

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 174 - 1976

Détermination de l'abondance de constituants
minoritaires de la stratosphère par
spectrométrie d'absorption infrarouge

par

C. MULLER

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

"Détermination de l'abondance de constituants minoritaires de la stratosphère par spectrométrie d'absorption infrarouge" est une thèse présentée à l'Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences - Mai 1976.

VOORWOORD

"Détermination de l'abondance de constituants minoritaires de la stratosphère par spectrométrie d'absorption infrarouge" is een proefschrift voorgedragen aan de Universiteit Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) voor het bekomen van de titel van Doctor in de Wetenschappen - Mei 1976.

FOREWORD

"Détermination de l'abondance de constituants minoritaires de la stratosphère par spectrométrie d'absorption infrarouge" is a thesis submitted in fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Sciences at the Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) May 1976.

VORWORT

"Détermination de l'abondance de constituants minoritaires de la stratosphère par spectrométrie d'absorption infrarouge" ist eine Dissertation, die zur Université Libre de Bruxelles (Faculté des Sciences) für den Titel Doktor der Wissenschaften vorgestellt wurde - Mai 1976.

DETERMINATION DE L'ABONDANCE DE CONSTITUANTS MINORITAIRES DE
LA STRATOSPHERE PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

par

C. MULLER

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	5
<u>CHAPITRE I</u> : Méthode d'observation	15
I.1. Conditions d'observation du spectre d'absorption de la stratosphère	15
I.2. Ballon et nacelle	20
I.3. Le spectromètre du type Fastie	22
I.4. Le spectromètre à grille de type Girard	24
I.5. Le spectromètre de type Czerny-Tuner	30
<u>CHAPITRE II</u> : Résultats d'observations stratosphériques	34
II.1. Lancements effectués	34
II.2. Spectres solaires	36
II.3. Spectres du méthane	36
II.4. Spectres du dioxyde d'azote	44
II.5. Spectres du monoxyde d'azote	48
<u>CHAPITRE III</u> : Interprétation des résultats d'observation	54
III.1. Méthodes d'interprétation	54
III.1.1. Lois de l'absorption stratosphérique	54
III.1.2. Propriétés moléculaires	64
III.1.3. Interprétation des raies isolées	69
III.1.4. Interprétation de multiplets de raies et de spectres contaminés	71

III.2. Distribution verticale du dioxyde de carbone dans la stratosphère - Essai de validité des méthodes	74
III.3. Distribution verticale du méthane stratosphérique	77
III.3.1. Paramètres de raie du méthane	77
III.3.2. Le méthane stratosphérique	83
III.4. Distribution verticale du monoxyde d'azote stratosphérique	94
III.4.1. Paramètres de raie du monoxyde d'azote	94
III.4.2. Le monoxyde d'azote stratosphérique	99
III.5. Distribution verticale du dioxyde d'azote stratosphérique	119
III.5.1. Paramètres de raie du dioxyde d'azote	119
III.5.2. Le dioxyde d'azote stratosphérique	145
<u>CHAPITRE IV</u> : Conclusions	156
IV.1. Méthodes de traitement	157
IV.2. Le méthane stratosphérique comme indicateur de l'intensité du transport vertical	157
IV.3. La photochimie des oxydes d'azote stratosphériques - observations de NO et de NO ₂	161
Appendice I. Approximation de Whiting au profil de Voigt	168
Appendice II. Systèmes d'unités	170
Références	172

Résumé

Ce travail est consacré à l'acquisition et à l'interprétation de spectres solaires infrarouges obtenus à partir de nacelles de ballons stratosphériques au cours de vols effectués de 1967 à 1974. On étudie plus spécialement les absorptions telluriques observées lorsque la distance zénithale du soleil est supérieure à 90° . Des méthodes nouvelles sont présentées en vue de traduire les observations en termes d'abondance des composés minoritaires de la stratosphère. Ces méthodes nous ont conduit aux premières déterminations des oxydes d'azote NO et NO₂ et également à celle du méthane dans la stratosphère. L'obtention de tels résultats a exigé une étude spectroscopique des bandes observées en considérant tous les paramètres de raie (position, intensité, énergie du niveau fondamental, demi-largeur de Lorentz).

Les quatre chapitres décrivent successivement les processus d'acquisition, de traitement et d'interprétation des observations. Le premier d'entre eux comprend la discussion de la méthode d'observation, des instruments utilisés et des opérations de lancement; le deuxième est consacré aux résultats des vols et à une discussion qualitative. Le troisième chapitre traite des interprétations, notamment des lois de l'absorption stratosphérique et des méthodes de calcul. Les différentes molécules sont ensuite analysées et les résultats de nos observations, comparés à ceux d'autres auteurs. Le quatrième chapitre présente les conclusions et une comparaison de nos résultats avec les modèles théoriques tant du point de vue de la dynamique atmosphérique que du point de vue photochimique.

Samenvatting

Dit werk behandelt het verwerven en de interpretatie van zonnespectra in het infrarood bekomen door middel van stratosferische ballonschuiten tijdens de periode 1967-1974. In het bijzonder bestudeert men de waargenomen aardse absorptie voor zenithafstanden van de zon groter dan 90° . Nieuwe methoden worden voorgesteld ten einde de waarnemingen in termen van een te veel aan minderheidsbestanddelen in de stratosfeer te kunnen vertalen. Deze methoden hebben ons geleid tot de eerste waarnemingen van de stikstofoxyden NO en NO₂ alsmede tot deze van methaan in de stratosfeer. Het bekomen van dergelijke resultaten vereist een spectroscopische studie van de waargenomen spectraalbanden door het beschouwen van alle lijnparameters (plaats, intensiteit, energie van de grondtoestand, halve-breedte van Lorentz).

Die vier hoofdstukken beschrijven achtereenvolgens de methoden voor de verwerving, de gegevenverwerking en de interpretatie van de waarnemingen. Het eerste hoofdstuk bespreekt de waarnemingsmethode, de gebruikte instrumenten en de lanceerverrichtingen; het tweede is gewijd aan de vluchresultaten en aan een kwalitatieve bespreking. Het derde hoofdstuk behandelt de interpretaties, in het bijzonder wat betreft de wetten van de stratosferische absorptie en de berekeningsmethoden. De verschillende moleculen worden vervolgens geanalyseerd en de resultaten van onze waarnemingen worden vergeleken met deze van andere vorsers. Het vierde hoofdstuk stelt de conclusies voor en een vergelijking van onze resultaten met de theoretische modellen zowel met het oog op de atmosferische dynamica als met het oog op de fotochemie.

Abstract

This work deals with acquisition and interpretation of infrared solar spectra obtained from stratospheric balloons gondolas flown between 1967 and 1974. The telluric absorptions observed when the solar zenith angle is greater than 90° are especially studied. The new interpretation methods presented lead us to the first determinations of the nitrogen oxides NO and NO₂. Methane results are also presented. In each case, the line parameters of the observed bands have been studied (position, strength, energy of the fundamental level, Lorentz half-width).

Four chapters describe successively the acquisition, treatment and interpretation of the observations. The first one discusses the observational method, the instrumentation and the launchings operations. The second one deals with flight results and a qualitative discussion. The third one is centered on the interpretations with special emphasis on atmospheric absorption laws and computation methods. The different molecules are then analysed and the results of our observations are compared with those of other authors. The fourth chapter presents a comparison of our results with published theoretical models taking into account both atmospheric dynamics and photochemistry.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Erwerbung und Auslegung infraroten Sonnenspektren, die mit Hilfe stratosphärischen Ballonen zwischen 1967 und 1974 erhalten wurden, studiert. Insbesondere werden die tellurischen Absorptionen für Sonneabstände grösser als 90° analysiert. Neue Methoden um die Häufigkeit der stratosphärischen Minderheitskomponenten zu bestimmen werden festgestellt. Diese Methoden fügen zu den ersten Bestimmungen der Stickstoffoxyden NO und NO_2 sowie Methan in der Stratosphäre. Um diese Ergebnisse zu erhalten wurde eine spektroskopische Analyse der beobachteten Spektralbanden mit Hilfe aller Linieparameter (Position, Intensität, Energie des Grundniveaus, Lorentz Halbbreite) durchgeführt.

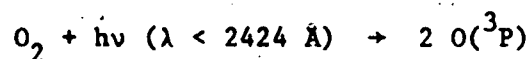
Die vier Abschnitte beschreiben nacheinander die Erwerbungsverfahren, die Behandlung und die Auslegung der Beobachtungen. Der erste Abschnitt beschreibt die Beobachtungsmethode, die gebrauchten Instrumente und das Anlassen der Ballone. Der zweite Abschnitt gibt die Beobachtungsergebnisse und eine qualitative Diskussion. Im dritten Abschnitt wird die Auslegung erklärt insbesondere die Absorptionsgesetze in der Stratosphäre und die Rechenmethoden. Die verschiedenen Moleküle werden dann analysiert und die Ergebnisse werden mit den von anderen Werken verglichen. Der vierte Abschnitt vergleicht unsere Ergebnisse mit theoretischen Modellen im Gebiet der atmosphärischen Dynamik und Photochemie.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail traite de l'observation in situ des composants mineurs de la stratosphère par spectrométrie d'absorption infrarouge. Les constituants étudiés sont le méthane CH_4 , les oxydes d'azote NO et NO_2 , la vapeur d'eau H_2O et le dioxyde de carbone CO_2 . La détermination des distributions verticales de ces constituants est requise en raison de leur action directe ou indirecte sur l'ozone atmosphérique formé dans la stratosphère.

La stratosphère (Figure 1), couche atmosphérique dont le gradient de température est positif, est située immédiatement au-dessus de la troposphère et fait encore partie de l'homosphère caractérisée par la constance des concentrations relatives des gaz principaux (N_2 , O_2 , Ar). L'altitude de la tropopause, zone de séparation entre la troposphère et la stratosphère, varie suivant la latitude, la saison et les conditions météorologiques; le minimum est de l'ordre de 7 kilomètres aux pôles et le maximum atteint 17 kilomètres dans les régions tropicales. A nos latitudes, son altitude moyenne est de l'ordre de 12 kilomètres. La tropopause au sommet de la stratosphère est située à une altitude de l'ordre de 50 kilomètres.

La stratosphère est le siège de processus photochimiques importants qui déterminent la pénétration du rayonnement solaire ultraviolet. Le point de départ est la photodissociation de l'oxygène moléculaire qui donne naissance à un cycle de réactions proposé par Chapman (1930) :



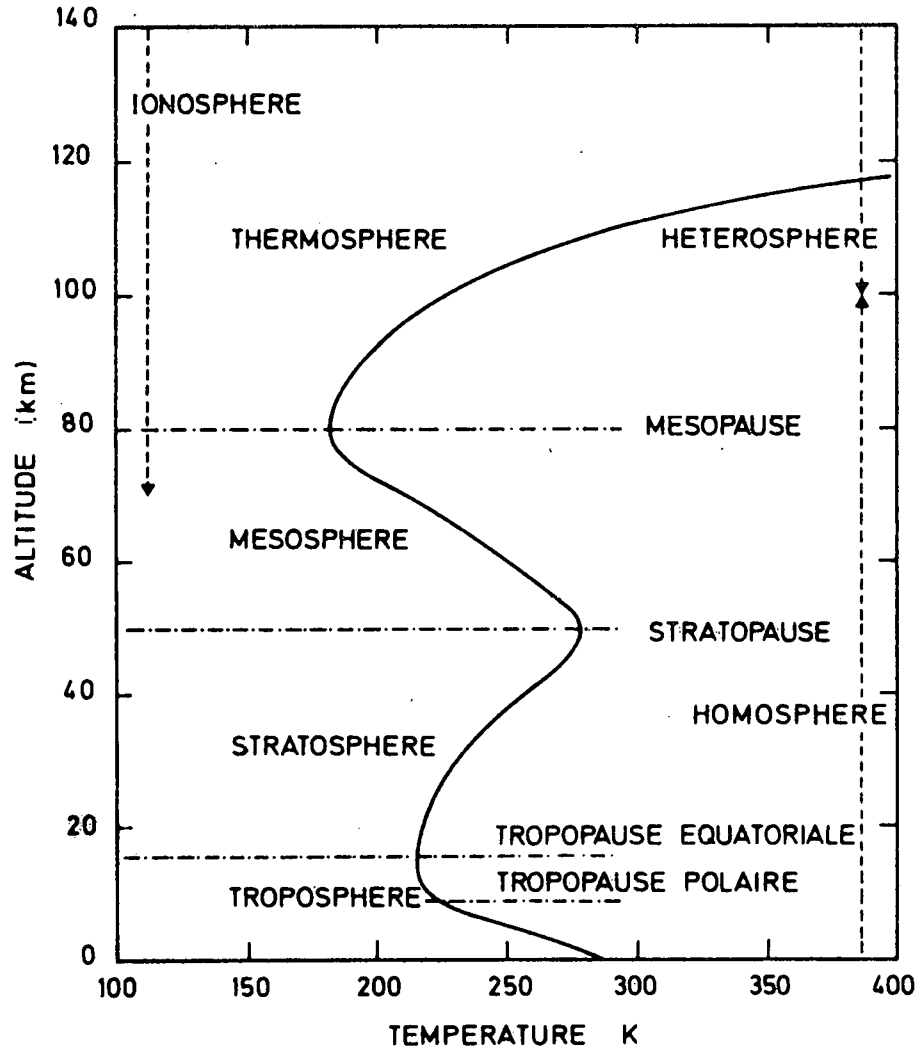
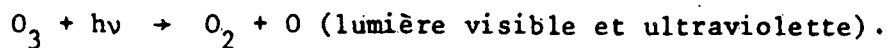
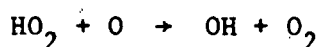


Fig. 1.- Couches de l'atmosphère terrestre définies par leur structure thermique et leur composition.



