

## PHOTOLYSE EN PHASE GAZEUSE DE QUELQUES MÉTHANES HALO- GÉNÉS A $\lambda \geq 185$ nm

S. HAUTECLOQUE

*E. R. A. 070718 Université Paris-Sud, 91 405 Orsay (France)*

(Reçu le 14 février 1978)

### Résumé

La photolyse de  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  est étudiée à 22 °C, en présence de  $\text{Br}_2$  et à des pressions variant de 10 à 150 Torr. L'importance relative des processus primaires, dissociation C-Cl, dissociation C- $\text{Cl}_2$  ou C-2Cl, est examinée. Dans le domaine des grandes longueurs d'onde,  $\lambda \geq 185$  nm, l'élimination d'une molécule de  $\text{Cl}_2$ , croissante avec l'énergie des quanta absorbés, est due à deux processus dont l'un dépend de la pression.

### Summary

The photolysis of  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CFCl}_3$  was studied at 22 °C in the presence of  $\text{Br}_2$  in the pressure range 10 - 150 Torr. The competition between the primary photochemical processes, C-Cl dissociation, C- $\text{Cl}_2$  or C-2Cl dissociation, is discussed. At long wavelengths ( $\lambda \geq 185$  nm) the elimination of molecular  $\text{Cl}_2$  occurs and this increases with the quantum energy. Two processes seem responsible for the formation of  $\text{Cl}_2$  and one of these is pressure dependent.

---

### 1. Introduction

La décomposition photochimique des molécules halogénées a récemment fait l'objet d'un bon nombre d'études suscitées par le rôle important de ces composés dans l'ensemble des phénomènes de pollution atmosphérique. Notamment, les risques qu'entraîne la formation des atomes de chlore dans la stratosphère par irradiation UV a suscité un renouveau d'intérêt pour la photolyse des Fréons et autres hydrocarbures halogénés.

Cependant les processus primaires intervenant dans la photochimie de ces molécules sont encore mal connus. Les travaux récents concernant  $\text{CCl}_4$  [1, 2],  $\text{CFCl}_3$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  [3, 4] sont généralement en accord sur le point suivant. Ils mettent en évidence deux types de fragmentation consécutives à l'absorption UV l'une aboutissant à l'élimination d'un atome Cl, l'autre à

l'élimination d'une molécule  $\text{Cl}_2$  ou de deux atomes Cl. L'importance relative de ces deux processus est fonction de la longueur d'onde d'excitation, la probabilité de rupture de deux liaisons C-Cl augmentant avec l'énergie des photons absorbés, au détriment de la dissociation C-Cl; un rendement quantique voisin de l'unité est observé pour l'ensemble de ces deux processus.

Par contre, les résultats rapportés quant au mécanisme d'élimination de  $\text{Cl}_2$  font apparaître certaines divergences. Ainsi, un effet de pression a été observé par quelques auteurs dans le cas de  $\text{CCl}_4$  [5],  $\text{CFCl}_3$  [4], mais aussi pour diverses éliminations moléculaires à partir d'éthanes chlorés [6, 7] ou d'éthylènes dichlorés [8, 9]. Une désactivation par collision intervient mettant en cause la nature de l'état excité responsable de ces réactions.

La photolyse de  $\text{CCl}_4$  a abouti à des résultats divers selon les auteurs [1, 2, 5, 10]. Le processus le plus important aux grandes longueurs d'onde, jusqu'à  $\lambda = 185 \text{ nm}$ , est le détachement d'un atome Cl:



A la longueur d'onde de 250 nm, Currie *et al.* [10] supposent l'intervention du détachement de  $\text{Cl}_2$ :



Davis *et al.* [1] ne l'observent pas à 253,7 nm, mais à 184,9 nm près de 40% des photons absorbés forment  $\text{CCl}_2$ .

Plus récemment, Rebbert et Ausloos [2] ont étudié la photolyse de  $\text{CCl}_4$  en présence de HCl, HBr et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ces auteurs souhaitaient d'une part déterminer si la formation  $\text{CCl}_2$  est due à la réaction ou au détachement de deux atomes de chlore,



et d'autre part examiner un éventuel effet de la pression sur ce dernier processus. (Yayanty *et al.* [5] avaient observé précédemment un tel effet, et considéraient que la photodissociation selon la réaction (2) était prédominante, voire même le seule à 213,9 nm et pour des pressions inférieures à 10 Torr.) La présence de  $\text{C}_2\text{H}_6$  permet la réaction rapide d'arrachement d'atomes H par les atomes Cl.  $\text{CCl}_2$  est essentiellement intercepté par HCl. En fait, les radicaux formés par les processus primaires disparaissent par plus d'une réaction secondaire et le mécanisme réactionnel est assez complexe.

Les auteurs concluent à une participation extrêmement faible des radicaux  $\text{CCl}_2$  à 213,9 nm et à un détachement important de deux atomes Cl à 163,3 nm ( $\Phi(\text{CCl}_2) = 0,76$ ). Ils n'observent pas de variation de rendement de  $\text{CCl}_2$  avec la pression (10 à 60 Torr).

