). Teniendo en cuenta que en este trabajo se ha analizado un número limitado de señales, en el estudio del sistema  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{CICO})_2/\text{He}$  (Sección I.3.4.) resulta conveniente emplear las constantes de velocidad y secciones eficaces de absorción determinados en las referencias [1-3,5].



**Figura 2.** Absorbancia resuelta en el tiempo a  $450 \text{ nm}$  de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  provenientes de la fotólisis de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF} / \text{He}$  a  $193 \text{ nm}$  de una mezcla de  $1,0 \text{ Torr}$  de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  y  $24,3 \text{ Torr}$  de  $\text{He}$ . Las líneas muestran las contribuciones individuales de las distintas especies indicadas a la absorbancia total.

**Tabla 1.** Mecanismo de reacción para la fotólisis de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF a 193 nm, constantes de velocidad para la desexcitación colisional de las especies excitadas y secciones eficaces de absorción de las mismas. <sup>a</sup> Referencia [1]. <sup>b</sup> Referencia [2]. <sup>c</sup> Referencia [3]. <sup>d</sup> Referencia [9]. <sup>e</sup> Referencia [4]. <sup>f</sup> Referencia [5]. Los números en negrita son los obtenidos en este trabajo.  $k_{i,Q}$  (i=1,2,3) y  $k_7$  se dan en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y  $k_R$  en s<sup>-1</sup>.

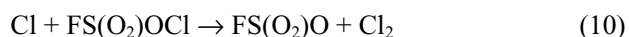
Reacción	$k_{i,Q}$ (i=1,2,3)		$k_R$	k
	FS(O <sub>2</sub> )OO(O <sub>2</sub> )SF	He		
(1) FS(O <sub>2</sub> )O(B <sup>2</sup> E) + Q → FS(O <sub>2</sub> )O* + Q	(3,3±0,3)x10 <sup>-11</sup> <sup>a</sup>	(3,0±0,3)x10 <sup>-12</sup> <sup>a</sup>	---	---
(2) FS(O <sub>2</sub> )O* + Q → FS(O <sub>2</sub> )O** + Q	<b>(1,1±0,8)x10<sup>-12</sup></b>	<b>(1,4±1,3)x10<sup>-14</sup></b>	---	---
	(6,8±0,7)x10 <sup>-13</sup> <sup>c</sup>	(5,8±0,8)x10 <sup>-15</sup> <sup>b</sup>		
(3) FS(O <sub>2</sub> )O** + Q → FS(O <sub>2</sub> )O + Q	<b>(1,9±0,9)x10<sup>-13</sup></b>	<b>(1,7±0,7)x10<sup>-15</sup></b>	---	---
	(1,6±0,2)x10 <sup>-13</sup> <sup>b</sup>	(1,5±0,2)x10 <sup>-15</sup> <sup>b</sup>		
(4) FS(O <sub>2</sub> )O (B <sup>2</sup> E) → FS(O <sub>2</sub> )O + hν	---	---	2,8x10 <sup>5</sup> <sup>a</sup>	---
(5) FS(O <sub>2</sub> )O* → FS(O <sub>2</sub> )O + hν*	---	---	<b>(1,1±0,5)x10<sup>4</sup></b>	---
			3,7x10 <sup>4</sup> <sup>b</sup>	
(6) FS(O <sub>2</sub> )O** → FS(O <sub>2</sub> )O + hν**	---	---	<b>(5,9±1,5)x10<sup>3</sup></b>	---
			4,8x10 <sup>3</sup> <sup>b, c</sup>	
(7) 2 FS(O <sub>2</sub> )O → FS(O <sub>2</sub> )OO(O <sub>2</sub> )SF	---	---	---	4,6x10 <sup>-14</sup> <sup>d</sup>
Sección eficaz de absorción a 450 nm (cm <sup>2</sup> molécula <sup>-1</sup> )				
$\sigma$	---			
	<b>(3,64±0,32)x10<sup>-18</sup></b> <sup>d, e</sup>			
$\sigma^*$	(1,1±0,3)x10 <sup>-17</sup>			
	<b>1,2x10<sup>-17</sup></b> <sup>f</sup>			
$\sigma^{**}$	(7,3±1,1)x10 <sup>-18</sup>			
	<b>6,2x10<sup>-18</sup></b> <sup>f</sup>			

**Tabla 2.** Parámetros obtenidos al ajustar algunas señales correspondientes a la fotólisis del sistema FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF/He a 193 nm con el mecanismo de la Tabla 1.  $k_{2,Q}$  y  $k_{3,Q}$  son los coeficientes de velocidad de segundo orden, en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , para la desactivación de los radicales fluorosulfatos excitados por colisiones con otros gases (reacciones (2) y (3));  $k_5$  y  $k_6$  son los coeficientes de velocidad para los procesos radiativos, en  $\text{s}^{-1}$ , (reacciones (5) y (6));  $\sigma^*$  y  $\sigma^{**}$  son las secciones eficaces de absorción, en  $\text{cm}^2 \text{molécula}^{-1}$ , correspondientes a los radicales FS(O<sub>2</sub>)O<sup>\*</sup> y FS(O<sub>2</sub>)O<sup>\*\*</sup>, respectivamente. Se dan las presiones en Torr de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y He presentes en cada experimento.

Presión	$\sigma^*$	$\sigma^{**}$	$k_{2,Q}$		$k_{3,Q}$		$k_5$	$k_6$	
			FS(O <sub>2</sub> )OO(O <sub>2</sub> )SF	He	FS(O <sub>2</sub> )OO(O <sub>2</sub> )SF	He			
1,0	24,3	$1,5 \times 10^{-17}$	$9,3 \times 10^{-18}$	$1,1 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^4$	$6,6 \times 10^3$
1,0	49,5	$1,1 \times 10^{-17}$	$8,0 \times 10^{-18}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-15}$	$2,1 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-15}$	$9,0 \times 10^3$	$6,9 \times 10^3$
1,0	73,3	$1,1 \times 10^{-17}$	$7,6 \times 10^{-18}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^4$	$6,1 \times 10^3$
1,0	98,0	$1,1 \times 10^{-17}$	$6,7 \times 10^{-18}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$7,2 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$2,3 \times 10^{-15}$	$4,0 \times 10^3$	$7,3 \times 10^3$
1,0	122,9	$1,2 \times 10^{-17}$	$8,5 \times 10^{-18}$	$3,7 \times 10^{-13}$	$5,5 \times 10^{-15}$	$5,0 \times 10^{-14}$	$4,2 \times 10^{-16}$	$1,6 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$
1,0	149,4	$7,8 \times 10^{-18}$	$5,8 \times 10^{-18}$	$4,3 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-15}$	$3,0 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^4$	$6,2 \times 10^3$
1,0	200,7	$7,3 \times 10^{-18}$	$6,5 \times 10^{-18}$	$5,0 \times 10^{-13}$	$3,6 \times 10^{-15}$	$2,7 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-15}$	$2,3 \times 10^4$	$5,7 \times 10^3$
1,0	225,2	$8,1 \times 10^{-18}$	$6,6 \times 10^{-18}$	$4,7 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-14}$	$3,3 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-15}$	$1,0 \times 10^4$	$6,8 \times 10^3$
1,0	249,6	$1,4 \times 10^{-17}$	$6,5 \times 10^{-18}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$7,2 \times 10^{-15}$	$8,6 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-15}$	$8,7 \times 10^3$	$4,9 \times 10^3$

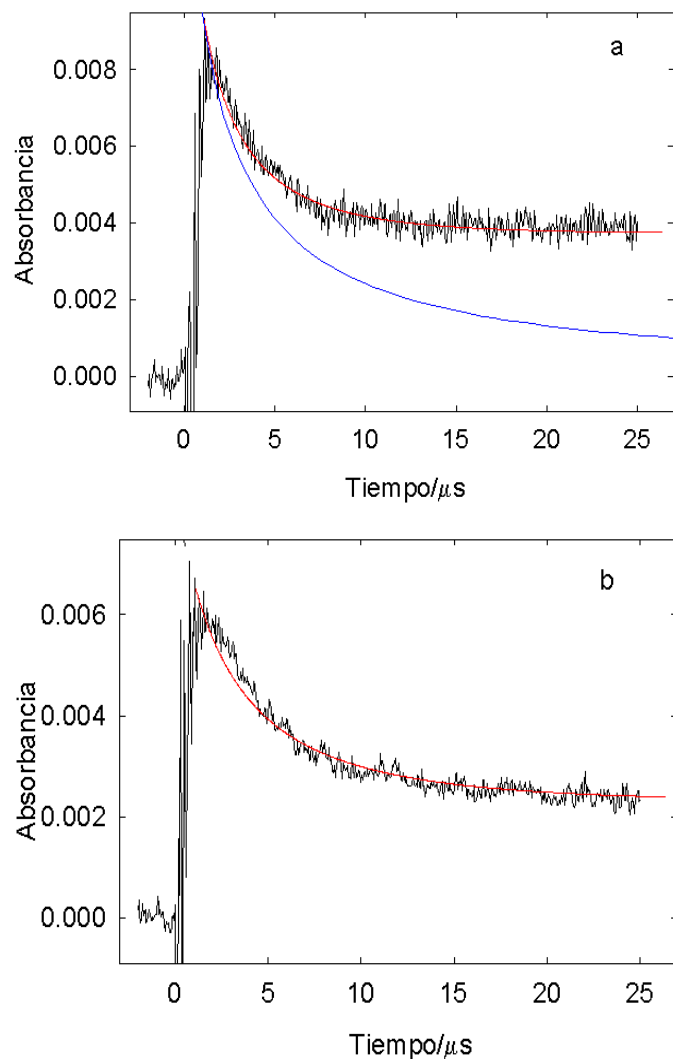
### I. 3. 3. Fótólisis de FS(O<sub>2</sub>)OF a 193 nm en presencia de Cl<sub>2</sub>.

