

## LA PHOTOLYSE DE L'OZONE A 253.7 nm: DESACTIVATION DE O(<sup>1</sup>D) ET DE O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) PAR LES GAZ DE L'ATMOSPHERE

MICHEL J. E. GAUTHIER\* et DAVID R. SNELLING†

*Centre de recherches pour la défense, Valcartier et Centre de recherches sur les atomes et les molécules, C.P. 880, Courcellette, Québec, GOA 1R0 (Canada)*

(Reçu le 9 septembre 1974)

### Résumé

On a utilisé la photolyse en débit continu de mélanges ozone-oxygène à 253.7 nm en présence de gaz atmosphériques pour mesurer les constantes relatives des réactions de désactivation de O(<sup>1</sup>D) et de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ). La pression d'ozone était de 0 à 30 mTorr, la pression d'oxygène était jusqu'à 900 fois plus élevée et la pression du troisième gaz pouvait atteindre 10 Torr pour une pression totale toujours inférieure à 11 Torr. La fraction d'ozone décomposé était toujours inférieure à 0.10. L'oxygène atomique à l'état <sup>1</sup>D est produit par la réaction photochimique primaire et sert ensuite dans une réaction d'échange d'énergie avec O<sub>2</sub> à produire l'état <sup>1</sup>Σ de l'oxygène moléculaire. La variation de l'intensité d'émission de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) en fonction des concentrations de différents gaz permet d'obtenir les constantes relatives de la désactivation de O(<sup>1</sup>D) et de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) par les gaz atmosphériques les plus importants comme O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et aussi par quelques autres gaz comme CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, néo-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, HCl et OCS. Pour ces gaz nous obtenons respectivement les résultats suivants. Pour la désactivation de O(<sup>1</sup>D): 1, 0.72, 8.0, 5.0, 5.1, 3.3, 2.7, 4.0, 1.0, 10.8, 14.0, 3.0 et 4.1; pour la désactivation de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ): 0, 0, 1, 0.22, 0.0040, 0.0020, 0.010, 0.040, <0.001, 0.015, 0.018, 0.0029 et 0.0024. On obtient aussi des résultats semi-quantitatifs pour Ar, SF<sub>6</sub>, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Nous calculons des constantes absolues et nous comparons nos résultats à ceux de la littérature, en particulier aux hypothèses que les théoriciens ont faites sur les vitesses des réactions de O(<sup>1</sup>D) pour calculer entre autres les concentrations d'ozone dans l'atmosphère.

---

\* Adresse actuelle: Centre de recherche en sciences de l'environnement, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Montréal, Québec, H3C 3P8 (Canada).

† Auteur à qui on doit adresser toute correspondance.

## Summary

The flow photolysis of ozone–oxygen–atmospheric gas mixtures at 253.7 nm was used to determine the relative rate constants for the deactivation of  $O(^1D)$  and  $O_2(^1\Sigma)$ . The ozone partial pressure was in the range 0 - 30 mTorr, the oxygen partial pressure was up to 900 times the ozone pressure and a third gas was present at a partial pressure of up to 10 Torr making a total pressure under 11 Torr. The fraction of ozone decomposed was kept less than 0.10. The primary photochemical reaction produces the  $^1D$  state of atomic oxygen which then transfers its energy to  $O_2$  producing the  $^1\Sigma$  state of molecular oxygen. The variation of the  $O_2(^1\Sigma)$  emission intensity observed with various concentrations of added gases was used to measure the relative rate constants of  $O(^1D)$  and  $O_2(^1\Sigma)$  deactivation by the most important atmospheric gases,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$  and  $H_2$ , and also by some other gases,  $CO$ ,  $C_3H_8$ ,  $neo-C_5H_{12}$ ,  $HCl$ , and  $OCS$ . For these gases, we obtained the following relative rates. For  $O(^1D)$  deactivation: 1, 0.72, 8.0, 5.0, 5.1, 3.3, 2.7, 4.0, 1.0, 10.8, 14.0, 3.0 and 4.1; for  $O_2(^1\Sigma)$  deactivation: 0, 0, 1, 0.22, 0.0040, 0.0020, 0.010, 0.040,  $<0.001$ , 0.015, 0.018, 0.0029 and 0.0024, respectively. Furthermore, semi-quantitative results were obtained for  $Ar$ ,  $SF_6$ ,  $NO_2$  and  $SO_2$ . Absolute rate constants are computed and our results are compared to the literature, and in particular to the hypotheses made by atmospheric modellers on the  $O(^1D)$  reaction rates for the purpose of computing among other things the ozone concentrations in the atmosphere.

## Introduction

Dans le cadre d'un programme de recherche sur la photochimie des gaz de l'atmosphère [1 - 3], nous avons observé l'émission des états excités de l'oxygène moléculaire produits dans la photolyse de l'ozone à 253.7 nm. A cause de l'intérêt grandissant pour les processus chimiques et physiques de l'atmosphère, les travaux se sont multipliés sur la photochimie de l'atmosphère et sur les phénomènes de luminescence atmosphérique. Noxon [4] et Silverman [5] ont respectivement passé en revue les publications qui traitent de la luminescence diurne et nocturne de la haute atmosphère. Dans une revue semblable, Vallance Jones [6] fait le point sur les progrès de la spectroscopie aurorale. Wallace et Chamberlain [7] étudient le problème particulier de l'excitation des bandes atmosphériques de  $O_2$  dans une aurore tandis que Schiff [8] décrit le rôle des singulets de l'oxygène dans la chimie de la stratosphère et de la mésosphère. Ces états excités qui irradient dans la haute atmosphère sont souvent produits par des réactions photochimiques. Par exemple, la photolyse de  $O_3$  produit  $O(^1D)$  et  $O_2(^1\Delta)$  dans la stratosphère. Pour simplifier l'écriture dans ce qui suit, les termes  $O$ ,  $O(^1D)$ ,  $O_2$ ,  $O_2(^1\Delta)$  et  $O_2(^1\Sigma)$  couramment employés seront utilisés pour désigner

respectivement  $O(2^3P_J)$ ,  $O(2^1D_2)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  et  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ .

Dans la mésosphère, la photodissociation de  $O_2$  produit  $O(^1D)$  et  $O$ . Ces atomes réagissent ensuite avec  $H_2O$  et  $OH$  pour produire des radicaux hydroxyles excités. La photolyse de l'ozone suivie de la réaction de  $O(^1D)$  avec  $H_2O$  est l'un des moyens les plus importants pour produire  $OH$  dans la stratosphère. La réaction de  $O(^1D)$  avec  $N_2O$  est importante parce qu'elle est la principale source d'oxydes d'azote qui contiennent un nombre impair d'atomes N, le  $NO$  et le  $NO_2$ , et qui sont très actifs. La destruction de  $CH_4$  par  $O(^1D)$  produit du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Au symposium de l'Association internationale de géomagnétisme et d'aéronomie tenu à Kyoto (Japon) les 10, 11 et 12 septembre 1973 et portant sur l'aéronomie de la stratosphère et de la mésosphère\*, on a reconnu l'importance des composés d'hydrogène et des oxydes d'azote dans les processus photochimiques qui contrôlent la concentration d'ozone.

Les concentrations des atomes  $O(^1D)$  produits par la photolyse de l'ozone dans la stratosphère et la troposphère sont suffisamment grandes pour produire des radicaux  $OH$  et des atomes  $H$  non seulement à partir de la vapeur d'eau mais aussi à partir du méthane [9]. On doit connaître les constantes relatives de désactivation de  $O(^1D)$  par  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$  pour calculer la production de  $OH$ . Soulignons que les constantes relatives suffisent, non seulement parce que la désactivation est le seul processus mais parce que les vitesses de réaction sont si élevées que  $O(^1D)$  est en équilibre photochimique dans la stratosphère et la mésosphère.

### *Désactivation de $O(^1D)$*

Un grand nombre de travaux ont été effectués sur la cinétique de  $O(^1D)$  et un très bon résumé des publications parues avant 1970 peut être trouvé dans la revue de Donovan et Husain [10] sur les progrès de la chimie des atomes avec excitation électronique. Dans une revue sur les travaux de laboratoire relatifs à la photochimie de l'ozone, Schiff [11] a évalué quelques constantes de vitesses de désactivation de  $O(^1D)$ . Ces travaux contiennent une bibliographie complète et devraient être consultés pour connaître les différentes méthodes utilisées avant le présent travail. Plus récemment, Cvetanović [12] a fait une revue pour le National Bureau of Standards de tous les travaux qui traitent de la désactivation de  $O(^1D)$ .

Remarquons tout de même qu'on peut diviser les méthodes expérimentales pour les études de  $O(^1D)$  en deux groupes, le premier où on mesure les constantes de vitesses absolues de réaction [13 - 18] et le deuxième groupe plus nombreux qui donne des constantes relatives en prenant comme référence les réactions de  $O(^1D)$  avec  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  ou néo- $C_5H_{12}$ . Nous citerons certains travaux dans les discussions. Notre travail se situe dans ce deuxième groupe et nous mesurerons aussi les constantes relatives de désac-

---

\*Les communications présentées au symposium ont été publiées par le Journal canadien de chimie (Can. J. Chem.) Vol. 52, No 8, Partie 2 (1974)

tivation de  $O(^1D)$  par ces gaz et plusieurs autres en prenant  $O_2$  comme référence.

D'autre part, il y a la méthode directe qui consiste à mesurer la très faible émission de  $O(2^1D_2 \rightarrow 2^3P_2)$  ( $A = 6.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) [19] à 630 nm et celle où on mesure l'évolution d'une réaction physique ou chimique influencée par  $O(^1D)$ . Cette deuxième méthode peut être plus ou moins directe et donne en général des constantes relatives qui ont souvent une bonne précision. Hunten et McElroy [20] ont fait une étude de l'émission de  $O(^1D)$  dans les aurores, basée sur les résultats de laboratoires mais à cette époque, l'interprétation des mécanismes était encore très spéculative. Des travaux plus récents sur la cinétique de  $O(^1D)$  permettent maintenant de mieux comprendre les phénomènes de luminescence atmosphérique.

