

ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE MOLÉCULAS METAESTÁVEIS $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ E OXIGÊNIO MOLECULAR NUMA PÓS-LUMINESCÊNCIA EM FLUXO.

A.R. DE SOUZA E M. TOUZEAU*

Depto. de Física - UFSC - 88000 - Fpolis/SC

*Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas - Bat 212/91405 - ORSAY - França

Uma pós-luminescência em fluxo a temperatura variável, é utilizada para o estudo da reação de transferência de energia entre as moléculas metaestáveis $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ e oxigênio molecular. As espécies excitadas $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ são formadas a partir da transferência de energia entre $Ar(^3P_{2,0})$ e nitrogênio molecular. Os coeficientes de taxa de reação são determinados por espectroscopia de emissão, a partir das transições Vegard-Kaplan ($N_2(A,v) + N_2(X,v)$), entre 80 e 560 K, para os três primeiros níveis vibracionais do $N_2(A,v)$. Os produtos de reação são detectados por espectrometria de massa.

Nossos resultados mostram que a formação de N_2O pela reação $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2$ é inferior a 2% e que os coeficientes de taxa de reação variam com a temperatura segundo uma relação do tipo $k = k(300) \sqrt{T/300}$.

Estados metaestáveis, Pós-luminescência em fluxo, transferência de energia.

INTRODUÇÃO

O nitrogênio no seu estado metaestável $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, à 6,2 / do fundamental, com tempo de vida da ordem de 2s, constitui-se numa espécie ativa particularmente importante. Ele é

formado eficazmente em descargas a baixa pressão, em densidades da ordem de 10^{12} cm^{-3} (1) e a alta pressão até densidades da ordem de 10^{16} cm^{-3} (2). Na atmosfera, ele é formado abundantemente, principalmente nas auroras, por impacto de partículas carregadas sobre as moléculas de nitrogênio (3), e a baixa altitude (≤ 20 km) por absorção U.V. ressonante na janela de absorção $\text{O}_2 - \text{O}_3$ (180-220 nm) (4).

O estudo da transferência de energia entre $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ e O_2 , tem merecido particular atenção em vista de sua importância para a interpretação de reações que ocorrem na atmosfera (4-5) e em descargas sobre misturas $\text{N}_2 - \text{O}_2$ usadas na síntese de óxidos de nitrogênio e de ozônio (6).

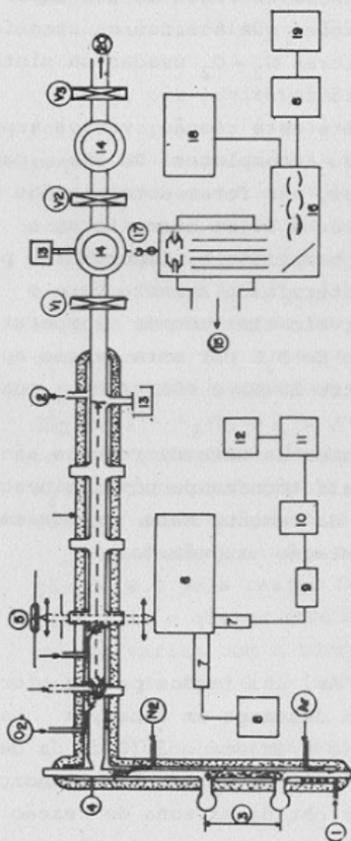
Dos estudos realizados sobre esta reação, vários aspectos permanecem contraditórios ou incompletos. De uma parte as constantes de taxa de reações, não foram determinadas para níveis vibracionais superiores a 1. Da mesma forma a variação destas constantes com a temperatura, importante para os estudos atmosféricos, foi determinada somente para o nível vibracional $v = 0$ num intervalo limitado de temperatura (7). De outra parte, a formação de N_2O por esta reação apresenta resultados que variam entre 2% (9) e 60% (8) da reação total.

Neste trabalho, as constantes de taxa de reações são determinadas experimentalmente pela técnica de pós-luminescência em fluxo, onde os produtos da reação, mais precisamente o N_2O , são detectados após acumulação criogênica.

2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Os átomos metaestáveis de Ar, utilizados para a formação de $\text{N}_2(\text{A})$, são formados numa descarga em fluxo, a baixa corrente (1 - 1 mA). O nitrogênio é injetado à 10 cm da descarga na proporção da ordem de 1:10 de N_2 :Ar. Em condições otimizadas a densidade de $\text{N}_2(\text{A})$ obtida na zona de reação é da ordem de 10^{10} moléculas/ cm^3 .