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, se espera que en la fotólisis simultánea de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y (ClCO)<sub>2</sub> a 193 nm ocurran, además de otros procesos que se discutirán en la siguiente sección, reacciones en las que participen los radicales FS(O<sub>2</sub>)O y los átomos de Cl formados a partir de estos precursores. Estas especies se recombinan formando el fluorosulfato de cloro, FS(O<sub>2</sub>)OCl, y éste a su vez reacciona con Cl [8]. Estas investigaciones se realizaron en este Instituto empleando una técnica similar a la del presente trabajo de tesis. En ellas se fotolizó fluorosulfato de flúor, FS(O<sub>2</sub>)OF, a 193 nm en presencia de Cl<sub>2</sub> y de los gases M=He ó CF<sub>4</sub> a (297 ± 2) K, y se detectaron los radicales FS(O<sub>2</sub>)O por espectroscopía de absorción a 450 nm. Como se mencionó en el Capítulo I.2., la sección eficaz de absorción de FS(O<sub>2</sub>)OF a 193 nm es de 1,57x10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup>, mientras que a 450 nm ésta es menor que 1x10<sup>-23</sup> cm<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup> [12]. Así, dentro de los errores experimentales, la absorción a la longitud de onda de detección se debe exclusivamente al radical FS(O<sub>2</sub>)O, el cual, junto con el átomo de F que lo acompaña, se genera con eficiencia cuántica unitaria en la fotodisociación de FS(O<sub>2</sub>)OF [13,14]. En el presente sistema, los átomos de F luego reaccionan rápidamente (en la escala de tiempo de los nanosegundos) con las moléculas de Cl<sub>2</sub> formando átomos de Cl y ClF. Finalmente, los Cl se recombinan con los FS(O<sub>2</sub>)O y a su vez reaccionan con el FS(O<sub>2</sub>)OCl que se va formando durante la reacción. Es decir, el mecanismo que se propuso para explicar los resultados experimentales es el siguiente [8] :



La recombinación de los FS(O<sub>2</sub>)O, reacción (7), transcurre en la escala de tiempo de los milisegundos, y, por consiguiente, no contribuye a las señales registradas. Dos señales típicas se muestran en las Figura 3.





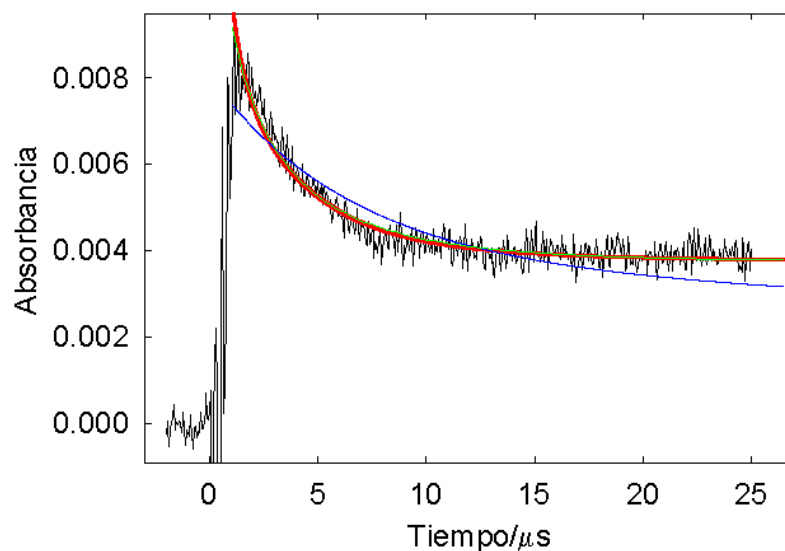
**Figura 3.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis a 193 nm de FS(O<sub>2</sub>)OF en presencia de Cl<sub>2</sub>. (a): 4.9 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OF, 5.0 Torr de Cl<sub>2</sub> y 50.8 Torr de CF<sub>4</sub>. (b): 5,4 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OF, 5,3 Torr de Cl<sub>2</sub> y 702,9 Torr de He. Con la línea roja se indica el ajuste realizado en el presente estudio utilizando el mecanismo formado por las reacciones (8) a (10) mientras que con la línea azul se muestra el ajuste que se obtiene omitiendo del mismo la reacción (10).

Como se aprecia en la Figura 3, no es posible explicar la evolución temporal de los radicales FS(O<sub>2</sub>)O con solamente la reacción (9) sino que debe también incluirse la (10) (exotérmica en 14,6 kcal mol<sup>-1</sup>, Capítulo II.3.). Este último proceso es responsable del decaimiento más lento observado a partir de aproximadamente 20 μs, atribuido a la formación de FS(O<sub>2</sub>)O en esta última reacción. Por otra parte, en el estudio de la descomposición térmica estacionaria de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF en presencia de Cl<sub>2</sub> se encontró

esencial la participación de la reacción (10) [15]. Por lo tanto, en las presentes condiciones, las reacciones mencionadas son las únicas que contribuyen a los perfiles de absorción. En efecto, otras posibles reacciones tales como  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{Cl}$  y  $\text{Cl} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{ClF}$  no se consideraron. Para la primera de ellas se estimó una constante de velocidad de  $1,3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 297 K [8] mientras que la segunda (exotérmica en  $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Capítulo II.3.) debe probablemente tener una energía de activación significativa puesto que no contribuye en el mecanismo de reacción [8,15]. Esta conclusión se sustenta en la invariancia en los perfiles de absorción al cambiar la presión de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  entre 0,5 y 5 Torr [8].

Las constantes de velocidad de las reacciones (9) y (10) se determinaron a partir del modelado de señales similares a las mostradas en la Figura 3 con el mecanismo indicado. Puesto que el trabajo de la referencia [8] fue previo a las investigaciones de desexcitación colisional de los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$  mencionadas, estos procesos no se consideraron en el mecanismo. Sin embargo, debido a que los procesos fotofísicos y reactivos de los sistemas  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/\text{He}/h\nu$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}/\text{Cl}_2/h\nu$  transcurren en una escala de tiempo comparable (microsegundos), es importante establecer la eventual importancia de los procesos de desexcitación colisional en el mecanismo de la fotólisis del sistema  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  en presencia de  $\text{Cl}_2$ . En el presente trabajo se realizaron nuevos experimentos de fotólisis flash a 193 nm y los resultados obtenidos se analizaron conjuntamente con los de la referencia [8] empleando la técnica de simulación numérica detallada en el Capítulo I.1.. En estos nuevos experimentos se emplearon mezclas de 2,3-5,4 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ ; 2,3-6,2 Torr de  $\text{Cl}_2$  y un tercer gas inerte agregado: 14,0-702,9 Torr de He ó 8,2-589,5 Torr de  $\text{N}_2$  ó 11,8-708,4 Torr de  $\text{CF}_4$ .

En la Figura 4 se muestra el modelado de una señal en la cual se han incluido las reacciones de desexcitación de las especies  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$ ,  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ ,  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$  (reacciones (1) a (6)) al mecanismo formado por las reacciones (8) a (10).