Une des méthodes les plus précises a été mise au point récemment par Heidner *et al.* [21]. Il s'agit de la spectroscopie cinétique par absorption atomique dans l'ultraviolet sous vide de la transition  $O(3^1D_2^o \leftarrow 2^1D_2)$  à 115.2 nm. Les atomes  $O(^1D)$  sont produits par la photolyse éclair de l'ozone dans le continuum de Hartley et les caractéristiques de la décroissance de la concentration d'atomes excités sont obtenues par des techniques statistiques où on fait la moyenne de 600 éclairs. La grande différence de ce travail avec les précédents est la spectroscopie cinétique par *absorption* de la transition de résonance *permise* dans l'ultraviolet sous vide. Cette méthode est plus précise que les précédentes de deux ordres de grandeur et les constantes absolues de désactivation par  $O_3$  et He ont été obtenues. Par contre cette nouvelle méthode est limitée à l'étude de la désactivation de  $O(^1D)$  par des molécules qui n'absorbent pas à 115.2 nm.

Une autre méthode [21a, 21b] a été utilisée récemment aussi par Fortin *et al.* [22] et Snelling [23] pour obtenir les constantes relatives de désactivation de  $O(^1D)$  par  $N_2, O_2$  et  $H_2O$ . Il s'agit de la photolyse éclair de l'ozone à l'ultraviolet où la décroissance de la concentration de l'ozone dans un mélange ozoné est mesurée à partir de 25  $\mu\text{s}$  après l'éclair de photolyse.

Notre méthode sera simple et directe puisque nous mesurerons l'émission de l'état excité  $O_2(^1\Sigma)$  produit par  $O(^1D) + O_2$ . La variation de cette émission par l'addition d'un gaz, M, nous donnera la constante relative de désactivation de  $O(^1D)$  par M et  $O_2$ .

### *Désactivation de $O_2(^1\Sigma)$*

Kearns [24] a fait récemment une revue des propriétés physiques et chimiques des singulets de l'oxygène,  $O_2(^1\Sigma)$  et  $O_2(^1\Delta)$ . A propos de la désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$ , il a noté que la plupart des travaux avaient fourni des constantes absolues par l'observation directe de l'émission de cet état excité. La différence des méthodes réside principalement dans le mode de production de  $O_2(^1\Sigma)$ .

Dans un certain nombre de travaux, on a utilisé la réaction  $O(^1D) + O_2$  pour produire  $O_2(^1\Sigma)$  où  $O(^1D)$  était produit par la photodissociation de  $O_3$  dans la bande de Hartley [16], la photolyse de  $O_2$  dans l'ultraviolet à

147 nm [13, 14, 25, 26] et la photolyse éclair de  $O_2$  [27 - 30]. D'autres ont produit  $O_2(^1\Sigma)$  par la réaction  $O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta)$  où ce dernier était produit par une décharge micro-onde dans l'oxygène [31 - 33]. Nous discuterons de ces résultats ci-dessous.

Dans ce travail, on utilise un appareil à débit de gaz constant et à irradiation uniforme dans l'espace et dans le temps. Ce système permet d'observer l'émission de  $O_2(^1\Sigma)$  aussi bien que celle de  $O_2(^1\Delta)$  de sorte qu'on peut connaître exactement le mécanisme de production de chaque état et mesurer aussi les rendements quantiques de chaque réaction. La variation de l'intensité de  $O_2(^1\Sigma)$  en fonction des concentrations de différents gaz permet d'obtenir les constantes relatives de la désactivation de l'état  $^1D$  de l'oxygène atomique et de l'état  $^1\Sigma$  de l'oxygène moléculaire par les gaz atmosphériques les plus importants comme  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$  et  $H_2$  et aussi par quelques autres gaz comme  $CO$ ,  $C_3H_8$ , néo- $C_5H_{12}$ ,  $HCl$  et  $OCS$ . Quelques-unes de ces molécules doivent être incluses dans les mécanismes photochimiques de réactions des gaz de l'atmosphère, soit dans l'interprétation des phénomènes naturels comme la luminescence atmosphérique ou l'activité aurorale, soit dans l'analyse des perturbations par l'activité humaine de l'équilibre naturel de la stratosphère aussi bien que de la biosphère.

## Matériel et méthodes

La technique est semblable à celle qui a déjà été utilisée dans ce laboratoire [1]. On effectue la photolyse de mélanges d'ozone et d'autres gaz dans un système dynamique qui utilise la radiation de résonance du mercure à 253.7 nm. Les réactions se produisent dans une cellule montrée à la Fig. 1. Elle se compose d'un cylindre de quartz de 6.5 cm de diamètre intérieur et de 60 cm de longueur entouré de neuf lampes en U à basse pression de mercure. Ces lampes de modèle numéro 88A45 de Hanovia irradient la cellule sur une longueur de 15 cm. Une extrémité du cylindre est raccordée à deux pompes mécaniques Welsch modèle numéro 1397 tandis que l'autre est fermée par une fenêtre de quartz de 3.5 mm d'épaisseur fixée à l'aide du Vacuum Sealant de Wellman [34]. La cellule est pourvue à cette extrémité de deux tubes qui servent respectivement à l'entrée des gaz et à la mesure de la pression. Pour la majorité des expériences, la vitesse moyenne de pompage est d'environ  $2.5 \text{ l s}^{-1}$  de sorte que les molécules séjournent dans la cellule en moyenne de 0.5 à 2 s. La pression est mesurée à l'aide du Precision Pressure Gage de Texas Instrument, modèle numéro 144-01.

Un cylindre de quartz de 9 cm de diamètre intérieur et de 35 cm de longueur entoure la cellule et maintient une solution aqueuse de sulfate de nickel ( $675 \text{ g NiSO}_4 \cdot 6H_2O/1000 \text{ ml H}_2O$ ) d'épaisseur uniforme d'environ 8 mm. Cette solution sert à filtrer les radiations des lampes Hanovia et sert aussi à contrôler la température de la cellule. Sa caractéristique importante est de transmettre à 90% la raie ultraviolette du mercure à 253.7 nm qui est

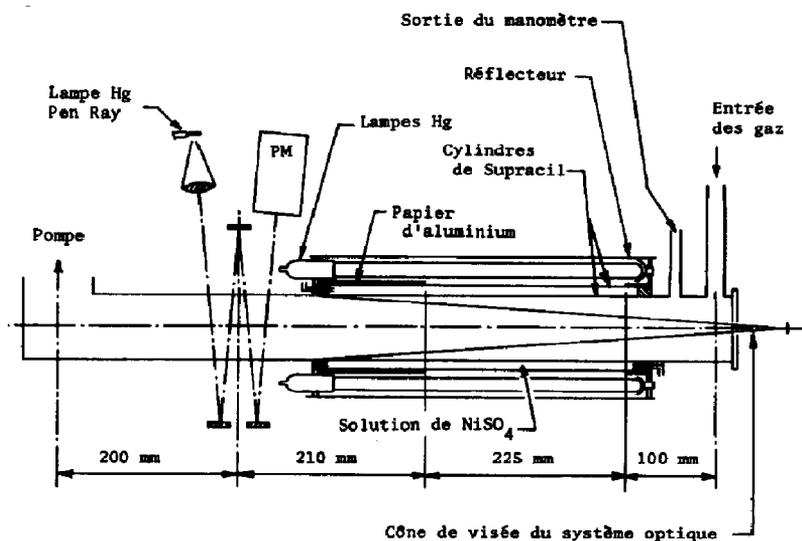


Fig. 1. Schéma de la cellule.

utilisée pour la photolyse, et d'absorber en plus les longueurs d'ondes supérieures au vert, principalement à 762 nm, la longueur d'onde de l'émission de  $O_2(^1\Sigma)$ . Cet assemblage est entouré d'un réflecteur en aluminium cylindrique dont l'intérieur est recouvert du Eastman White Reflectance Standard qui est une peinture au sulfate de barium.

La cellule est couplée axialement à un spectromètre Czerny-Turner,  $f/8$ , muni de fentes de 32 mm de hauteur et dont la largeur a été ajustée à 2 mm pour ce travail, ce qui donne une largeur de fente spectrale de 2.4 nm. La fente d'entrée se situe à 20 cm de la zone illuminée et, avec cet arrangement optique, le cône de visée du spectromètre est entièrement contenu dans la cellule. Un photomultiplicateur EMI 9659AM refroidi à 253 K sert à détecter les radiations émises et l'intensité de la bande de l'oxygène à 762 nm est obtenue en mesurant la surface sous la courbe au planimètre.

On fabrique l'ozone avec l'Ozonator de Welsbach à partir d'oxygène ultra pur soumis à une décharge électrique de haute tension. On utilise le mélange  $O_2/O_3$  directement de l'ozoniseur et on peut obtenir des rapports  $O_2/O_3$  de 27 à 900 en variant le voltage de la décharge ou le débit d'oxygène. A la Fig. 1, on peut voir le montage qui sert à mesurer la concentration d'ozone au moyen de l'absorption de la radiation d'une lampe Pen-Ray à 253.7 nm.

On a réduit la longueur irradiée de la cellule en entourant le cylindre extérieur de papier noir feutré doublé d'une feuille de papier d'aluminium, ne laissant que 22.5 cm de la cellule exposée à une radiation plus uniforme qui produira une quantité d'ozone photolysé toujours inférieure à 10%. Nous pouvons alors simplifier l'analyse cinétique si nous supposons une pression d'ozone constante et uniforme dans la cellule. La quantité d'ozone photolysé

sera la différence entre les pressions de  $O_3$  avec photolyse et sans photolyse, *i.e.* les pressions de  $O_3$  à l'entrée et à la sortie de la cellule; nous obtenons la première valeur simplement en éteignant les lampes Hanovia pendant une dizaine de secondes.

Les gaz ( $O_3$ ,  $O_2$ , M) sont admis dans la cellule par un même tube de Pyrex de 10 mm de diamètre et de plus de un mètre de longueur. Les gaz ont donc suffisamment de temps pour faire un mélange homogène. Les débitmètres utilisés pour ce travail sont des Tri-Flat Variable-Area Flowmeters de Fischer et Porter. On utilise presque toujours le même débit de  $O_3/O_2$  de  $10.3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (à 1 atm.). Toutes les parties en verre du système ont été nettoyées à l'acide sulfurique à l'exception de la cellule qui fut nettoyée à l'acide fluorhydrique.