On voit qu'il existe ainsi une formation d'ozone et d'oxygène atomique dont les concentrations respectives varient en fonction de l'altitude. Ces seules équations suffisent à rendre compte de la présence d'une couche d'ozone dans la stratosphère et dans la mésosphère. Cependant, ce système d'équations devait être complété (Bates et Nicolet, 1950) par l'introduction de l'effet des composés de l'hydrogène et notamment des radicaux hydroxyles et peroxyles OH et HO₂. Les réactions chimiques de l'hydrogène intervenant dans l'atmosphère ont été revues récemment par Nicolet (1975). Les chaînes hydrogénées entraînent une perte d'oxygène non a priori par des réactions attaquant à la fois l'ozone et l'oxygène atomique dans l'atmosphère supérieure.

Au niveau de la stratopause et dans la mésosphère, les réactions introduites par Bates et Nicolet (1950) conduisant à la reformation de O₂ sont représentées par le cycle catalytique suivant :



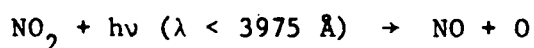
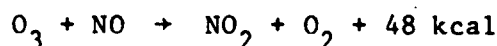
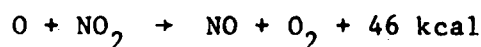
La présence de H₂O et de CH₄ conduit à la réduction de la concentration d'ozone d'un facteur 2 au niveau de la stratopause et de plus d'un facteur 100 dans la mésosphère (Nicolet, 1971).

Dans la stratosphère inférieure, l'action des radicaux hydroxyles et peroxyles se manifeste par le cycle attaquant directement l'ozone



mais ces dernières réactions ne jouent qu'un rôle quantitatif secondaire.

Le cycle catalytique introduit par les oxydes d'azote entraîne (Crutzen, 1970) une réduction de la concentration d'ozone :



L'introduction de cette chaîne catalytique a conduit différents auteurs (Johnston, 1971; Crutzen, 1971, ... etc.) à envisager les effets sur la stratosphère d'une injection anthropogénique d'oxydes d'azote. Cependant, alors que des estimations théoriques sur les conséquences d'effets liés à l'activité humaine étaient publiés, les conditions propres à la stratosphère naturelle n'étaient que très imparfaitement connues. C'est pourquoi, un des objets de ce travail a été de déterminer pour la première fois la distribution verticale des oxydes d'azote présents dans la stratosphère.

Ce travail fournit également, par les observations du méthane, une détermination indirecte des propriétés du transport vertical de la stratosphère. Il permet de fixer des limites aux coefficients de transport dans la stratosphère en se basant sur la comparaison avec un modèle théorique (par exemple : Nicolet et Peetermans, 1973, Chang, 1975). En effet la distribution verticale du méthane venant de la troposphère n'est influencée que par des réactions de destruction en phase gazeuse.

Les résultats concernant la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone stratosphériques n'apportent pas d'éléments essentiellement nouveaux par rapport aux observations d'autres auteurs et aux théories existantes ; ces deux constituants sont considérés en première approximation comme étant en mélange dans la stratosphère ; pour cette raison, ils permettent de vérifier les méthodes utilisées, tant du point de vue de l'instrumentation que de l'interprétation des spectres observés.

Avant ce travail, les observations stratosphériques de spectrométrie infrarouge effectuées à des distances zénithales supérieures à 90° n'avaient jamais fait l'objet d'études quantitatives. En vue d'obtenir des concentrations absolues, nous avons introduit une méthode consistant à la fois à diviser le trajet optique en plusieurs couches homogènes en pression et température et à reconstruire le spectre à partir des données de raie. La réalisation de cette opération requiert un ensemble de programmes de calcul mais le caractère des calculs effectués exige un compromis délicat entre l'optimisation du temps de calcul et les précisions souhaitées.

De plus, la connaissance du spectre demandée par une telle opération est généralement supérieure à celle qui est requise habituellement ; il est nécessaire en effet de connaître les positions, intensités et demi-largeurs de raie dans les conditions de chaque couche. Des tables de données de base existaient pour le dioxyde de carbone et le méthane. Les données concernant CH_4 sont controversées par de nombreux auteurs tandis que celles de CO_2 sont généralement admises. Dans le cas des oxydes d'azote NO et NO_2 , aucune table complète n'existait et il a été nécessaire de déterminer les paramètres requis à partir de données de la littérature. Dans le cas du dioxyde d'azote, les constantes de la bande fondamentale ν_3 n'étaient même pas déterminées au moment de l'analyse des premiers spectres : une extrapolation à partir des résultats d'autres bandes a été confirmée ultérieurement par des mesures expérimentales.

En conséquence, la partie majeure du travail a été consacrée à la détermination des données d'intensité, ce sujet ayant été pratiquement négligé jusqu'il y a peu de temps dans les déterminations expérimentales visant surtout des études de position. En général, nous avons déterminé les demi-largeurs de raie en tenant compte des meilleures valeurs de la littérature. Cependant, dans le cas où celle-ci ne fournissait aucune donnée ou présentait des données trop dispersées, nous avons adopté la valeur déterminée par la théorie des collisions. Une variation rotationnelle de la demi-largeur n'a été introduite que dans le cas de CO_2 , et CH_4 où les publications théoriques concordent entre elles et sont vérifiées expérimentalement.

Les problèmes d'instrumentation et de mise en oeuvre des appareils d'observation stratosphérique font également l'objet d'une étude dans le cadre de ce travail, car les résultats d'observation provenant d'instruments différents doivent être soumis à une étude comparative. Si le spectromètre, le système de pointage et la nacelle stratosphérique utilisée sont analysés, les effets de résolution sont particulièrement mis en évidence, car l'usage du spectromètre à grille de Girard permet notamment la résolution de raies individuelles.

Dans le cas d'une raie individuelle, la distribution verticale du constituant est obtenue en utilisant les intensités observées en fonction de la distance zénithale, les paramètres de la raie et ceux du modèle atmosphérique. Le système d'équations non linéaires liant les concentrations locales aux intensités de raie observées est résolu par une méthode itérative de Newton-Raphson.

En fin de compte, nous avons été amenés à diviser le travail en quatre chapitres reproduisant les différents processus d'acquisition, de traitement et d'interprétation des données.

Le premier chapitre décrit la méthode d'observation utilisée dans la stratosphère. Un premier paragraphe analyse les aspects spécifiques des observations effectuées à haute altitude lorsque le soleil est sous l'horizon. Ensuite, un deuxième paragraphe concerne le système d'observation : le ballon stratosphérique et la nacelle stabilisée équipée d'un pointeur solaire. Les autres paragraphes traitent essentiellement des spectromètres dont les résultats sont interprétés dans ce travail. Deux de ces instruments, mis en oeuvre par l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, ont réclamé une participation de notre part pour le choix des domaines de longueur d'ondes et les opérations de lancement.

Le second chapitre est consacré aux résultats d'observation. Après une description des conditions de vol, les spectres observés sont ensuite présentés dans l'état où ils ont été amenés en vue de l'interprétation, tout en introduisant chaque fois une discussion qualitative. Ainsi, les spectres ont été classés en divers paragraphes (II.2 à II.5) par principal constituant présent : spectres solaires purs, spectres du méthane, spectres du monoxyde d'azote et spectres du dioxyde d'azote, car chaque spectre inclut des raies de plusieurs constituants. Le spectre atmosphérique est toujours celui d'un mélange gazeux: par exemple des raies du méthane sont présentes dans les intervalles de la bande ν_3 du dioxyde d'azote et réciproquement, la bande $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 se superpose à des multiplets du méthane.

Le chapitre III traite en détail de notre interprétation des spectres décrits au chapitre II. Le premier paragraphe est consacré aux méthodes d'interprétation et notamment au calcul de spectres synthétiques et à la technique itérative de Newton-Raphson utilisée en vue d'obtenir la distribution verticale des constituants. Le deuxième paragraphe fournit les résultats relatifs au dioxyde de carbone déterminés à partir des spectres utilisés pour l'analyse du monoxyde d'azote. Le troisième paragraphe présente l'analyse des spectres du méthane et la discussion des paramètres moléculaires. Le quatrième

paragraphe traite du monoxyde d'azote. Dans ce dernier cas, les paramètres de raie sont d'abord déterminés et les spectres analysés à la fois par un calcul de spectres synthétiques et des méthodes d'interprétation de raies isolées. Les résultats ainsi obtenus au cours des vols du spectromètre à grille en mai 1973 et mai 1974 ont conduit à la découverte de la variabilité du monoxyde d'azote. Nos résultats sont ensuite comparés à ceux d'autres auteurs. Des raies solaires du monoxyde de carbone présentes dans la région spectrale étudiée sont également analysées en vue de vérifier la contamination éventuelle par les raies du monoxyde d'azote.

Le dioxyde d'azote est traité finalement au moyen de paramètres de raie que nous avons aussi déterminés, discutés et comparés aux résultats des travaux les plus récents. L'interprétation est basée sur le calcul de spectres synthétiques et sur l'analyse de raies individuelles. Nous montrons que les distributions verticales obtenues concordent entre elles. En outre, l'accord observé dans le cas des spectres de mai 1974, entre les résultats obtenus à partir de raies individuelles différentes, confirme la valeur utilisée des paramètres d'intensité de raies.

Le quatrième chapitre présente les conclusions de notre travail: d'abord une discussion de l'apport présenté par les méthodes introduites et ensuite une comparaison des résultats d'observation avec les modèles théoriques de différents auteurs. La comparaison des modèles de diffusion avec les résultats du méthane montre que les coefficients de diffusion turbulente K_{\min} et K_{\max} utilisés dans les modèles à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique donnent des résultats concordant avec nos observations. Cependant, si une limite inférieure du coefficient de diffusion turbulente peut être déduite, il apparaît qu'une limite supérieure requiert encore des déterminations plus précises aux altitudes de l'ordre de 40 kilomètres.

Nous comparons ensuite aux différents modèles photochimiques les résultats de la distribution verticale de NO et de NO₂ tels qu'ils ont été obtenus, soit séparément soit simultanément, avec les différents modèles

photochimiques. Si les modèles concordent généralement (accord à posteriori) avec les résultats aux altitudes où des observations ont été effectuées, il y a divergence entre eux, là où les observations manquent. Il apparaît donc nécessaire de multiplier les observations au voisinage de la tropopause et dans la stratosphère supérieure à l'altitude d'au moins 40 kilomètres. Les modèles du rapport des concentrations de NO et de NO₂ divergent fortement entre eux. Aucun modèle ne rend compte d'une variation du contenu en oxyde d'azote de la stratosphère d'une année à l'autre, car les conditions de calcul sont encore trop simplifiées par rapport aux conditions stratosphériques réelles.

Nos plus vifs remerciements s'adressent en tout premier lieu à M. le professeur Nicolet pour les conseils hautement avisés qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail qu'il nous a suggéré et pour l'accueil qu'il nous a offert à l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique.

Nous exprimons notre gratitude aux membres du jury de l'Université Libre de Bruxelles, à M. le professeur Coutrez, Président, à M. le professeur Deprins, Secrétaire, à M. le professeur Colin et à M. le professeur M. Nicolet, mon directeur de thèse qui a accepté de lire patiemment chaque page de la première version de mon texte et d'y apporter les corrections nécessaires. Nous tenons particulièrement à remercier M. Girard, professeur à l'École supérieure d'Optique de Paris qui a conçu et réalisé le spectromètre que nous avons utilisé et a accepté d'être également membre de notre jury.

Il nous est aussi très agréable de remercier toute l'équipe des observations infrarouges de l'Institut d'Aéronomie Spatiale, en particulier, M. Ackerman, qui la dirige, Madame Gottignies et MM. Frimout et Lippens qui nous ont initié aux problèmes des opérations de lancement et à la technique de l'instrumentation infrarouge et qui nous ont apporté le fruit de leur expérience lors des nombreuses discussions que nous avons eues avec eux.

Nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui ont participé avec nous à certains aspects de nos recherches, en particulier, M. Sauval de l'Observatoire Royal de Belgique, M. Maignan de la Société Nationale Industrielle Aérospatiale de France; Mademoiselle Giraudet, Madame Louisnard et M. Fontanella de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales de France pour les nombreux échanges que nous avons eus avec eux.

Nous tenons encore à exprimer notre gratitude à tous les techniciens des ateliers d'électronique et de fine mécanique de l'Institut d'Aéronomie Spatiale qui ont préparé les instruments d'observation stratosphérique ainsi qu'au personnel de la base de lancement de ballons stratosphériques du Centre National d'Etudes Spatiales de France à Aire sur l'Adour.

Nous remercions MM. Brasseur et Hautfenne qui ont accepté de relire le dernier texte de ce travail et qui par une lecture attentive et experte ont contribué à donner à ce texte sa forme définitive.

Nos remerciements s'adressent enfin aux membres du secrétariat de l'Institut d'Aéronomie Spatiale pour le soin apporté à la présentation de ce travail.

CHAPITRE I. METHODE D'OBSERVATION

I.1. Conditions d'observation du spectre d'absorption de la stratosphère

La méthode de spectrométrie d'absorption utilise un spectromètre embarqué à bord d'une plateforme stratosphérique, dont le système optique d'entrée est orienté vers la source lumineuse lointaine qu'est le Soleil.