Au cours d'une étude antérieure [4], nous avons observé la formation photochimique des radicaux  $\text{CFCl}_2$  et  $\text{CFCl}$  à partir de  $\text{CFCl}_3$ , à des longueurs d'onde excluant la possibilité d'un détachement de deux atomes de chlore. D'autre part, cette élimination de  $\text{Cl}_2$  apparaissait dépendante de la pression.

En considération de ces différents résultats, il nous a paru important de réexaminer, spécialement dans le domaine des plus grandes longueurs d'onde,

la photochimie des méthanes halogénés. Une étude systématique d'effet de pression de 5 à 80 Torr pour  $\text{CCl}_4$ , de 5 à 140 Torr pour  $\text{CFCl}_3$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  a été entreprise. Le brome a été choisi comme capteur de radicaux, permettant, pour une concentration suffisante, de former avec tous les fragments primaires des composés bromés facilement analysables et d'atteindre ainsi leur rendement. Dans ces conditions on évite également la présence de molécules parentes vibrationnellement excitées, provenant des réactions de radicaux chauds, produites lorsque la photolyse est effectuée sur la molécule halogénée seule [4].

Davis *et al.* [1] ont utilisé  $\text{Br}_2$  pour capter  $\text{CCl}_2$  et  $\text{CCl}_3$  formés à partir de  $\text{CCl}_4$  irradié à 253,7, 184,9 et 147 nm; ils ont montré que le rendement de  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  augmentait avec la concentration de  $\text{Br}_2$  avant d'atteindre une valeur constante; en conséquence, nous avons adopté une concentration de  $\text{Br}_2$  correspondant à ce palier.

L'examen des rendements quantiques observés par divers auteurs pour la formation de Cl et celle de  $\text{Cl}_2$ , pour  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ , et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Tableau 1) met en évidence deux types de variation (Fig. 1). Une discontinuité apparaît à une longueur d'onde de 165 nm (7,6 eV), pour  $\text{CFCl}_3$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , montrant pour  $\lambda < 165$  nm une augmentation très marquée du rendement en  $\text{CFCl}$  et  $\text{CF}_2$ , lequel devient prédominant tandis que décroît le rendement en  $\text{CFCl}_2$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}$ .

Pour  $\text{CCl}_4$ , la discontinuité apparaît entre 185 et 200 nm séparant également le domaine des longueurs d'onde d'excitation en deux régions bien distinctes.

Des processus dissociatifs différents correspondent vraisemblablement aux deux régions de longueurs d'onde. Ce point sera discuté plus loin. Nos expériences sont effectuées à  $\lambda > 185$  nm, région pour laquelle le photo-

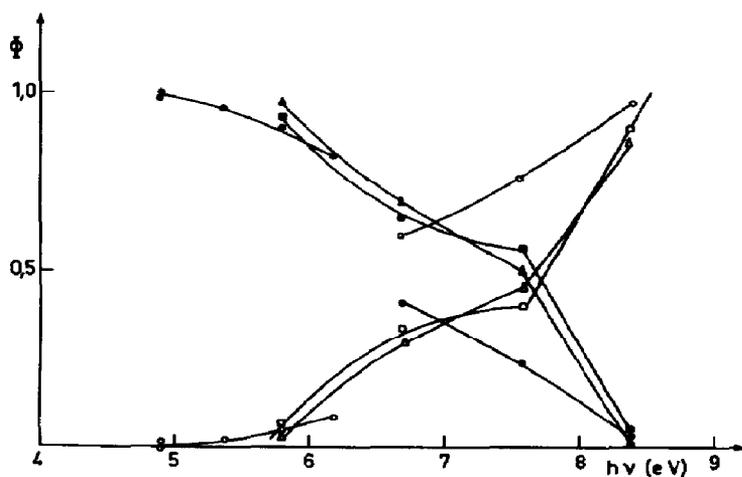


Fig. 1. Rendements quantiques des fragments de la photolyse de  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ : ○,  $\text{CCl}_2$ ; ●,  $\text{CCl}_3$ ; △,  $\text{CFCl}$ ; ▲,  $\text{CFCl}_2$ ; □,  $\text{CF}_2$ ; ■  $\text{CF}_2\text{Cl}$ .