### *Pureté des gaz*

Nous donnons ci-dessous une description succincte des gaz utilisés.

$O_3$ : Fabriqué sur place. Nous utilisons généralement le mélange  $O_3/O_2$  directement de la sortie de l'ozoniseur.

$H_2O$ : Eau distillée. On pompe les gaz non condensables à 77 K puis on n'utilise que la partie centrale du produit d'évaporation.

$SF_6$ : Gaz en cylindre de Matheson, Ltd, 98.7%, impuretés non condensables (air), 1.1%. Nous avons mesuré jusqu'à 2% de matières non condensables dans le  $SF_6$ . Nous avons donc établi une procédure qui consistait à mettre environ 700 Torr de  $SF_6$  dans un réservoir de 22 litres puis de condenser ce gaz dans un piège à 77 K jusqu'à ce que la pression baisse à 2% de 700 Torr, soit 14 Torr (1 Torr =  $133 \text{ N/m}^2$ ). Cette dernière portion était ensuite pompée.

Tous les autres gaz sont obtenus de la compagnie Matheson, Ltd et sont utilisés directement du cylindre sans purification supplémentaire. Nous avons à notre disposition les puretés indiquées ci-dessous.

Ar Ultra High Purity

$CH_4$  Ultra High Purity, 99.95%; impureté  $N_2$ , 40 - 50 p.p.m.;  $CO_2$ , 40 - 50 p.p.m.

CO C.P., 99.5%; impureté  $CO_2$ , 200 p.p.m.

OCS 96%; impureté  $CO_2$ , 1.8%.

$CO_2$  Instrument, 99.99%.

$C_3H_8$  Instrument, 99.5%, impureté iso-butane, 0.35%.

néo- $C_5H_{12}$

C.P., 99%; impureté n-butane, 1% max.

HCl 99.0%; impureté hydrocarbures, 0.5% max.

$H_2$  Ultra High Purity, 99.999%; impureté He, 50 p.p.m.

$NO_2$  99.5%.

N<sub>2</sub>O 98.0%, impureté air.

O<sub>2</sub> Ultra High Purity, 99,95%; impureté Ar, 300 p.p.m. max.; N<sub>2</sub>, 100 p.p.m. max.

SO<sub>2</sub> Anhydrous, 99.98%; impureté humidité, 50 p.p.m. max.

## Résultats et analyse

### Mécanisme de réactions

Le mécanisme de réactions propre à la photolyse d'un mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/M a déjà été étudié dans ce laboratoire [1] et implique les réactions présentées au Tableau 1.

TABLEAU 1

Mécanisme de réactions

O <sub>3</sub> + hν	→ O( <sup>1</sup> D) + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)	(1) <sup>a</sup>
O( <sup>1</sup> D) + O <sub>3</sub>	→ 2 O <sub>2</sub> ou 2 O + O <sub>2</sub>	(2)
O( <sup>1</sup> D) + M	→ Produits	(3) <sup>b</sup>
O( <sup>1</sup> D) + O <sub>2</sub>	→ O + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ)	(4a)
	→ O + O <sub>2</sub> *	(4b) <sup>c</sup>
O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) + O <sub>3</sub>	→ 2 O <sub>2</sub> + O	(5)
O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) + M	→ O <sub>2</sub> + M	(6) <sup>b,d</sup>

<sup>a</sup> Il est maintenant reconnu que la photolyse de l'ozone à 253.7 nm produit les molécules d'oxygène à l'état <sup>1</sup>Δ et non à l'état <sup>3</sup>Σ ou <sup>1</sup>Σ.

<sup>b</sup> M représente une molécule, comme H<sub>2</sub>O par exemple, qu'on ajoutera au système pour désactiver O(<sup>1</sup>D) et O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ); les produits de la réaction (3) ne sont pas actifs dans notre système.

<sup>c</sup> O<sub>2</sub>\* représente un état excité de O<sub>2</sub>, probablement O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>), ν > 0.

<sup>d</sup> La vitesse de désactivation de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) par O<sub>2</sub> ou sur les parois du système sera toujours négligeable par rapport à la vitesse de la réaction (5).

On observe l'évolution du mécanisme à l'état stationnaire en ajustant les pressions des gaz dans la cellule et en mesurant l'émission de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) à 762 nm. Il y aura concurrence pour O(<sup>1</sup>D) entre les réactions (2), (3) et (4) et aussi pour O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) entre les réactions (5) et (6).

Nous allons présenter une analyse détaillée des résultats pour un gaz M = H<sub>2</sub>O. Nous donnerons ensuite les résultats pour les autres gaz puis nous ferons les discussions pertinentes.

Avec un mécanisme comprenant les réactions (1) à (6), la concentration à l'état stationnaire de O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ) s'écrit comme suit:

$$[\text{O}_2(\text{}^1\Sigma)] = \{J_1 [\text{O}_3] / (k_5 [\text{O}_3] + k_6 [\text{M}])\} \cdot \{k_{4a} [\text{O}_2] / (k_2 [\text{O}_3] + k_4 [\text{O}_2] + k_3 [\text{M}])\} \quad (7)$$

où J<sub>1</sub> [O<sub>3</sub>] est la vitesse de la photolyse de l'ozone et k<sub>4</sub> = k<sub>4a</sub> + k<sub>4b</sub>. Si on

prend le rapport de la concentration en l'absence et en présence de M, on obtient une expression de la forme

$$I_0/I = (1 + K_\Sigma [M]/[O_3]) (1 + K'_D [M]/[O_3]) \quad (8)$$

où

$$K'_D = K_D / \{(k_2/k_4) + ([O_2]/[O_3])\}$$

$I_0$  et  $I$  sont les intensités mesurées et sont respectivement proportionnels aux concentrations de  $O_2(^1\Sigma)$  avant et après l'addition de M;  $K_\Sigma (= k_6/k_5)$  est la constante relative de désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$  par M par rapport à la réaction  $O_2(^1\Sigma) + O_3$  et  $K_D (= k_3/k_4)$  est la constante relative de désactivation de  $O(^1D)$  par M par rapport à la réaction *totale* entre  $O(^1D)$  et  $O_2$ . Nous devons souligner ici que  $K_D$  est mesuré par rapport à la réaction (4) entre  $O(^1D)$  et  $O_2$  incluant tous les parcours possibles, (4a) et (4b).

L'expression (8) est formée de deux membres, et chacun est contrôlé par  $K_\Sigma$  ou  $K_D$ . Cette dualité vient des deux concurrences pour  $O(^1D)$  et pour  $O_2(^1\Sigma)$ . Il y aura concurrence pour  $O(^1D)$  entre les réactions (2), (3) et (4); à mesure qu'on augmentera la pression du gaz M, la prédominance de la réaction (3) se fera sentir par une diminution de l'intensité de  $O_2(^1\Sigma)$ , *i.e.* une augmentation de  $I_0/I$  dans l'expression (8). Il y aura aussi concurrence entre les réactions (5) et (6). La réaction (5) entre  $O_2(^1\Sigma)$  et  $O_3$  est très rapide et il faudra souvent un très grand rapport  $[M]/[O_3]$  pour voir un effet. Néanmoins, dans certains cas (pour  $H_2O$ , en particulier), la réaction (6) sera assez rapide pour qu'on en tienne toujours compte.

Toutefois, il sera toujours possible de favoriser une des deux concurrences en choisissant le rapport  $[O_2]/[O_3]$  avant une expérience: à un très grand rapport  $[O_2]/[O_3]$ , la réaction (4) dominera la désactivation de  $O(^1D)$ ,  $K'_D$  deviendra très petit et, à la limite, la parenthèse de droite deviendra l'unité de sorte que  $I_0/I$  varie linéairement en fonction de  $[M]/[O_3]$  avec une pente  $K_\Sigma$ . On a obtenu ainsi une estimation de la valeur de  $K_\Sigma$  pour  $H_2O$  avec  $[O_2]/[O_3] = 910$ . Les données sont illustrées à la Fig. 2 qui donne une pente de 0.20. Donc  $K_{\Sigma}^{H_2O} = 0.20$ .

D'autre part, si  $[O_2]/[O_3]$  est très petit, il est possible, dépendant des valeurs de  $K_\Sigma$  et de  $K_D$  pour le gaz étudié, que la parenthèse de droite varie plus rapidement que celle de gauche en fonction de  $[M]/[O_3]$ . Dans ce dernier cas, on dira que la concurrence pour  $O(^1D)$  domine.

Idéalement, si on a un bon rapport signal à bruit pour une bonne marge de rapports  $[M]/[O_3]$ , si on peut choisir  $[O_2]/[O_3]$  pour que les deux concurrences soient à peu près équivalentes pour une expérience, c'est-à-dire si les deux parenthèses de l'expression (8) ont une importance comparable, on pourrait, en principe, obtenir les deux constantes relatives en même temps. L'analyse consisterait à ajuster les deux paramètres dans la fonction quadratique de l'expression (8) en appliquant la méthode des moindres carrés aux données de  $I_0/I$  vs.  $[M]/[O_3]$ .

On pourrait encore réduire l'expression (8) en une expression linéaire en  $[M]/[O_3]$  en faisant le graphique de  $[(I_0/I) - 1]/([M]/[O_3])$  vs.

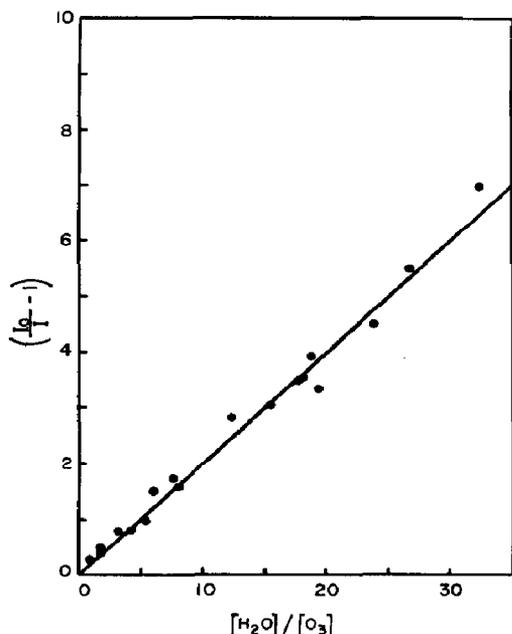


Fig. 2. Variation de  $(I_0/I) - 1$  vs.  $[H_2O]/[O_3]$  pour une valeur de  $[O_2]/[O_3]$  de 910. Les points représentent les observations expérimentales et la droite a été obtenue par la méthode des moindres carrés. Pente de la droite: 0.20.

