

SPECTROSCOPIE

Influence de la température sur les sections efficaces d'absorption des chlorofluorométhanés dans l'ultraviolet

par N. VANLAETHEM-MEURÉE, J. WISEMBERG, P. C. SIMON (*)

Institut d'Aéronomie Spatiale
3 Avenue Circulaire, 1180-Bruxelles

Abstract. — The ultraviolet absorption spectrum of CF_3Cl , CF_2Cl_2 and CFCl_3 has been studied from 175 to 220 nm at various temperatures. Absorption cross sections for $T = 296 \text{ K}$, 279 K and 255 K are presented for spectral intervals of 2 nm and 500 cm^{-1} , respectively. The temperature effects on the absorption cross section values are discussed and compared with results obtained by other authors.

1. INTRODUCTION

Les chlorofluorométhanés, plus connus sous divers noms commerciaux, sont des composés industriels de synthèse dont la production a connu, en Europe après les États-Unis, un accroissement spectaculaire surtout au cours de ces quinze dernières années. Ils sont principalement utilisés comme propulseurs dans les « bombes aérosols » (55 %), comme réfrigérants (29 %), comme intermédiaires dans la fabrication des résines et des plastics (7 %) mais aussi comme solvants et agents propulseurs de mousses (Halocarbons, 1976). Étant donné la nature de ces applications, la majeure partie des chlorofluorométhanés fabriqués (85 %) est dispersée dans l'atmosphère. Parmi ces dérivés, le trichlorofluorométhane CFCl_3 ($F_C 11$) et le dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2 ($F_C 12$) jouent un rôle prépondérant. En effet, leur production mondiale annuelle a atteint ces dernières années plus de 350 kilotonnes pour CFCl_3 et plus de 400 kilotonnes pour CF_2Cl_2 (McCarthy, Bower,

(*) Présentés par M. M. NICOLET.

Jesson, 1977); d'autre part, l'absence de liaison du type C—H ou C=C au sein de ces molécules rend leur vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles OH extrêmement lente (Chang et Kaufman, 1977) et leur photodissociation dans la stratosphère constitue le mécanisme de destruction le plus important. Dès lors, leur concentration relative dans la troposphère atteint 2×10^{-10} et 10^{-10} respectivement pour le CFCl_3 et le CF_2Cl_2 (Singh, 1977). D'ailleurs, ces deux produits avaient été rapidement identifiés comme des sources artificielles d'atomes de chlore dans la stratosphère par Molina et Rowland (1974).

Le chlorotrifluorométhane (CF_3Cl (F_C 13) est principalement utilisé comme réfrigérant, mais sa production est loin d'atteindre, à l'heure actuelle, celle du CFCl_3 ou CF_2Cl_2 . Une faible destruction troposphérique et stratosphérique peut résulter de la réaction avec l'oxygène atomique excité $\text{O}(^1\text{D})$ (Jayanti, Simonaitis, Heicklen, 1975). Cependant, comme on ne possède aucune donnée sur son abondance troposphérique ou sur son spectre d'absorption, il convient d'estimer d'abord l'importance du processus de photodissociation en vue de déterminer le rôle éventuel de CF_3Cl comme source de chlore stratosphérique.

Notre travail a eu pour objet la détermination quantitative des sections efficaces d'absorption des composés totalement halogénés du méthane CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , dans le domaine spectral conduisant à leur photodissociation dans la stratosphère par le rayonnement ultraviolet du soleil ($\lambda\lambda$ 185-220 nm). Comme dans le cas de l'étude consacrée aux chlorométhanés (Vanlaethem-Meurée, Wisenberg, Simon, 1978), les déterminations ont également été étendues à des températures inférieures à la température ambiante lorsque la variation des valeurs des sections efficaces d'absorption était jugée susceptible de conduire à une modification des valeurs des coefficients de photodissociation en fonction des conditions des températures stratosphériques.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La méthode de mesure ainsi que les modalités expérimentales utilisées dans cette étude ayant fait l'objet d'une note antérieure (Wisenberg et Vanlaethem, 1978), nous ne présenterons ici que les résultats. Tout d'abord, la figure 1 est une illustration de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à température ambiante tandis que la figure 2 présente les effets de température observés pour les trois molécules

considérées. Néanmoins, nous avons ajouté à titre indicatif les données relatives au tétrachlorure de carbone, CCl_4 , que nous avons déjà présentées (Vanlaethem, Wisemberg, Simon, 1978).