La technique particulière employée consiste à suivre, à partir de l'altitude du plafond du ballon (supérieure à 30 kilomètres) le coucher du Soleil jusqu'à ce que celui-ci soit masqué par l'horizon, ce qui correspond aux longueurs d'onde infrarouges au moment où le trajet est tangent à la tropopause.

Ces distances zénithales supérieures à 90° constituent des conditions optimales d'épaisseur optique et permettent de détecter les très faibles concentrations de constituants stratosphériques. Cette situation géométrique représentée à la figure I.1 montre que le rayonnement solaire traverse l'atmosphère suivant sa plus grande section. La variation de l'élévation solaire permet d'obtenir une information sur la distribution verticale des absorbants répartis sur ce trajet optique. On notera aussi avec Graham et al. (1969) et Goldman et Snider (1975) que la réfraction joue un rôle négligeable au-dessus de l'altitude de quinze kilomètres dans les domaines visible et infrarouge.

Le domaine spectral utilisé est le proche infrarouge où sont situées les bandes de vibration-rotation des molécules polyatomiques qui y présentent des spectres de raies permettant une interprétation quantitative. Ce résultat exige une connaissance complète du mécanisme de l'absorption. Les paramètres d'intensité et de forme de raie, spécifiques à chaque constituant, dépendent

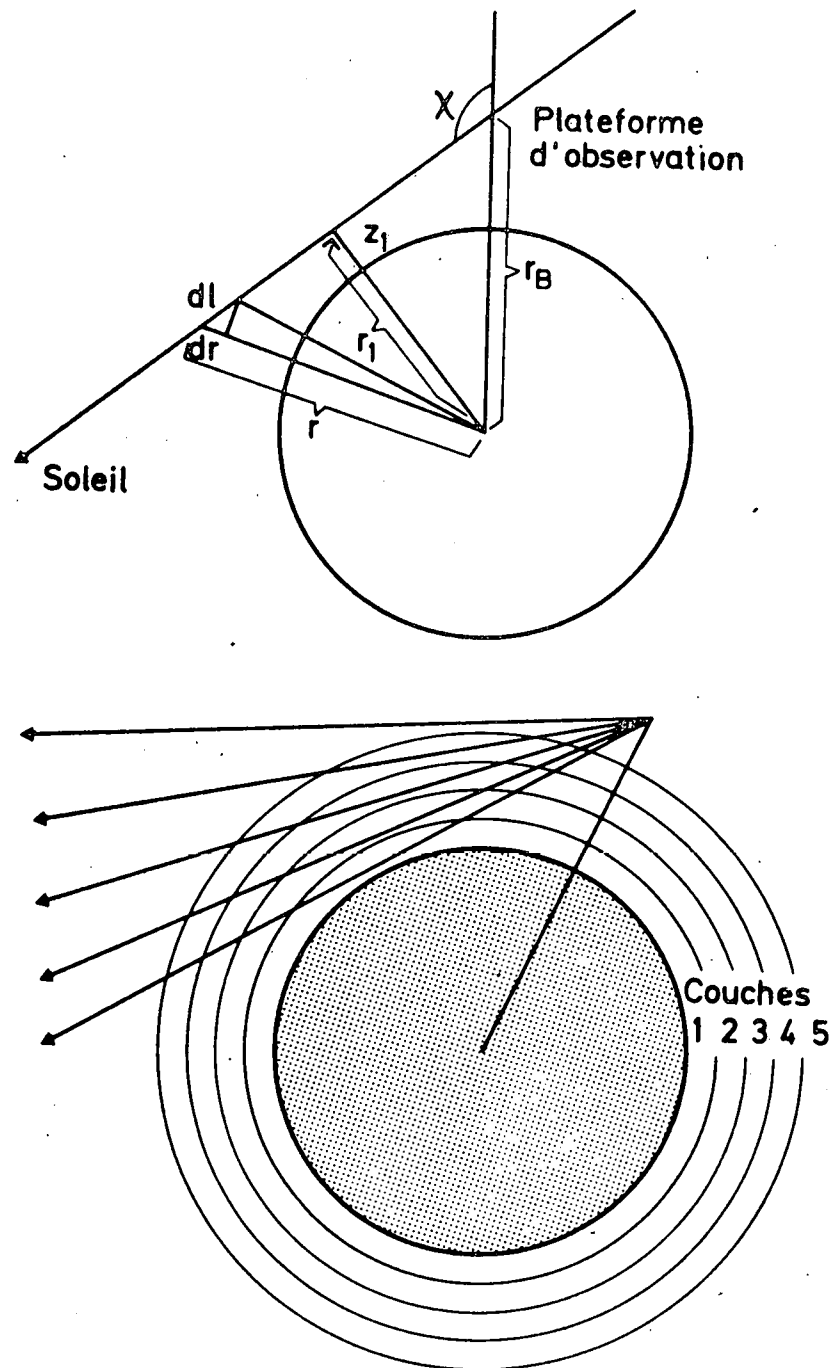


Fig. I.1.- a : Positions relatives de la Terre, de la plateforme d'observation et du Soleil lors d'observations du limbe terrestre; on y voit les différents paramètres géométriques intervenant lors de la division en couches de l'atmosphère.
 b : Schéma montrant qu'un coucher de soleil conduit à parcourir des couches atmosphériques de plus en plus basses.

également de l'altitude par l'intermédiaire de la pression et de la température ainsi qu'on le montre en détail au troisième chapitre consacré aux interprétations.

Les trajets optiques à des distances zénithales supérieures à 90° donnent principalement une information sur les concentrations à l'altitude la plus proche de la surface terrestre; cette propriété est illustrée à la figure I.2 où l'épaisseur optique est représentée en fonction de l'altitude au-dessus de ce point tangent. On voit que la plus grande partie de l'épaisseur optique est comprise dans une couche de trois kilomètres au-dessus de l'altitude du point tangent. La situation géométrique envisagée fournit donc une interprétation simple dans les cas de mélange.

Comme nos observations ont été effectuées à partir d'altitudes du ballon situées entre 35 et 40 kilomètres, elles offrent donc 20 à 25 minutes de temps d'observation entre le moment où le soleil se couche au niveau du sol et celui où ses rayons n'atteignent plus le pointeur solaire. La variation de l'altitude du rayon rasant en fonction du temps est représentée à la figure I.3 montrant que la variation d'altitude, lente au début, s'accélère ensuite conduisant à une courbe d'allure parabolique. Ceci indique aussi que dans le cas d'un spectre enregistré au moyen d'un spectromètre explorateur, à chaque élément spectral correspondra une altitude déterminée du rayon rasant.

La variation de la distance de la zone du rayon rasant à celle du ballon en fonction de la distance zénithale a peu d'importance car les phénomènes stratosphériques sont relativement indépendants des variations horizontales à cette échelle. L'expérience révèle en effet peu de différence entre les sondages stratosphériques de stations proches.

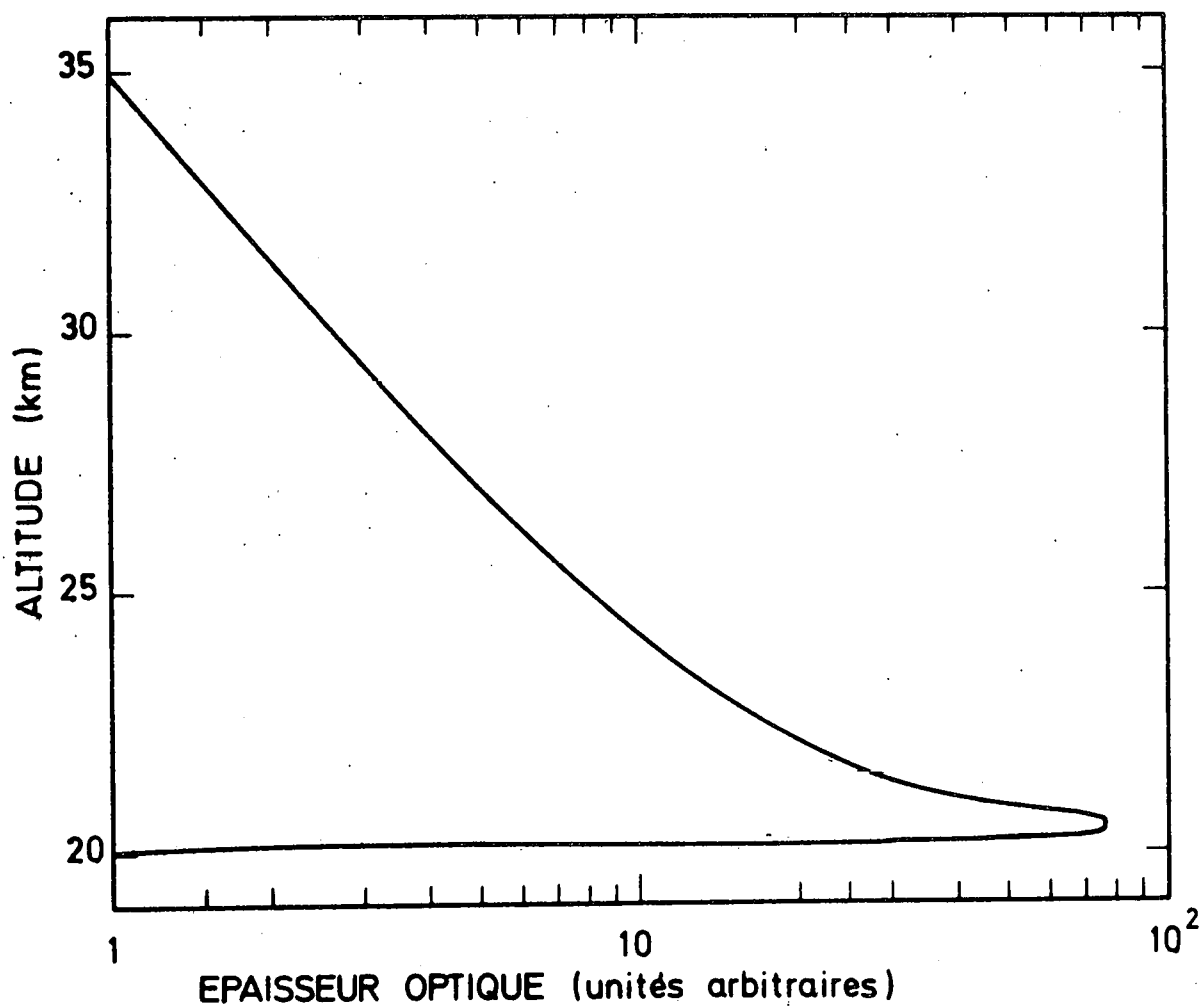


Fig. I.2.- Epaisseur optique d'un composant atmosphérique, supposé en mélange, en fonction de l'altitude au dessus d'une altitude de rayon rasant de vingt kilomètres et pour un observateur supposé à l'infini.

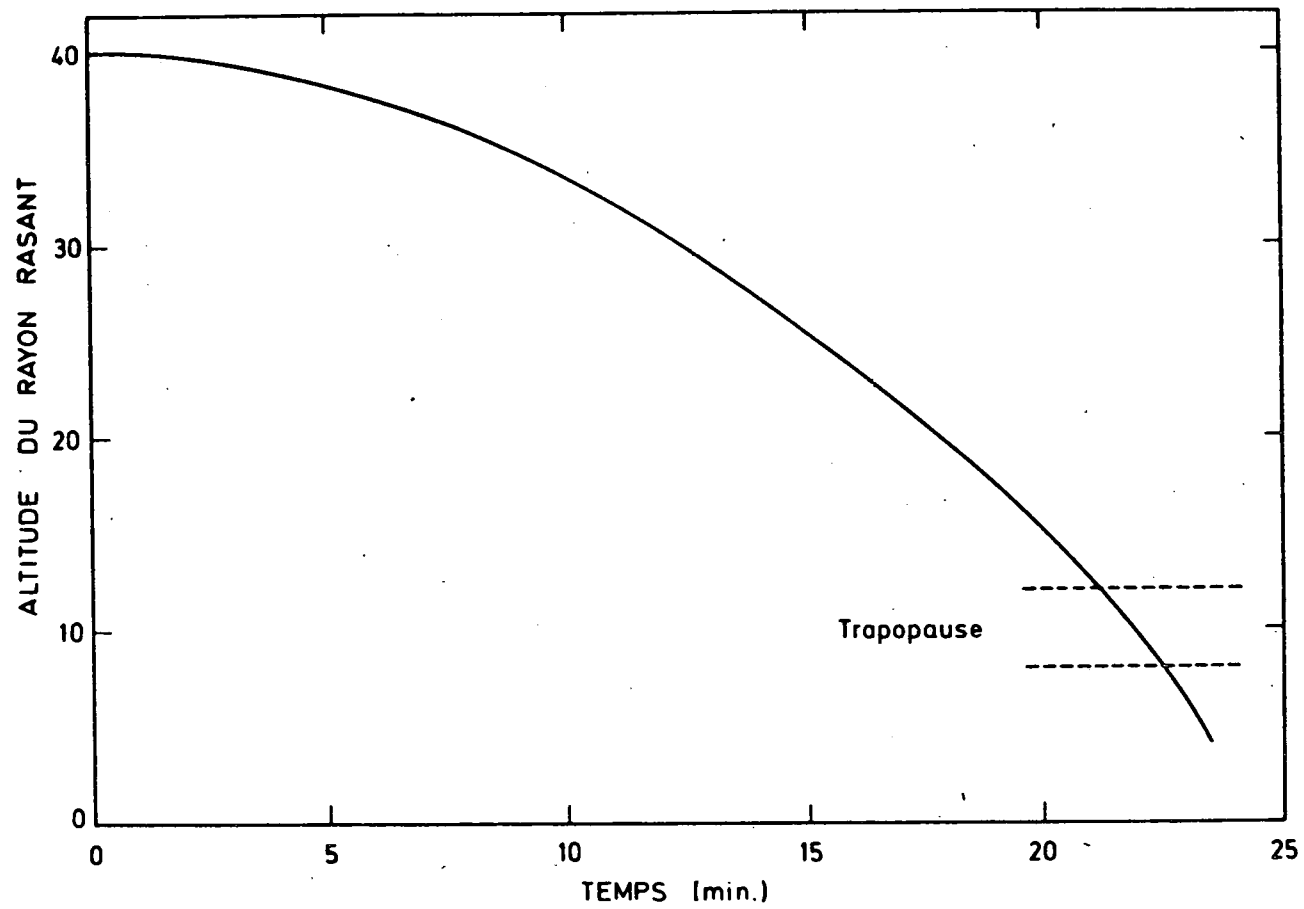


Fig. I.3.- Altitude du rayon rasant en fonction du temps après le coucher de soleil local ($\chi = 90^\circ$) pour une altitude d'observation de quarante kilomètres.