**Figura 4:** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm luego de la fotólisis de una mezcla de 4,9 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OF; 5,0 Torr de Cl<sub>2</sub> y 50,8 Torr de CF<sub>4</sub>. Las líneas sólidas corresponden a ajustes considerando el mecanismo constituido por las reacciones (1) a (6) y (8) a (10). Línea azul: con los coeficientes de desexcitación de literatura ( $k_{1,F_2SO_3}=1,8 \times 10^{-11}$  [1],  $k_{1,Cl_2}=6,0 \times 10^{-12}$  [2],  $k_{1,CF_4}=4,5 \times 10^{-12}$  [1],  $k_{2,F_2SO_3} \cong k_{2,F_2S_2O_6}=6,8 \times 10^{-13}$  [2],  $k_{2,Cl_2} \cong k_{2,CF_4} \cong k_{2,N_2}=9,7 \times 10^{-15}$  [2],  $k_{3,F_2SO_3} \cong k_{3,F_2S_2O_6}=1,6 \times 10^{-13}$  [2],  $k_{3,Cl_2} \cong k_{3,CF_4} \cong k_{3,N_2}=3,2 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [2],  $k_4=2,8 \times 10^5$  [1],  $k_5=3,7 \times 10^4$  [2] y  $k_6=4,8 \times 10^3$  s<sup>-1</sup> [2,3]), se obtiene:  $k_9=1,3 \times 10^{-16}$  y  $k_{10}=1,9 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Línea roja: con valores de  $k_{i,Q}$  (i=2, 3),  $k_5$  y  $k_6$  aumentados 10 veces con respecto a los anteriores, se obtiene:  $k_9=6,6 \times 10^{-11}$  y  $k_{10}=1,3 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Línea verde: con valores de  $k_{i,Q}$  (i=2, 3),  $k_5$  y  $k_6$  aumentados 100 veces con respecto a los de literatura, se obtiene:  $k_9=1,1 \times 10^{-10}$  y  $k_{10}=3,2 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. El ajuste óptimo con las reacciones (8) a (10) es  $k_9=1,3 \times 10^{-10}$  y  $k_{10}=2,3 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

El mejor ajuste corresponde al obtenido con el mecanismo formado por las reacciones (8) a (10), mientras que los otros ajustes no son totalmente insatisfactorios. Sin embargo, los valores de  $k_9=1,3 \times 10^{-16}$  y  $k_{10}=1,9 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> derivados a partir del mecanismo constituido por las reacciones (1) a (6) y (8) a (10) son claramente incorrectos. La constante de velocidad obtenida para la reacción (9) es varios ordenes de magnitud menor que los valores normales para este tipo de reacciones de asociación [21,22], por otra parte el valor resultante para la reacción de abstracción (10) está probablemente sobreestimado. Es importante mencionar que se conoce que  $k_9$  y  $k_{10}$  son del mismo orden de magnitud. En efecto, el valor para el cociente  $k_{10}/k_9$  extrapolado a temperatura ambiente de 0,20 [8,15] contrasta enormemente con el derivado con el mecanismo anterior.

Se conoce fehacientemente que en la fotólisis a 193 nm de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  se forma el estado electrónicamente excitado  $\text{B}^2\text{E}$  del radical  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ , pero se desconoce totalmente la naturaleza de los estados vibracionales formados en tales procesos [1]. Puesto que las constantes de relajación vibracional dependen del estado cuántico de las especies excitadas, podría naturalmente suceder que los valores correspondientes a la fotólisis de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  fueran diferentes a los de la de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ . Por tal motivo, se realizaron simulaciones con valores mayores para las constantes de velocidad de desexcitación de las especies  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ . En la Figura 4 también se muestran los resultados de estos ajustes. Cuando se aumentan diez veces los valores de las constantes de relajación vibracional, se obtiene un valor de  $k_9$  razonable. Sin embargo, el cociente  $k_{10}/k_9$  es aún diez veces mayor que el experimental [15]. Finalmente, un aumento en dos ordenes de magnitud en los valores de las constantes de velocidad de relajación conduce a valores razonables de  $k_9$  y  $k_{10}$  y a un cociente  $k_{10}/k_9=0,29$  que está mas de acuerdo con el experimental de 0,20 [15]. Si se considera un desacople total entre los procesos colisionales y reactivos, es decir si se considera que sólo contribuyen a las señales las reacciones (8) a (10), se obtiene un mejor ajuste y un cociente  $k_{10}/k_9=0,18$ .

Es importante mencionar que en todos los análisis se ha supuesto que solamente los radicales relajados  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  se asocian con Cl a través de la reacción (9) y, dado que la probabilidad de que lo hagan las especies vibracionalmente excitadas es considerablemente menor, no se ha tenido en cuenta. Esta suposición es razonable y se fundamenta en el aumento producido en las poblaciones de estados vibracionales de equilibrio del radical  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  como consecuencia de la contribución de las especies  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  y/o  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$ . Esto favorece los efectos de “recrossing” (retroceso) hacia la región de los reactivos, disminuyendo así notablemente la eficiencia del proceso de recombinación (constante de velocidad de captura) que está dominado por el potencial de interacción  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{Cl}$ . Puesto que no se conoce la energía vibracional de estas especies excitadas, no es posible estimar este factor de “recrossing”. Por consiguiente, como se acepta normalmente, aquí se consideró que solamente los radicales desexcitados (“thermalized”) participan en la reacción de recombinación (9).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se modeló el sistema empleando, como en el trabajo original [8], las reacciones (8) a (10). Se consideraron como parámetros de ajuste la concentración inicial de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  y Cl y las constantes de velocidad  $k_9$  y  $k_{10}$ . En la Tabla 3 se muestran los resultados individuales de los ensayos. Las constantes de velocidad obtenidas presentan un error estimado de 15-20%.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales y parámetros cinéticos correspondientes a la fotólisis a 193 nm de FS(O<sub>2</sub>)OF a 298 K.

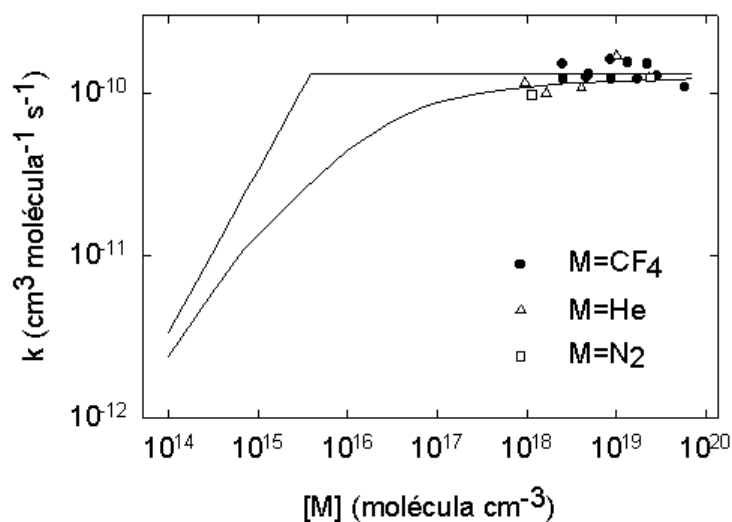
Presión (Torr)					$k_9$ (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{10}$ (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
FS(O <sub>2</sub> )OF	Cl <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>		
2,5	3,6	14,0	---	---	$7,7 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-11}$
4,4	6,2	24,1	---	---	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-11}$
4,4	6,0	99,2	---	---	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-11}$
2,3	2,3	300,2	---	---	$9,3 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-11}$
5,4	5,3	702,9	---	---	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-11}$
4,6	5,2	---	8,2	---	$8,9 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-11}$
4,0	5,1	---	589,5	---	$9,2 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	23,6	$1,5 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$
2,5	2,5	---	---	25,4	$1,1 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	49,0	$1,4 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-11}$
4,9	5,0	---	---	50,8	$1,3 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	100,0	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-11}$
2,3	2,5	---	---	100,9	$1,5 \times 10^{-10}$	$3,1 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	158,0	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-11}$
4,6	5,0	---	---	204,7	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$
4,9	2,6	---	---	264,6	$1,3 \times 10^{-10}$	$6,9 \times 10^{-12}$
2,5	2,5	---	---	349,7	$1,6 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-11}$
5,1	5,0	---	---	708,4	$1,3 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-11}$

Los resultados finales obtenidos y su comparación con valores previos se presentan en la Tabla 4. La diferencia observada se atribuye principalmente al modelado más exacto realizado en el presente trabajo. El cociente encontrado  $k_{10}/k_9=0,18 \pm 0,1$  está en excelente acuerdo con el derivado de los datos de la referencia [15] de 0,20.

**Tabla 4.** Mecanismo de reacción y constantes de velocidad.

Reacción	k (cm <sup>3</sup> molécula <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Referencia
(8) F + Cl <sub>2</sub> → ClF + Cl	1,6x10 <sup>-10</sup>	[22]
(9) Cl + FS(O <sub>2</sub> )O → FS(O <sub>2</sub> )OCl	<b>(1,3±0,3)x10<sup>-10</sup></b> (6,0±0,7)x10 <sup>-11</sup>	<b>este trabajo</b> [8]
(10) Cl + FS(O <sub>2</sub> )OCl → FS(O <sub>2</sub> )O + Cl <sub>2</sub>	<b>(2,1±0,9)x10<sup>-11</sup></b> (1,3±0,2)x10 <sup>-11</sup>	<b>este trabajo</b> [8]

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3, no se observan cambios apreciables en los coeficientes de velocidad en el rango de presiones totales investigado. Esto indica que el valor obtenido de  $k_0$  correspondería al coeficiente de velocidad en el límite de alta presión  $k_{0,\infty}$ . En la Figura 5 se muestra la dependencia de  $k_0$  con la presión efectiva  $[M]$  y la curva de “fall-off” que predice la teoría de reacciones unimoleculares con información de la superficie de energía potencial calculada por métodos de orbitales moleculares *ab initio*. En el Capítulo II.3. se detallan estos cálculos.