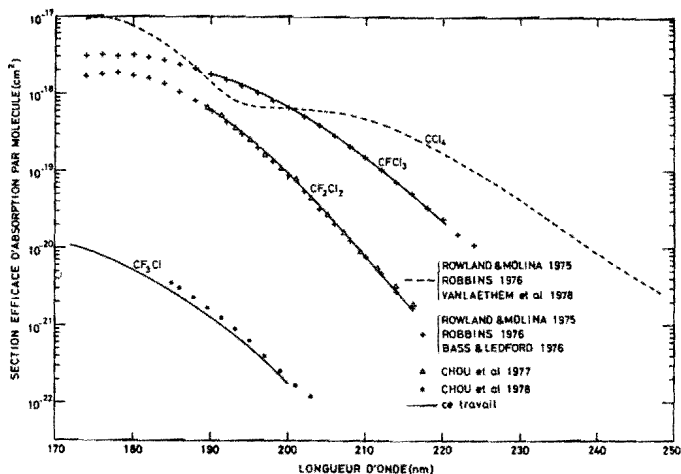


FIG. 1. — Section efficace d'absorption des chlorofluorométhanes CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 en fonction de la longueur d'onde de 170 à 220 nm et à la température de 296 K.

Le chlorotrifluorométhane, CF_3Cl

Le spectre d'absorption de CF_3Cl a été étudié de 172 à 200 nm, en couvrant un domaine de pressions de 100 à 700 torrs, et pour des températures comprises entre 255 et 296 K.

Les valeurs numériques des sections efficaces d'absorption sont présentées au tableau 1; elles sont particulièrement faibles dans la gamme des longueurs d'onde considérées. Dans ce tableau, comme dans les tableaux suivants et pour chaque composé étudié, les sections efficaces d'absorption sont présentées, d'abord, à diverses longueurs d'onde de 2 en 2 nm et, ensuite, avec leurs valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm^{-1} . La marge d'erreur peut être estimée à $\pm 2\%$ à 296 K et $\pm 3\%$ aux températures basses. Les valeurs obtenues à température ambiante sont sensiblement inférieures à celles proposées par Chou *et al.* (1978) dans leur étude limitée à la région comprise entre 185 et 200 nm. L'écart atteint 30% à 185 nm, mais diminue progressivement vers le domaine spectral des absorptions les plus

faibles. A température basse, les valeurs de sections efficaces d'absorption ne varient pas par rapport à celles obtenues à 296 K, compte tenu de la marge des erreurs expérimentales.

TABLEAU 1. — Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) de CF₃Cl en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296-255 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296-255 K
172	11,0	58.000-59.000	11,7
174	9,70	57.500-58.000	10,3
176	8,25	57.000-57.500	9,25
178	6,81	56.500-57.000	8,10
180	5,42	56.000-56.500	6,95
182	4,25	55.500-56.000	5,80
184	3,26	55.000-55.500	4,80
186	2,44	54.500-55.000	3,90
188	1,75	54.000-54.500	3,10
190	1,28	53.500-54.000	2,42
192	0,90	53.000-53.500	1,80
194	0,61	52.500-53.000	1,36
196	0,41	52.000-52.500	0,99
198	0,28	51.500-52.000	0,70
200	0,19	51.000-51.500	0,48
		50.500-51.000	0,32
		50.000-50.500	0,22
		49.500-50.000	0,15

Le dichlorodifluorométhane, CF₂Cl₂

Sur base des travaux effectués par Rowland et Molina (1975), Robbins (1976) et Bass et Ledford (1976), les valeurs de sections efficaces d'absorption pour CF₂Cl₂ qui ont été récemment compilées par Watson (1977), sont généralement utilisées dans les calculs de photodissociation. Dès lors, notre travail a été axé principalement sur l'obtention de données à températures basses. Néanmoins, afin d'assurer la cohérence interne des résultats présentés, les mesures à température ambiante ont été reprises et vérifiées, principalement aux longueurs d'onde les plus élevées. Les résultats numériques que nous avons obtenus, présentés au Tableau 2, s'avèrent en bon accord avec les autres données expérimentales.