A figura 1, representa o dispositivo experimental. O tubo de descarga é construído em vidro pirex, com parede dupla, de modo a permitir a circulação de fluidos que são utilizados para modificar a temperatura dos gases. Estes, de a]



DISPOSITIVO	EXPERIMENTAL
1	ENTRADA DE LÍQUIDO REFRIGERADO
2	SAÍDA DE LÍQUIDO REFRIGERADO
3	SONDA DE PRESSÃO
4	SONDA DE PRESSÃO
5	LÂMADA DE ALUMÍNIO
6	MONITORAMENTO
7	FOTOMULTIPLICADOR
8	INICIAÇÃO
9	CONTADOR DE PÍTONS
10	CONTADOR DE PÍTONS
11	COMPUTADOR
12	LESTADOR
13	SONDA DE PRESSÃO
14	SONDA DE PRESSÃO
15	SISTEMA DE VÁCUO
16	QUADRIPOLO
17	MICROVALVULAS
18	SISTEMA DE VÁCUO (ROOTS E DIFUSÃO)
19	EQ. SISTEMA DE VÁCUO (ROOTS E DIFUSÃO)

FIGURA 1. Desenho esquemático do arranjo experimental

ta pureza, são ainda purificados pela passagem em uma serpentina imersa em nitrogênio líquido, de modo a eliminar traços de H_2O e CO_2 . As entradas dos gases são feitas em capilares, dispostos em espirais ao torno do tubo, de modo que, quando os gases entram no sistema, já se encontram em equilíbrio térmico.

As medidas na pós-descarga são feitas através de janelas em quartzo, que permitem a detecção de emissões no U.V. próximo ($> 2000 \text{ \AA}$) e medidas de absorção ótica sobre os níveis metaestáveis do argônio. O bombeamento é feito por uma bomba "Roots" de alto fluxo ($1000 \text{ m}^3/\text{h}$) associado à uma bomba mecânica de $70 \text{ m}^3/\text{h}$. Este dispositivo, permite variar a pressão entre 0,2 e 1 torr com velocidades médias entre 6 e 100 m/s dependendo da temperatura e pressão. Antes de cada experiência, o conjunto é bombeado à pressões inferiores à 10^{-6} torr para limpeza do sistema.

O fluxo de cada gás é controlado por um medidor de vazão mássico e a pressão é medida por um medidor à capacitância (M.K.S. Baraton 170 M).

O sistema de detecção ótica é constituído de um monocromador HRS 2 Jobin Yvon, equipado com um sistema de contagem de fótons PAR 1110 acoplado a um microcomputador Tektronics 4051.

O sistema de detecção de massa é composto de um quadrupolo (QM511 BALZERS), a detecção a 90° ; com sensibilidade da ordem de 10^{-14} torr em pressões parciais.

A reação $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2$ é processada durante duas horas, e o produto acumulado em um sistema criogênico, permitindo assim a detecção de traços no produto N_2O .

Em seguida, as válvulas (V_1 , V_2 e V_3 da figura 1) são fechadas e o sistema é aquecido. Uma microválvula, ligando o sistema de acumulação ao quadrupolo, permite a extração e análise dos gases acumulados.

3. EQUAÇÕES BÁSICAS

A determinação da taxa de destruição ou de formação de uma espécie excitada "A*", por um reagente "N" é feita pela medida do decaimento ou formação de uma espécie "N*" em fun-

ção do tempo ($t = \frac{z}{\bar{v}}$) ou da densidade do reagente. Esta determinação deve levar em conta o perfil parabólico do fluxo e as correções devido à não homogeneidade próxima à injeção do reagente (10).

A relação que permite descrever a densidade da espécie excitada $A(z)$ e função da posição é obtida a partir da equação da continuidade cuja solução é (11,12):

$$A(z) = A(0) \exp \left[- \left(\frac{\Delta D p}{R^2} + \frac{\Gamma k N}{R^2 \bar{v}} \right) \frac{z - z_0}{\bar{v}} \right] \quad (1)$$

onde Δ e Γ valem respectivamente 3,78 e 0,63 respectivamente (10,11) z_0 é uma correção em posição à não homogeneidade em torno do ponto de injeção, que é determinada experimentalmente, \bar{v} a velocidade do fluxo e D o coeficiente de difusão.

A solução da equação da continuidade para a descrição da formação de produtos é bastante complexa. Uma solução numérica é obtida por A.R. de Souza et al (11,12) para o caso em que a espécie formada é metaestável. Porém, quando o produto formado é estável como o N_2^0 , esta solução pode ser aproximada desde que se produzam condições experimentais especiais de modo a destruir com o reagente, a quase totalidade das espécies excitadas na posição próxima ao ponto de injeção (11). Deste modo a formação de N_2^0 , pode ser escrita simplesmente como:

$$[N_2^0] = \frac{k_{N_2^0}^0}{k(0)} \beta \int_0^z [N_2(A, v)] \quad (2)$$

onde $k_{N_2^0}^0$ é o coeficiente de taxa de reação para a formação de N_2^0 , a partir de $v = 0$ do $N_2(A)$, $k(0)$ o coeficiente de destruição do $N_2(A, v = 0)$ pelo oxigênio e β um fator de correção devido às diferenças das constantes de taxa para cada nível vibracional e à distribuição vibracional.