TABLEAU 1

Rendements quantiques des fragments de photodissociation

Energie (eV)	CCl <sub>4</sub>		CFCl <sub>3</sub>		CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
	CCl <sub>3</sub>	CCl <sub>2</sub>	CFCl <sub>2</sub>	CFCl	CF <sub>2</sub> Cl	CF <sub>2</sub>
4,9	0,984 <sup>a</sup>	0,016 <sup>a</sup>				
	1,0	≈0,0				
5,4	0,977 <sup>a</sup>	0,023 <sup>a</sup>				
5,8	0,9 <sup>b</sup>	0,05 <sup>b</sup>	0,98	0,03	0,91	0,07
6,2	0,82 <sup>a</sup>	0,082 <sup>a</sup>				
6,7	0,40 <sup>c</sup>	0,60 <sup>c</sup>	0,70	0,30	0,65	0,34
7,6	0,25 <sup>b</sup>	0,76 <sup>b</sup>	0,50	0,45	0,56	0,40
8,4	0,004	0,5	<0,1	>0,87	<0,1	>0,8

<sup>a</sup>Nos résultats. <sup>b</sup>Résultats obtenus par Rebbert et Ausloos [2]. <sup>c</sup>Résultats obtenus par Davis *et al.* [1]. Les autres valeurs ont été rassemblées par Collin [16].

détachement de Cl prédomine. Ce domaine couvre presque entièrement celui où des réactions photochimiques peuvent se dérouler dans la stratosphère ( $180 < \lambda < 220$  nm).

## 2. Expérience

Un appareillage classique de photolyse en phase gazeuse a été utilisé; la cellule de quartz contenant les échantillons (10 cm de longueur et 5 cm de diamètre) est reliée à un système à vide permettant l'introduction des différents mélanges à irradier ainsi que la récupération des produits formés. Ces derniers sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Inter-smat) équipé d'un détecteur à catharomètre et d'une colonne (S.E.30) de 8 m de long.

Les produits CCl<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> et Br<sub>2</sub> sont purifiés séchés et emmagasinés au voisinage de la cellule. Avant chaque analyse le brome en excès est soigneusement éliminé.

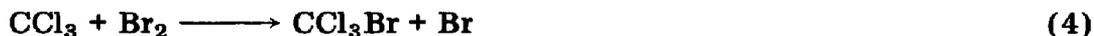
Une lampe à vapeur de mercure Philips (HPK 125 W) ainsi qu'une lampe à deutérium (200 W) sont les deux sources utilisées. Les irradiations ont été effectuées pour  $\lambda \geq 185$  nm,  $\lambda \geq 220$  nm et  $\lambda \geq 240$  nm.

Nous avons vérifié que l'intensité absorbée était proportionnelle à la concentration des trois dérivés halogénés du méthane dans tout le domaine de pression. Dans le cas de CCl<sub>4</sub> irradié par la lampe à deutérium ( $\lambda \geq 185$  nm), l'intensité de lumière absorbée par seconde, par 50 Torr de CCl<sub>4</sub> est de l'ordre de  $10^{15}$  quanta dont l'énergie moyenne est obtenue en considérant les courbes d'émission de la lampe à deutérium et d'absorption de CCl<sub>4</sub>. La durée des irradiations est de l'ordre de 30 min.

### 3. Résultats

#### 3.1. Photolyse de $\text{CCl}_4$ en présence de $\text{Br}_2$

Les processus primaires des réactions (1) et (2) sont suivis respectivement par les réactions:



et l'analyse des produits formés fait apparaître, hormis ces composés, des traces souvent à peine décelables de  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ .

La concentration du brome étant choisie de façon à ne pas entraîner de modification des rendements en  $\text{CCl}_3\text{Br}$  et  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  (de 2 à 8 Torr), des séries de photolyses ont été effectuées pour des concentrations de  $\text{CCl}_4$  variant de

TABLEAU 2  
Photolyse de  $\text{CCl}_4$  en présence de  $\text{Br}_2$

Longueurs d'onde (nm)	Pression (Torr)		Rendements quantiques	
	$\text{CCl}_4$	$\text{N}_2$	$\text{CCl}_3\text{Br}$	$\text{CCl}_2\text{Br}_2$
$\lambda > 185$	16		0,78	0,17
	19	110	0,73	0,11
	<u>21</u>		0,812	0,188
	21	26	0,74	0,108
	21	65	0,72	0,07
	21	265	0,66	0,052
	24	71	0,58	0,078
	28		0,65	0,155
	40		0,66	0,073
	50		0,635	0,056
	61		0,66	0,057
	71		0,63	0,058
	$\lambda > 220$	10		0,99
15			1,15	0,07
<u>20</u>			0,942	0,058
21			0,99	0,07
33			0,94	0,038
40			0,94	0,026
55			0,94	0,019
70			0,925	0,023
80			0,94	0,031
$\lambda > 240$	<u>20</u>		0,958	0,042
	31		0,97	0,024
	43		0,97	0,021
	58		0,96	0,022
	60		0,96	0,022
	70		0,97	0,022

Le rendement quantique global a été choisi comme étant égal à l'unité pour les pressions soulignées. Les autres valeurs sont relatives.

10 à 90 Torr. Les résultats obtenus sont portés dans le Tableau 2. Le rendement quantique est voisin de l'unité pour la somme des dissociations (1) et (2), aux pressions inférieures à 20 Torr. Nous choisissons arbitrairement la valeur 1 pour le rendement global correspondant à l'une de ces expériences. Les autres rendements sont relatifs à cette valeur.