TABLEAU 2. — Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) de CF₂Cl₂ en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296 K	279 K	255 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K	255 K
190	632	627	562	52.500-53.000	670	650	600
192	455	431	388	52.000-52.500	500	475	430
194	320	297	259	51.500-52.000	362	340	300
196	217	196	167	51.000-51.500	255	230	197
198	142	128	107	50.500-51.000	170	155	130
200	91,5	80,5	64,5	50.000-50.500	112	100	82,0
202	57,3	49,3	38,0	49.500-50.000	71,0	61,0	47,0
204	35,3	30,4	22,8	49.000-49.500	43,0	37,0	28,5
206	21,7	18,6	13,2	48.500-49.000	26,0	22,5	16,0
208	13,1	11,1	7,80	48.000-48.500	15,5	13,0	9,20
210	7,80	6,70	4,60	47.500-48.000	8,70	7,60	5,20
212	4,80	3,80	2,70	47.000-47.500	5,20	4,10	2,90
214	2,85	2,35	1,50	46.500-47.000	2,90	2,40	1,55
216	1,67	1,35	0,84	46.000-46.500	1,55	1,25	0,77

Étant donné le caractère extrêmement volatil de CF₂Cl₂, les déterminations des sections efficaces d'absorption ont pu être effectuées jusqu'à une limite de l'ordre de 10⁻²¹ cm²/molécule aux températures de 279 et 255 K comme l'indiquent les données présentées au Tableau 2. L'illustration des résultats obtenus (fig. 2) montre bien un abaissement

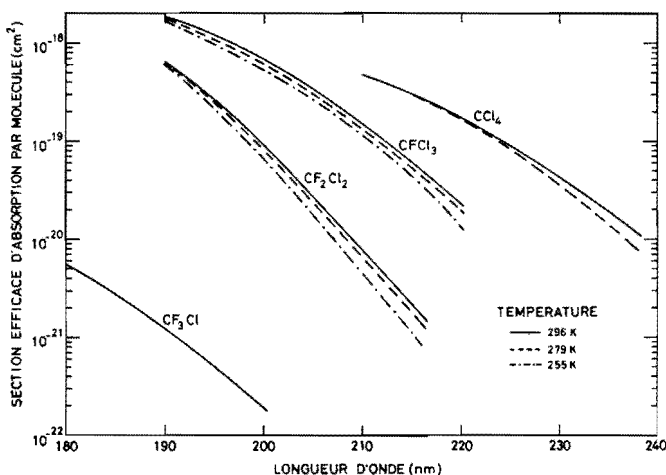


FIG. 2. — Variation de la section efficace d'absorption des chlorofluorométhanés CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCl₃, en fonction de la température de 170 à 220 nm.

des sections efficaces d'absorption d'autant plus important que la température est basse et que l'absorption est faible.

Des mesures similaires ont été effectuées par Rebbert et Ausloos (1975) pour la gamme des températures comprises entre 234 et 442 K à la longueur d'onde de 213,9 nm, par Bass et Ledford (1976) à 296 K et 223 K de 185 à 200 nm, et par Chou *et al.* (1977) de 296 à 212 K entre 190 et 220 nm. La comparaison des divers résultats expérimentaux que nous présentons à la figure 3 traduit la divergence qui se manifeste entre les données présentées par les différents auteurs. Aux basses températures les différences entre les valeurs de sections efficaces peuvent s'élever jusqu'à un facteur de l'ordre de 2. En d'autres termes, on peut évaluer le désaccord en soulignant qu'une même valeur de section efficace d'absorption peut correspondre, selon les auteurs, à des différences de plus de 20 K. On notera toutefois que la valeur de section efficace adoptée par Chou *et al.* (1977) à température ambiante est supérieure d'environ 15 % dans ce domaine de longueur d'onde à la moyenne obtenue sur base des autres travaux.

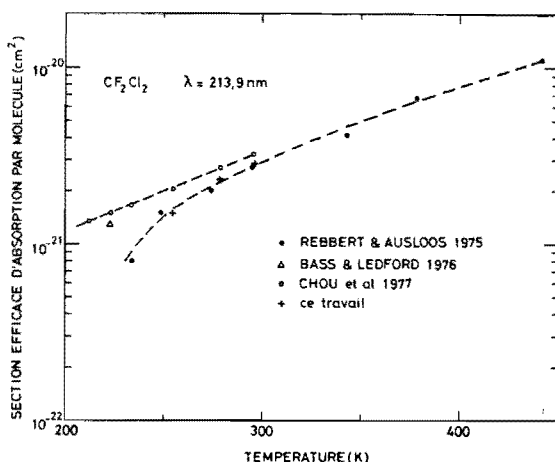


FIG. 3. — Variation de la section efficace d'absorption de CF₂Cl₂ en fonction de la température à 213,9 nm.