$[M]/[O_3]$ . La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue seraient des fonctions linéaires de  $K_\Sigma$  et de  $K_D$ . Nous utiliserons plutôt une méthode qui n'exige pas ces conditions et qui permet d'obtenir une des deux constantes relatives à la fois en utilisant des expériences où elle sera mesurée avec plus de précision. Remarquons que l'expression (8) est symétrique en  $K_\Sigma$  et  $K'_D$ ; si on veut mesurer ces deux paramètres simultanément, et si, pour une certaine expérience, les données tendent vers une valeur trop basse pour un des paramètres, l'autre sera trop haut et *vice versa*. Ce ne sera pas le cas si on peut mesurer un des deux paramètres à la fois.

En l'occurrence, nous avons déjà donné un résultat pour  $H_2O$  dans une condition où la parenthèse en  $K_D$  était beaucoup moins importante que celle en  $K_\Sigma$  parce que  $[O_2]/[O_3]$  était très grand. En supposant que la parenthèse de droite demeurerait constante, nous avons obtenu une valeur approximative de  $K_\Sigma$  de 0.20. Maintenant, si on utilise les données d'une expérience à  $[O_2]/[O_3]$  beaucoup plus faible, c'est-à-dire dans une condition où la parenthèse de droite sera plus importante que la parenthèse de gauche, on pourra donner temporairement à  $K_\Sigma$  la valeur de 0.20 obtenue ci-dessus et utiliser cette expérience pour obtenir seulement  $K_D$ . Par un procédé itératif, on pourra ensuite reprendre les données de la première expérience en donnant cette fois-ci à  $K_D$  la valeur obtenue ci-dessus pour obtenir un nouveau  $K_\Sigma$  et ainsi de suite jusqu'à la convergence. Pour un autre gaz, il est possible que  $K_D$  puisse être obtenu d'abord pour ensuite utiliser le procédé itératif pour obtenir des valeurs précises de  $K_\Sigma$  et de  $K_D$ .

### Résultats pour H<sub>2</sub>O

On utilise des rapports  $[O_2]/[O_3]$  constants et, pour chaque expérience, on fait un graphique de  $(I_0/I) - 1$  vs.  $[M]/[O_3]$ . On montre aux Figs. 3 et 4 les résultats obtenus avec H<sub>2</sub>O. On porte en ordonnée  $(I_0/I) - 1$  au lieu de  $I_0/I$  simplement pour que les courbes calculées passent par l'origine. Ces courbes sont calculées selon l'expression (8) où on a substitué à  $K_D$  et à  $K_\Sigma$  les valeurs obtenues par la méthode itérative décrite ci-dessus. Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 2.

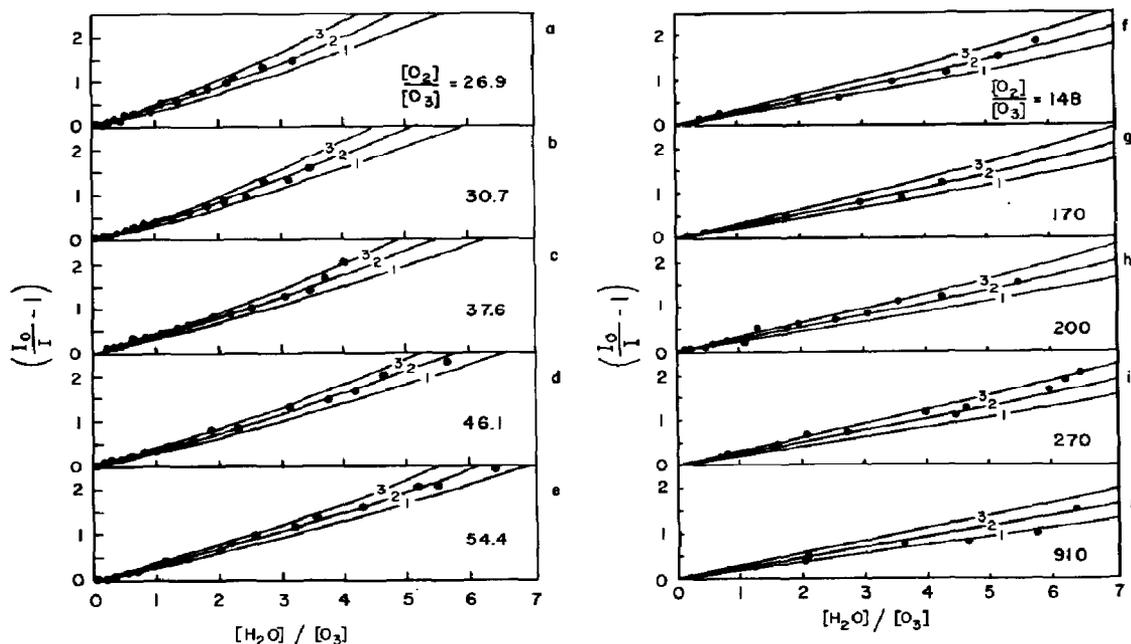


Fig. 3. Variation de  $(I_0/I) - 1$  vs.  $[H_2O]/[O_3]$ . Toutes les courbes sont calculées avec  $K_\Sigma = 0.22$ . Les courbes 1, 2 et 3 respectivement sont calculées avec  $K_D = 3.5, 5.0$  et  $6.5$ . Température:  $25.0^\circ C$ ;  $P(O_2)$ : 0.62 Torr; fraction de  $O_3$  décomposé: 0.10

Fig. 4. Variation de  $(I_0/I) - 1$  vs.  $[H_2O]/[O_3]$  aux grandes valeurs de  $[O_2]/[O_3]$ . Toutes les courbes sont calculées avec  $K_D = 5.0$  et les courbes 1, 2 et 3 respectivement sont calculées avec  $K_\Sigma = 0.18, 0.22$  et  $0.26$ . Température:  $24.8^\circ C$ ;  $P(O_2)$ : 0.65 à 15.2 Torr; fraction de  $O_3$  décomposé: 0.07.

Reprenons le raisonnement: nous voulons obtenir les résultats par un procédé itératif basé sur la connaissance de la cinétique du mécanisme étudié. On sait que les expériences effectuées aux faibles valeurs de  $[O_2]/[O_3]$  dépendent très peu de  $K_\Sigma$ . On peut donc les utiliser pour obtenir  $K_D$  en donnant à  $K_\Sigma$  une valeur approximative. En l'occurrence, on utilisera pour H<sub>2</sub>O, la valeur de  $K_\Sigma$  obtenue ci-dessus et on ajustera les données en variant  $K_D$  dans l'expression (8) ci-dessus. Inversement, les expériences effectuées aux grandes valeurs de  $[O_2]/[O_3]$  dépendent très peu de  $K_D$  car dans ce cas, tous les atomes  $O(^1D)$  sont désexcités par  $O_2$ . Ces expériences seront donc utilisées pour obtenir un nouveau  $K_\Sigma$  en donnant à  $K_D$  la valeur obtenue ci-dessus. On réitère, jusqu'à la convergence.

TABLEAU 2

Conditions expérimentales<sup>a</sup>

Exp. No.	<i>N</i>	[O <sub>2</sub> ]/[O <sub>3</sub> ]	<i>P</i> (O <sub>2</sub> ) (Torr)	<i>P</i> (O <sub>3</sub> ) (mTorr)	<i>PH</i>	<i>T</i> (°C)
(a)	17	26.9 ± 1.2	0.61	22.9 ± 1.0	0.11	25.4
(b)	17	30.7 ± 0.8	0.62	20.1 ± 0.4	0.10	24.4
(c)	15	37.6 ± 1.3	0.61	16.2 ± 0.5	0.10	25.2
(d)	16	46.1 ± 1.5	0.63	13.6 ± 0.5	0.10	25.4
(e)	17	54.4 ± 2.3	0.62	11.4 ± 0.5	0.09	24.6
(f)	18	148.4 ± 8.2	0.65	4.4 ± 0.2	0.09	25.1
(g)	10	169.1 ± 5.4	1.68	10.0 ± 0.3	0.05	24.9
(h)	15	200.6 ± 14	1.69	8.5 ± 0.5	0.03	25.2
(i)	15	269.8 ± 24	1.68	6.3 ± 0.6	0.04	25.3
(j)	19	910.4 ± 87	15.20	17.1 ± 1.5	0.12	23.4

<sup>a</sup>Les lettres (a) à (j) se rapportent aux courbes des Figs. 3 et 4 et les incertitudes sur [O<sub>2</sub>]/[O<sub>3</sub>] et [O<sub>3</sub>] sont un écart-type; *N* est le nombre de points par expérience, *PH* est la fraction d'ozone décomposé et *T* est la température du sulfate de nickel. Le débit du mélange O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> était de 3.8 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> pour les expériences (a) à (f) et de 10.3 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> pour les expériences (g) à (j).

TABLEAU 3

Valeurs maximales de l'expression (8)<sup>a</sup>

Exp. No.	[O <sub>2</sub> ]/[O <sub>3</sub> ]	[M]/[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub>	(1 + <i>K</i> <sub>Σ</sub> [M]/[O <sub>3</sub> ]) <sub>max</sub>	(1 + <i>K</i> ' <sub>D</sub> [M]/[O <sub>3</sub> ]) <sub>max</sub>
(a)	26.9	3.2	1.7	1.46
(b)	30.7	3.4	1.7	1.44
(c)	37.6	4.1	1.9	1.45
(d)	46.1	5.7	2.3	1.53
(e)	54.4	6.3	3.4	1.50
(f)	148.4	5.7	2.3	1.18
(g)	169.1	4.3	1.9	1.12
(h)	200.6	5.5	2.2	1.13
(i)	269.8	6.4	2.4	1.12
(j)	910.4	33.0	8.3	1.18

<sup>a</sup>*K*<sub>Σ</sub> = 0.22, M = H<sub>2</sub>O, *K*<sub>D</sub> = 5.0, *K*'<sub>D</sub> = *K*<sub>D</sub> / {(*k*<sub>2</sub>/*k*<sub>4</sub>) + ([O<sub>2</sub>]/[O<sub>3</sub>])}.