Les Figures 2, 3 et 4 représentent les vitesses de formation de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  et  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  en fonction de la pression de  $\text{CCl}_4$ , pour les différents domaines de  $\lambda$  employés, dans les conditions où l'intensité de la lumière absorbée est proportionnelle à la pression de  $\text{CCl}_4$ . Pour l'ensemble de ces résultats une bonne reproductibilité est obtenue. On observe que le rendement des radicaux  $\text{CCl}_3$  reste constant tandis que celui des radicaux  $\text{CCl}_2$  montre une nette dépendance vis-à-vis de la pression.

Le rendement du processus (1) diminue lorsque l'énergie des photons excitateurs augmente comme l'ont montré les travaux antérieurs (Fig. 1).

La présence de  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  est constatée dans les trois régions d'excitation. Pour  $\lambda \geq 220 \text{ nm}$  et  $\lambda \geq 240 \text{ nm}$  le processus (3) ne peut pas être invoqué, les photons n'étant pas assez énergétiques pour entraîner la rupture des deux

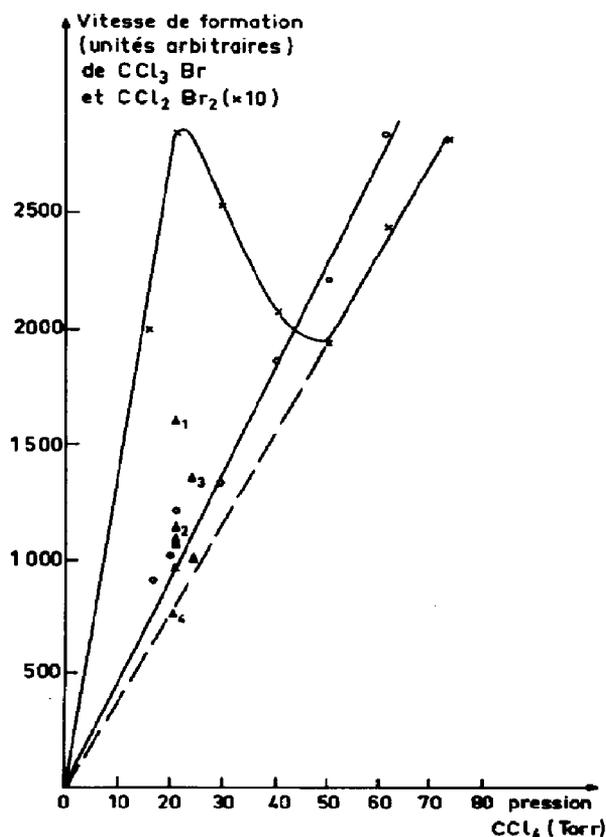


Fig. 2. Vitesses de formation de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  ( $\circ$ ) et  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  ( $\times$ ) en fonction de la pression de  $\text{CCl}_4$  pour  $\lambda > 185 \text{ nm}$ . L'addition de  $\text{N}_2$  entraîne pour ces vitesses les modifications indiquées :  $\Delta$  pour  $\text{CCl}_3\text{Br}$  et  $\Delta_i$  pour  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ ; les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent aux additions de 26, 65, 71 et 265 Torr de  $\text{N}_2$ .

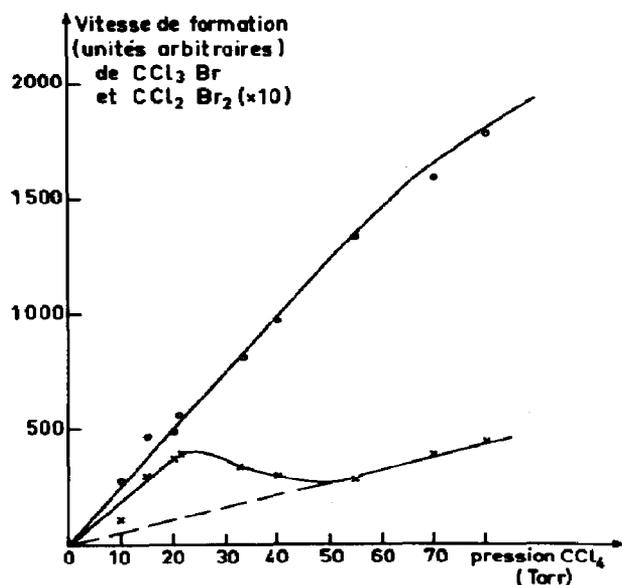


Fig. 3. Vitesses de formation de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  (○) et  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  (×) en fonction de la pression de  $\text{CCl}_4$  pour  $\lambda > 220$  nm.