Selon Chou *et al.* (1977), la décroissance de la section efficace avec la température obéirait à une loi empirique du type

$$\frac{\sigma}{\sigma_{296}} = \exp B(\lambda - \lambda_c)(T - T_0)$$

dont les constantes B , λ_c et T_0 valent respectivement $3,6 \times 10^{-4}$ (au lieu de $3,6 \times 10^{-5}$ indiqué dans l'article), 1849 Å et 296 K, et qui s'applique également aux résultats expérimentaux de Bass et Ledford (1976). Par contre, les résultats que nous avons obtenus mettent en évidence des effets proportionnellement plus importants à partir des températures inférieures à 270 K. De plus, ils s'avèrent compatibles avec les valeurs publiées par Rebbert et Ausloos (1975), qui présentent une remarquable cohérence interne dans un large intervalle de température et coïncident à 296 K avec la moyenne actuellement admise. Nous pouvons donc penser que, contrairement à l'argumentation de Chou *et al.* (1977), l'ensemble des valeurs n'a pas été sous-estimé.

Le trichlorofluorométhane, CFCI₃

Le spectre d'absorption de CFCI₃ a généralement été étudié conjointement à celui de CF₂Cl₂; on connaît les valeurs de sections efficaces d'absorption à température ambiante obtenues par Rowland et Molina (1975), Robbins (1976), Bass et Ledford (1976), valeurs qui ont été confirmées dans ce travail et que nous présentons au Tableau 3.

TABLEAU 3. — Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molé-
cule) de CFCI₃ en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes
pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296 K	279 K	255 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K	255 K
190	1810	1680	1600	52.500-53.000	1840	1730	1670
192	1610	1420	1285	52.000-52.500	1700	1500	1350
194	1286	1150	1060	51.500-52.000	1420	1250	1150
196	1033	933	847	51.000-51.500	1080	1000	925
198	875	765	689	50.500-51.000	975	850	750
200	685	607	550	50.000-50.500	770	675	625
202	527	472	419	49.500-50.000	600	540	475
204	395	349	315	49.000-49.500	450	400	360
206	283	255	230	48.500-49.000	328	287	260
208	199	188	165	48.000-48.500	218	208	185
210	148	136	116	47.500-48.000	165	150	128
212	98,2	92,0	78,0	47.000-47.500	103	97,0	82,0
214	71,0	64,0	55,1	46.500-47.000	72,0	65,0	56,0
216	50,1	44,0	36,8	46.000-46.500	48,0	42,0	35,0
218	33,1	28,9	22,2	45.500-46.000	28,2	24,5	18,0
220	22,0	19,2	13,2	45.000-45.500	17,5	15,5	9,70

A basse température, l'abaissement des tensions de vapeur de CFCl_3 rend malaisé la détermination des sections efficaces d'absorption, principalement dans le domaine des faibles absorptions où l'effet de température est le plus marqué. C'est pourquoi, nous avons limité notre étude à 279 et 255 K et aux valeurs de sections efficaces supérieures à 10^{-20} $\text{cm}^2/\text{molécule}$.

La diminution de la valeur de la section efficace d'absorption doit être soulignée; elle atteint près de 40 % à la longueur d'onde de 220 nm et à la température de 255 K. Comme dans le cas de CF_2Cl_2 , cet effet semble nettement plus important que celui rapporté par Bass et Ledford (1976) et Chou *et al.* (1977), mais apparaît compatible avec les données de Rebbert et Ausloos (1975). Il conviendrait donc de poursuivre l'étude de cette divergence due à l'effet de la température d'une manière plus approfondie dans des conditions expérimentales encore plus développées.

3. DISCUSSION GÉNÉRALE

Comme dans le cas des chlorométhanés, le processus d'absorption dans le domaine de longueur d'onde considéré présente un caractère continu; il est caractéristique d'une bande diffuse correspondant à une transition du type $(\text{C}-\text{Cl})^* \leftarrow \bar{\text{C}}\bar{\text{I}}$ (Majer et Simons, 1964). La substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor tend à stabiliser fortement la molécule; l'effet est particulièrement marqué dans le cas des dérivés monochlorés, où le maximum d'absorption de la bande la moins énergétique du spectre UV passe de 169 nm pour CH_3Cl à 140 nm pour CF_3Cl . Toutefois, la présence d'atomes de chlore supplémentaires, en multipliant les niveaux énergétiques permis, tend à masquer l'effet hypsochromique du fluorure; les spectres de CH_2Cl_2 et de CF_2Cl_2 , et surtout de CHCl_3 et de CFCl_3 , ne sont plus que faiblement différenciés dans le cas de la position de la bande d'absorption comme de celui de son intensité.

