

## 气态 $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 的紫外光解离

邓国红\* 章 跃 李长林

(复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

于 勇 刘正超 侯惠奇

(复旦大学物理二系 上海 200433)

**摘要** 本文研究了气态  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 253.7nm 紫外光照下的光解离过程及光氧化机理。 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系光解离的主要产物  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$  和  $\text{Br}_2$ , 另外还有少量的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  生成; 该体系中  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的解离为一级反应, 光解离速率常数为  $1.89 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ;  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的表观量子产率近似为 1. 在这些基础上讨论了光解离过程及光氧化机理.

**关键词** 气态  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ , 253.7nm 紫外光, 光解离, 光氧化

### 0 前言

$\text{CF}_2\text{ClBr}$  是一种被广泛使用、效率极高的灭火剂, 它对臭氧破坏潜力较大, 因此前人曾对  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的光化学性质进行了许多研究: Giolando 等<sup>[1]</sup>测得  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 190~310nm 之间的紫外吸收光谱, Molina 等<sup>[2]</sup>将波长范围扩大到了 330nm, 这两个实验小组还测定了在各个波长下  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的紫外吸收截面. Taylor 等<sup>[3]</sup>分别以  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  作为捕捉剂, 研究了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 248nm 光照下的初级量子产率, 提出了两种光解离通道. Tuckerman 等<sup>[4]</sup>研究了室温下  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 248nm 紫外光照射下的光氧化反应, 得到的最终产物为  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , 测得  $\text{CF}_2\text{O}$  的量子产率为 1, 同时研究了  $\text{CF}_2\text{Cl}$  自由基与  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$  的竞争反应. Suong 等<sup>[5]</sup>在 313nm 波长下光解  $\text{CF}_2\text{ClCOCF}_2\text{Cl}$  得到  $\text{CF}_2\text{Cl}$  自由基, 然后研究了  $\text{CF}_2\text{Cl}$  与  $\text{O}_2$  的反应机理.

大气平流层中有  $\text{O}_3$  和  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  存在下的  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  紫外光解离过程是一个值得研究的课题. 本文研究哈隆物质中的一个典型代表  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  (又名 Halon 1211, 或 Freon 12B1, 或 BCF) -  $\text{O}_2$  体系在 253.7nm 紫外光照射下的光化学, 包括该体系在 253.7nm 紫外光照射下的光解产物、光解速率、光解离过程以及表观量子产率, 讨论了光氧化机理.

### 1 实验

$\text{CF}_2\text{ClBr}$  是上海制冷剂厂产品, 纯度为 99.95%, 实验前未进一步纯化.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$  纯度均为 99.99%.  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系的紫外光解装置图如图 1 所示. 上海科艺仪器厂生产 25W 低压

汞灯作为激发光源,经滤色( $\lambda = 253.7\text{nm}$ ).装置中,气体样品管用石英制成,呈圆柱形,长22cm,直径为2cm,使用无油活塞.样品管紧靠滤色片,与汞灯平行放置,汞灯与样品管的距离约为2cm.汞灯照在样品管上的平均入射光强用草酸铁钾化学露光计测定<sup>[6]</sup>,约为 $0.5\text{mJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ .GC用上海分析仪器厂102G型气相色谱仪测定,热导池鉴定器作为检测器.红外光谱由FT红外光谱仪测得.紫外可见光谱用上海分析仪器一厂751紫外可见分光光度计测定.

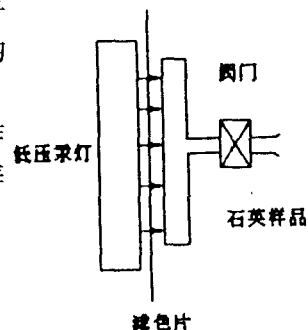


图1 紫外光解装置

本文测得3325Pa纯的 $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 在253.7nm下光照14.5小时后的红外光谱图,与光照前的谱图相比较几乎没有变化, $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 基本上未解离或只有微量产物生成.

研究 $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 的光解离过程,选择 $\text{O}_2$ 作为捕捉剂,以 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 为研究体系.