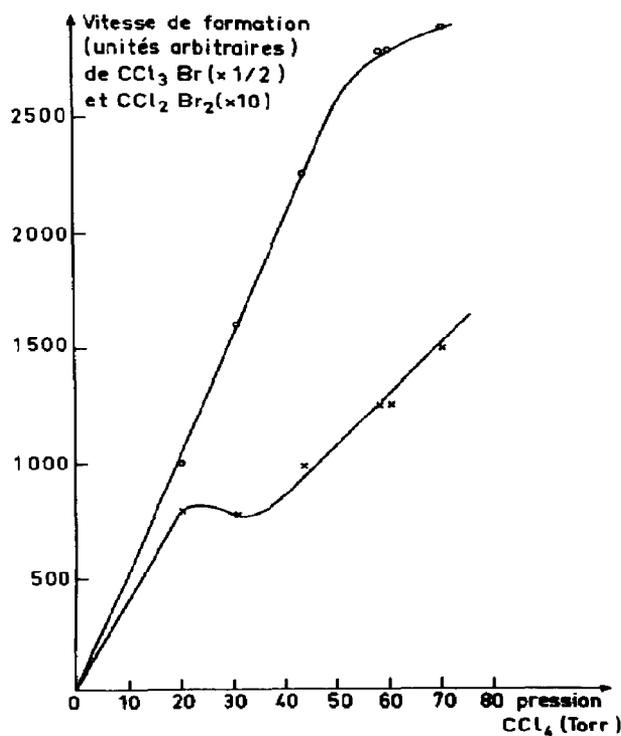


Fig. 4. Vitesses de formation de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  (○) et  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  (×) en fonction de la pression de  $\text{CCl}_4$  pour  $\lambda > 240$  nm.

liaisons C-Cl. Le processus (2) semble donc être responsable de la présence de  $\text{CCl}_2$ .

La formation de  $\text{CCl}_2$  paraît découler de deux mécanismes distincts: le mécanisme A, sensible à la pression, dont l'importance décroît au-delà de 20 Torr, et le mécanisme B, indépendant de la pression qui prédomine dès 50 Torr.

En prenant en considération ces deux mécanismes, les rapports  $[\text{CCl}_2\text{Br}_2]/[\text{CCl}_3\text{Br}]$  varient de 6,2% à 2,3% pour  $\lambda \geq 220$  nm et de 23% à 8,4% pour  $\lambda \geq 185$  nm. Le plus faible pourcentage correspond à B, le plus fort à A + B. L'absorption de plus courtes longueurs d'onde favorise à la fois A et B tandis que l'élimination de Cl est réduite.

Plusieurs expériences furent effectuées pour des pressions croissantes de  $\text{N}_2$  ajoutées à 20 Torr de  $\text{CCl}_4$  pour  $\lambda \geq 185$  nm et en présence de  $\text{Br}_2$  (Fig. 2). Ces additions réduisent progressivement le processus A. Une pression de 240 Torr de  $\text{N}_2$  l'élimine entièrement. La formation de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  ne paraît pas affectée par la présence de  $\text{N}_2$ ; en conséquence la désactivation de l'état excité de  $\text{CCl}_4$  responsable du mécanisme A ne conduirait pas à un état excité intermédiaire capable d'éliminer Cl.

Nous remarquons que de très faibles quantités d'air présentes dans la cellule réduisent la vitesse de formation de  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ .

### 3.2. Photolyse de $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ et $\text{CFCl}_3$ en présence de $\text{Br}_2$

L'effet de la pression de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  sur le rendement des processus de dissociation est suivi par l'analyse des produits formés,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  et  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ .

Les actes photochimiques primaires



sont suivis par les réactions



La reproductibilité des analyses est moins bonne que pour  $\text{CCl}_4$ . Cependant, les vitesses de formation de  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  et  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  observées pour des pressions de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  variant de 10 à 160 Torr (Fig. 5) font apparaître pour le processus d'élimination de  $\text{Cl}_2$  (7) une dépendance de la pression analogue à celle observée pour  $\text{CCl}_4$ , le maximum correspondant à une pression voisine de 55 Torr. Le rapport  $[\text{CF}_2\text{Br}_2]/[\text{CF}_2\text{ClBr}]$  est de l'ordre de 19% entre 20 et 55 Torr, puis diminue jusqu'à 3%.

La Figure 5 ne permet pas d'observer un processus d'élimination de  $\text{Cl}_2$  indépendant de la pression, d'une part à cause de la vitesse certainement très faible de cette réaction, d'autre part parce que le domaine de pression ne peut pas être étendu, l'intensité absorbée cessant d'être proportionnelle à la concentration. Remarquons cependant que l'addition de 350 Torr de  $\text{N}_2$  réduit le rendement des radicaux  $\text{CF}_2$  (Tableau 3 et Fig. 5). La fraction résiduelle de ces radicaux pourrait correspondre à un processus tel que B (voir paragraphe précédent).