Les conditions idéales ne sont pas toujours réalisables expérimentalement. Les valeurs maximales des deux parenthèses de l'expression (8) sont données au Tableau 3 où on a utilisé *K*<sub>Σ</sub> = 0.22 et *K*<sub>D</sub> = 5.0. Ce sont les valeurs finales de notre analyse mais ce tableau sert uniquement à donner une idée des conditions expérimentales.

Dans nos conditions expérimentales pour H<sub>2</sub>O, *K*<sub>Σ</sub> est plus grand que *K*'<sub>D</sub> et c'est le premier terme entre parenthèses dans l'expression (8) qui

contrôle la valeur de  $I_0/I$ . En général,  $K_\Sigma$  est donc déterminé avec plus de précision. Pour les autres gaz, sauf  $H_2$ , la situation est inversée.

Comme nous l'avions supposé ci-dessus, pour l'expérience (j) avec  $[O_2]/[O_3] = 910.4$ , le terme en  $K_\Sigma$  est de beaucoup le plus important. Par contre, pour les expériences (a) à (e), les deux parenthèses ont presque la même importance et nous utiliserons ces cinq expériences pour obtenir  $K_D$  en donnant à  $K_\Sigma$  une valeur itérative. Avec cette valeur de  $K_D$ , nous utiliserons ensuite les cinq expériences (f) à (j) pour obtenir un nouveau  $K_\Sigma$  et ainsi de suite. Les valeurs itératives obtenues en commençant avec  $K_\Sigma = 0.20$  sont comme suit:

$K_\Sigma$	0.20	0.213	0.216	0.218	0.218
$K_D$	5.50	5.19	5.08	5.04	

Nous voulons illustrer cette analyse par des graphiques qui donneront en même temps les données observées et des courbes calculées en substituant les valeurs de  $K_\Sigma$  et de  $K_D$  dans l'expression (8). A la Fig. 3, nous donnons les résultats des cinq expériences avec  $H_2O$  qui sont utilisées pour ajuster la valeur de  $K_D$ . Dans chaque cas, les courbes sont calculées avec l'expression (8) où on a substitué la valeur de  $[O_2]/[O_3]$ , la valeur finale de  $K_\Sigma$  et trois valeurs de  $K_D$ . Les courbes sont nettement à l'extérieur des points expérimentaux et on en déduit que  $K_D$  est certainement compris entre 3.5 et 6.5.

A la Fig. 4, nous donnons les résultats de cinq autres expériences avec des valeurs de  $[O_2]/[O_3]$  plus grandes qui sont calculées cette fois-ci avec trois valeurs différentes de  $K_\Sigma$  et avec la valeur finale de  $K_D$ . Les courbes sont nettement à l'extérieur des points expérimentaux et on en déduit que  $K_\Sigma$  est certainement compris entre 0.18 et 0.26. Somme toute, les données sont présentées dans ces figures avec des courbes calculées pour donner une idée visuelle de l'incertitude sur les constantes relatives obtenues, aussi bien pour  $K_\Sigma$  que pour  $K_D$ . Finalement,

$$K_D^{H_2O} = 5.0 \pm 1.5$$

$$K_\Sigma^{H_2O} = 0.22 \pm 0.04$$

Pour les autres gaz étudiés, nous avons obtenu des résultats analogues à ceux des Figs. 3 et 4 et nous avons fait l'analyse de la même manière. Pour tous les gaz, comme pour  $H_2O$ , nous avons essayé de faire une série d'expériences avec différents  $[O_2]/[O_3]$  pour couvrir la plus grande étendue possible de situations dans les deux concurrences des réactions de  $O(^1D)$  et de  $O_2(^1\Sigma)$ . Nous étions cependant limités à certaines conditions expérimentales, comme les débits de gaz physiquement possibles, nous voulions une émission assez intense et nous voulions nous limiter à une certaine marge de pressions d'ozone, soit entre 0.005 et 0.05 Torr. D'autre part, certaines constantes relatives n'avaient jamais été mesurées et nous ne pouvions pas

TABLEAU 4

Constantes relatives de désactivation de  $O(^1D)$  et de  $O_2(^1\Sigma)$ 

M	$K_D$	$K_\Sigma$
$SF_6^a$	$\sim 0.003$	$< 10^{-5}$
$Ar^a$	$0.005 - 0.02$	$< 10^{-4}$
$N_2$	$0.72 \pm 0.08^b$	n <sup>c</sup>
CO	$1.0 \pm 0.2$	$< 1 \times 10^{-3}$
$O_2$	1.0	n
$CO_2$	$2.7 \pm 0.5$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
HCl	$3.0 \pm 0.3$	$(2.9 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
$H_2O$	$3.3 \pm 0.5$	$(2.0 \pm 1.5) \times 10^{-3}$
$SO_2^a$	$\sim 3.5$	n
$NO_2^a$	$\sim 4.0$	n
$H_2$	$4.0 \pm 1.0$	$(4.0 \pm 1.0) \times 10^{-2}$
OCS	$4.1 \pm 0.6$	$(2.4 \pm 1.0) \times 10^{-3}$
$H_2O$	$5.0 \pm 1.5$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
$CH_4$	$5.1 \pm 1.0$	$(4.0 \pm 2.0) \times 10^{-3}$
$O_3$	$8.0 \pm 2.0^d$	1.0
$C_3H_8$	$10.8 \pm 2.0$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
néo- $C_5H_{12}$	$14.0 \pm 2.0$	$(1.8 \pm 0.8) \times 10^{-2}$

<sup>a</sup> Semi-quantitatif.<sup>b</sup> Gauthier et Snelling [1].<sup>c</sup> Négligeable.<sup>d</sup> Gauthier et Snelling [36].

choisir les conditions optimales. C'est pourquoi, dans certains cas, comme  $N_2O$  ou  $CH_4$  par exemple, les cinq expériences ont été effectuées avec des  $[O_2]/[O_3]$  pour lesquels  $O_2(^1\Sigma)$  est presque toujours désexcité par  $O_3$  et où la concurrence pour  $O(^1D)$  domine. Les constantes relatives obtenues sont données au Tableau 4 dans l'ordre croissant des  $K_D$ . Pour conserver une longueur convenable à la présente publication, nous devons reporter le lecteur à la thèse de doctorat de Gauthier [35] pour une analyse détaillée des autres gaz étudiés.

## Discussions

### Désactivation de $O(^1D)$

Les constantes relatives de désactivation de  $O(^1D)$  que nous avons obtenues, de même que les moyennes des résultats de la littérature\* tel que présenté par Cvetanović [12] sont données en ordre croissant au Tableau 5, colonnes A et B. Cette référence doit être consultée pour bien voir la valeur

\*La revue de Cvetanović incluait les résultats de la présente publication.

TABLEAU 5

Constantes de vitesses de désactivation de O(<sup>1</sup>D)

Constantes relatives <sup>a</sup>		Constantes absolues (10 <sup>-10</sup> cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )						
Ce travail	Moyennes de la littérature <sup>b</sup>	Ce travail <sup>c</sup>	Heidner et Husain [18]	Valeurs recommandées par NBS [12]	$\sigma_M$	Z	Z/h	
A	B	C	D	E	F	G	H	
SF <sub>6</sub>	~0.001	0	0.002		6.10	3.9	2000	
Ar	0.002 - 0.007	0.008			3.61	2.2	280	
N <sub>2</sub>	0.27 ± 0.08	0.30	0.69 ± 0.06	0.54 ± 0.15	3.72	2.4	4.5	
CO	0.35 ± 0.14	0.42	0.73 ± 0.07	0.77 ± 0.15	3.72	2.4	3.2	
O <sub>2</sub>	0.37 ± 0.07	0.42	0.70 ± 0.05	0.74 ± 0.15	3.56	2.2	3.0	
CO <sub>2</sub>	1	2.0	2.1 ± 0.2	1.8 ± 0.3	4.53	2.9	1.5	
HCl	1.1 ± 0.3	2.2			4.64	3.0	1.4	
N <sub>2</sub> O	1.22 ± 0.4	1.23	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.4	4.55	2.9	1.2	
SO <sub>2</sub>	~1.3	2.6			4.55 <sup>d</sup>	2.9	1.1	
NO <sub>2</sub>	~1.5	1.55	2.3 ± 0.2	2.8 ± 0.5	4.55 <sup>d</sup>	2.9	1.0	
H <sub>2</sub>	1.5 ± 0.65	1.63	2.7 ± 0.3	2.9 ± 0.5	2.70	4.0	1.3	
OCS	1.5 ± 0.5	3.0			5.36	3.5	1.2	
H <sub>2</sub> O	1.85 ± 0.7	1.94	3.0 ± 0.3	3.5 ± 0.6	4.55 <sup>d</sup>	3.4	0.9	
CH <sub>4</sub>	1.9 ± 0.7	2.26	3.1 ± 0.4	4.0 ± 0.9	4.09	3.1	0.8	
O <sub>3</sub>	2.96 ± 1.3	4.21	2.7 ± 0.2	5.3 ± 2.6	4.55 <sup>d</sup>	2.9	0.5	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.0 ± 1.5	4.47		8.0 ± 1.5	6.13	4.3	0.5	
néo-								
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5.2 ± 1.7	6.94		12.3 ± 2.3	8.10	6.2	0.6	

<sup>a</sup>Référence: K<sup>CO<sub>2</sub></sup> = 1.<sup>b</sup>Moyennes calculées par R. F. Hampson du NBS avec le programme Omnitab et tirées de la revue Cvetanović (Réf. 12, Tableau 2, colonne B).<sup>c</sup>Calculé à partir du Tableau 4 et de la constante de vitesse de O<sub>2</sub> de la colonne E.<sup>d</sup>Approximatif.

des moyennes. Nous avons recalculé nos constantes relatives en prenant  $K_D^{CO_2} = 1.0$  comme référence pour des raisons toutes plus ou moins arbitraires mais qui, mises ensemble, justifient ce choix. En l'occurrence, comme l'a remarqué Cvetanović,  $CO_2$  est utilisé comme référence ou fait partie d'une série de constantes relatives dans la majorité des travaux;  $CO_2$  est le troisième constituant de l'atmosphère; l'accord général sur la constante relative de  $CO_2$  par rapport aux autres molécules qui sont mesurées le plus souvent comme  $N_2$ ,  $O_2$  et  $N_2O$  etc.