## 2.1 $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$ 253.7nm 光照下的紫外光解产物及紫外光解离率与 $\text{O}_2$ 的关系

2.1.1  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  253.7nm 光照下的紫外光解产物 石英管中充入13300Pa  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 和12635Pa  $\text{O}_2$ 的混合气体,在253.7nm紫外线下光照约22.5h,然后将此混合气体转入红外分析样品管,测定其红外光谱(图2).从谱图分析可知,产物大部分为 $\text{CF}_2\text{O}$ (特征频率<sup>[7]</sup>:1958.4, 1943.9, 1929.5, 1250.6, 1240.0, 1230.4, 975.8, 962.3, 774.3 $\text{cm}^{-1}$ ),还有少量的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{SiF}_4$ 生成.实验中发现样品经长时间照射,有棕色气体生成.将 $\text{CF}_2\text{ClBr}$ (13300Pa)和 $\text{O}_2$ (12635Pa)的混合气体光照12h,其紫外可见光谱(图3)与 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{Br}_2$ 标准紫外可见光谱<sup>[8]</sup>比较得出,是 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{Br}_2$ 混合气体.综合分析, $\text{CF}_2\text{ClBr}$ 与 $\text{O}_2$ 在253.7nm的光反应产物主要为 $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ .总反应式可以表示如下:

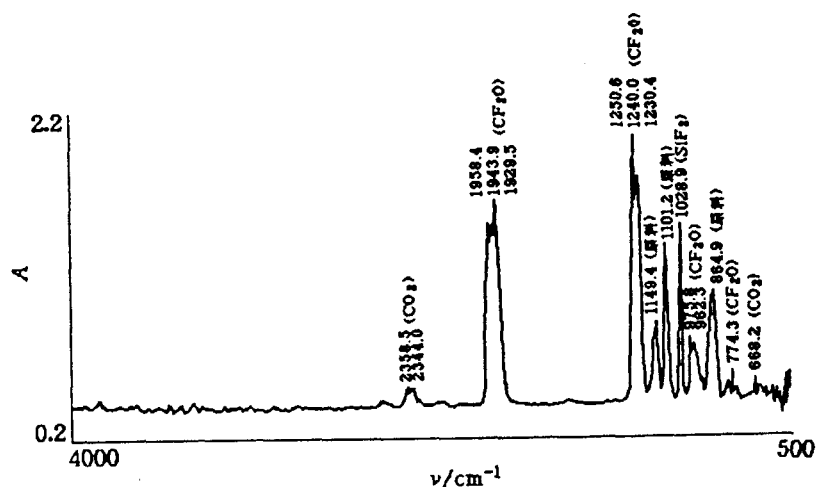
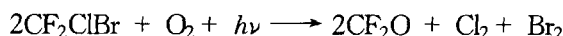


图2  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系经253.7nm照射后的红外光谱

( $p_{\text{CF}_2\text{ClBr}} = 13333\text{Pa}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 12666\text{Pa}$ ; 光照时间  $t = 22.5\text{h}$ )

2.1.2  $O_2$  在 253.7nm 紫外光光照下的变化 将  $O_2$  (13300Pa) 充入样品管中, 在 253.7nm 下光照约 10h 后进行 GC 分析, 未发现有  $O_3$  峰生成. 因而在  $CF_2ClBr-O_2$  体系中,  $O_2$  仅充当  $CF_2ClBr$  光解后生成的  $CF_2Cl$  自由基的捕捉剂, 而不会引起  $CF_2ClBr$  与  $O_3$  的干扰反应.

2.1.3  $CF_2ClBr-O_2$  体系中  $CF_2ClBr$  紫外光解离率与  $O_2$  压力的关系 在  $CF_2ClBr$  中充入  $O_2$  光照后,  $CF_2ClBr$  的解离率迅速提高, 光照后的主要产物为  $CF_2O$ .  $CF_2ClBr$  解离率与  $O_2$  分压关系见图 4, 此图是通过固定  $CF_2ClBr$  与  $O_2$  的总压为 2660Pa, 改变这两种气体分压比例, 不同比例的混合气体分别在 253.7nm 下光照 2.5h, 用气相色谱测得在不同比例下, 即不同  $O_2$  分压下的  $CF_2ClBr$  的解离率而得到的. 从图中可以看出,  $CF_2ClBr$  解离率随  $O_2$  分压的增加而增加, 当  $O_2$  分压 ( $p_{O_2}$ ) 接近于或大于  $CF_2ClBr$  分压 ( $p_{CF_2ClBr}$ ) 时, 解离率达到最大并且几乎不变, 此时,  $O_2$  已能足够捕捉  $CF_2Cl$  自由基. 因此在  $CF_2ClBr-O_2$  体系中,  $CF_2ClBr$  与  $O_2$  的压力比大于或等于 1 是研究  $CF_2ClBr$  解离过程的理想条件.