Ces observations stratosphériques peuvent en principe être réalisées au coucher ou au lever du soleil. En pratique, seul le coucher a été utilisé, car un lancement avant le lever du soleil nécessite une ascension dans l'air stratosphérique froid sans que l'instrument soit soumis au rayonnement solaire susceptible de le rechauffer. D'autre part, la phase d'acquisition de la visée solaire est également plus difficile car elle est réduite à un temps très court. Au contraire, dans le cas du coucher, le pointage du soleil s'effectue alors que celui-ci est suffisamment au-dessus de l'horizon.

I.2. Ballon et nacelle

En vue de couvrir un domaine d'altitude étendu, la méthode utilisée exige une altitude de plafond de l'instrument la plus élevée possible; celle-ci est atteinte actuellement par des ballons de forme naturelle dont le volume est voisin de $300\ 000\ \text{m}^3$. Ces ballons, constitués d'un film de polyéthylène pur de $3\ \mu\text{m}$ d'épaisseur découpé en fuseaux sondés bord à bord, sont gonflés à l'hydrogène (*) à la base de lancement d'Aire sur l'Adour du Centre National d'Etudes Spatiales de France. L'altitude de plafond atteinte avec la nacelle utilisée est de quarante kilomètres. Les lancements antérieurs au 23 septembre 1972 ont été effectués au moyen de ballons de forme tétraédrique de $85\ 000\ \text{m}^3$ et l'altitude du plafond était voisine de 35 kilomètres.

Tous les vols dont les observations sont analysées dans ce travail ont été effectués pour l'Institut d'Aéronomie Spatiale à la base d'Aire sur l'Adour ($\lambda = 0^\circ$, $\varphi = 43^\circ\ 16'\text{N}$), à l'exception d'un cas où les mesures publiées par le groupe de l'Université de Denver (Colorado) ont été utilisées. L'inversion semestrielle des vents stratosphériques est telle que le vent souffle de mai à septembre d'Ouest en Est et le reste de l'année d'Est en Ouest. La période la plus favorable à l'obtention de durées de plafond

(*) L'hélium est préféré dans les centres américains.

élevées se situe à l'inversion des vents et se reflète dans le choix des dates des vols stratosphériques de l'Institut d'Aéronomie.

Les conditions de vent stratosphérique étant remplies, la situation de lancement optimale requiert un vent faible au sol (< 4 m/sec), en vue de permettre le gonflage du ballon, et également l'absence de rafales provoquant des chocs au lancement. Le ciel doit être clair afin d'éviter les turbulences associées à certains nuages et le givrage de la charge utile lors de l'ascension.

La nacelle stabilisée utilisée est du type "Astrolabe" et sa structure mécanique décrite par Van Ransbeeck (1969) est conçue pour des expériences scientifiques répétées suivies de récupérations après parachutage.

Le fonctionnement opérationnel comporte une phase d'acquisition de la visée solaire suivie d'une phase de poursuite optique. La phase d'acquisition consiste à orienter la nacelle en hauteur et en azimuth. Un magnétomètre et un gyroscope d'horizon réglés avant le lancement commandent les mécanismes d'asservissement de la nacelle. Le passage en pointage automatique s'effectue au moment déterminé par une horloge de bord. L'orientation de la nacelle est alors asservie aux informations des capteurs solaires. Le capteur azimuthal grossier mesure la différence d'éclairement de cellules photovoltaïques sur l'axe de visée, le champ étant de $+ 10^\circ$. Les capteurs fins détectent la différence de l'intensité de l'image des bords du soleil formée dans le plan focal d'une lentille. Son champ est de 5° et sa précision supérieure à 20 secondes d'arc. Le poids total de la nacelle est de l'ordre de 300 kg. L'instrumentation de mesure proprement dite contribue à la moitié du poids. La stabilité du pointage est assurée par un contrôle des trois axes principaux d'inertie, l'axe principal étant appelé axe de roulis tandis que les deux autres sont appelés axes de tangage et de lacet. L'ensemble des "actuateurs" comprend des roues d'inertie associées à des masselottes de désaturation et à des moteurs couplés.

I.3. Le spectromètre du type Fastie

Le spectromètre de type Fastie, qui a d'abord été utilisé, est un instrument classique à réseau et à fentes. Son schéma de principe est représenté à la figure I.4. Une lentille en servofrax ($As_2 S_3$) focalise l'image du soleil sur la fente d'entrée, le faisceau est modulé à 400 Hz par un diapason placé devant celle-ci, la rotation du réseau est commandée par un système à came auquel est associé également une roue passant devant la fenêtre d'entrée dont une partie est opaque au rayonnement infrarouge de longueur d'onde supérieure à $2,5 \mu m$ de manière à obtenir un zéro optique. L'instrument d'une distance focale de 40 cm est équipé d'un réseau Bausch and Lomb de 64×64 mm de surface gravée de 300 traits par mm, utilisé dans le premier ordre.

Cet instrument a été utilisé pour observer le spectre solaire dans un intervalle compris entre trois et quatre microns où la résolution obtenue, d'abord de 6 cm^{-1} a ensuite été portée à $2,5 \text{ cm}^{-1}$ par une meilleure adaptation des fentes d'entrée et de sortie. Le détecteur est une cellule photoconductrice au sélénure de plomb. L'électronique associée à ce spectromètre est décrite par Frimout (1969). La chaîne de mesure est composée d'un préamplificateur et d'un filtre passe-bas suivis de trois chaînes de détection synchrone, chacune réglée suivant une sensibilité différente. Une seconde chaîne assure l'entretien des oscillations du diapason et stabilise la phase pour permettre la détection synchrone. La pression, la température ainsi que les paramètres technologiques de la nacelle sont également repris et mesurés au moyen de commutateurs permettant d'utiliser une même chaîne de détection, d'amplification et de télémétrie.

La télémétrie associée à cette expérience est une télémétrie analogique à 8 canaux. Trois canaux sont utilisés pour la mesure proprement dite; deux autres canaux sont utilisés, l'un pour les mesures de pression et de température et l'autre pour la transmission des paramètres technologiques de la nacelle. Les trois canaux restants sont disponibles pour une expérience parallèle.

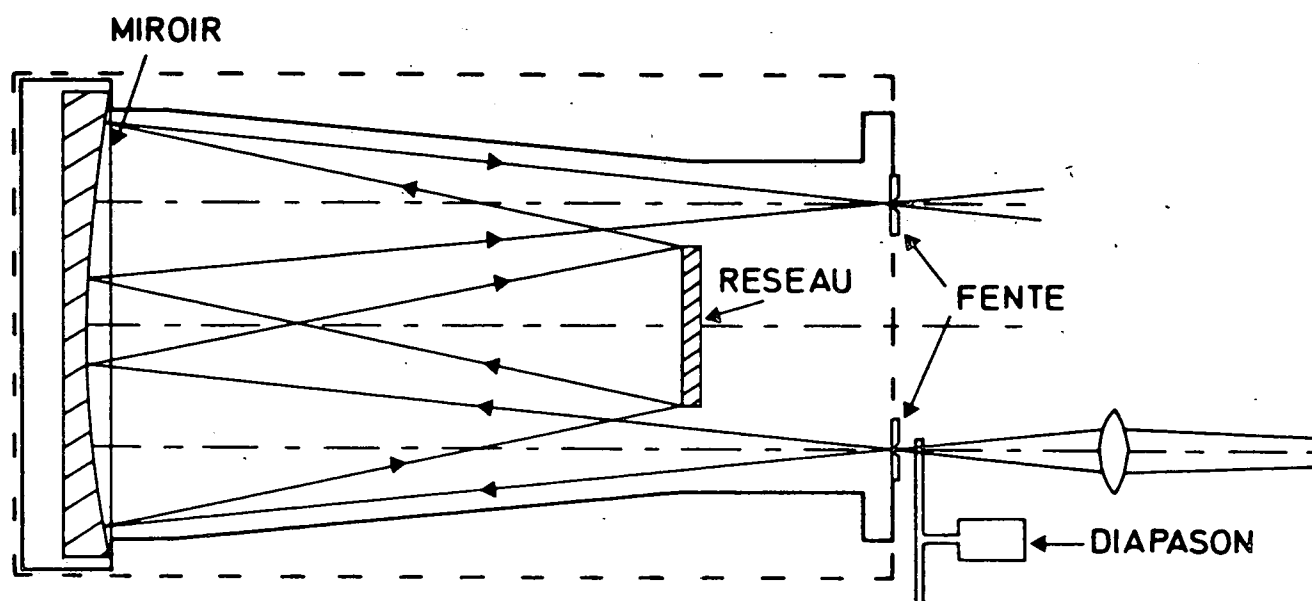


Fig. I.4.- Schéma de principe du spectromètre Fastie, la fente d'entrée est celle où le rayonnement est modulé par un diapason.

Lors du balayage spectral, le signal de mesure optique est remplacé par des tensions de référence permettant la vérification de la linéarité du système de mesure. Ces niveaux jouent un rôle important lorsque le traitement du spectre se fait par digitalisation automatique des enregistrements analogiques. L'usage de trois gammes permet de suivre les détails du spectre même dans des régions où le signal est très atténué. Ces trois gammes sont réglables et peuvent être adaptées suivant l'altitude de vol du ballon.

I.4. Le spectromètre à grille de type Girard

Le spectromètre à grille de type Girard est également un spectromètre explorateur où les éléments spectraux sont analysés les uns après les autres. Il se différencie cependant des spectromètres classiques par le remplacement des fentes d'entrée et de sortie par une grille hyperbolique.

L'instrument, développé par Girard à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (France) est représenté sur la figure I.5. Au moyen d'un télescope de type Cassegrain, l'image du soleil est formée sur la grille d'entrée par l'intermédiaire d'un réseau présélecteur. Celui-ci délimite l'énergie introduite dans le spectromètre par rejet du rayonnement visible. La grille hyperbolique agit par réflexion ; elle est suivie d'un miroir parabolique taillé hors de l'axe et du réseau principal. Après diffraction, la lumière traverse la grille en transmission et est focalisée sur le détecteur refroidi à l'azote liquide. Le faisceau lumineux est modulé par oscillation du miroir parabolique à une fréquence définie par la fréquence propre d'un ressort de torsion. Ce spectromètre est doté d'un système d'asservissement destiné à maintenir l'axe de vibration de la parabole de manière à maintenir l'alignement optique du système malgré les déformations mécaniques. Après détection, le signal est amplifié au moyen de l'électronique schématisée précédemment.