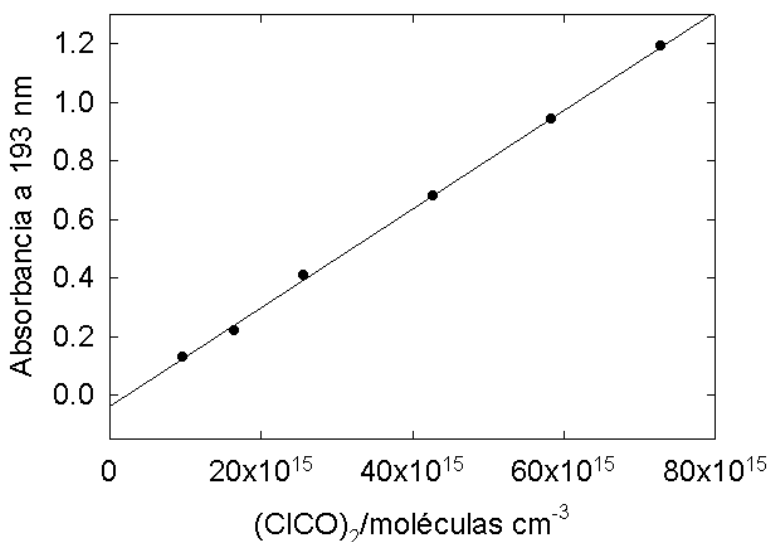


**Figura 5.** Curva de “fall-off” para la reacción Cl + FS(O<sub>2</sub>)O + M → FS(O<sub>2</sub>)OCl + M a 298 K.  $[M]=[He]+2,5[CF_4]+1,2[N_2]+2,7[F_2SO_3]+2,5[Cl_2]$  (ver Capítulo II.3.).

Este modelado predice para la constante de velocidad en el límite de baja presión el valor  $k_{9,0}=3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y el centro de la curva de “fall-off” localizado aproximadamente en 0,1 Torr ( $3,2 \times 10^{15} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ). En la práctica, por encima de 50 Torr puede usarse el valor para  $k_9$  listado en la Tabla 4.

### I. 3. 4. Fotólisis simultánea de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ y $(\text{CICO})_2$ a 193 nm.

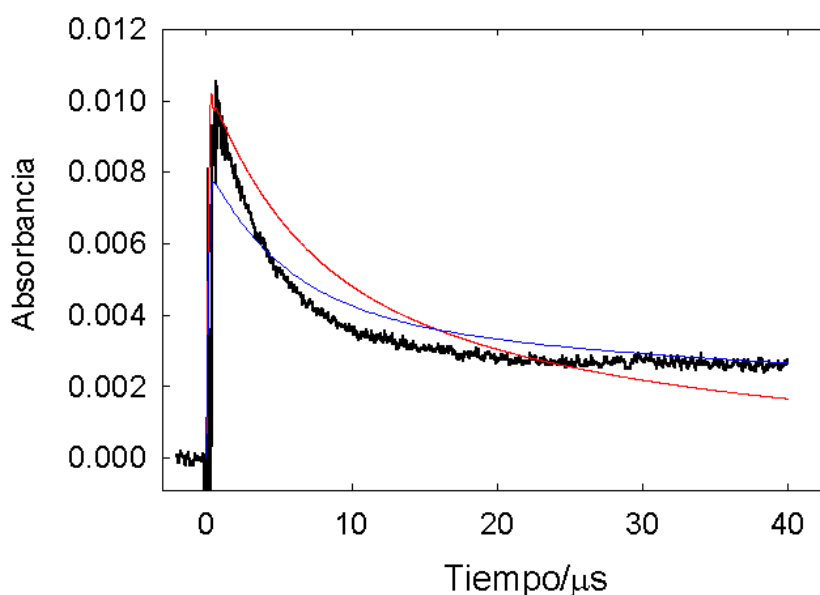
A la longitud de onda de fotólisis, 193 nm, ambas especies fotolizadas absorben fuertemente. En efecto, como se mencionó, el  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  posee una sección eficaz de absorción de  $\sigma_{\text{FSO}_2\text{OO}_6}=4,14 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [9]. Por otra parte, el valor determinado para el  $(\text{CICO})_2$  a partir de la pendiente del gráfico de Lambert-Beer de la Figura 6 es  $\sigma_{(\text{CICO})_2}=3,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ . Este valor es próximo a uno recientemente publicado,  $\sigma_{(\text{CICO})_2}=3,83 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [7]. Estos resultados indican que ambos reactivos ellos absorben aproximadamente la misma cantidad de fotones de 193 nm en mezclas equimoleculares, suponiendo que las absorbancias de los componentes son aditivas.



**Figura 6.** Gráfico de Lambert-Beer para  $(\text{CICO})_2$  a 193 nm. La ordenada al origen es  $-0,039$ , la pendiente de  $1,68 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$  y con una longitud de camino óptico de 4,5 cm sección eficaz de absorción es  $\sigma_{(\text{CICO})_2}=3,7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ .

En la Sección I.3.2. se discutió la naturaleza de los productos que se forman en la fotólisis de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ . En esta sección se analiza la fotodisociación de  $(\text{ClCO})_2$  y se propone un mecanismo global basado en los resultados de las dos secciones previas de este Capítulo.

Estas investigaciones se realizaron irradiando mezclas de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  y  $(\text{ClCO})_2$  a 193 nm diluidas en He a una temperatura de  $(298 \pm 2)$  K. Se emplearon presiones de 1,0-2,2 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ , de 1,0-7,8 Torr de  $(\text{ClCO})_2$  y de 9,9-281,8 Torr de He. Cada una de las señales detectadas corresponden al promedio de entre 7 y 15 disparos del láser. En la Figura 7 se puede observar una señal típica registrada a 450 nm.



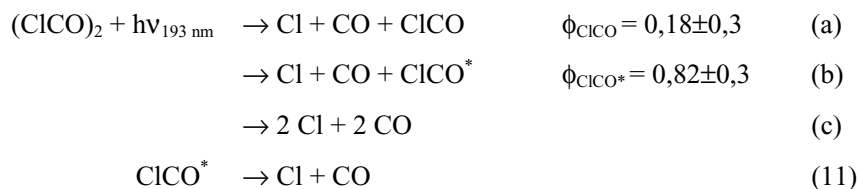
**Figura 7.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm correspondiente a un experimento con una mezcla de 2,1 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ ; 4,9 Torr de  $(\text{ClCO})_2$  y 13,0 Torr de He. Línea roja: Suponiendo el proceso primario  $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ CO}$  y el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7), (9) y (10) con las constantes de velocidad de las Tablas 1 y 4. Línea azul: Suponiendo el proceso primario  $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ ClCO}$  y el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7) con las constantes de velocidad de la Tabla 1.

Esta señal presenta características similares a las observadas en la fotólisis de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$  en presencia de  $\text{Cl}_2$ . Por lo tanto, como primera aproximación se la analizó con un mecanismo formado por las reacciones (1) a (7), (9) y (10), es decir, se supuso que en el proceso primario de la fotodisociación de  $(\text{ClCO})_2$  se



forman sólo dos átomos de Cl y dos moléculas de CO, y que estas últimas no participan en la cinética (los detalles de los modelados se presentan más abajo). Como bien se observa, no es posible explicar de esta manera el comportamiento temporal de la traza de absorción de la Figura 7. Tampoco se obtienen ajustes satisfactorios cuando se supone que se generan a partir  $(\text{ClCO})_2$  dos radicales cloroformilo, ClCO. En estas condiciones el mecanismo se reduce a las reacciones (1) a (7). Por consiguiente, ambos procesos podrían contribuir en la fotólisis y a su vez participar otras reacciones secundarias.

Existen recientes investigaciones de la fotólisis de  $(\text{ClCO})_2$  puro, realizadas mediante la técnica de espectroscopía translacional de fotofragmentos [6]. Los espectros de tiempo de vuelo para las especies ionizadas para su análisis  $\text{CO}^+$ ,  $\text{Cl}^+$  y  $\text{ClCO}^+$  muestran un solo pico para el  $\text{ClCO}^+$ , mientras que para  $\text{CO}^+$  y  $\text{Cl}^+$  aparece un distribución bimodal. Para las dos últimas especies se observa un pico a 55  $\mu\text{s}$  con un hombro a aproximadamente 100  $\mu\text{s}$ . Estas observaciones sugieren que en una primera etapa ocurre una disociación impulsiva en tres cuerpos dando las especies Cl, CO y ClCO (proceso (a)).