Puisque nous avons mesuré nos constantes relatives par rapport à  $O_2$ , nous les avons transformées en constantes absolues à partir de la constante de vitesse recommandée pour  $O_2$  par le National Bureau of Standards (NBS) [12]. A la colonne E, nous avons reproduit les constantes absolues recommandées par le NBS. Pour tous les gaz, sauf pour le néo- $C_5H_{12}$ , nos résultats s'éloignent des valeurs recommandées de moins de la moitié de l'écart-type. Pour le néo- $C_5H_{12}$ , notre constante de vitesse est à la limite inférieure de celle recommandée par le NBS mais comme nous le verrons ci-dessous, nous croyons que cette valeur devrait être diminuée.

Les trois dernières colonnes comprennent: (1) les diamètres de collision ( $\sigma_M$ ) (les diamètres de collision de  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_3$  et néo- $C_5H_{12}$  sont approximatifs. On a supposé que  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$  et  $O_3$  avaient environ le même diamètre que  $N_2O$  et néo- $C_5H_{12}$  le même que  $C_6H_{14}$ ); (2) les fréquences de collision ( $Z$ ) calculées pour  $O + M$  avec la formule suivante [37]:

$$Z = [(\sigma_O + \sigma_M)/2]^2 (8\pi kT/\mu)^{1/2}$$

ou  $\sigma_O = 2.54 \text{ \AA}$  et  $\mu$  est la masse réduite  $M_O M_M / (M_O + M_M)$  (les fréquences de collision de  $O(^1D) + M$  ne devraient pas être plus de 10% plus élevées que pour  $O + M$ ); (3) le rapport  $Z/k$ , où  $k$  vient de la colonne E, qui est le nombre moyen de collisions entre  $O(^1D)$  et  $M$  avant que  $O(^1D)$  soit désactivé. On voit, d'après la dernière colonne du Tableau, que  $H_2O$ ,  $O_3$  et les hydrocarbures désactivent  $O(^1D)$  pratiquement à chaque collision et que  $O_2$  désactive  $O(^1D)$  dans une collision sur trois.

Cvetanović *et al.* [38, 39] ont utilisé à plusieurs reprises le néopentane comme référence pour leurs constantes relatives. Ils ont mesuré  $K_D^{C_5H_{12}} / K_D^{CO_2}$  à deux reprises et ont obtenu 7.9 dans les deux cas. Notre valeur de  $5.2 \pm 1.7$  recoupe la leur et est en assez bon accord avec la moyenne de Omnitab. DeMore [40] a étudié les réactions de  $O(^1D)$  avec quelques hydrocarbures dans l'argon liquide et a montré que les vitesses de réaction des hydrocarbures saturés étaient directement proportionnelles au nombre de liens CH. Il a utilisé la photolyse de l'ozone à 253.7 nm pour produire  $O(^1D)$  et a analysé les produits chimiquement. Ainsi  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  et néo- $C_5H_{12}$  devraient avoir des constantes de vitesse respectivement 1.5, 2 et 3 fois plus grandes que celle de  $CH_4$ . Les constantes relatives obtenues en laboratoire sont données au Tableau 6. La théorie de DeMore semble donc être vérifiée aussi pour néo- $C_5H_{12}$ , un hydrocarbure qui n'était pas inclus dans sa publication. C'est une autre indication aussi que la constante relative de Cvetanović pour néo- $C_5H_{12}$  est peut-être un peu trop élevée.

TABLEAU 6

Désactivation de O(<sup>1</sup>D) par les hydrocarbures

CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	néo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Références
1.0	1.67	2.13	n.m. <sup>a</sup>	DeMore [40]
1.0	1.23	1.92	3.17	Cvetanović [38, 41]
1.0	n.m.	2.12	2.74	Ce travail
1.0	1.45	2.06	2.96	Moyenne
1	1.5	2	3	Théorie de DeMore

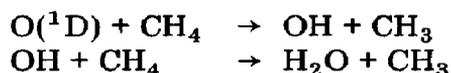
<sup>a</sup>Non mesuré.

A notre connaissance, les constantes relatives de HCl, de OCS et de SO<sub>2</sub> n'avaient pas été mesurées avant le présent travail. Les réactions de O(<sup>1</sup>D) avec ces molécules peuvent être intéressantes dans les études sur les lasers chimiques.

### *Implications dans la haute atmosphère*

Dans la stratosphère, à une altitude où évolueront les transports supersoniques, d'énormes quantités de gaz seront déversés et perturberont l'équilibre naturel. Les mécanismes de réactions devront tenir compte de certaines réactions très rapides avec les états excités de l'atmosphère, en particulier, les réactions impliquant H<sub>2</sub>O.

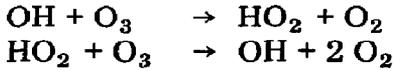
A d'autres altitudes dans l'atmosphère, les réactions étudiées dans ce travail ont plus ou moins d'importance selon les constantes de vitesse et selon les concentrations des espèces en présence. Par exemple, en bas de 40 km d'altitude, CH<sub>4</sub> réagit principalement par:



où la première réaction est la plus importante dans la basse stratosphère [42]. Le méthane est mélangé uniformément jusqu'à une altitude d'environ 20 km dans un rapport de mélange de 10<sup>-6</sup> puis décroît rapidement avec l'altitude pour disparaître presque complètement dans la basse stratosphère [43, 44]. L'atome d'oxygène O(<sup>1</sup>D) et le radical OH proviennent respectivement des deux réactions suivantes:



La réaction (10) est l'une des plus importantes réactions qui produisent OH dans l'atmosphère de 0 à 50 km [45, 46]. De plus, la photodissociation indirecte de H<sub>2</sub>O produite par les réactions (9) et (10) suivie de la décomposition catalytique de O<sub>3</sub> par OH est de la plus grande importance pour l'étude de l'équilibre stratosphérique de l'ozone. Le mécanisme suivant est utilisé fréquemment par les théoriciens pour la destruction de l'ozone:



Quand nous avons commencé ce travail, la grande inconnue était la constante relative de réaction de  $\text{O}(^1\text{D})$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport à la désactivation par  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ . Les théoriciens devaient faire des hypothèses et, en général, ils ont sous-estimé l'importance de la réaction  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ . D'autres hypothèses ont été faites aussi qui n'étaient pas basées sur des mesures en laboratoire.

La réaction entre  $\text{O}(^1\text{D})$  et  $\text{CO}_2$  est très importante pour expliquer la stabilité de la concentration de  $\text{CO}_2$  sur Mars. En effet, McElroy et Hunten [47] ont proposé que dans la haute atmosphère de Mars, les atomes O produits par la photolyse de  $\text{CO}_2$ , dans l'ultraviolet en bas de 165 nm, sont à l'état  $\text{O}(^1\text{D})$  et qu'une réaction bimoléculaire rapide entre  $\text{O}(^1\text{D})$  et  $\text{CO}_2$  forme  $\text{CO}_3$  qui se stabilise par émission d'un photon et enfin que  $\text{CO}_3$  et CO réagissent assez rapidement pour former deux molécules  $\text{CO}_2$ .

Dans l'atmosphère, les atomes  $\text{O}(^1\text{D})$  sont enlevés presque exclusivement par désactivation par  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  puis avec une certaine contribution par  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{O}_3$  selon l'altitude. Les constantes relatives de désactivation de  $\text{O}(^1\text{D})$  par ces molécules sont donc très importantes dans l'atmosphère et nous voulons reprendre ici quelques discussions dans cette optique. La désactivation par  $\text{CO}_2$  est strictement négligeable à toutes les altitudes et on veut éviter de le prendre comme base de comparaison pour une discussion relative à l'atmosphère.

A cause des grandes déviations des constantes relatives de désactivation de  $\text{O}(^1\text{D})$  observées dans la littérature [12] pour les constituants minoritaires de l'atmosphère, en particulier  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$ , nous allons réévaluer ces constantes relatives. Nous utiliserons seulement les publications qui donnent  $K_D$  par rapport aux constituants majoritaires,  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  ou qui ont inclus  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$  dans leur série de constantes relatives.

Voyons d'abord quelles sont les valeurs des constantes relatives de désactivation de  $\text{O}(^1\text{D})$  par les gaz les plus importants de l'atmosphère, et ceci basé sur les travaux de laboratoire. Nous ferons ensuite une comparaison de ces constantes avec les valeurs qui ont déjà été utilisées par les théoriciens pour interpréter les phénomènes aéronomiques comme par exemple les profils d'émission ou les profils de concentration de l'ozone dans la stratosphère et la mésosphère.

Premièrement, la constante relative de désactivation de  $\text{O}(^1\text{D})$  par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  a été mesurée directement (ou les constantes de vitesse de désactivation par  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  relativement à un autre gaz ont été mesurées par une même méthode) par Young *et al.* [48], Warneck et Sullivan [49], DeMore [50], Von Ellenrieder *et al.* [51], Loewenstein [52], Clark et Noxon [14], Snelling [23] et notre travail. Les résultats obtenus sont respectivement 0.77, 0.48, 1.0, 0.87, 0.64, 0.78, 0.70 et 0.72 et la moyenne de  $k^{\text{N}_2}/k^{\text{O}_2} = 0.75 \pm 0.14$  devrait être utilisée dans les modèles de l'atmosphère. Il est

maintenant reconnu que cette constante relative est inférieure à l'unité et il faut en tenir compte en référant au travail de Wallace et Hunten [53], par exemple, qui ont utilisé une valeur de 5.