Ce montage de type Littrow correspond bien au principe de base du spectromètre à grille qui est de remplacer les fentes d'entrée et de sortie

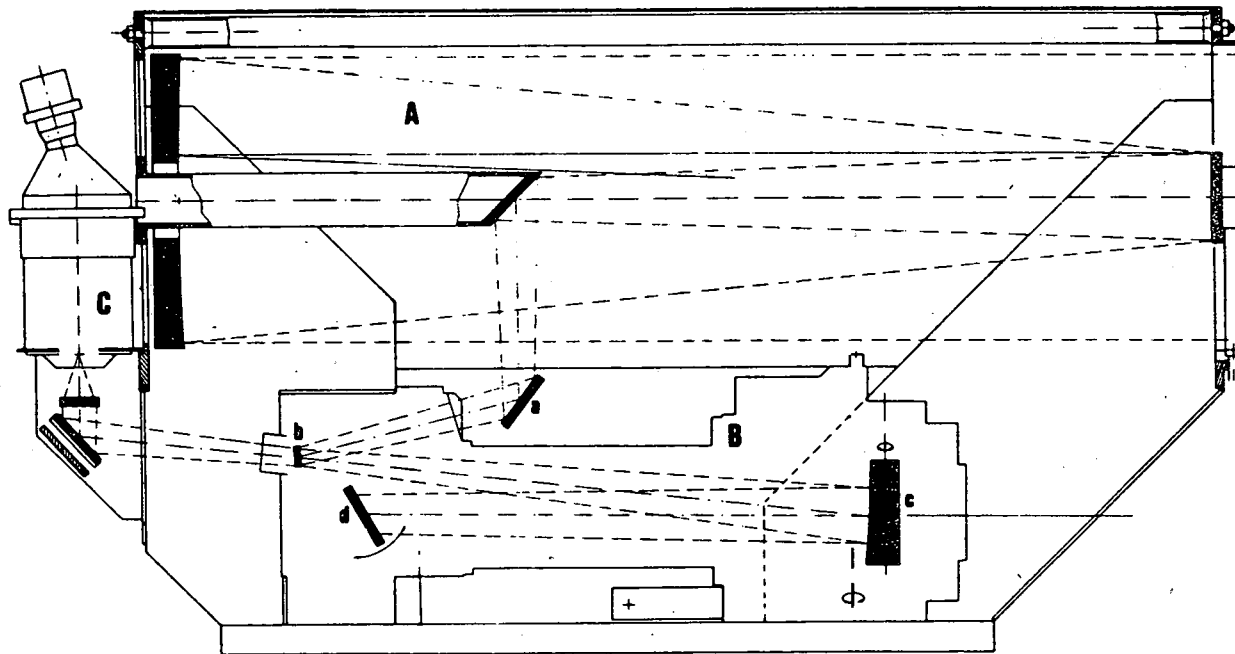


Fig. I,5.- Schéma du spectromètre à grille : A : télescope, B : spectro-
 mètre, C : détecteur; a : réseau prédisperser; b : grille;
 c : miroir parabolique; d : réseau.

du spectromètre classique par une grille. L'avantage de ce procédé est d'augmenter la luminosité tout en atteignant la résolution maximum qu'il serait possible d'obtenir en réduisant les largeurs de fente d'un spectromètre classique. Les principes théoriques en sont exposés par Girard (1963, 1967). Cet auteur a montré qu'après le passage par la grille d'entrée et diffraction par le réseau, le signal était constitué de deux composantes superposées : le spectre tel qu'il serait analysé par un spectromètre classique dont la fente aurait la largeur de la grille et le spectre correspondant à une fente de la largeur du pas de la grille. Une grille de sortie complémentaire à la grille d'entrée permet ensuite d'éliminer le signal de basse résolution par différence avec le premier signal. Ceci peut être réalisé par vibration des grilles ou, comme dans le cas de l'instrument utilisé, par vibration du miroir parabolique.

Ces principes peuvent s'exprimer de manière plus analytique par la fonction d'appareil du spectromètre à grille en suivant le raisonnement de Girard (1967). La fonction exploratrice ou coefficient de transmission de la grille peut s'écrire sous la forme suivante

$$\tau(x,y) = \frac{1}{2} C(x,y) [1 + M(x,y)] \quad (\text{I.1})$$

avec

$$0 < \tau(x,y) < 1$$

$$- 1 < M(x,y) < 1$$

La fonction $C(x,y)$ vaut 1 à l'intérieur du contour extérieur de la grille et 0 à l'extérieur de celui-ci. $M(x,y)$ est la loi de transparence de la grille, la fonction de modulation.

En éclairage monochromatique, si l'image de la grille d'entrée G_E est décalée par rapport à la grille de sortie G_S d'un intervalle x , la fonction d'appareil s'exprime :

$$\begin{aligned}
A(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(x-x',y) \tau(x',y) dx' dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(x,y) \underset{(x)}{*} \tau(x,y) dy \\
&= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,y) \underset{(x)}{*} C(x,y) dy + \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,y) \cdot M(x,y) \underset{(x)}{*} C(x,y) M(x,y) dy \\
&+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,y) \underset{(x)}{*} C(x,y) \cdot M(x,y) dy = P(x) + K(x) + O(x)
\end{aligned}$$

(au facteur de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [\tau(x',y)]^2 dx' dy$ près.) (I.2)

Le troisième terme $O(x)$ est nul si les deux demi-grilles placées de part et d'autre de l'axe des x sont symétriques et complémentaires. $P(x)$ est simplement la fonction d'appareil obtenue lorsque les grilles sont considérées comme des fentes de même largeur tandis que $K(x)$ dépend de la forme et du pas de la grille et définit la résolution de l'instrument. On conçoit que $P(x)$ est un signal parasite qu'il s'agit d'éliminer par différence.

Une solution réside dans l'usage de grilles complémentaires dont la loi de transparence s'exprime par

$$\tau_c(x,y) = \frac{1}{2} C(x,y) [1 - M(x,y)] \quad (I.3)$$

fournissant une fonction d'appareil :

$$A_c(x) = P(x) - K(x) \quad (I.4)$$

Il pourrait suffire alors de faire la différence $A(x) - A_c(x)$ pour obtenir le signal; mais cette méthode est peu pratiquée car elle postule l'utilisation de deux récepteurs ou la commutation de grille. La méthode

utilisée pour l'appareil décrit ici est le fonctionnement par oscillation; celui-ci est basé sur le fait (Girard, 1967) que, lorsque les axes x des grilles d'entrée et de sortie sont décalés, la fonction d'appareil $A(x)$ est égale à $P(x)$. Si ce décalage est réalisé au moyen d'une oscillation de l'axe optique, le signal à haute résolution sera reçu au détecteur avec une fréquence qui dans le cas traité est le double de la fréquence d'oscillation de la parabole.

L'usage d'une seule grille, utilisée une fois en transmission et une fois en réflexion permet d'éliminer le problème de la réalisation de grilles exactement complémentaires. Un avantage supplémentaire de montage est que le signal d'erreur résultant d'un désalignement du spectromètre correspondra à des fluctuations de l'intensité reçue au détecteur d'une fréquence égale à celle des vibrations de la parabole. L'asservissement utilisé sur le spectromètre utilise ce principe. Le tableau I.1 indique les cotes numériques des éléments décrits.

L'intervalle spectral obtenu lors des observations de 1973 s'étendait de 1901,2 à 1915,3 cm^{-1} . Dans le cas des observations de 1974, un filtre placé devant le détecteur permettait de sélectionner deux ordres différents du réseau et de parcourir successivement l'intervalle de 1913 à 1923 cm^{-1} pour la détection de NO et l'intervalle de 1593 à 1603 cm^{-1} pour la mesure de NO_2 . Cette dernière application implique l'usage du réseau dans des ordres élevés, en l'occurrence les 5ème et 6ème ordres.

Dans ce dernier cas, la résolution plus élevée et la plus grande régularité de la rotation du réseau ont rendu la réduction des spectres bien plus simple que dans le cas du méthane se rapportant aux vols de 1971 et 1972 traités au troisième chapitre. Dans le cas des spectres de mai 1973, une fluctuation lente du niveau du maximum a cependant nécessité la digitalisation du spectre et sa mise à niveau constant.

TABLEAU I.1.- Paramètres du spectromètre à grille

Longueur focale : 600 mm

Réseau : 59,63 traits/mm

aire 65 x 65 mm

Grille : 15 mm x 15 mm Ca F₂

pas minimum : 0,2 mm

Fréquence de vibration du miroir parabolique : 180 Hz

Télescope : Cassegrain

diamètre : 300 mm

focale : 4 m,

La résolution atteinte était proche de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, dans le cas des observations de mai 1973; dans le cas de mai 1974, elle était un peu supérieure : $0,09 \text{ cm}^{-1}$ dans l'intervalle de NO et $0,08 \text{ cm}^{-1}$ dans l'intervalle de NO_2 . Ces différences dans la résolution étaient liées aux conditions du spectromètre au cours des diverses expériences, mais les résolutions observées ont été comparables à celles prédites théoriquement à partir du pas minimum de la grille.

I.5. Le spectromètre de type Czerny-Turner

Le spectromètre de type Czerny-Turner n'a pas été mis en oeuvre dans le cadre de ce travail. Cependant, les résultats obtenus par l'Université de Denver nous ont permis l'utilisation de spectres en vue d'établir pour la première fois la distribution verticale du dioxyde d'azote dans la stratosphère. La description détaillée en est donnée par Murcay et al. (1967). Nous reprendrons les éléments nécessaires à l'interprétation des spectres analysés au chapitre III; la description du spectromètre nous permettra aussi de le comparer aux deux instruments de l'Institut d'Aéronomie Spatiale. Il s'agit d'un spectromètre classique à fente et à réseau de 50 cm de focale utilisé en double passage. La figure I.6 montre le schéma de principe. Cette disposition à deux miroirs constitue le montage de Czerny-Turner. Le spectromètre est précédé d'un prisme prédisperseur de montage Littrow dont le but est de sélectionner l'ordre du réseau utilisé. Cette méthode offre l'avantage de permettre un changement du domaine des longueurs d'onde du spectromètre plus aisé que par l'usage de filtres comme dans les deux autres instruments. Par ailleurs, ce montage supplémentaire alourdit l'instrument et, par sa complexité plus grande augmente les risques de panne. L'usage d'un dispositif à double passage permet de compenser une partie de la perte de résolution due à l'usage de fentes. Une distance focale plus élevée aurait permis d'accroître la résolution, mais cette solution n'a pas été retenue essentiellement pour des raisons d'encombrement. La détection synchrone nécessite de moduler le faisceau; le point choisi est situé entre

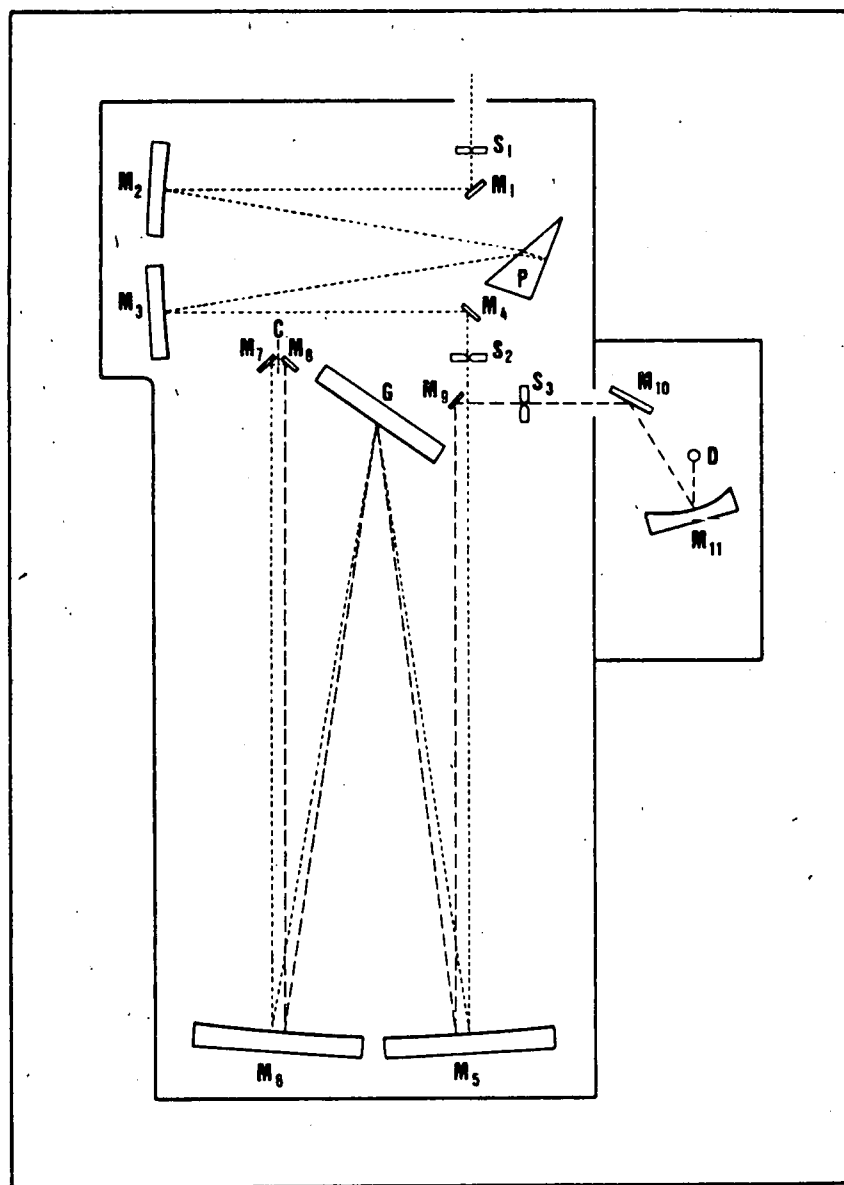


Fig. I.6.- Schéma de principe du spectromètre Czerny-Turner : les miroir M et les fentes S sont numérotés en séquence; P : prisme prédisperser ; G : réseau; C : diapason modulant le faisceau entre les deux miroirs du réflecteur en coin M7 et M8.

le premier et le second passage du faisceau et permet ainsi d'éliminer les signaux parasites éventuels. Dans le cas d'un spectromètre à simple passage, la modulation peut se faire avant la fente d'entrée tandis que dans le cas du spectromètre à grille, la modulation constitue un des principes fondamentaux de fonctionnement et ne doit donc pas être ajoutée.

Un réseau Bausch et Lomb de 104 cm^2 et de 75 traits par mm a été sélectionné pour couvrir un large domaine spectral. Le spectre est parcouru en faisant tourner le réseau à l'aide d'une came calculée spécialement pour suivre un intervalle spectral en longueurs d'onde constant par unité de temps. Un système semblable à came est utilisé pour le spectromètre Fastie tandis que, dans le cas du spectromètre à grille, le moteur entraîne directement le réseau. Un spectromètre conventionnel est également moins sensible aux déformations mécaniques que le spectromètre à grille et ne demande donc pas de systèmes d'asservissement pour maintenir l'alignement.

Le détecteur utilisé est un détecteur non refroidi contrairement au spectromètre à grille qui utilise un détecteur refroidi à l'azote. L'usage d'un détecteur refroidi n'est possible en ballon que moyennant l'emploi d'un cryostat spécial où l'azote est maintenu solide afin d'éviter le renversement en cas d'oscillations importantes de la nacelle durant l'ascension.