Los fragmentos Cl y CO detectados a tiempo mayores se atribuyen a una segunda etapa donde el ClCO vibracionalmente excitado ( $\text{ClCO}^*$ ) que se forma en la fotólisis (proceso (b)) sufre posteriormente disociación de acuerdo a la reacción (11). Este proceso es más rápido que la estabilización por colisiones del radical excitado (ver abajo). Por otro lado, si se generaran solamente Cl y CO en el proceso primario (c) el espectro de tiempo de vuelo tendría un solo pico para estas especies en lugar de la distribución bimodal encontrada. Por lo tanto este proceso se descarta. De estas investigaciones surge que las eficiencias de formación de las especies ClCO y  $\text{ClCO}^*$ , son respectivamente,  $\phi_{\text{ClCO}}=0,18 \pm 0,30$  y  $\phi_{\text{ClCO}^*}=0,82 \pm 0,3$ . En otro estudio de la fotólisis de  $(\text{ClCO})_2$  a 193 nm, se analizó el  $\text{Cl}_2$  formado por espectroscopía de absorción UV-Visible en un sistema de flujo de alta presión (1 a 100 bar) en la escala de tiempo de los milisegundos [7]. Este trabajo está de acuerdo con los estudios de la referencia [6] y da para el proceso global  $(\text{ClCO})_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl} + 2 \text{CO}$  un rendimiento cuántico de átomos de Cl aproximadamente igual a 2. En estas investigaciones se tuvo en cuenta la disociación térmica (12) y la reacción de recombinación (13) (naturalmente, la formación de las moléculas  $\text{Cl}_2$  se forma en la recombinación termolecular de átomos de Cl)



De acuerdo con lo explicado anteriormente, en el modelado de este sistema se consideró que inicialmente se forman átomos de Cl, moléculas de CO y radicales ClCO; solamente una fracción de estos últimos, dada por  $1-\phi_{\text{ClCO}}$ , tienen suficiente energía ( $\text{ClCO}^*$ ) como para descomponerse rápidamente por la reacción (11). La teoría de reacciones unimoleculares predice para la descomposición  $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$  un límite inferior de aproximadamente  $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  (ver detalles Capítulo II.3.). Este valor indica que la desexcitación por choques de  $\text{ClCO}^*$  es despreciable y por lo tanto para nuestros fines prácticos los procesos (b) y (11) son equivalentes a  $(\text{ClCO})_2 + h\nu_{193 \text{ nm}} \rightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ CO}$ . Si bien el valor de  $\phi_{\text{ClCO}}$  dado en la referencia [6] es aproximadamente 0,18, aquí se consideró como un parámetro de ajuste.

Como se detalló en la Sección I.3.2 de este Capítulo, en la fotólisis a 193 nm de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  se forman dos radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$  electrónicamente excitados [9]. De manera que si  $b_o$  es la concentración de peróxido fotolizado, la concentración inicial de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$  será  $2b_o$ . Si  $c_o$  es la concentración de  $(\text{ClCO})_2$  fotolizado, de acuerdo a los procesos (a) y (b), la concentración inicial de Cl y CO es  $c_o$ , la de ClCO es  $c_o\phi_{\text{ClCO}}$  y la de  $\text{ClCO}^*$  es  $c_o(1-\phi_{\text{ClCO}})$ . Ambas concentraciones iniciales están relacionadas de la forma:

$$\frac{b_o}{c_o} = \frac{[\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}]_{\text{fotolizado}}}{[(\text{ClCO})_2]_{\text{fotolizado}}} = \frac{\sigma_{\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}} l [\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}]}{\sigma_{(\text{ClCO})_2} l [(\text{ClCO})_2]}$$

donde  $l=2,4$  cm es la longitud del camino óptico de la celda de reacción. De esta forma, conociendo la presión de los reactivos en cada experimento, solo fue necesario el ajuste de una de las concentraciones iniciales.

Debido a la presencia de átomos de Cl y radicales ClCO se consideró también en el mecanismo la reacción de abstracción

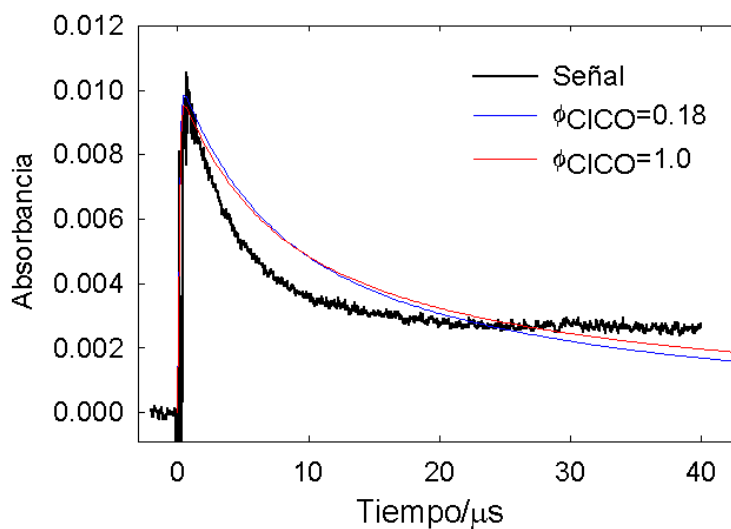


En el análisis de las señales correspondientes a este sistema se tuvo en cuenta que tanto los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$  como las especies excitadas  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  y  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}$  absorben a 450 nm. Las secciones eficaces de absorción utilizadas fueron, respectivamente,  $\sigma=3,64 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ ,  $\sigma^*=6,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  y  $\sigma^*=1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$  [9,4,5]. Puesto que no existen datos del espectro de absorción del radical ClCO, se estimaron las fuerzas del oscilador del mismo en función de la longitud de onda mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. En particular se utilizó el funcional B3LYP/6-311+G(3df), empleando la geometría del radical optimizada también a este nivel de teoría. Se encontró que el radical absorbe suavemente por debajo de 360 nm, presentando una absorción

máxima a 220 nm aproximadamente. Por lo tanto no se consideró su absorción a la longitud de onda de detección de los experimentos aquí descritos. De manera que absorbancia total esta dada por

$$A = l \{ \sigma [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}] + \sigma^* [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*] + \sigma^{**} [\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^{**}] \}$$

En la Figura 8 se presenta un ajuste realizado con el esquema de reacción indicado en la Tabla 5 (reacciones (1) a (7) y de (9) a (14) con los valores  $\phi_{\text{CICO}}=0,18$  y  $\phi_{\text{CICO}}=1,0$ ). Claramente, este mecanismo no permite reproducir los resultados experimentales.



**Figura 8.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimento con una mezcla de 2,1 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ ; 4,9 Torr de  $(\text{CICO})_2$  y 13,0 Torr de He. Modelado con las reacciones (1) a (7) y (9) a (14) y las constantes de velocidad de la Tabla 5, con diferentes valores de  $\phi_{\text{CICO}}$ .

**Tabla 5.** Mecanismo de reacción y constantes de velocidad a 298 K. Los errores en las constantes de velocidad determinadas en este trabajo corresponden a la desviación estándar.

Reacción	Constante de velocidad	Referencia
(1) $\text{FS(O}_2\text{)O(B}^2\text{E)} + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}^* + \text{Q}$	$k_1 = \Sigma k_{1,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O (B}^2\text{E)}]^a$ [1]	
(2) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O}^{**} + \text{Q}$	$k_2 = \Sigma k_{2,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O}^*]^a$	[2,3]
(3) $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**} + \text{Q} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + \text{Q}$	$k_3 = \Sigma k_{3,Q} [\text{Q}] [\text{FS(O}_2\text{)O}^{**}]^a$	[2]
(4) $\text{FS(O}_2\text{)O (B}^2\text{E)} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu$	$2,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[1]
(5) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu^*$	$3,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	[2]
(6) $\text{FS(O}_2\text{)O}^{**} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + h\nu^{**}$	$4,8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	[2,3]
(7) $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FS(O}_2\text{)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$	$4,6 \times 10^{-14}$	[9]
(9) $\text{Cl} + \text{FS(O}_2\text{)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCl}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10}$	este trabajo
(10) $\text{Cl} + \text{FS(O}_2\text{)OCl} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)O} + \text{Cl}_2$	$(2,1 \pm 0,9) \times 10^{-11}$	este trabajo
(11) $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}$	$5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1 \text{ b}}$	este trabajo
(12) $\text{ClCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl} + \text{M}$	$2,0 \times 10^{-14} [\text{M}] \text{ s}^{-1 \text{ c}}$	[16]
(13) $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow \text{ClCO}$	$1,6 \times 10^{-33} [\text{M}] \text{ s}^{-1 \text{ d}}$	[16]
(14) $\text{Cl} + \text{ClCO} \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	$7,9 \times 10^{-12}$	[17]
(15) $\text{FS(O}_2\text{)O}^* + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OCl} + \text{ClCO} + \text{CO}$	$(7,4 \pm 2,3) \times 10^{-13}$	este trabajo
(16) $\text{ClCO} + \text{FS(O}_2\text{)OCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO} + \text{FS(O}_2\text{)O}$	$6,0 \times 10^{-11}$	este trabajo