Nous obtenons des constantes relatives presque identiques de 5.1 et 5.0 pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport à  $\text{O}_2$  et à notre connaissance, notre travail est le seul où ces deux constantes ont été mesurées dans le même système. Seulement trois autres résultats ont été publiés pour la constante relative de  $\text{CH}_4$ , *i.e.* seulement trois autres publications incluent  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ . Young *et al.* [48], Paraskevopoulos et Cvetanović [38] et Donovan *et al.* [54] ont obtenu respectivement 3.7, 6.0 et 7.5 où les deux dernières sont normalisées à  $\text{O}_2$  avec la constante relative  $k^{\text{N}_2}/k^{\text{O}_2}$  de 0.75 calculée ci-dessus. La moyenne des quatre mesures est de

$$k^{\text{CH}_4}/k^{\text{O}_2} = 5.6 \pm 1.4.$$

Les résultats pour la réaction  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$  sont beaucoup moins consistants. En effet, Biedenkapp *et al.* [55], Langley et McGrath [56], Scott et Cvetanović [39], Fortin *et al.* [22] et Lissi et Heicklen [57] obtiennent respectivement 0.68, 0.63, 4.2, 2.6 et 11.2. La première et les deux dernières publications n'avaient pas inclus  $\text{O}_2$  et sont normalisées à  $\text{O}_2$  comme ci-dessus. Les deux premières valeurs ont déjà été mises en doute [23] et ne sont pas retenues; elles sont d'ailleurs presque dix fois plus basses que la nôtre. La moyenne des trois dernières valeurs et de la nôtre est de  $k^{\text{H}_2\text{O}}/k^{\text{O}_2} = 5.8 \pm 3.3$ . Il est clair que cette constante relative doit être mesurée avec plus de précision.

Si on inclut notre travail, sept mesures différentes de la constante relative de la réaction de  $\text{O}(^1\text{D})$  avec  $\text{O}_3$  ont été publiées. Les résultats sont 11.6, 1.6, 4.3,  $\sim 5$ , 1.3, 7.5 et 8.0 et ont été obtenus respectivement par Snelling et Bair [58], Biedenkapp et Bair [15], Von Ellenrieder *et al.* [51], Gilpin *et al.* [16], Langley et McGrath [59], Lissi et Heicklen [57] et notre travail. Encore une fois, les résultats de Biedenkapp et Bair [15] et de Langley et McGrath [59] ne sont pas retenus. Snelling et Bair [58] et Lissi et Heicklen [57] ont mesuré la constante avec  $\text{N}_2$  plutôt que  $\text{O}_2$  et nous l'avons normalisée à  $\text{O}_2$  comme précédemment. La moyenne des cinq mesures qui restent est de  $k^{\text{O}_3}/k^{\text{O}_2} = 7.3 \pm 2.6$ .

La constante relative de  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O}$  est importante aussi pour calculer la production de  $\text{NO}$  dans la stratosphère et l'accord est très bon entre toutes les mesures de la constante par rapport à un des deux constituants majeurs de l'atmosphère. Les huit mesures de la constante par rapport à  $\text{O}_2$  sont 3.2, 3.2, 2.8, 2.9, 5.0, 3.3, 2.8 et 3.3 et ont été obtenues respectivement par Preston et Cvetanović [60], Donovan *et al.* [54], Yamazaki [61], Young *et al.* [48], DeMore [50], Paraskevopoulos *et al.* [62], Scott et Cvetanović [39] et notre travail. Nous avons multiplié les trois premières par 0.75 parce qu'elles avaient été mesurées dans une série de constantes relatives qui n'incluait pas  $\text{O}_2$ . La moyenne est de  $k^{\text{N}_2\text{O}}/k^{\text{O}_2} = 3.3 \pm 0.7$  et est en très bon accord avec notre résultat de  $3.3 \pm 0.5$ .

TABLEAU 7

Constantes relatives de  $O(^1D)$  dans l'atmosphère

$k^{N_2O}/k^M$	$k^{CH_4}/k^M$	$k^{H_2O}/k^M$	$k^{O_3}/k^M$	Références
$4.1 \pm 1.4$	$7.0 \pm 2.7$	$7.3 \pm 5.1$	$9.1 \pm 4.5$	Laboratoire
			$>2.7$	Hunt [63]
		10	10	Hunt [64]
		1.2		Hampson [65]
		10		Dütsch [66]
		0.26	0.26	Hestvedt [67]
		$<2.5$		Crutzen [68]
		1-10	$<10$	Leovy [69]
		5		Crutzen [70]
		4	3	3
	4.9	4.4	Wofsy <i>et al.</i> [44]	

Voyons maintenant les implications de ces constantes relatives dans l'atmosphère. La production de OH dans la stratosphère par la photodissociation indirecte de la vapeur d'eau sera proportionnelle à la production de  $O(^1D)$  avec un facteur de proportionnalité de  $2(k^{H_2O}/(0.79 k^{N_2} + 0.21 k^{O_2})) \times X^{H_2O}$ , où  $X^{H_2O}$  est la fraction molaire de vapeur d'eau. De même, la production de OH par  $O(^1D) + CH_4$  et la production de NO par  $O(^1D) + N_2O$  seront proportionnelles à la production de  $O(^1D)$  avec un facteur semblable. A l'aide des résultats de laboratoire, nous avons calculé les rapports  $k^G/k^M$  pour  $G = N_2O, H_2O, CH_4$  et  $O_3$  où  $k^M = 0.79 k^{N_2} + 0.21 k^{O_2} = (0.80 \pm 0.11) k^{O_2}$ . Ces résultats sont donnés au Tableau 7 avec quelques valeurs utilisées par les théoriciens. En résumé, avant que nous commencions notre travail, et même après, les théoriciens ont sous-estimé en général les constantes de réaction de  $O(^1D)$  avec les constituants minoritaires de l'atmosphère.

#### Désactivation de $O_2(^1\Sigma)$

Les constantes relatives de la désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$  que nous avons mesurées ont été présentées au Tableau 4. Puisque la majorité des publications portent sur les constantes absolues de désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$ , nous normalisons nos valeurs relatives à la constante absolue de Snelling [23] qui obtient  $k^{O_3} = (2.3 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ . Cette valeur est confirmée aussi par Gilpin *et al.* [16] qui obtiennent  $k^{O_3} = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ . (Les constantes de vitesses sont toujours données en  $cm^3$  molécule $^{-1}$  s $^{-1}$ .) Nos constantes absolues calculées sont données au Tableau 8, en ordre croissant, avec les valeurs de la littérature pour fins de comparaisons.

Tel que nous l'avons déjà remarqué, la plupart des travaux ont fourni des constantes absolues de désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$  et tous ont mesuré l'émission de cet état excité à 762 nm. La différence réside dans le mode de production de  $O_2(^1\Sigma)$ . Un certain nombre de travaux ont utilisé la réaction

TABLEAU 8

Constantes absolues de désactivation ( $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) de  $\text{O}_2(^1\Sigma)$ 

Gaz	Références					
	Ce travail	16,30	33	13,14	71	31 <sup>a</sup>
Ar	<2.8 - 15 <sup>b</sup>	5.8 - 18	1.5 - 17		<1 - 16	1 - 14
SF <sub>6</sub>	<2.8 - 16	5.7 - 16	1.5 - 15			
O <sub>2</sub>	n <sup>c</sup>	4.5 - 16	1.5 - 16	1.5 - 16	~1 - 15	
N <sub>2</sub>	n	1.8 - 15	2.2 - 15	2.0 - 15	3.0 - 15	1 - 14
CO	<1.2 - 14	4.3 - 15		3 - 15		
N <sub>2</sub> O	(4.6 ± 4.5) - 14	7.0 - 14	1.9 - 13			
OCS	(5.5 ± 3.5) - 14					
HCl	(6.7 ± 3.5) - 14					
CH <sub>4</sub>	(9.2 ± 6.6) - 14	1.1 - 13	7.5 - 14			5 - 14
CO <sub>2</sub>	(2.3 ± 1.2) - 13	4.4 - 13	3 - 13	3 - 13	1.5 - 13	2 - 13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(3.3 ± 1.8) - 13		3.6 - 14			
néo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(4.1 ± 2.8) - 13					
H <sub>2</sub>	(9.2 ± 4.3) - 13	1.1 - 12	4 - 13		4.0 - 13	
H <sub>2</sub> O	(5.1 ± 2.1) - 12	3.3 - 12	5 - 12		4.0 - 12	4 - 12
O <sub>3</sub>	(2.3 ± 0.5) - 11	2.5 - 11				

<sup>a</sup> Constantes mesurées relativement à  $k_w$  et corrigées par Derwent et Thrush [32].<sup>b</sup> 2.8 - 15 veut dire  $2.8 \times 10^{-15}$ .<sup>c</sup> Négligeable.

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$  pour produire  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  où  $\text{O}(^1\text{D})$  était produit soit par la photolyse éclair de  $\text{O}_3$  dans la bande de Hartley [15, 16, 23], soit par la photolyse de  $\text{O}_2$  dans l'ultraviolet à 147 nm [13, 14, 25, 26] ou par la photolyse éclair de  $\text{O}_2$  [28 - 30, 72]. D'autres ont produit  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  par la réaction  $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{O}_2(^1\Delta)$  où ce dernier était produit par une décharge micro-onde dans l'oxygène [31 - 33, 71].

Les mesures les plus directes sont probablement celles de Gilpin *et al.* [16], de Becker *et al.* [33] et celles du groupe de Welge qui a utilisé la photolyse éclair de  $\text{O}_2$  [28 - 30]. Ces auteurs ont tous observé la décroissance de l'émission de  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  à 762 nm en fonction du temps et des pressions des gaz à étudier.