Le signal du détecteur est amplifié, rectifié et envoyé à un enregistreur digital embarqué. Le format d'enregistrement est directement compatible avec un dérouleur de bande d'ordinateur et simplifie la réduction des données. La nacelle de l'Institut d'Aéronomie Spatiale utilise une télémessure qui nécessite des précautions particulières afin d'éviter la transmission de parasites et notamment de ceux émis par les moteurs à courant continu utilisés pour le déplacement des réseaux. Elle permet par contre de réduire le poids de la charge utile et, dès lors, d'atteindre des altitudes stratosphériques plus élevées.

La résolution atteinte par l'instrument de l'Université de Denver lors de la mesure dans l'intervalle spectral du dioxyde d'azote a été de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, donc intermédiaire entre celle du spectromètre de type Fastie, qui n'en est au mieux que le cinquième, et celle du spectromètre à grille qui est cinq fois meilleure.

CHAPITRE II. RESULTATS D'OBSERVATIONS STRATOSPHERIQUES

II.1. Lancements effectués

Les observations utilisées pour nos déterminations de la distribution verticale des constituants minoritaires de la stratosphère peuvent être divisées en deux groupes suivant l'instrument considéré : celles consacrées au méthane au moyen du spectromètre Fastie et celles consacrées aux oxydes d'azote au moyen du spectromètre à grille et du spectromètre de type Czerny-Turner.

Les dates des différents vol des nacelles stratosphériques ont été le 24 avril 1969, le 6 octobre 1970, le 22 octobre 1971, le 23 septembre 1972, le 14 mai 1974 et le 13 mai 1974 dans le cas des expériences de l'Institut d'Aéronomie Spatiale et le 7 décembre 1967 pour l'expérience de l'Université de Denver. Le tableau II.1 indique les altitudes de plafond atteintes, les intervalles spectraux parcourus et le type d'instrument utilisé ainsi que la résolution obtenue. Tous les vols de l'IAS ont été effectués à partir de la base du Centre National d'Etudes Spatiales français à Aire sur l'Adour. Les conditions stratosphériques correspondent à la période d'inversion des vents. Le profil de température tel qu'il est relevé aux stations de Bordeaux, La Corogne et au point K (navire météorologique dans le golfe de Gascogne) correspond à celui du modèle stratosphérique de l'U.S. Standard Atmosphere: mid-latitude Spring-Fall model, Supplement 1966. Les coordonnées d'Aire sur l'Adour sont, en effet, de $43^{\circ}16$ de latitude Nord et de 0° de longitude.

La trajectoire de tous les vols montre un déplacement du ballon vers le Sud-Est, avec une zone d'observation s'étendant toujours au coucher du soleil sur le Sud-Ouest de la France et le golfe de Gascogne.

TABLE II.1.- Description des vols traités dans notre travail.

Date	Base	Altitude de plafond (km)	Equipe	Intervalle spectral (cm^{-1})	Instrument	Résolution (cm^{-1})
7-12-67	Holloman	29,7	Denver (Univ.)	1150 - 1640	Czerny-Turner	0,5
8-10-70	Aire sur l'Adour	29	IAS	2500 - 3330	Ebert-Fastie	6
22-10-71	Aire sur l'Adour	34	IAS	2500 - 3330	Ebert-Fastie	2,5
23-9-72	Aire sur l'Adour	40	IAS	2700 - 3330	Ebert-Fastie	2,5
14-5-73	Aire sur l'Adour	40	IAS - ONERA	1901 - 1915	Girard	0,1
13-5-74	Aire sur l'Adour	40	IAS - ONERA	1594 - 1602 1914 - 1922	Girard	0,08

II.2. Spectres solaires

Le spectre obtenu à partir de l'altitude de 40 kilomètres à des distances zénithales inférieures à 90° ne présente aucune absorption tellurique en dehors des bandes fortes du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Les lancements par ciel clair et l'ascension en plein jour jusqu'à des altitudes élevées permettent de réduire au minimum la contamination par la vapeur d'eau. L'intervalle le plus riche en raies d'absorption solaires parmi ceux étudiés est celui de 1900 à 1920 cm^{-1} en raison de l'absorption du monoxyde de carbone solaire, l'étude du spectre solaire requiert une résolution élevée en raison de la faible intensité des raies ainsi que l'indiquent les spectres de mai 1973 et 1974. La figure II.1 illustre un exemple de spectre observé lors du vol du 14 mai 1973. La plupart des raies observées appartiennent aux bandes fondamentales du monoxyde de carbone à l'exception de quelques raies atomiques attribuées à Si I à $1909,396 \text{ cm}^{-1}$ et Sc I à $1909,14 \text{ cm}^{-1}$, Fe I à $1909,37$ et $1911,25 \text{ cm}^{-1}$ et Ti I à $1911,28 \text{ cm}^{-1}$ (Biémont et Grevesse, 1973). Le monoxyde de carbone solaire joue un rôle important dans l'interprétation des spectres telluriques, car son domaine spectral se superpose aux raies du monoxyde d'azote. Ces spectres ont d'ailleurs fait l'objet d'une interprétation astrophysique par Muller et Sauval (1975) rappelée au chapitre III.

II.3. Spectres du méthane

Les spectres utilisés dans l'analyse du méthane stratosphérique ont tous été obtenus au moyen du spectromètre Fastie et du spectromètre à grille. Les valeurs spectrales digitalisées sont divisées par les valeurs correspondantes obtenues au-dessus de l'horizon et représentant donc l'intensité du rayonnement solaire en l'absence d'absorption. La digitalisation a d'abord été effectuée manuellement pour les observations du 22 octobre 1971 et ensuite au moyen d'un coordinatographe et aussi d'une conversion directe des bandes magnétiques analogiques pour celles du 23 septembre 1972.

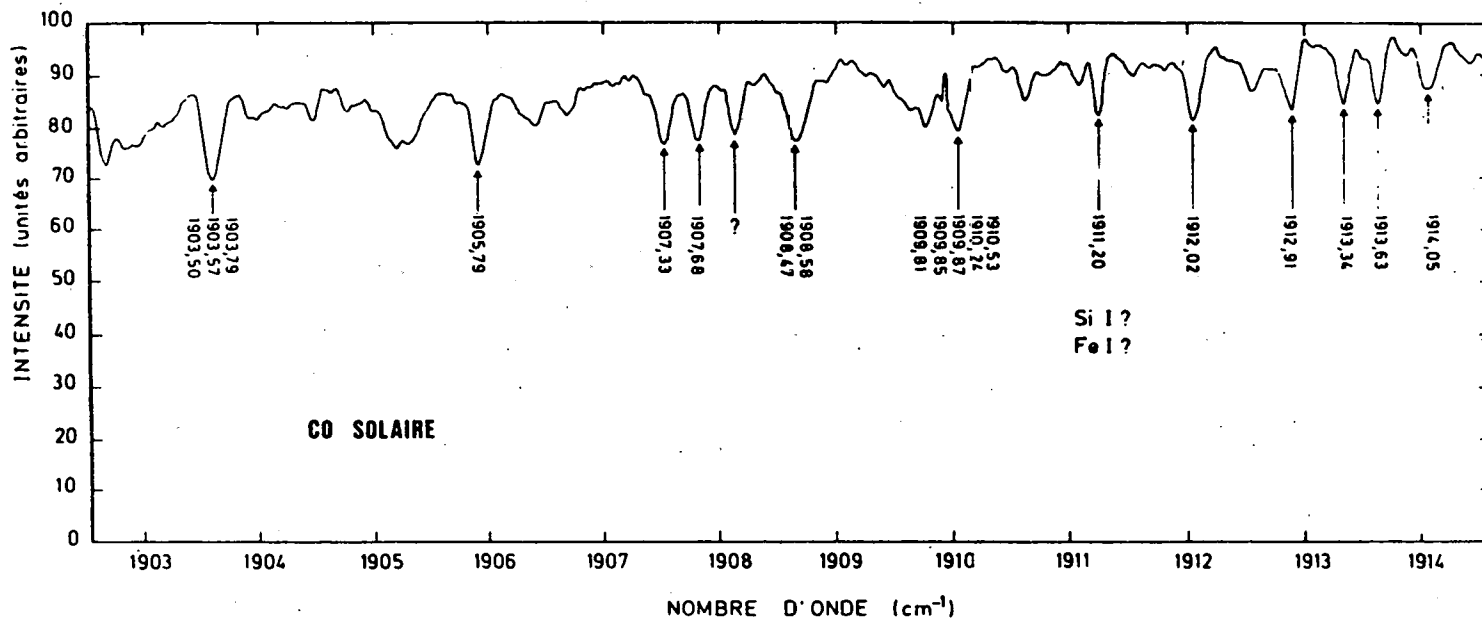


Fig. II.1.- Spectre solaire pur obtenu le 14 mai 1973 au-dessus de l'horizon. Les spectres obtenus au-dessus de l'horizon sont tous identiques car aucun d'entre eux n'est contaminé par des absorptions telluriques.

Certaines irrégularités dans le balayage spectral ont rendu plus difficile l'interprétation des spectres obtenus aux altitudes les plus élevées. Les spectres obtenus au moyen du spectromètre à grille n'ont pas posé les mêmes problèmes, l'intensité solaire étant observée directement en dehors de raies d'absorption. Dans ce dernier cas, les résultats concernant le méthane ont été obtenus lors du vol du 13 mai 1974 dans une région correspondant à la bande ν_3 du dioxyde d'azote. Deux raies non contaminées de la bande ν_2 de CH_4 peuvent y être analysées et sont indiquées à la figure II.2. Elles permettent la détermination d'une distribution verticale du méthane.

La figure II.2 représente les spectres obtenus le 22 octobre 1971, tandis que ceux obtenus le 23 septembre 1972 apparaissent aux figures II.3, II.4 et II.5. Ces derniers spectres ont été séparés parce qu'ils correspondent à des mouvements de came différents, la zone spectrale traitée étant couverte trois fois successivement lors d'un tour de la came du spectromètre. L'intervalle parcouru s'étend de 3,3 à 3,8 μm . On observe la branche Q de la bande ν_3 du méthane ainsi que la branche P. Entre les raies à J faible de la branche P, des absorptions parasites apparaissent; une contamination par des raies de la bande $2\nu_2$ de l'eau à 3,7 μm est possible. La branche Q de la bande perpendiculaire $\nu_2 + \nu_3$ de N_2O est présente dans tous les spectres; on notera que les branches P et R ne sont pas mesurables. Nous ne pourrions cependant pas utiliser cette bande en vue de déterminer la distribution verticale de N_2O car les bandes du méthane susceptibles de la contaminer sont mal connues. Le même intervalle spectral représenté aux longueurs d'onde inférieures par rapport à N_2O contient des absorptions du méthane par ses bandes faibles $\nu_1 + \nu_4$ et $2\nu_4$ qui sont d'ailleurs négligeables au-dessus de 20 kilomètres. Le méthane ne peut en aucun cas être à l'origine de la structure générale du spectre observé, car celle-ci correspond aux bandes non résolues d'une toupie asymétrique comme par exemple les bandes résonantes ν_1 et ν_5 du formaldéhyde. Cette hypothèse est renforcée par la comparaison entre le spectre du formaldéhyde obtenu au laboratoire et le spectre obtenu à l'altitude de 15,9 km (Fig. II.6) avec le même instrument.

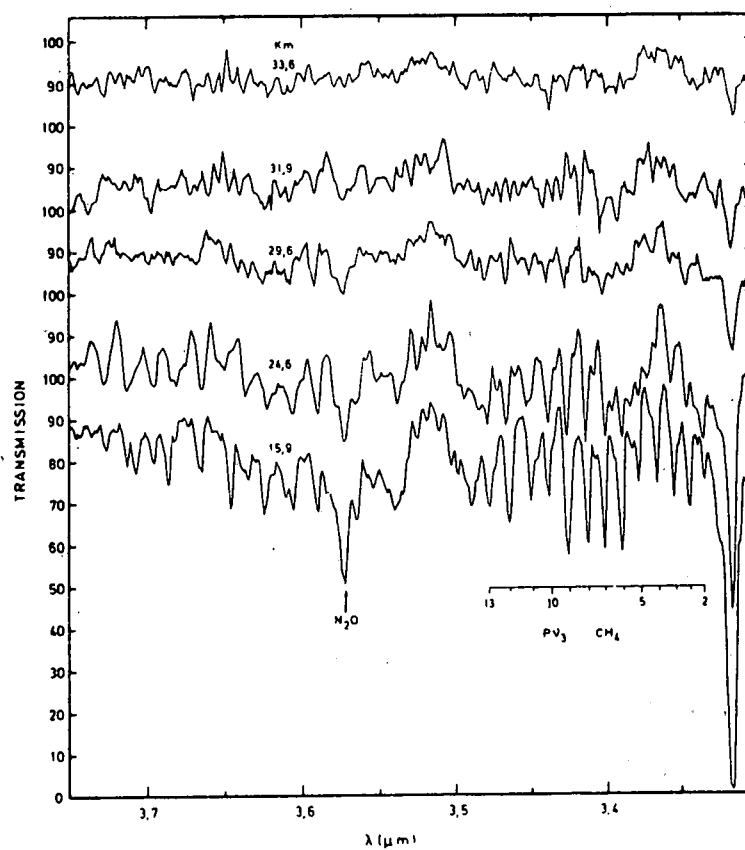


Fig. II.2.- Spectres solaires obtenus le 22 octobre 1971.
 Les altitudes des rayons rasants sont indiquées au-dessus des spectres. Les "raies" ayant servi à l'analyse du méthane sont situées entre P_6 et P_{12} .