<sup>a</sup>  $k_{i,Q}$  corresponde a las constantes de velocidad de segundo orden para la desexcitación de los radicales  $\text{FS(O}_2\text{)O}$  excitados por colisiones con los gases  $\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ , He y  $(\text{ClCO})_2$ . Las respectivos constantes de velocidad para este último gas se consideraron iguales a las del  $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ . [Q] corresponde a las presiones de cada gas expresadas en molécula  $\text{cm}^{-3}$ . Valores usados:  $k_{1,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 3,3 \times 10^{-11 [1]}$ ;  $k_{1,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 3,0 \times 10^{-12 [1]}$ ;  $k_{2,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 6,8 \times 10^{-13 [3]}$ ;  $k_{2,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 5,8 \times 10^{-15 [2]}$ ;  $k_{3,Q}(\text{Q} = \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}) = 1,6 \times 10^{-13 [2]}$ ;  $k_{3,Q}(\text{Q} = \text{He}) = 1,5 \times 10^{-15 [2]}$ .

<sup>b</sup> Valor estimado con la teoría de reacciones unimoleculares. Este valor es mucho mayor que el estimado para la desexcitación colisional de  $3\text{-}80 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ . (ver Capítulo II.3.)

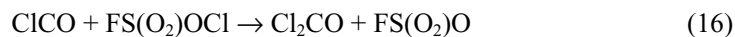
<sup>c</sup>  $k_{12} = 4,1 \times 10^{-10} \exp(-2960/T) [\text{M}] \text{ s}^{-1}$ , siendo [M] la presión total del sistema expresada en molécula  $\text{cm}^{-3}$  [16].

<sup>d</sup>  $k_{13} = 1,05 \times 10^{-34} \exp(810/T) [\text{N}_2] \text{ s}^{-1}$ , donde  $[\text{N}_2]$  se consideró como la presión total del sistema expresada en molécula  $\text{cm}^{-3}$  [16].

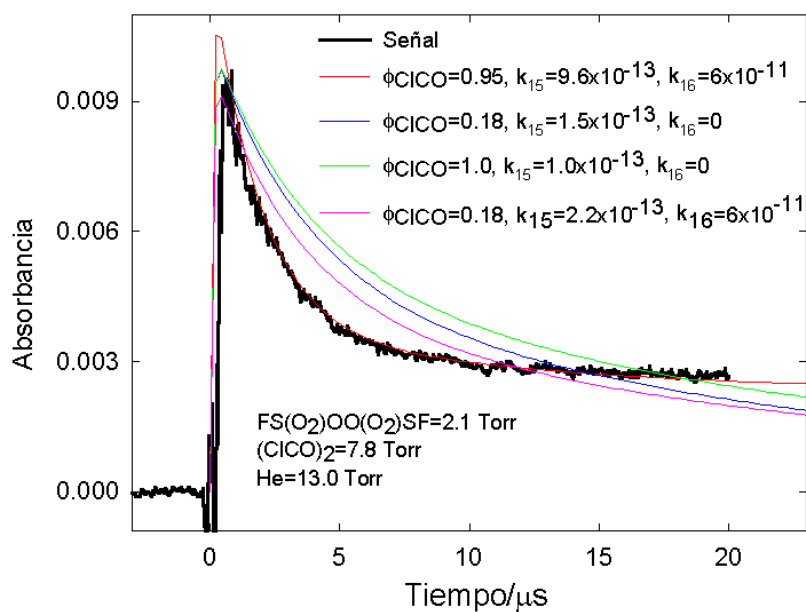
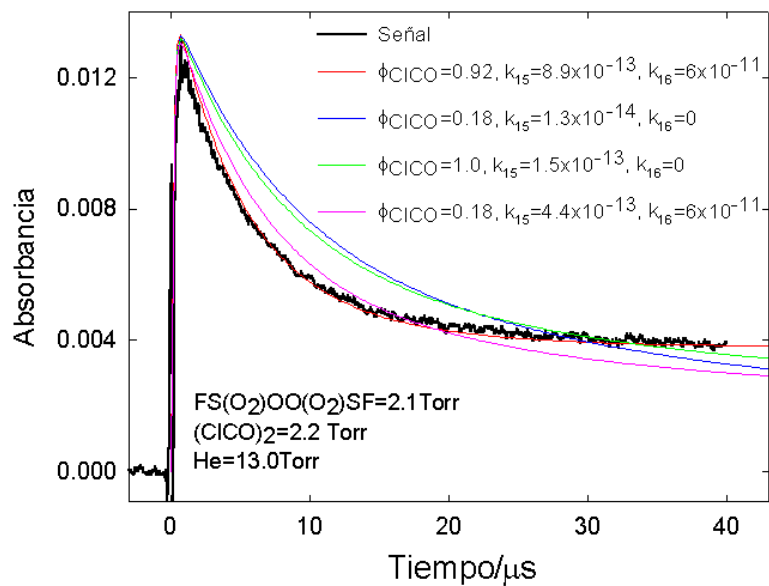
Los resultados de las simulaciones sugieren que debería contribuir al mecanismo otra reacción que consuma inicialmente alguna de las especies detectadas, con el objeto de aumentar el decaimiento de las señales a tiempos cortos. Por otra parte, puesto que los cálculos con el mecanismo formado por las reacciones (1) a (7) y (9) a (14) subestiman las señales a tiempos largos, sería necesario incorporar al esquema otra reacción que generara radicales FS(O<sub>2</sub>)O en la región donde el decaimiento es mucho menos pronunciado. Un proceso probable que puede ayudar a explicar el comportamiento de las señales a tiempos menores que aproximadamente 15 μs es la siguiente



Este efecto no se logra si se supone que el responsable de la abstracción de un átomo de Cl del (CICO)<sub>2</sub> es el radical FS(O<sub>2</sub>)O. Además, esta reacción resulta ser endotérmica en 31,8 kcal mol<sup>-1</sup>, y por consiguiente no factible (ver Capítulo II.3.). Sin embargo, el radical FS(O<sub>2</sub>)O\* podría tener un contenido de energía muy superior al FS(O<sub>2</sub>)O. En efecto, su generación a partir del FS(O<sub>2</sub>)O(B<sup>2</sup>E) le confiere un límite superior de energía de alrededor de 37 kcal mol<sup>-1</sup> [2] lo que hace a la reacción (15) exotérmica. Combinado la reacción (15) con la reacción (16) es posible obtener una interpretación cuantitativa del sistema



Esta es una reacción de abstracción, similar a la reacción (10), exotérmica en 32,5 kcal mol<sup>-1</sup> (ver Capítulo II.3.) y así factible desde el punto de vista termodinámico. La incorporación de este proceso afecta a las señales de absorción cuando sólo ya quedan en el sistema los radicales relajados (ver abajo). En la Figura 9 se muestran diferentes resultados de las simulaciones considerando en el mecanismo las reacciones (15) y (16) para valores de φ<sub>CICO</sub> de 0,18 y 1,0. Similares resultados se obtuvieron con todas las señales. En la Tabla 6 se muestran los resultados correspondientes a algunos experimentos representativos al ajustar simultáneamente la concentración inicial, k<sub>15</sub> y φ<sub>CICO</sub> con k<sub>16</sub> fijo en 6x10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Los valores promedios hallados son: k<sub>15</sub>=(7,4±2,3)x10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y φ<sub>CICO</sub>=0,9±0,1.

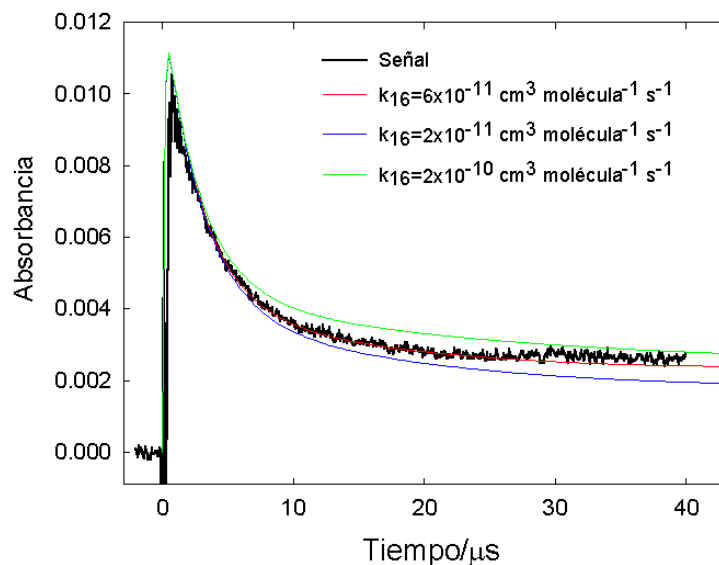


**Figura 9.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Línea roja: ajustes con el mecanismo de la Tabla 5. Línea azul y verde: ajustes omitiendo la reacción (16). Línea rosa: ajustes con el mecanismo de la Tabla 5 y  $\phi_{\text{ClCO}}=0,18$ .