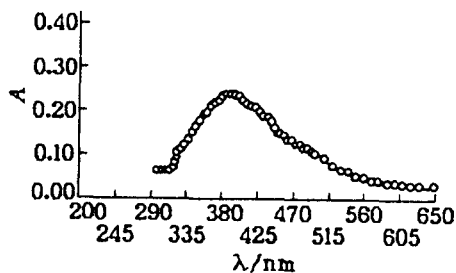


图3  $CF_2ClBr-O_2$  体系经 253.7nm 照射后的紫外可见光谱  
( $p_{CF_2ClBr} = 13333Pa$ ;  $p_{O_2} = 12666Pa$ ; 光照时间  $t = 12h$ )

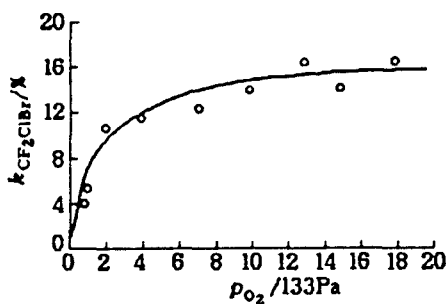


图4  $CF_2ClBr$  紫外光解离率与  $O_2$  分压的关系  
( $p_{CF_2ClBr+O_2} = 2660Pa$ ; 光照时间  $t = 2.5h$ ;  $\lambda = 253.7nm$ )

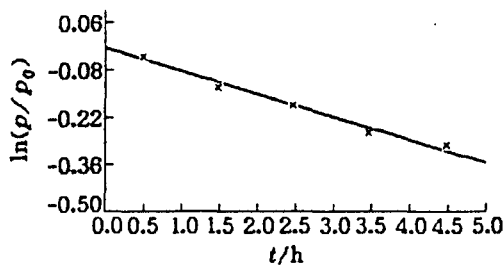


图5  $CF_2ClBr$  的  $\ln(p/p_0)$  与光照时间  $t$  的关系

## 2.2 $CF_2ClBr-O_2$ 体系中 $CF_2ClBr$ 的紫外光解离速率

以  $CF_2ClBr$  (1995Pa) -  $O_2$  (1995Pa) 作为研究体系, 此比例可以保证  $CF_2Cl$  被  $O_2$  完全捕捉. 将此体系在 253.7nm 紫外光下光照不同时间, 用气相色谱仪分别测得不同光照时间后  $CF_2ClBr$  的压力, 图 5 是  $CF_2ClBr$  的  $\ln(p/p_0)$  与光照时间  $t$  的线性关系图, 说明光解离呈一级反应, 直线的斜率就是  $CF_2ClBr$  的表观光解离速率  $k$ ,  $k$  即为  $CF_2ClBr$  的紫外光解离速率  $k_1$ .

$$dp/dt = -kp, \quad k = 1.89 \times 10^{-5} s^{-1}$$

## 2.3 $CF_2ClBr$ 的表观量子产率

$CF_2ClBr$  的表观量子产率可定义为  $CF_2ClBr$  的解离速率 ( $-dN/dt$ ) 与其吸收光子的速率 ( $dn/dt$ ) 的比值, 即  $\Phi = (-dN/dt)/(dn/dt)$ . 由实验结果得知,  $CF_2ClBr$  的解离呈一级反应, 则  $-dN/dt = kN$ ,  $N = N_0 \exp(-kt)$ , 那么:

$$-dN/dt = kN_0 \exp(-kt)$$

比耳定律定义:  $A = -\ln(E/E_0) = -\ln[1 - (E_0 - E)/E_0] = \sigma l N/V$

其中  $A$  为吸光度,  $E$  为透过的光能量,  $E_0$  为入射光能量,  $\sigma$  为吸收截面,  $N/V$  为单位体积的分子数,  $l$  为光程.  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  吸收光子的速率:

$$dn/dt = (E_0 - E)/h\nu = E_0[1 - \exp(-A)]/h\nu$$

由于  $A = \epsilon bc = \epsilon bc_0 \exp(-kt) = A_0 \exp(-kt)$ ,

所以  $dn/dt = E_0\{1 - \exp[-A_0 \exp(-kt)]\}/h\nu$

$A_0 \exp(-kt) \ll 1$ , 由一级近似得  $\exp[-A_0 \exp(-kt)] \approx 1 - A_0 \exp(-kt)$ ,

所以  $dn/dt = E_0 A_0 \exp(-kt)/h\nu$

由比耳定律知  $A_0 = \sigma l N_0/V$ ,

所以  $dn/dt = E_0 \sigma N_0 l \exp(-kt)/h\nu V$

$\text{CF}_2\text{ClBr}$  的表观量子产率:

$$\begin{aligned}\Phi &= (-dN/dt)/(dn/dt) \\ &= [kN_0 \exp(-kt)]/[E_0 \sigma N_0 l \exp(-kt)/h\nu V] \\ &= kh\nu V/E_0 \sigma l\end{aligned}$$

$V/l = S$ ,  $S$  为截面积,

所以  $\Phi = kh\nu S/E_0 \sigma$

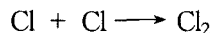
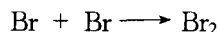
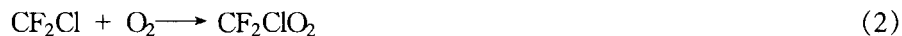
$E_0/S = I_0 (\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ,  $I_0$  为光强,

所以  $\Phi = kh\nu/I_0 \sigma = khc/I_0 \sigma \lambda^{[9]}$

实验测得  $k = 1.89 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ,  $I_0 = 0.5 \times 10^{-3} \text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ,  $\lambda = 253.7 \times 10^{-9} \text{m}$ ,  $c = 3 \times 10^8 \text{m/s}$ , 由文献[2]知  $\sigma = 2.97 \times 10^{-20} \text{cm}^2/\text{分子}$ , 将以上数据代入上式, 得  $\Phi = 0.997$ .

#### 2.4 光氧化机理讨论

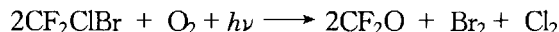
对于  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系在 253.7nm 紫外光光照下的光化学反应, 根据本文实验结果以及前人的研究提出如下的机理:



其中(2),(3),(4)可以表示为:



总反应式为:



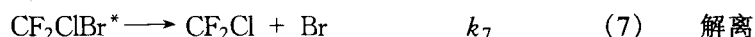
此机理中,  $\text{O}_2$  捕捉了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  光解后产生的  $\text{CF}_2\text{Cl}$  自由基, 因而使  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  充分解离, 抑制了  $\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Br} \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClBr}$  的反应. 本文利用  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系来研究  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 253.7nm 的光解离过程及速率.

$\text{O}_2$  在 253.7nm 光吸收截面小于  $1 \times 10^{-23} \text{cm}^2/\text{分子}$ , 远低于  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在波长下的吸收截面(约  $3 \times 10^{-20} \text{cm}^2/\text{分子}$ ), 该体系在光照下不存在  $\text{CF}_2\text{ClBr} + \text{O}_2^*$  或  $\text{CF}_2\text{ClBr} + \text{O}_3$  的反应,  $\text{O}_2$  对激发光的吸收可忽略, 而且  $\text{O}_2$  只有在波长小于或等于 242.4nm 的情况下才能解离出氧原

子<sup>[8]</sup>, O<sub>2</sub> 在本实验所采用的 253.7nm 波长照射下不会形成 O<sub>3</sub>, 不存在 CF<sub>2</sub>ClBr 与 O<sub>3</sub> 的干扰反应, 也不存在 CF<sub>2</sub>ClBr 与 O<sub>2</sub><sup>\*</sup> 激发态的反应.