Les résultats de Young et Black [25] ne sont pas inclus dans le tableau car ils sont beaucoup plus élevés que tous les autres et ne semblent pas fiables. Arnold *et al.* [31] ont mesuré la constante de désactivation  $k_M$  de  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  par les gaz M par rapport à la désactivation sur les parois  $k_w$  et en déduisent  $k_M$  en utilisant deux valeurs de  $k_w$  de  $1300 \text{ s}^{-1}$  et de  $65 \text{ s}^{-1}$ . Derwent et Thrush [32] ont corrigé leur valeur de  $k_M$  pour  $M = \text{H}_2\text{O}$  comme ceci: Arnold *et al.* ont mesuré  $k_\Delta/k_w = 21 \text{ l/mol}$  où  $k_\Delta$  est la constante de vitesse de la réaction  $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2(^1\Sigma)$  de sorte que sans utiliser de valeur pour  $k_w$  on peut obtenir  $k_M/k_w$  et ensuite utiliser la valeur de  $k_\Delta$  de Derwent et Thrush en corrigeant aussi par un facteur de 2 pour tenir compte du temps de vie de  $\text{O}_2(^1\Sigma)$ . Le tableau donne les

valeurs corrigées de la même manière pour tous les gaz M. O'Brien et Myers [71] mesurent aussi  $k_M/k_w$  mais leur technique pour obtenir  $k_w$  semble plus précise que celle de Arnold *et al.* [31].

Stuhl et Niki [71] et Derwent et Thrush [32] ont mesuré aussi les constantes de désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$  par  $H_2$  et  $H_2O$  et ont obtenu respectivement  $1.0 \times 10^{-12}$  et  $3.7 \times 10^{-13}$  pour  $H_2$  et  $5.5 \times 10^{-12}$  et  $4.7 \times 10^{-12}$  pour  $H_2O$ , ce qui est en accord avec les autres résultats. Si on tient compte des incertitudes expérimentales, nos résultats sont tous en accord avec ceux de Filseth *et al.* [30].

Becker *et al.* [33] ont mesuré des constantes relatives puis ont calculé les constantes absolues citées ici à partir de la valeur de  $k^{O_2} = 1.5 \times 10^{-16}$  de Noxon [13]. Ces auteurs mesurent en réalité  $K_\Sigma/(k_w^o + k_s)$  où  $k_w^o$  est la constante de désactivation de  $O_2(^1\Sigma)$  sur les parois à 0.5 mTorr de  $O_2$  et  $k_s$  est la probabilité de transition radiative. Ils prennent la valeur de  $0.08 \text{ s}^{-1}$  de Wallace et Hunten [53]. Pour calculer leurs  $K_\Sigma$ , ils supposent ensuite (ils n'affirment pas) que  $k_w^o$  est reproductible. Par contre, ils remarquent que les conditions des parois de leur cellule d'acier inoxydable de 220 m<sup>3</sup> peuvent être détériorées considérablement par une pression partielle assez grande de NO. Cet effet n'est réversible que très lentement par pompage et en faisant circuler de l'oxygène activé pendant un certain temps à travers la cellule.

Bien que nous obtenions une constante absolue quatre fois plus petite que Becker *et al.* [33] pour  $N_2O$  et neuf fois plus grande pour  $C_3H_8$ , nos résultats s'accordent parfaitement pour les constantes de vitesse plus importantes de  $CO_2$  et  $H_2O$ . Nos incertitudes sont des limites extrêmes tandis que Becker *et al.* ne donnent pas d'indication de la précision de leurs mesures mais puisque leur  $k_w^o$  peut varier, les erreurs peuvent être assez grandes.

Le bon accord montré dans le Tableau 8 entre nos résultats et ceux de la littérature pour  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$  confirme que la valeur de Snelling [23] et de Gilpin *et al.* [16] de  $k^{O_3} = 2.3 \times 10^{-11}$  que nous avons utilisée pour normaliser nos résultats est correcte. Nos constantes absolues auraient été systématiquement trop basses si on avait utilisé la valeur de  $k^{O_3} = 7 \times 10^{-12}$  de Izod et Wayne [26] et de Biedenkapp et Bair [15].

## Références

- 1 M. Gauthier et D. R. Snelling, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 4317.
- 2 D. R. Snelling et M. Gauthier, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 254.
- 3 M. Gauthier et D. R. Snelling, *Chem. Phys. Lett.*, 20 (1973) 178.
- 4 J. F. Noxon, *Space Sci. Rev.*, 8 (1968) 92.
- 5 S. M. Silverman, *Space Sci. Rev.*, 11 (1970) 341.
- 6 A. Vallance Jones, *Space Sci. Rev.*, 11 (1971) 776.
- 7 L. Wallace et J. W. Chamberlain, *Planet. Space Sci.*, 2 (1959) 60.
- 8 H. I. Schiff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 171 (1970) 188.
- 9 M. Nicolet, *Planet. Space Sci.*, 20 (1972) 1671.
- 10 R. J. Donovan et D. Husain, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 489.
- 11 H. I. Schiff, *Ann. Géophys.*, 28 (1972) 67.
- 12 R. J. Cvetanović, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1452.

- 13 J. F. Noxon, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1852.
- 14 I. D. Clark et J. F. Noxon, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 1033.
- 15 D. Biedenkapp et E. J. Bair, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 6119.
- 16 R. Gilpin, H. I. Schiff et K. H. Welge, *J. Chem. Phys.*, 55 (1971) 1087.
- 17 R. F. Heidner III, D. Husain et J. R. Wiesenfeld, *J.C.S. Faraday Trans. II*, 69 (1973) 927.
- 18 R. F. Heidner III et D. Husain, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5 (1973) 819.
- 19 J. W. Chamberlain, *Physics of the Aurora and Airglow*, Academic Press, New York, 1961, p. 580.
- 20 D. M. Hunten et M. B. McElroy, *Rev. Geophys.*, 4 (1966) 303.
- 21 R. F. Heidner III, D. Husain et J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.*, 16 (1972) 530.
- 21aD. Biedenkapp et E. J. Bair, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 6119.
- 21bD. J. Giachardi et R. P. Wayne, *Proc. Roy. Soc.*, A330 (1972) 131.
- 22 C. J. Fortin, D. R. Snelling et A. Tardif, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2747.
- 23 D. R. Snelling, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 257.
- 24 D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 395.
- 25 R. A. Young et G. Black, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2311.
- 26 T. P. J. Izod et R. P. Wayne, *Proc. Roy. Soc.*, A308 (1968) 81.
- 27 K. H. Welge, S. Filseth et F. Stuhl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73 (1969) 911.
- 28 F. Stuhl et K. H. Welge, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1870.
- 29 S. V. Filseth et K. H. Welge, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 171 (1970) 226.
- 30 S. V. Filseth, A. Zia et K. H. Welge, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5502.
- 31 S. J. Arnold, M. Kubo et E. A. Ogryzlo, *Adv. Chem. Ser.*, 77 (1968) 133.
- 32 R. G. Derwent et B. A. Thrush, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 2036.
- 33 K. H. Becker, W. Groth et U. Schurath, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 259.
- 34 C. R. Wellman, *Analyt. Chem.*, 36 (1964) 697.
- 35 M. Gauthier, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec 1973; publiée au Centre de recherches pour la défense, Valcartier, Québec: DREV R-704/74.
- 36 M. J. E. Gauthier et D. R. Snelling, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) à paraître.
- 37 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, pp. 514 - 610.
- 38 G. Paraskevopoulos et R. J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7572.
- 39 P. M. Scott et R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 1440.
- 40 W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 391.
- 41 P. Michaud, G. Paraskevopoulos et R. J. Cvetanović, résultats non publiés, 1973, cité par Cvetanović [12].
- 42 M. Nicolet, *Ann. Géophys.*, 26 (1970) 531.
- 43 R. P. Lowe et D. McKinnon, *Can. J. Phys.*, 50 (1972) 668.
- 44 S. C. Wofsy, J. C. McConnell et M. B. McElroy, *J. Geophys. Res.*, 77 (1972) 4477.
- 45 J. C. McConnell, M. B. McElroy et S. C. Wofsy, *Nature*, 233 (1971) 187.
- 46 H. Levy II, *Planet. Space Sci.*, 20 (1972) 919.
- 47 M. B. McElroy et D. M. Hunten, *J. Geophys. Res.*, 75 (1970) 1188.
- 48 R. A. Young, G. Black et T. G. Slinger, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4758.
- 49 P. Warneck et J. O. Sullivan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 159.
- 50 W. B. DeMore, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4309.
- 51 G. Von Ellenrieder, E. Castellano et H. J. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 152.
- 52 M. Loewenstein, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 2282.
- 53 L. Wallace et D. M. Hunten, *J. Geophys. Res.*, 73 (1968) 4813.
- 54 R. J. Donovan, D. Husain et L. J. Kirsch, *Chem. Phys. Lett.*, 6 (1970) 488.
- 55 D. Biedenkapp, L. G. Hartshorn et E. J. Bair, *Chem. Phys. Lett.*, 5 (1970) 379.
- 56 K. F. Langley et W. D. McGrath, *Planet. Space Sci.*, 19 (1971) 413.
- 57 E. Lissi et J. Heicklen, *J. Photochem.*, 1 (1972/73) 39.
- 58 D. R. Snelling et E. J. Bair, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 228.

- 59 K. F. Langley et W. D. McGrath, *Planet. Space Sci.*, 19 (1971) 416.
- 60 K. F. Preston et R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 2888.
- 61 H. Yamazaki, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3269.
- 62 G. Paraskevopoulos, K. F. Preston et R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 3907.
- 63 B. G. Hunt, *J. Atmos. Sci.*, 23 (1966) 88.
- 64 B. G. Hunt, *J. Geophys. Res.*, 71 (1966) 1385.
- 65 J. Hampson, Chemiluminescent emissions observed in the stratosphere and mesosphere, dans *Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère*, Presses Universitaires de France, Paris, 1966, p. 393.
- 66 H. U. Dütsch, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 94 (1968) 483.
- 67 E. Hesstvedt, *Geofys. Publ.*, 27 (1968) 1.
- 68 P. J. Crutzen, *Tellus*, 21 (1969) 368.
- 69 C. B. Leovy, *J. Geophys. Res.*, 74 (1969) 417.
- 70 P. J. Crutzen, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96 (1970) 320.
- 71 R. J. O'Brien et G. H. Myers, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 3832.
- 72 F. Stuhl et H. Niki, *Chem. Phys. Lett.*, 7 (1970) 473.