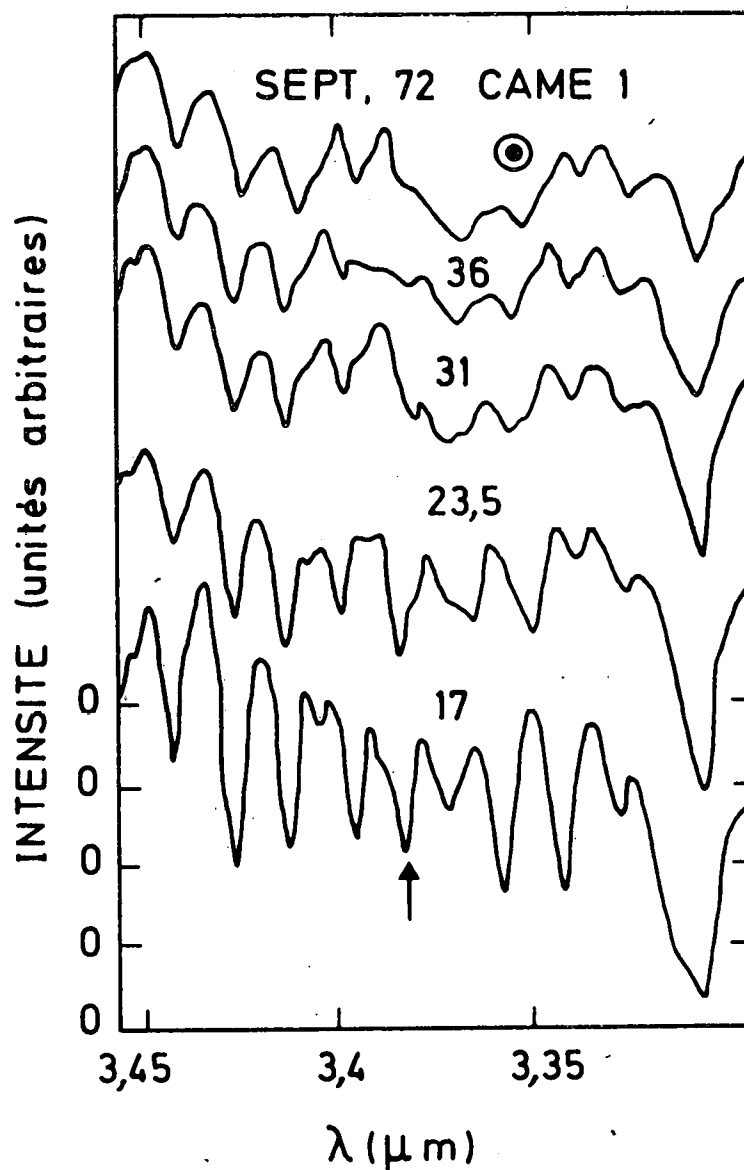


Fig. II.3.- Spectres bruts du 23 septembre 1972 obtenus au passage de la came 1. La "raie" du méthane analysée est indiquée par une flèche. Les altitudes des rayons rasants et le zéro de transmission sont également indiqués pour chaque spectre.

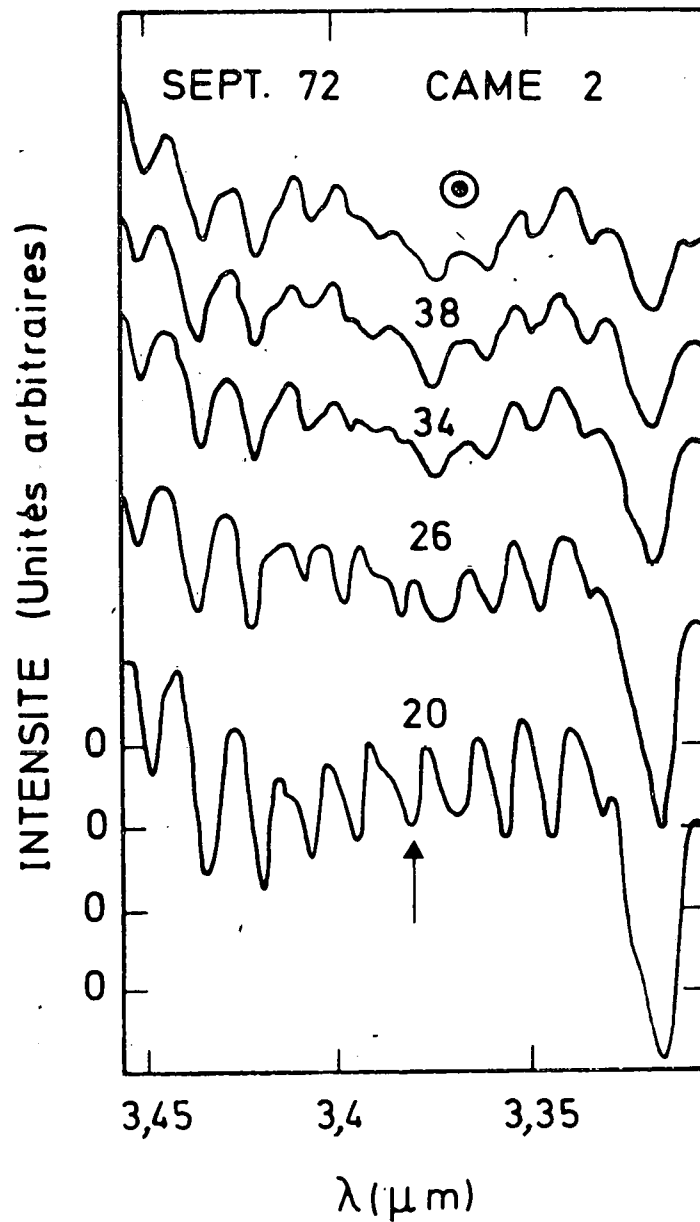


Fig. II.4.- Spectres bruts du 23 septembre 1972 obtenus au passage de la came 2. La "raie" du méthane analysée est indiquée par une flèche. Les altitudes des rayons rasants et le zéro de transmission sont également indiqués pour chaque spectre.

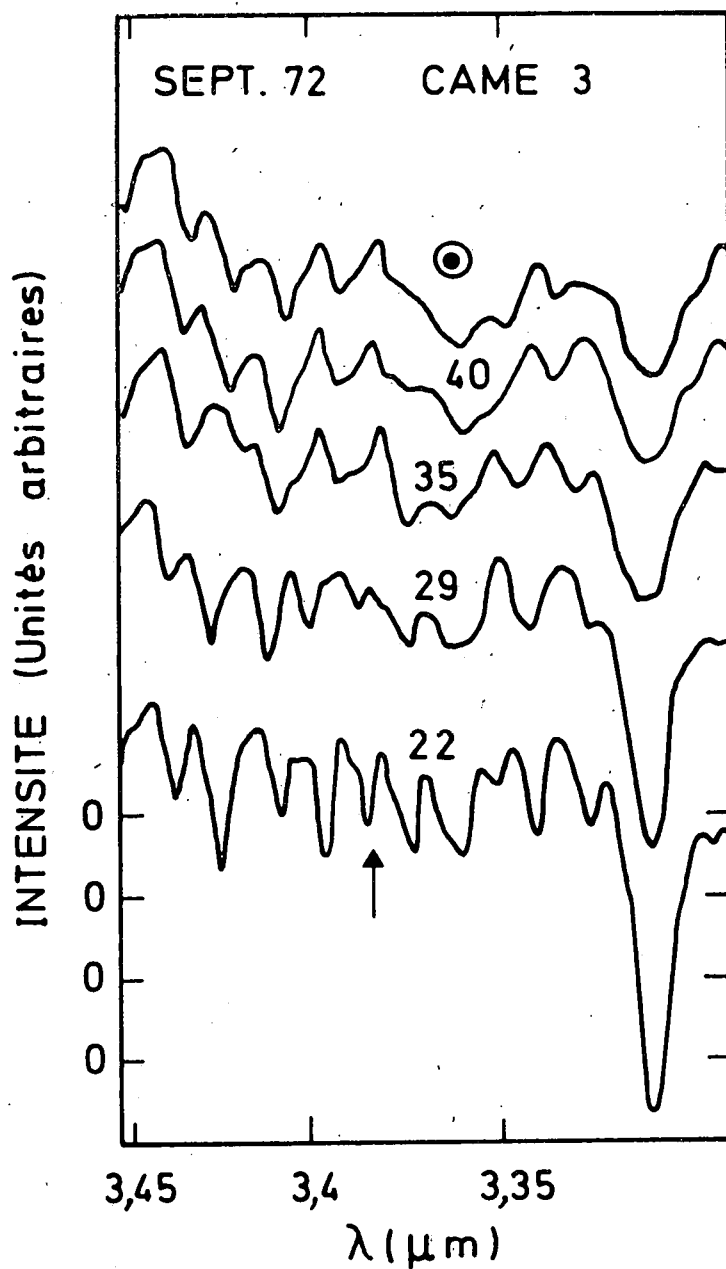


Fig. II.5.- Spectres bruts du 23 septembre 1972 obtenus au passage de la came 3. La "raie" du méthane analysée est indiquée par une flèche. Les altitudes des rayons rasants et le zéro de transmission sont également indiqués pour chaque spectre.

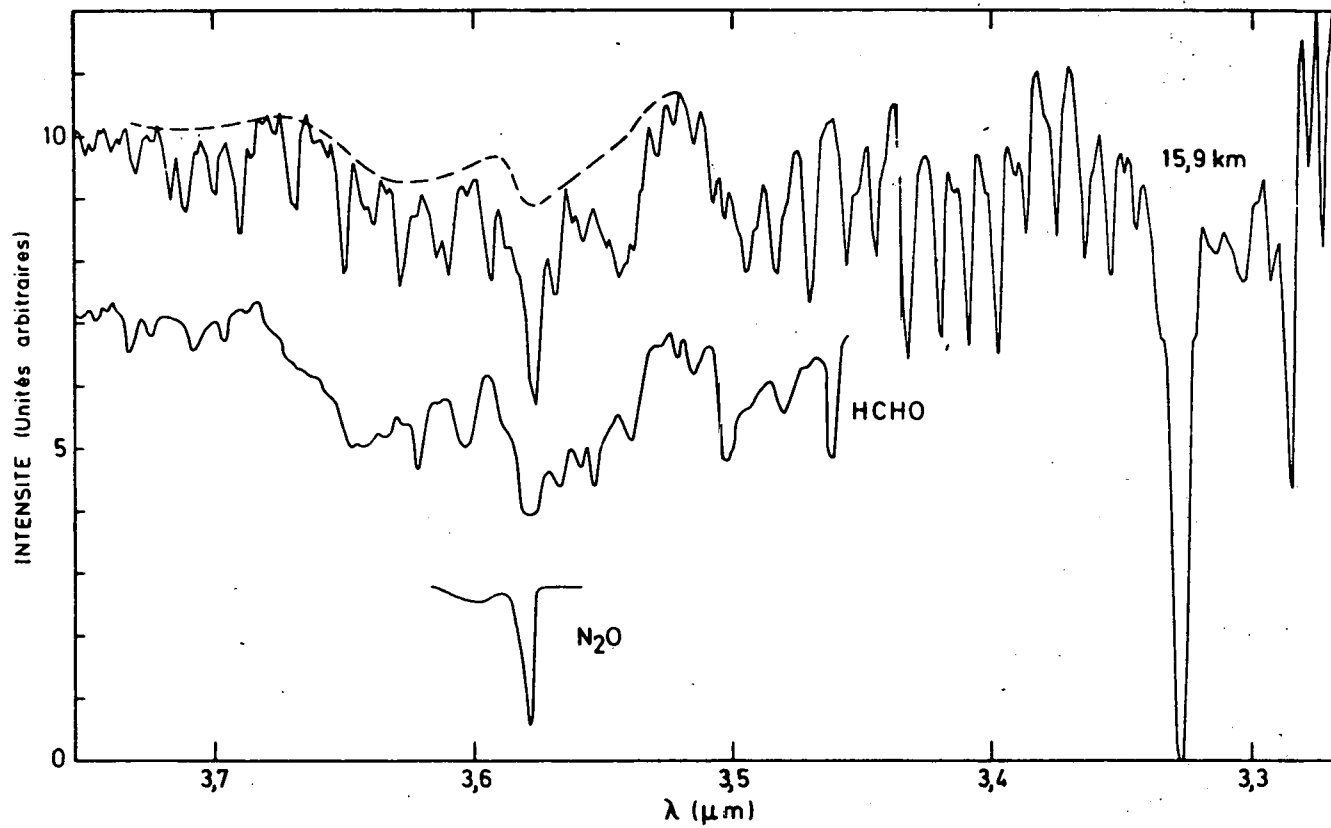


Fig. II.6.- Comparaison entre un spectre observé le 22 octobre 1971 et un spectre du formaldéhyde mesuré au laboratoire avec le même instrument.

La bande $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ de l'ozone n'est probablement pas responsable de l'absorption stratosphérique observée, car sa distribution spectrale est plus régulière et en outre, l'intensité de cette absorption diminue avec l'altitude sans présenter de maximum aux environs de 25 km, altitude correspondant au maximum de la concentration d'ozone.