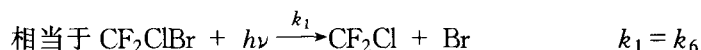
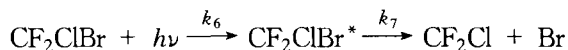
前人在对多卤代甲烷的光解离研究中总结出<sup>[8]</sup>: 在近紫外波长光照下, 多卤代甲烷将断在最弱的碳卤键上. CF<sub>2</sub>ClBr 分子中, C—Br 的键能约为 2.9eV, C—Cl 的键能约为 3.5eV, C—F 的键能最强, 约为 5.3eV, 253.7nm 紫外光的一个光子相当于 4.9eV 的能量, 当 CF<sub>2</sub>ClBr 吸收光子后将断在键能最弱的 C—Br 键上.

本文求得 CF<sub>2</sub>ClBr 的表观量子产率  $\Phi$  为 1, 说明从总体效应看, 在 CF<sub>2</sub>ClBr—O<sub>2</sub> 体系中, 如果 CF<sub>2</sub>ClBr 吸收了一个光子, 则将有一分子的 CF<sub>2</sub>ClBr 发生解离. CF<sub>2</sub>ClBr 吸收光子后将跃迁到激发态 CF<sub>2</sub>ClBr<sup>\*</sup>, CF<sub>2</sub>ClBr<sup>\*</sup> 的衰减有以下几种途径:

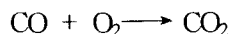
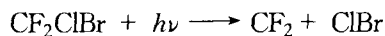


$\Phi=1$  说明第(7)步的解离途径在 CF<sub>2</sub>ClBr<sup>\*</sup> 的衰减中占主导地位, CF<sub>2</sub>ClBr<sup>\*</sup> 激发态基本上全部解离而不通过发热或发光的方式回到 CF<sub>2</sub>ClBr 基态. 即  $k_7$  大于  $k_8$  和  $k_9$ , 而一般  $k_8$  和  $k_9$  的速率很快, 因而 CF<sub>2</sub>ClBr 的表观解离速率实际上是其光激发速率, 即 CF<sub>2</sub>ClBr 的光解离快慢是由基态分子被激发到激发态分子这一过程的快慢决定的.  $\Phi=1$  同时也说明了 CF<sub>2</sub>ClBr 不会与其光解离生成的自由基 CF<sub>2</sub>Cl, Br 或其它产物发生反应, 否则  $\Phi$  将大于 1.

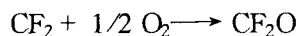
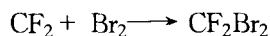
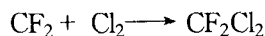
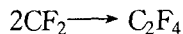
总结以上讨论, CF<sub>2</sub>ClBr 的光解离过程为:



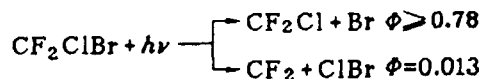
实验发现 CF<sub>2</sub>ClBr—O<sub>2</sub> 体系在 253.7nm 光照下的产物大部分为 CF<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub> 和 Br<sub>2</sub>, 还有少量 CO<sub>2</sub> 和 SiF<sub>4</sub> 生成. 这些微量产物 CO<sub>2</sub> 和 SiF<sub>4</sub> 生成可用 CF<sub>2</sub>ClBr 的另一解离通道来解释:



也有以下反应:

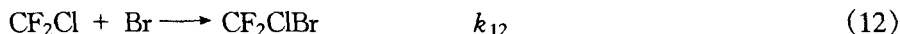


等等. 但实验中并未发现存在 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 等物质, 其原因可能有两个: 一是此解离通道的几率很小, 产物很少, 在 GC 上很难被检出. 二是 CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 等可以进行光解离, 最终产物是 CF<sub>2</sub>O. Tuckerman 等<sup>[4]</sup> 在研究 CF<sub>2</sub>ClBr 在 248nm 的光解时也提出了两种解离通道. 因此根据产物量的比较及已知数据可得出后一种通道应忽略不计的结论.