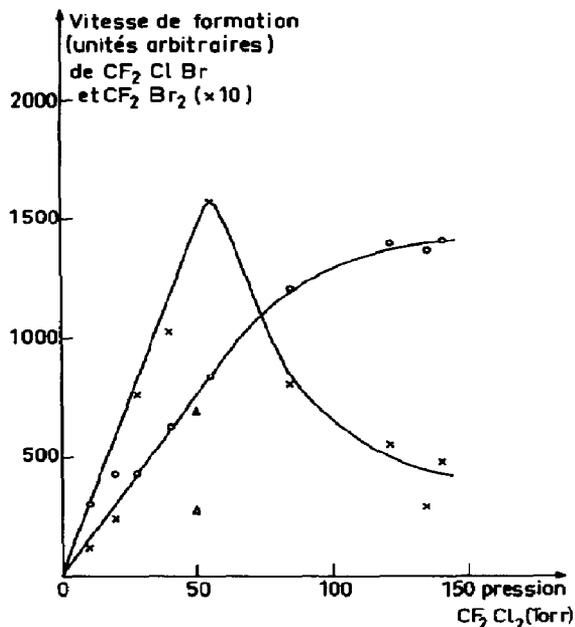


Fig. 5. Vitesses de formation de  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  (○) et  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  (×) en fonction de la pression de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  pour  $\lambda \geq 185$  nm. L'addition de  $\text{N}_2$  entraîne les modifications indiquées: ▲ pour  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  et △ pour  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ .

TABLEAU 3

Photolyse de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  en présence de  $\text{Br}_2$   $\lambda \geq 185$  nm

Pression (Torr)		Rendements quantiques	
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CF}_2\text{ClBr}$	$\text{CF}_2\text{Br}_2$
10		1,1	0,058
20		1,1	0,07
29		0,84	0,146
40		0,85	0,14
50	350	0,78	0,03
<u>54</u>		0,84	0,16
84		0,80	0,05
120		0,69	0,03
135		0,65	0,011
140		0,60	0,018

Le rendement quantique global a été choisi comme étant égal à l'unité pour la pression soulignée. Les autres rendements sont relatifs.

La photolyse de  $\text{CFCl}_3$  conduit à des résultats comparables (Fig. 6 et Tableau 4). Le rendement quantique de  $\text{CFCl}$  décline rapidement au-delà d'une pression de 10 Torr. L'addition de 60 Torr de  $\text{N}_2$  réduit la vitesse de formation de  $\text{CFClBr}_2$  à 10% de sa valeur initiale pour une pression de  $\text{CFCl}_3$  de 30 Torr,

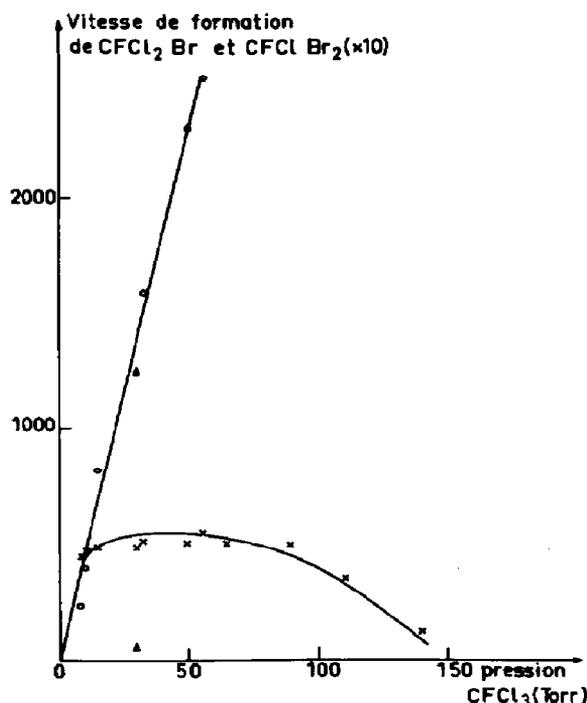


Fig. 6. Vitesses de formation de  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  (○) et  $\text{CFC1Br}_2$  (×) en fonction de la pression de  $\text{CCl}_4$  pour  $\lambda > 185$  nm. L'addition de  $\text{N}_2$  entraîne pour ces vitesses les modifications indiquées: ▲ pour  $\text{CFCl}_2\text{Br}$ , △ pour  $\text{CFC1Br}_2$ .

tandis que la vitesse de formation de  $\text{CFCl}_2\text{Br}$  reste pratiquement inchangée. L'élimination de  $\text{Cl}_2$  pourrait s'opérer, comme dans le cas de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , de deux façons différentes. Pour les Fréons, le mécanisme de dissociation  $\text{C}-\text{Cl}_2$  indépendant de la pression serait relativement peu important dans nos conditions expérimentales, inférieur à 0,5% de l'ensemble des processus de dissociation pour  $\text{CFCl}_3$  et de l'ordre de 4% pour  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

## 4. Discussion

### 4.1. Photolyse de $\text{CCl}_4$

La rupture de la liaison  $\text{C}-\text{Cl}$  est le mode de photodissociation le plus important dans le domaine de longueurs d'onde utilisé pour l'excitation. Par l'absorption de photons tels que  $\lambda \geq 240$  nm, le radical  $\text{CCl}_2$  apparaît. Davis *et al.* [1] n'observaient pas  $\text{CCl}_2$  à 253,7 nm, mais à 184,9 nm ils obtenaient un rapport  $[\text{CCl}_2\text{Br}_2]/[\text{CCl}_3\text{Br}] = 60\%$ . La formation de deux atomes Cl nécessite environ 140 kcal alors que pour  $\lambda \geq 240$  nm les photons les plus énergétiques n'apportent pas plus de 119 kcal à la molécule de  $\text{CCl}_4$ . On peut en conclure qu'il s'agit d'une élimination de  $\text{Cl}_2$  et non de  $2\text{Cl}$ .