**Tabla 6.** Condiciones experimentales y constantes de velocidad (en  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) correspondientes a algunos experimentos representativos de la fotólisis a 193 nm del sistema  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$  obtenidos por simulación numérica del mecanismo de la Tabla 5. En todos los casos  $k_{16}$  se fijó en  $6 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Presión (Torr)		$c_0$	$k_{15}$	$\phi_{\text{ClCO}}$	$k_{15}$ con $\phi_{\text{ClCO}}=0,4$	
$\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$(\text{ClCO})_2$	He				
2,1	4,9	13,0	$1,1 \times 10^{15}$	$8,6 \times 10^{-13}$	0,74	$7,6 \times 10^{-13}$
2,1	2,2	13,0	$6,0 \times 10^{14}$	$8,9 \times 10^{-13}$	0,92	$7,1 \times 10^{-13}$
2,2	2,1	274,9	$3,7 \times 10^{14}$	$3,7 \times 10^{-13}$	1,00	$5,7 \times 10^{-13}$
2,1	7,8	13,0	$1,7 \times 10^{15}$	$9,6 \times 10^{-13}$	0,95	$8,0 \times 10^{-13}$
2,1	1,0	13,0	$3,5 \times 10^{14}$	$8,0 \times 10^{-13}$	1,00	$6,0 \times 10^{-13}$
2,1	3,7	13,0	$9,8 \times 10^{14}$	$8,3 \times 10^{-13}$	0,75	$6,5 \times 10^{-13}$
2,2	2,1	12,6	$5,0 \times 10^{14}$	$4,7 \times 10^{-13}$	0,81	$4,2 \times 10^{-13}$

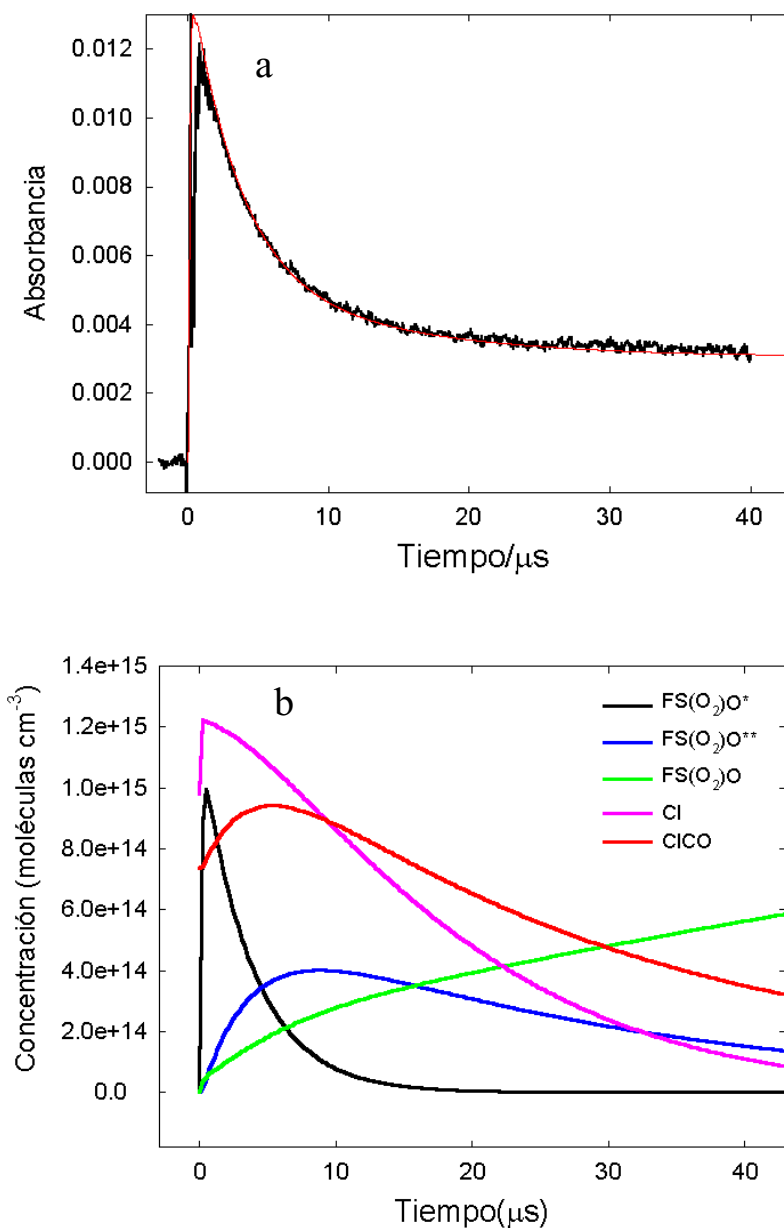
A partir de este análisis se infiere que el ajuste a nuestros resultados sólo se pueden reconciliar considerando un valor de  $\phi_{\text{ClCO}}$  mayor que 0,18 [6]. Es decir, considerando que el canal que conduce a radicales ClCO (reacción (a)) es más importante que lo que indican los resultados de la referencia [6]. Sin embargo, nuestros resultados no contradicen los de la referencia [7]. Las simulaciones son poco sensibles al valor de la constante  $k_{16}$  y resulta imposible obtener valores razonables de  $k_{16}$  y  $\phi_{\text{ClCO}}$  simultáneamente. En la Figura 10 se muestra cómo depende la absorbancia calculada con el valor de  $k_{16}$ .



**Figura 10.** Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimentos con una mezcla de 2,1 Torr de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF; 4,9 Torr de (CICO)<sub>2</sub> y 13,0 Torr de He. Modelado con las reacciones del mecanismo de la Tabla 5 con  $\phi_{\text{CICO}}=0,74$ ;  $k_{15}=8,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y distintos valores de  $k_{16}$ .

Estos resultados muestran que la reacción (16) tiene una constante de velocidad del orden de magnitud a las de las reacciones entre Cl y FC(O)OCl,  $1,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [18] o Cl con FS(O<sub>2</sub>)OCl,  $2,1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tabla 4). Una búsqueda exhaustiva muestra que las constantes de velocidad de procesos relacionados, activados eventualmente, pueden tener valores significativamente menores que las mencionadas arriba [19,17,22]. Sin embargo, tales valores no permiten ajustar las señales en este caso. El mejor valor compatible con una eficiencia promedio de  $\phi_{\text{CICO}}=(0,9 \pm 0,1)$  es  $k_{16}=6,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En las Figuras 9, 10 y 11a se muestran trazas ajustadas con éste valor de  $k_{16}$ .





**Figura 11.** a) Absorbancia resuelta en el tiempo a 450 nm. Experimento con 2,1 Torr de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ , 3,7 Torr de  $(\text{ClCO})_2$  y 13,0 Torr de He. Línea roja: ajuste con el mecanismo completo de la Tabla 5 con  $\phi_{\text{ClCO}}=0,75$ ;  $k_{15}=8,3 \times 10^{-13}$  y  $k_{16}=6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . b) Variación de la concentración en el tiempo de diferentes especies.

Es interesante mencionar que el valor obtenido  $\phi_{\text{CICO}}=0,9$  es similar al encontrado en la fotólisis de  $(\text{FCO})_2$  a 193 nm de  $\phi_{\text{FCO}}=1,0$  [20]. A 248 nm este valor es muy próximo a 2 [20].

En la Tabla 6 también se muestran los valores de  $k_{15}$  que se obtienen si se considera arbitrariamente que  $\phi_{\text{CICO}}=0,4$  (el valor promedio de  $k_{15}$  obtenido es de  $(6,4\pm 1,3)\times 10^{-13}$ ). Este valor sólo permite ajustar las trazas experimentales hasta aproximadamente 20  $\mu\text{s}$ , y por lo tanto tales ajustes se consideran insatisfactorios. Sin embargo, los valores de  $k_{15}$  que se derivan con  $\phi_{\text{CICO}}=0,4$  o  $\phi_{\text{CICO}}=0,9$  son, dentro de los errores experimentales, similares. Es importante mencionar que los valores individuales de  $k_{15}$  que se obtienen variando la presión de  $(\text{CICO})_2$  en un factor próximo a 8 no son muy diferentes (ver por ejemplo Figura 9). Esto parece indicar que la inclusión de la reacción (15) en el mecanismo de reacción es acertada. Por otra parte, el hecho de que las señales solo puedan ajustarse considerando la reacción (15) que involucra a los radicales  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  es otra evidencia de la formación de estas especies en la fotólisis a 193 nm del peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ . Con los resultados  $k_{15}=(7,4\pm 2,3)\times 10^{-13}$ ,  $k_{16}=6,0\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $\phi_{\text{CICO}}=0,9\pm 0,1$  se pueden interpretar todas las señales, hasta un tiempo de 100  $\mu\text{s}$ . A estos tiempos cobra relevancia la reacción de asociación (7).