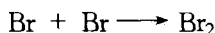
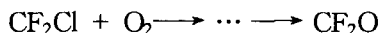
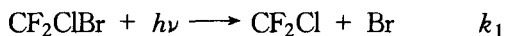


以  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系为对象来研究  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的光解离过程及光解离速率是基于  $\text{O}_2$  是一种有效的捕捉剂这一前题,即基于  $\text{O}_2$  与  $\text{CF}_2\text{Cl}$  的反应速率快,它们间的反应占主导地位而抑制了  $\text{CF}_2\text{Cl}$  与其它物质的反应. Tuckerman 等<sup>[4]</sup>得到下面结果:在紫外光光照下, $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的光氧化产物  $\text{CF}_2\text{O}$  的量子产率为 1,且  $\phi = 1$  不随压力、光照时间不同而改变.说明了两个问题:(A)在  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  光氧化过程中, $\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Br} \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClBr}$  一步几乎不存在,否则  $\phi$  不会等于 1;(B) $\text{CF}_2\text{Cl}$  可能与光解产物  $\text{Cl}_2, \text{Br}_2$  进一步反应, $\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl} (k_{10})$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClBr} + \text{Br} (k_{11})$ ,由于  $\text{CF}_2\text{Cl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CF}_2\text{O}$  的反应速率  $k_5$  很快, $k_5/k_{10} = 39$ ,  $k_5/k_{11} = 1.4$ <sup>[4]</sup>.而  $k_5$  与  $k_{10}, k_{11}$  都是二级反应<sup>[4]</sup>,在时间不太长的光照条件下,有  $\text{O}_2$  大量存在时,反应(10)和反应(11)可以忽略;在  $\text{O}_2$  的量较少时, $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的解离率很低, $\text{Br}_2$  的量也很少,反应(10)和反应(11)也可以忽略.但本文中的实验装置是静态的,样品在长时间光照后再取样分析,这时会积聚一定浓度的  $\text{Cl}_2$  和  $\text{Br}_2$ ,对本实验来说, $\text{Cl}_2$  和  $\text{Br}_2$  的存在不会影响 GC 中对  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  分析测定,但有可能使反应(11)与反应(5)发生竞争,长时间的紫外光照使  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的分压在一定时间后达到饱和值.但在时间不太长的光照条件下, $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的分压较快减少,反应(5)是主要反应.

综上所述,在  $\text{CF}_2\text{Cl}$  自由基的几个竞争反应中:



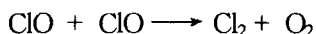
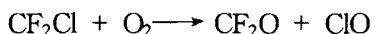
第(5)步占主导地位,其它几步都可不考虑,即  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  的光反应机理为:



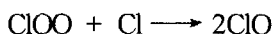
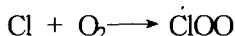
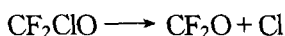
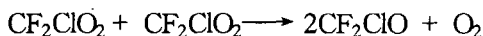
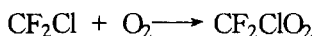
$\text{CF}_2\text{ClBr}$  的反应速率  $(-dc/dt) = k_1c$ ,光解离部分中求得的在  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  体系中  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的表观光解离速率常数即为  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的光解离常数  $k_1$ .

对于  $\text{CF}_2\text{Cl}$  与  $\text{O}_2$  的反应机理,主要有两种不同的看法.

Hackett 等<sup>[10]</sup>在研究  $\text{O}_2$  存在下的多光子解离时提出如下的机理 A:



Suong 等<sup>[5]</sup>以  $\text{CF}_2\text{ClCOCF}_2\text{Cl}$  在 313nm 下光解得到  $\text{CF}_2\text{Cl}$  自由基,继而研究了  $\text{CF}_2\text{Cl}$  与  $\text{O}_2$  的反应,他们提出了如下的机理 B:

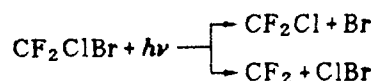


他们在光解  $\text{CF}_2\text{ClCOCF}_2\text{Cl}-\text{O}_2$  时加入了少量的  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 发现  $\text{C}_2\text{H}_6$  抑制了  $\text{ClO}$  的生成.  $\text{C}_2\text{H}_6$  能捕捉  $\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ , 这个结果正好符合机理 B, 因为机理 B 的  $\text{ClO}$  直接来自  $\text{Cl}$ , 而机理 A 的  $\text{ClO}$  直接来源于  $\text{CF}_2\text{Cl}$  与  $\text{O}_2$  的反应,  $\text{ClO}$  的产量应该与  $\text{C}_2\text{H}_6$  的加入无关.