Par contre, une brusque augmentation du rendement en  $\text{CCl}_2$  apparaît entre 6,2 et 6,7 eV (Fig. 1). On peut remarquer que c'est à partir d'une

TABLEAU 4

Photolyse de  $\text{CFCl}_3$  en présence de  $\text{Br}_2$   $\lambda > 185$  nm

Pression (Torr)		Rendements quantiques	
$\text{CF}_2\text{Cl}_3$	$\text{N}_2$	$\text{CFCl}_2\text{Br}$	$\text{CFClBr}_2$
8,5		0,6	0,11
10		0,90	0,10
14		1,0	0,075
30	60	0,97	0,003
31		1,0	0,03
33		1,0	0,03
50		0,98	0,02
57		0,98	0,019
65		0,97	0,016
90		0,98	0,012
112		0,92	0,006
140		0,90	0,002

Le rendement quantique global a été choisi comme égal à l'unité pour une pression de 10 Torr de  $\text{CFCl}_3$ . Les autres valeurs sont relatives.

énergie comprise entre 143 et 154 kcal et au-delà, que l'élimination de  $2\text{Cl}$  devient possible. La deuxième partie de la courbe représentant les variations de  $\Phi(\text{CCl}_2)$  en fonction de l'énergie d'excitation, pourrait alors correspondre à la rupture de deux atomes de chlore.

$\text{CCl}_2$  semble formé par deux processus différents, dont l'un dépend de la pression. Nous nous sommes d'abord assuré de la non intervention de la réaction  $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$  favorisée par M, qui a été signalée par Davis *et al.* [1].

Rebbert et Ausloos [6] n'ont pas observé un tel effet, mais les réactions secondaires auxquelles participent ces radicaux permettent à ces auteurs d'envisager l'hypothèse selon laquelle  $\text{CCl}_2$  peut être formé dans deux états électroniques différents.

D'autre part, Yayanty *et al.* [5] observent un important effet de la pression sur le rendement de  $\text{CCl}_2\text{O}$  quand la photolyse de  $\text{CCl}_4$  est effectuée en présence de  $\text{O}_2$ . Ces auteurs envisagent un mécanisme procédant entièrement par la réaction (2) aux faibles pressions, ce qui paraît en contradiction avec les résultats expérimentaux.

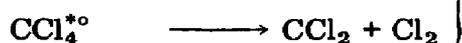
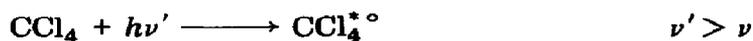
Par contre, l'effet de pression qu'ils observent, notamment l'addition de  $\text{N}_2$  qui réduit le rendement de  $\text{CCl}_2\text{O}$  pour 10,8 Torr de  $\text{CCl}_4$  et reste inefficace pour 48 Torr de  $\text{CCl}_4$  est compatible avec notre interprétation selon laquelle un des processus primaires dépend du nombre de collisions.

Nous admettons que deux états excités différents de la molécule  $\text{CCl}_4$  sont les précurseurs de  $\text{CCl}_2$ .

Il est admis que l'absorption d'un quantum de grande longueur d'onde par les chlorométhanés induit la transition  $n \longrightarrow \sigma^*$  antiliant [11]. Lorsque

plusieurs atomes Cl sont présents, des interactions Cl-Cl interviennent et plusieurs transitions de type  $n \rightarrow \sigma^*$  sont possibles [12]. Lorsque l'énergie du quantum absorbé croît l'orbitale est moins anti-liante et, pour des niveaux vibroniques élevés de l'état excité, le même quantum peut provoquer soit le départ de Cl, soit celui de  $\text{Cl}_2$  avec une probabilité qui croît avec l'énergie pour ce dernier cas. Il faut supposer que l'élimination moléculaire se fait par deux voies, l'une rapide, l'autre beaucoup plus lente. Après absorption d'un quantum, qui porte la molécule à un niveau d'excitation suffisant pour éliminer  $\text{Cl}_2$ , celle-ci peut, soit l'éliminer immédiatement si la configuration de l'état excité est favorable, soit, si un réarrangement intramoléculaire est nécessaire, l'éliminer avec un certain retard.

Les actes photochimiques primaires peuvent être schématisés de la façon suivante:



indépendant de la pression



$\text{CCl}_4^*$  et  $\text{CCl}_4^{*\circ}$  représentent des états excités à des niveaux vibrationnel différents.  $\text{CCl}_4^{*\prime}$  est un état excité qui doit dériver de  $\text{CCl}_4^{*\circ}$  puisque les deux sources de  $\text{CCl}_2$  suivent la même loi de variation en fonction de la longueur d'onde.