4. RESULTADOS

4.1. Constantes de Taxa de Destruição do $N_2(A, v)$

A variação da densidade relativa de $N_2(A, v)$ em função da densidade de reagente a uma posição "z" permite a determinação destas constantes. A densidade relativa é expressa pela intensidade das bandas de Vegard-Kaplan, ($I^v[N_2(A, v)]$) de modo que aplicando logarítmo à equação 1, podemos expressar $k(v)$ como:

$$k(v) = \frac{\pi R^2 \bar{v}^2}{\Gamma(z-z_0)} \cdot \frac{\Delta \ln I^v / I_0^v}{\Delta(\dot{O}_2)} \quad (3)$$

onde I^v e I_0^v são intensidades relativas das bandas V.K. (0-6) (1-10), (2-7) e 2-10, com e sem oxigênio respectivamente e (\dot{O}_2) o fluxo de oxigênio em moléculas/s.

A figura 2 representa um resultado típico do decaimento das bandas 0-6, 1-10 e 2-7, para uma condição experimental.

Na tabela I são sumarizados os resultados obtidos. Medições realizadas entre 80 e 560 K permitiram obter uma relação para $k(v)$ em função da temperatura da forma $k(t) = k(300) \sqrt{\frac{t}{300}}$ o que implica numa secção eficaz aproximadamente constante neste intervalo.

TABELA I - Coeficientes de taxa da reação $N_2(A, v) + O_2$ em 10^{-12} cm³/s; para $v = 0, 1$ e 2 .

Autores	k(0)	k(1)	k(2)
(13) Nossos resultados	2,5	4,0	4,5
(9) Lannuzzi/Kaufman	2,5	3,9	4,3
(14) Piper/Caledônia	2,3	4,1	-
(15) Dreyer et al	1,9	7,4	5,0

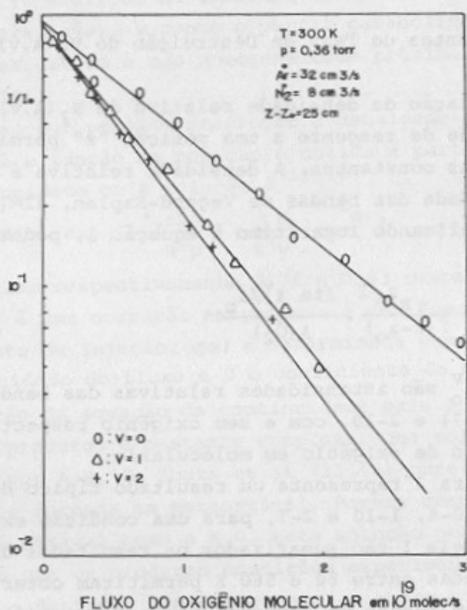


FIGURA 2 - Variação da intensidade das bandas V-K 0.6, 1-10 e 2-7 em função do fluxo de oxigênio molecular.

4.2. Constante de Taxa de Formação do N_2O

A partir da equação 3, pode-se determinar k_{N_2O}/k que representa, a relação entre a constante de taxa de formação de N_2O e a constante de taxa de destruição do $N_2(A)$ pelo oxigênio. A relação k_{N_2O}/k é deste modo determinada medindo-se a densidade de $N_2(A)$ e de N_2O , em cada condição experimental. A determinação de N_2O é realizada por espectrometria de massa sob o pico 44. Sendo este perturbado pelo pico do CO_2^+ , uma verificação desta contribuição se faz necessária. Ela é feita utilizando-se o pico 22, CO_2^{++} , cuja seção eficaz de ionização em nossas condições (80 eV) é superior a 100 vezes à seção eficaz de formação do N_2O^{++} . Logo a intensidade do pi

co 22 correspondente ao N_2O^{++} é desprezível frente aquela atribuída ao CO_2^{++} . Após calibração do quadrupolo, encontramos relação:

$$I_{N_2O^+}^{44} = I^{44} - 105 \times I_{CO_2^{++}}^{22}$$

onde o fator 105 representa a relação $I_{CO_2^{++}}^{22} / I_{CO_2^{++}}^{22^{++}}$ e I^{44} a corrente na saída do multiplicador de elétrons. Para relacionar as intensidades do pico 44, com a concentração de N_2O no tubo de reação, o tempo de acumulação e as pressões do sistema de acumulação e tubo de reação foram normalizados. Além disso uma calibração prévia do quadrupolo, nestas condições, foi feita utilizando-se uma mistura padrão $8,9 \pm 0,3$ p.p.m de N_2O em argônio. Esta mistura, foi então diluída, até níveis de 5 p.p.b, permitindo a obtenção de uma relação, entre a intensidade do pico 44 corrigida e normalizada, com a densidade de N_2O no tubo de reação. As experiências, foram em seguida realizadas nas mesmas condições das simulações, permitindo assim a detecção do N_2O formado pela reação $N_2(A) + O_2$ em concentrações bastante baixas.

A densidade de moléculas metaestáveis $N_2(A,v)$ é obtida pelas intensidades de emissões do sistema Vegard-Kaplan. A calibração absoluta do espectrômetro ótico é feita utilizando a reação de transferência de energia entre $Ar(^3P_{2,0})$ e N_2 conforme método descrito na referência 12.

Na tabela II é feita a comparação entre nossos resultados com os obtidos por outros autores.

TABELA II - Relação k_{N_2O} / k determinada por vários autores.

Autores	k_{N_2O} / k	Técnica	Método de detecção
Nossos resultados	$0,01 \pm 0,01$	Pós-luminescência em fluxo	Espectrometria de massa
(8) Zipf	$0,6 \pm 0,2$	Descarga Pulsada	Espectrometria de massa
(9) Lannuzzi et al	$0,02 \pm 0,005$	Pós-luminescência em fluxo	Cromatografia
(2) Black et al	$< 0,1$	Feixe de elétrons	Cromatografia

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Um dos problemas atmosféricos que persistem sem uma explicação plausível, constitui-se no balanço global do N_2O , onde a quantidade existente não está de acordo com as fontes e perdas desta molécula. Logo a motivação de estudos que leve a uma explicação deste fato é bastante grande principalmente se for levado em conta que o N_2O é uma molécula que age indiretamente como destrutor do ozônio.

ZIPF(8) e ZIPF e PRAZAD(4) sugerem que a reação $N_2(A) + O_2$ se produz com eficiência de 60% para a formação de N_2O , podendo assim explicar em parte este problema. Porém nossos resultados mostram o contrário. Esta reação não pode ser uma fonte significativa do N_2O atmosférico. Além disso, nossos resultados mostram que a variação das constantes de taxa de reação com a temperatura não são significativos. De fato, entre 300 K e 190 K (condição de temperatura mínima da atmosfera) a variação de $k(T)$ é inferior a 20% não sendo significativa para se suspeitar uma alteração da relação k_{N_2O}/k obtida.

6. REFERÊNCIAS

1. G.CERNOGORA, L.HOCHARD, M.TOUZEAU e C.M.FERREIRA. J. Phys. B 14 (1981) 2977.
2. G.BLACK, R.M.HILL, R.L.SHARPLESS, T.G.SLANGER e N.ALBERT. J. of Photoch. 22 (1983) 369.
3. D.C.CARTWRIGHT, J.Geophys. Res. 83 (1978) 517.
4. E.C.ZIPF e S.S. PRASAD. Nature 295 (1982) 133.
5. W.SWIDER. Geophys. Res. Lett. 3 (1976) 335.
6. K.S.KLOPOVSKY, A.A.NECHAEV, A.P.OSIPOV, I.G. PERSIANTSEV, V.M.POLUSHKIN e N.V.SUETIN. Proc. 16th Int. Conf. in Ion. Gas 4 (1983) 543.
7. T.G.SLANGER, B.J.WOOD e G.BLACK. J. of Photoch. 2 (1973/74) 63.
8. E.C.ZIPF Nature 287 (1980) 525.
9. M.P.IANNUZZI, J.B. JEFFRIES e F.KAUFMAN Chem.Phys.Lett. 87 (1982) 570.
10. R.C.BOLDEN, R.S.HEMOWORTH, M.J.SHAW e N.D.TWIDY. J. Phys. B 3 (1970) 45.

11. A.R. DE SOUZA, Thèse. Université Paris-SUD (1985).
12. A.R. DE SOUZA, M.TOUZEAU e G.GOUSSET. J.Phys. B. 18 (1983) 661.
13. M.P.IANNUZZI, F.KAUFMAN. J. Phys. Chem. 85 (1981)2163.
14. L.G.PIPER , G.E.CALEDONIA e J.P.KENNEALY. J.Chem.Phys. 74 (1981) 2888.
15. J.W.DREYER, D.PERNER e C.R.ROY. J.Chem. Phys. 61 (1974) 3164.