Finalmente, se puede mencionar que si bien la reacción  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}+\text{CICO}\rightarrow\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCI}+\text{CO}$  es exotérmica en aproximadamente 35  $\text{kcal mol}^{-1}$  (ver Capítulo II.3.), la misma no fue incluida en el esquema de reacción ya que no contribuía al ajuste de las señales experimentales. Sin embargo, no se puede descartar su participación.

A título ilustrativo se muestra en la Figura 11b la evolución temporal de las concentraciones de los diferentes intermediarios de reacción. En la escala indicada, la aparición de Cl formado en la reacción (b), la desaparición de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}(\text{B}^2\text{E})$  y la formación de  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}^*$  dadas por la reacción (1) son instantáneas.

### I.3.5. Conclusiones

- Se repitieron experimentos correspondientes a la fotólisis del peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  a 193 nm, estudiada previamente en este Instituto empleando una técnica similar a la del presente trabajo de tesis [1-5]. Las señales se analizaron por una técnica numérica diferente a la empleada en los trabajos previos mencionados. En general pudo observarse un acuerdo satisfactorio entre ellos, lo cual corrobora que el mecanismo de la fotólisis del peróxido  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$  a 193 nm involucra las reacciones (1) a (7) indicadas en este Capítulo. Teniendo en cuenta el número limitado de señales analizadas aquí, resulta conveniente emplear en el estudio del sistema  $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{CICO})_2/\text{He}$

(Sección I.3.4.) las constantes de velocidad y secciones eficaces de absorción determinados en las referencias [1-5].

- Se realizaron nuevos experimentos de fotólisis flash a 193 nm de FS(O<sub>2</sub>)OF en presencia de Cl<sub>2</sub> y las señales se analizaron conjuntamente con las de la referencia [8], con el objeto de establecer la importancia eventual de los procesos de desexcitación colisional en el mecanismo (1)-(6). El mejor ajuste de las señales se obtiene con un mecanismo que incluye solamente las reacciones (8) a (10) y que no contiene los procesos (1) a (6), como en el trabajo original [8]. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que si bien en la fotólisis a 193 nm de FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y de FS(O<sub>2</sub>)OF se forma el mismo estado electrónicamente excitado B<sup>2</sup>E del radical FS(O<sub>2</sub>)O, se desconoce totalmente la naturaleza de los estados vibracionales formados en tales procesos [1]. Así, sería posible que los valores de constantes de relajación vibracional correspondientes al sistema FS(O<sub>2</sub>)OF + hv fueran mayores que los del sistema FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF + hv.
- Los valores promedio determinados para los coeficientes de velocidad de las reacciones Cl + FS(O<sub>2</sub>)O → FS(O<sub>2</sub>)OCl y Cl + FS(O<sub>2</sub>)OCl → FS(O<sub>2</sub>)O + Cl<sub>2</sub> son:  $k_{9,\infty} = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{10,\infty} = (2,1 \pm 0,9) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. El cociente encontrado  $k_{10}/k_9 = 0,18 \pm 0,1$  está en excelente acuerdo con el derivado de los datos de la referencia [15] de 0,20. No se observaron cambios apreciables de estas constantes de velocidad en el rango de presiones de los experimentos (18,0-718,5 Torr). Esto indica que el de  $k_9$  podría corresponder al valor en el límite de alta presión  $k_{\infty}$ .
- Con la teoría de reacciones unimoleculares se predice un valor de  $k_{9,0} = 3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el límite de baja presión y que el centro de la curva de “fall-off” está localizado a aproximadamente 0,1 Torr ( $3,2 \times 10^{15} \text{ molécula}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) (Capítulo II.3.). Por lo tanto a presiones mayores que 50 Torr puede usarse el valor para  $k_{9,\infty}$  encontrado en esta investigación.
- Se estudió la fotólisis a 193 nm de mezclas conteniendo FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF y (CICO)<sub>2</sub> en presencia de He. A partir de este análisis se infiere que la eficiencia de formación de las especies CICO en la fotólisis a 193 nm de (CICO)<sub>2</sub>,  $\phi_{\text{CICO}}$ , es mayor que el valor de 0,18 de la referencia [6]. Sin embargo, los resultados del presente estudio no contradicen los de la referencia [7]. Además, fue indispensable la inclusión en el mecanismo de reacción de los procesos (15) FS(O<sub>2</sub>)O\* + (CICO)<sub>2</sub> → FS(O<sub>2</sub>)OCl + CICO + CO y (16) CICO + FS(O<sub>2</sub>)OCl → Cl<sub>2</sub>CO + FS(O<sub>2</sub>)O. Si bien la reacción FS(O<sub>2</sub>)O + (CICO)<sub>2</sub> → FS(O<sub>2</sub>)OCl + CICO + CO es endotérmica ( $\Delta H_{r,298}^\circ = 31,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  Capítulo II.3.), las especies

FS(O<sub>2</sub>)O\* podrían tener suficiente energía ( $\leq 37$  kcal mol<sup>-1</sup> [2]) como para reaccionar con el (ClCO)<sub>2</sub> por la reacción (15). Por otro lado, la reacción (16) es exotérmica en 32,5 kcal mol<sup>-1</sup> Capítulo II.3., de modo que, desde el punto de vista termodinámico, puede ocurrir. Un ajuste completo de las señales entre 0 y 100  $\mu$ s se logra con el mecanismo de la Tabla 5 obteniéndose:  $k_{15} = (7,4 \pm 2,3) \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $k_{16} = 6 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y  $\phi_{ClCO} = 0,9 \pm 0,1$ .

- El hecho de que las señales solo puedan ajustarse considerando la reacción (15) que involucra a los radicales FS(O<sub>2</sub>)O\* es otra evidencia de la formación de estas especies en la fotólisis a 193 nm del peróxido FS(O<sub>2</sub>)OO(O<sub>2</sub>)SF.
- Si bien las simulaciones son poco sensibles al valor de la constante  $k_{16}$  los resultados muestran que la reacción (16) tiene una constante de velocidad del mismo orden de magnitud que otras reacciones similares de abstracción de átomos de Cl [19,17,22].
- El valor obtenido  $\phi_{ClCO} = 0,9$  es similar al encontrado en la fotólisis de (FCO)<sub>2</sub> a 193 nm de  $\phi_{FCO} = 1,0$  [20].
- Si bien la reacción FS(O<sub>2</sub>)O+ClCO→FS(O<sub>2</sub>)OCl+CO es exotérmica en aproximadamente 35 kcal mol<sup>-1</sup> (ver Capítulo II.3.), no fue incluida en el esquema de reacción ya que no contribuía al ajuste de las señales experimentales. Sin embargo, no se puede descartar su participación.

### I.3.6. Referencias

- [1] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 59 (1991) 143.
- [2] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55 (1990) 135.
- [3] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 15.
- [4] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84 (1994) 101.
- [5] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *J. Fluor. Chem.*, 79 (1996) 157.
- [6] N. H. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 6633.
- [7] A.V. Baklanov and L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 97-103.
- [8] A. E. Croce, C. J. Cobos and E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 158 (1989) 157.
- [9] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler and E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 3089.
- [10] E. San Román, P. F. Aramendía and H. J. Schumacher, *An. Asoc. Quím. Argent*, 70 (1982) 887.
- [11] C. J. Cobos, A. E. Croce and E. Castellano, *Int. J. Chem. Kinet.*, 22 (1990) 289.

- [12] A.E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 51 (1990) 293-299.
- [13] J. Czarnowski, E. Castellano and H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 57 (1968) 249.
- [14] G. von Ellenrieder and H. J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 60 (1968) 49.
- [15] E. Vasini and H. J. Schumacher, *Z. Physick. Chem. Neue Folge*, 65 (1968) 238.
- [16] J.M. Nicovich, K.D. Kreutter and P.H. Wine, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 3539-3544.
- [17] D. L. Baulch, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10 (1981) Suppl. 1.
- [18] C.J. Cobos, A.E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 253.
- [19] NIST. *Chemical Kinetics Database on the web*. Public Beta Release 1.1.  
<http://kinetics.nist.gov/index.php>.
- [20] C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, 239 (1995) 320.
- [21] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, (1997).
- [22] E. H. Appelman and M.A. Clyne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1975) 2072.