La nature de cet état  $\text{CCl}_4^{*\prime}$  est difficile à préciser. Cependant, étant données les suggestions faites par Rebbert et Ausloos [2] concernant deux états pour les fragments  $\text{CCl}_2$ , l'un disparaissent très rapidement en présence de  $\text{O}_2$ , la possibilité évoquée par Davis *et al.* [1] de  $\text{CCl}_2$  présent sous deux états différents, ainsi que nos observations, nous laissent supposer qu'il s'agit d'un état triplet  ${}^3n \rightarrow \sigma^*$ . Cette hypothèse n'est pas incompatible avec les résultats de Yayanty *et al.*, en admettant que les réactions de fragments  $\text{CCl}_2$  triplet avec  $\text{O}_2$  conduisent au moins en partie à  $\text{CCl}_2\text{O}$  et pas seulement à CO comme le suppose l'auteur [13].

Mentionnons également que des travaux récents [14] en matrice rigide à 13 K, suggèrent que des processus photochimiques d'élimination moléculaire de HCl à partir de dichloréthylène, H et Cl étant fixés sur le même carbone, sont dûs à des états  ${}^3n\sigma^*$ .

Une autre question qui peut être soulevée concerne la fragmentation  $\text{CCl}_2\text{-Cl}_2$ : est-elle favorisée par la présence de  $\text{Br}_2$ ? Un effet d'atome lourd induisant la conversion singulet excité triplet n'est pas exclu. Notons pourtant que la réaction rapide  $\text{CCl}_2 + \text{O}_2$  observée par Rebbert et Ausloos intervient en l'absence de  $\text{Br}_2$ .

#### 4.2. Photolyse de $CF_2Cl_2$ et $CFCl_3$

La rupture C-Cl est le mode de photodissociation le plus important. La formation de fragments  $CF_2$  et  $CFCl$  n'est mesurable qu'au dessous de 220 nm. Dans nos conditions expérimentales c'est l'élimination moléculaire qui intervient. On observe (Fig. 1), au-dessus de 7,6 eV, un brusque accroissement du rendement en  $CF_2$  et  $CFCl$ . Cette énergie est l'énergie seuil à partir de laquelle l'élimination de deux atomes Cl devient possible. La dissociation de 2Cl à partir de  $CF_2Cl_2$  et de  $CFCl_3$  nécessite en effet un minimum de 160 et 150 kcal mol<sup>-1</sup> respectivement.

L'élimination moléculaire, dépendante de la pression, peut-être attribuée à la présence d'une molécule excitée de grande durée de vie, désactivée par collision, comme dans le cas de  $CCl_4$ .

### 5. Conclusion

Aux longueurs d'onde d'excitation telles que la formation de  $Cl_2$  puisse intervenir, différents états excités peuvent être formés directement ou indirectement. Le rôle de l'énergie vibrationnelle est évident à savoir une élévation de température facilitant l'élimination moléculaire au détriment de l'élimination atomique [4, 10]. L'élimination moléculaire intervient partiellement à partir d'une molécule excitée dont la durée de vie semble indépendante de  $\lambda$  et liée à la configuration de l'espèce moléculaire à dissocier. Les deux processus d'élimination de  $Cl_2$  sont également favorisés par l'absorption de photons plus énergétiques.

Un examen récent des spectres de photoélectrons des Fréons  $CFCl_3$  et  $CF_2Cl_2$  [15] montre des structures fines vibrationnelles, compatibles avec l'existence d'états prédissociatifs, états correspondants à l'excitation des électrons non liants des atomes Cl. Ces considérations jointes à nos résultats expérimentaux rendent plausible le mécanisme qui fait intervenir un transfert d'énergie intramoléculaire.

### Références

- 1 D. D. Davis, J. F. Schmidt, C. M. Neeley et R. J. Hanrahan, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 11.
- 2 R. E. Rebbert et P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, 6 (1976/77) 265.
- 3 R. E. Rebbert et P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, 4 (1975) 419.
- 4 S. Hauteclouque et A. Bernas, *J. Photochem.*, 7 (1977) 73.
- 5 R. K. M. Yayanty, R. Simonaitis et J. Heicklen, *J. Photochem.*, 4 (1975) 203.
- 6 T. Fujimoto et M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 4032.
- 7 T. Ichimura, A. W. Kirk, G. Kramer et E. Tschuikow-Roux, *J. Photochem.*, 6 (1976/77) 77.
- 8 R. Ausubel et M. H. J. Wijnen, *J. Photochem.*, 5 (1976) 233.
- 9 R. Ausubel et M. H. J. Wijnen, *J. Photochem.*, 4 (1975) 241.
- 10 J. Currie, H. Sidebottom et J. Tedder, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6 (1974) 481.
- 11 J. R. Majer et J. P. Simons, *Adv. Photochem.*, 2 (1964) 137.

- 12 J. Doucet, P. Sauvageau et C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 3708.
- 13 E. Sanhueza et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 3870.
- 14 J. A. Warren, G. R. Smith et W. A. Guillory, *J. Photochem.*, 7 (1977) 263.
- 15 T. Cvitas, H. Güsten et L. Klasinc, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 2687.
- 16 G. J. Collin, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 74 (1977) 302.