本文中,  $\text{CF}_2\text{ClBr} \longrightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Br}$  相对于以下几步较慢, 是整个反应的控速步骤. 本文认为机理 B 比较合理.

### 3 结论

以  $\text{O}_2$  作为捕捉剂, 研究了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 253.7nm 光照下的紫外光解离过程.  $\text{CF}_2\text{ClBr}-\text{O}_2$  的总反应式为:  $2\text{CF}_2\text{ClBr} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CF}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{Br}_2$ , 同时还有少量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{SiF}_4$  生成, 这说明  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  在 253.7nm 光照下可能有两种解离通道:



其中第二种通道发生的几率很小. 在  $\text{O}_2$  存在的情况下, 本文研究了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的解离量随光照时间的变化, 其解离呈一级反应, 本文得到了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的解离速率常数, 说明了  $\text{O}_2$  是一种有效的捕捉剂, 能有效研究  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的光解离过程. 同时本文得到了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的表观量子产率, 其值近似为 1, 说明  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  吸收光子后跃迁到激发态, 处在激发态的  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  分子几乎全部以很快的速度解离, 而不以发热或发光的形式回到基态, 由于处于激发态的  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  分子的解离速率极快, 因而  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  的解离速率主要由  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  激发到激发态的激发速率决定. 同时本文讨论了  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  与  $\text{O}_2$  的光化学反应机理. 在  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  解离过程中有  $\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  自由基产生,  $\text{Cl}$  和  $\text{Br}$  自由基能破坏臭氧层.

### 参考文献

- 1 D. M. Giolando, G. B. Fazekas, W. D. Taylor, G. A. Takacs, *J. Photochem.*, **1980**, *14*, 335.
- 2 L. T. Molina, M. J. Molina, F. S. Rowland, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2672.
- 3 P. D. Taylor, R. T. Tuckerman, E. Whittle, *J. Photochem.*, **1982**, *19*, 277.
- 4 R. T. Tuckerman, E. Whittle, *J. Photochem.*, **1985**, *31*, 7.
- 5 J. Y. Suong, R. W. Carr, *J. Photochem.*, **1982**, *19*, 295.
- 6 蔡中厚, 侯惠奇, 秦启宗, 核化学与放射化学 **1985**, *7*(2), 72.
- 7 A. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **1952**, *20*, 596.
- 8 H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", A Wiley - Interscience Publication, New York, p. 184, 186, 179, 299.
- 9 A. Andreoni, R. Cubeddu, S. D. Silvestri, F. Zaraga, *Chem. Phys. Letters*, **1980**, *69*, 161.
- 10 W. C. Nip, P. A. Hackett, C. Willis, *Can. J. Chem.*, **1981**, *59*, 2703.

## The UV Photo - dissociation of Gaseous $\text{CF}_2\text{ClBr}$

DENG Guo - Hong\*      ZHANG Yue      LI Chang - Lin

(*Institute of Environmental Science, Fudan University, Shanghai, 200433*)

YU Yong      LIU Zhen - Chao      HOU Hui - Qi

(*Department of Physics II, Fudan University, Shanghai, 200433*)

**Abstract** This paper studied the photo - dissociation and photo - oxidation of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  vapor at 253.7nm. The  $\text{CF}_2\text{ClBr} - \text{O}_2$  system under photo - dissociation condition gives major products such as  $\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , minor ones e. g.  $\text{CO}_2$  and  $\text{SiF}_4$ . The dissociation of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  is a first - order reaction and the corresponding rate constant is about  $1.89 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . The apparent quantum yield of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  is about unit. Based on the experimental results, the photo - dissociation process, the photo - oxidation mechanism of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  and the change of  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  after being delivered into the stratosphere were discussed.