A température décroissante, les sections efficaces d'absorption diminuent d'un facteur d'autant plus important que l'on est proche de la limite inférieure d'absorption et que le dérivé considéré est fortement chlorosubstitué. La présence d'atomes de fluor tend à diminuer l'amplitude de l'effet de température par rapport à celui observé pour le dérivé hydrogéné correspondant; à titre d'exemple, on peut citer le cas de

CF_3Cl et CH_3Cl où, pour des domaines comparables de température et de valeur de sections efficaces, l'absorption reste inchangée pour le premier dérivé et diminue d'environ 40 % pour le second. En fin de compte, les divergences qui se manifestent dans la détermination quantitative de l'effet de température sur la valeur absolue de la section efficace d'absorption mettent en évidence la nécessité de définir avec le plus grand soin les paramètres expérimentaux. Il s'agit, en particulier, de la pression et de la température effectives du gaz étudié, dont la mesure s'avère délicate aux basses températures. En tout cas, ces remarques s'appliquent tout particulièrement au cas de CF_2Cl_2 et de CFCl_3 pour lesquels la photodissociation apparaît dans un domaine lié aux altitudes stratosphériques et constitue ainsi le processus essentiel de destruction de tels constituants halogénés.

RÉFÉRENCES

- BASS, A. M., LEDFORD, A. E. Jr., *Ultraviolet photoabsorption cross-sections of CF_2Cl_2 and CFCl_3 as a function of temperature*, 12th Inf. Conf. on Photochemistry, Gaithersburg (USA), june-july 1976.
- CHANG, J. S. and KAUFMAN, F., Upper limits of the rate constants for the reactions of CFCl_3 (F-11), CF_2Cl_2 (F-12), and N_2O with OH. Estimates of corresponding lower limits to their tropospheric lifetimes, *Geophys. Res. Letters*, **4**, 192, 1977.
- CHOU, C. C., SMITH, W. S., VERA RUIZ, H., MOE, K., CRESCENTINI, G., MOLINA, M. J., ROWLAND, F. S., The temperature dependence of the ultraviolet absorption cross sections of CCl_2F_2 and CCl_3F and their stratospheric significance, *J. Phys. Chem.* **81**, 286, 1977.
- CHOU, C. C., MILSTEIN, R. J., SMITH, W. S., VERA RUIZ, H., MOLINA, M. J., ROWLAND, F. S., *Stratospheric photodissociation of several saturated Perhalo Chlorofluorocarbon Compounds in current technological use*, à paraître en 1978.
- HALOCARBONS: Effects on atmospheric Ozone, *National Academy of Sciences*, Washington, 1976.
- JAYANTI, R. K., SIMONAITIS, R., HEICKLEN, J., The Photolysis of Chlorofluoromethanes in the presence of O_2 or O_3 at 213,9 nm and their reactions with $\text{O}^1(\text{D})$, *J. Photochem.* **4**, 381, 1975.
- MCCARTHY, R. L., BOWER, F. A., JESSON, J. P., The Fluorocarbon-Ozone theory. I. Production and release — World production and release of CCl_3F and CCl_2F_2 (Fluorocarbons 11 and 12) through 1975, *Atm. Environ.* **11**, 491, 1977.
- MAJER, J. R., SIMONS, J. P., Photochemical processes in halogenated compounds, J. Pitts, G. Hammond et W. A. Noyes, eds. *Advances in Photochemistry*, **2**, 137, 1964.
- MOLINA, M. J., ROWLAND, F. S., Stratospheric sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine atom catalysed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810, 1974.

Influence de la température sur les sections efficaces d'absorption

- REBBERT, R. E., AUSLOOS, P. J., Photodecomposition of CFCl_3 and CF_2Cl_2 , *J. Photochem.*, **4**, 419, 1975.
- ROBBINS, D. E., *UV photoabsorption cross sections for halocarbons*, Int. Conf. on the Stratosphere and Related Problems, Logan (USA) 1976.
- ROWLAND, F. S., MOLINA, M. J., Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys. Space Phys.* **13**, 1, 1975.
- SINGH, H. B., Atmospheric Halocarbons: Evidence in favor of reduced average hydroxyl radical concentration in the troposphere, *Geophys. Res. Letters*, **4**, 101, 1977.
- WATSON, R. T., Rate constants for reactions of ClO of atmospheric interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 871, 1977.
- VANLAETHEM-MEURÉE, N., WISEMBERG, J., SIMON, P. C., Absorption des Chlorométhanes dans l'ultraviolet: mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.*, **64**, 31, 1978.
- WISEMBERG, J., VANLAETHEM-MEURÉE, N., Mesures des sections efficaces d'absorption de constituants atmosphériques dans l'ultraviolet: description du système expérimental, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.*, **64**, 21, 1978.