II.4. Spectres du dioxyde d'azote

Trois vols stratosphériques ont fourni des spectres du dioxyde d'azote : ceux du 7 décembre 1967, du 8 octobre 1970 et du 13 mai 1974. Ces spectres ont été obtenus au moyen des trois types de spectromètre décrits au chapitre I. L'observation du 7 décembre 1967 a été effectuée à partir de la base d'Holloman au Nouveau-Mexique (Goldman et al., 1970) et ses spectres sont présentés à la figure II.7. Si les absorptions dominantes sont celles de la bande de la vapeur d'eau, on aperçoit cependant sur le spectre des absorptions attribuables au dioxyde d'azote entre 1610 et 1616 cm^{-1} . Ce groupe de trois "raies" nous a conduit ainsi à déterminer pour la première fois la distribution verticale du dioxyde d'azote dans la stratosphère.

Les spectres obtenus à Aire sur l'Adour au moyen du spectromètre Fastie le 8 octobre 1970 sont présentés sur la figure II.8. Il s'agit du domaine spectral utilisé pour l'étude du méthane, où on observe l'apparition d'une absorption nette sur le spectre correspondant aux altitudes les plus basses. Ce spectre est cependant encore un spectre stratosphérique car les raies du méthane n'y sont pas contaminées par la vapeur d'eau. Cette absorption peut être attribuée à l'harmonique $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 tandis que l'absorption observée sur les spectres précédents provient de la bande fondamentale ν_3 .

La figure II.9 présente un spectre complet du 13 mai 1974 où se suivent les régions spectrales du monoxyde et du dioxyde d'azote. La bande ν_3 de NO_2 apparaît sur tout l'intervalle spectral, de 1596 à 1608 cm^{-1} . Les raies à 1600,058 et à 1600,411 cm^{-1} sont utilisées pour l'analyse. Il

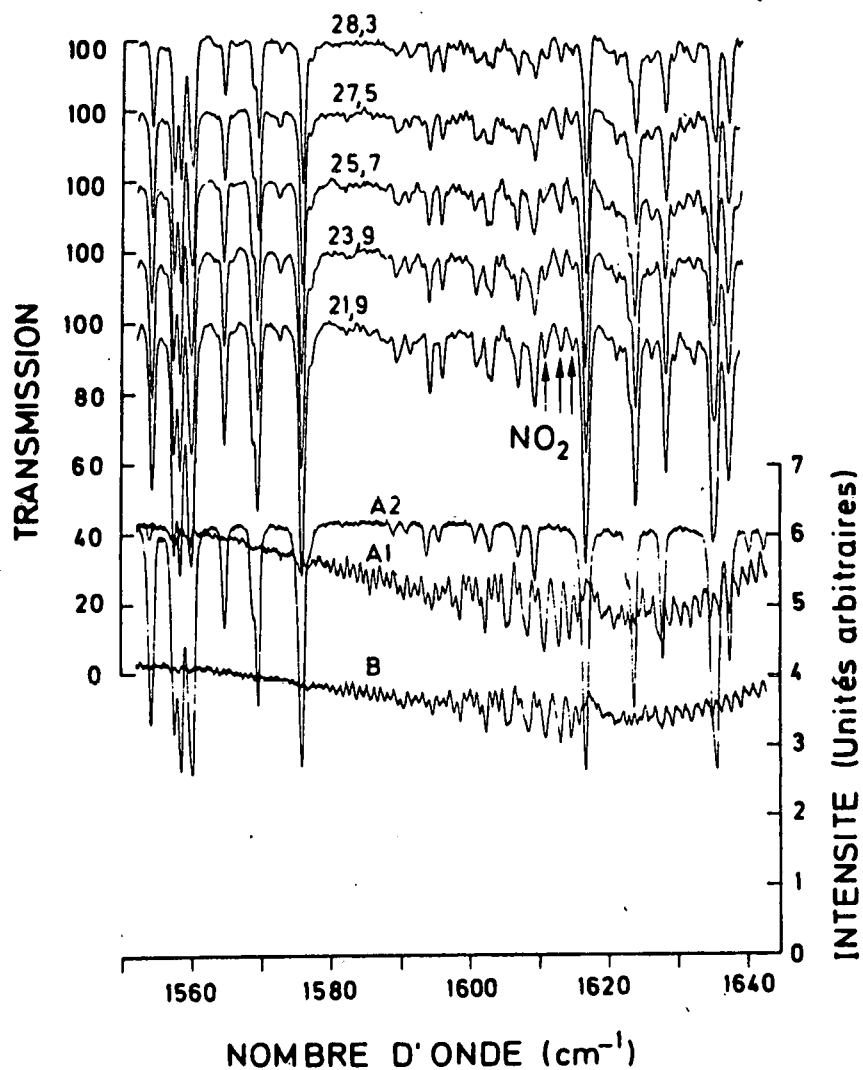


Fig. II.7.- Spectres obtenus le 27 décembre 1967 par Goldman et al. (1970). L'altitude des rayons rasants est indiquée sur chaque spectre. Le spectre A2 est un spectre de laboratoire de la vapeur d'eau tandis que les spectres A1 et B sont des spectres de laboratoire de NO₂ pur obtenus pour des trajets optiques différents.

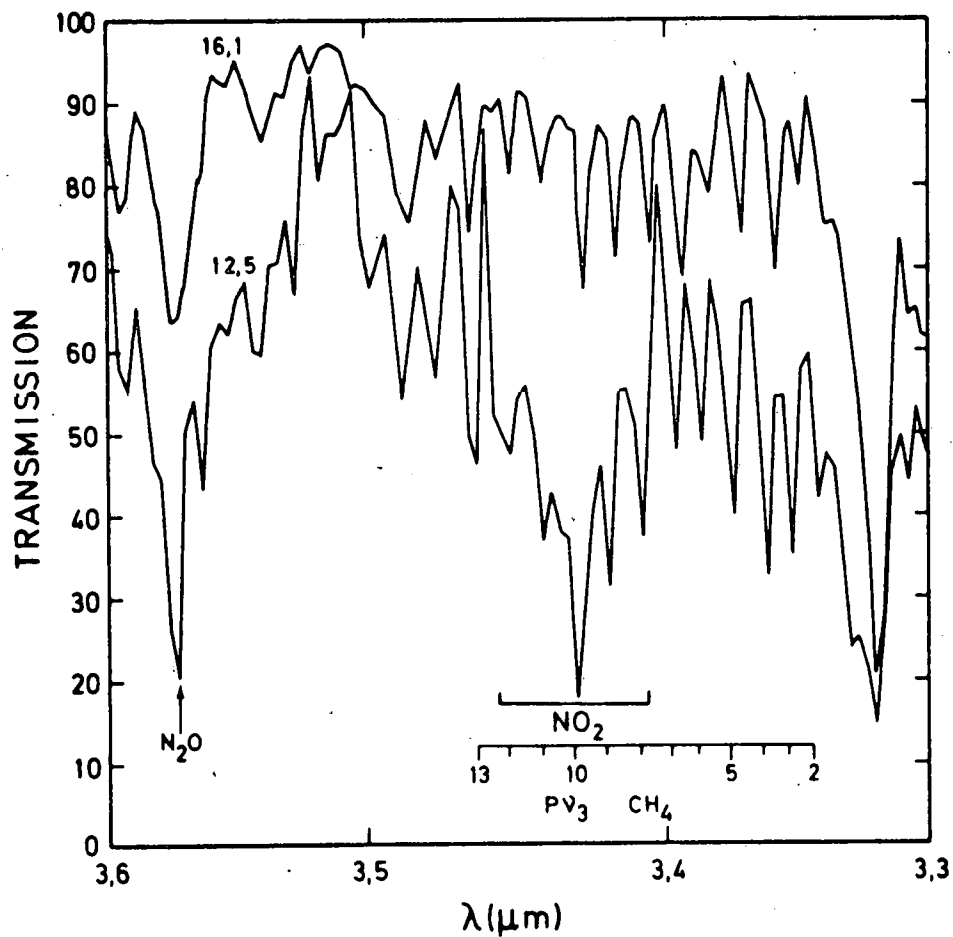


Fig. II.8.- Spectres obtenus le 8 octobre 1970. On observe l'accroissement d'absorption dû à l'influence du dioxyde d'azote sur le spectre inférieur. (voir calcul à la figure III.28).

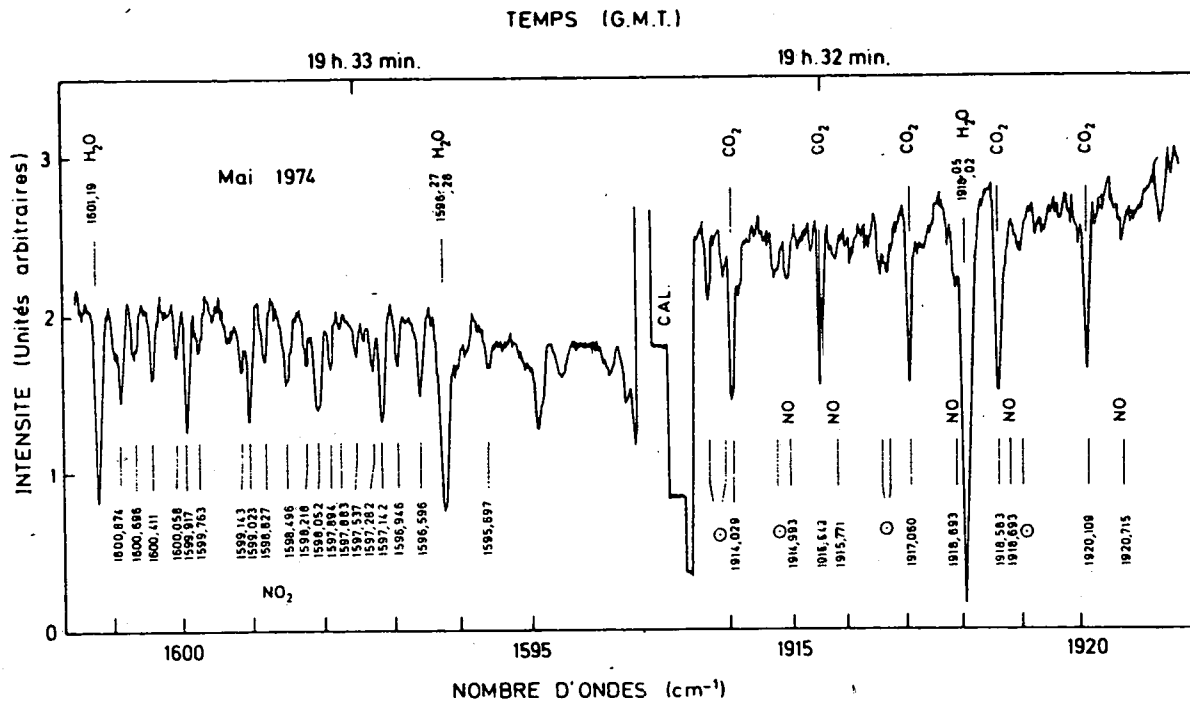


Fig. II.9.- Spectre complet obtenu le 13 mai 1974 montrant la totalité des deux intervalles utilisés pour l'étude de NO et pour celle de NO₂.

s'agit dans plusieurs cas de raies uniques et non de multiplets non résolus. La suite des spectres utilisés pour l'interprétation est présentée à la figure II.10.

II.5. Spectres du monoxyde d'azote

Une raie de la bande fondamentale du monoxyde d'azote est séparée de toute absorption solaire ou tellurique et peut donc être aisément observée (1914,993 cm^{-1}).

Les spectres obtenus le 14 mai 1973 s'étendent de 1901,2 à 1915,3 cm^{-1} . Un exemple de spectre complet est illustré à la figure II.11 tandis que la série complète des spectres est montrée aux figures II.12 et II.13 pour les domaines particulièrement importants pour l'étude de NO. Le domaine correspondant à NO pour les spectres du 13 mai 1974 s'étend de 1913 à 1923 cm^{-1} . La suite des spectres de 1974 utilisés est montrée à la figure II.14.

Sur tous les spectres, on remarque des raies de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone solaire en plus des raies du monoxyde d'azote. Les raies telluriques ont fait l'objet d'analyses en vue d'obtenir les distributions verticales des constituants observés; les raies solaires ont fait l'objet d'une étude distincte.

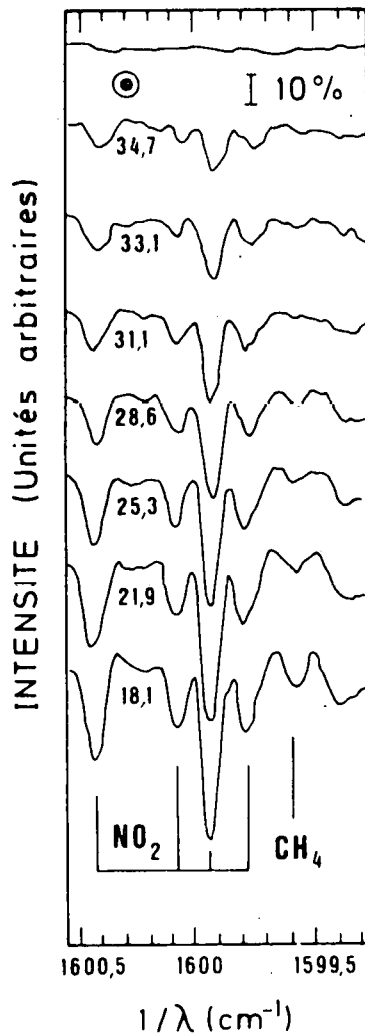


Fig. II.10.- Raies de NO₂ utilisées pour l'analyse des observations du 13 mai 1974. Les altitudes des rayons rasants sont indiquées sur les spectres et l'indication 10% représente 10% d'absorption.

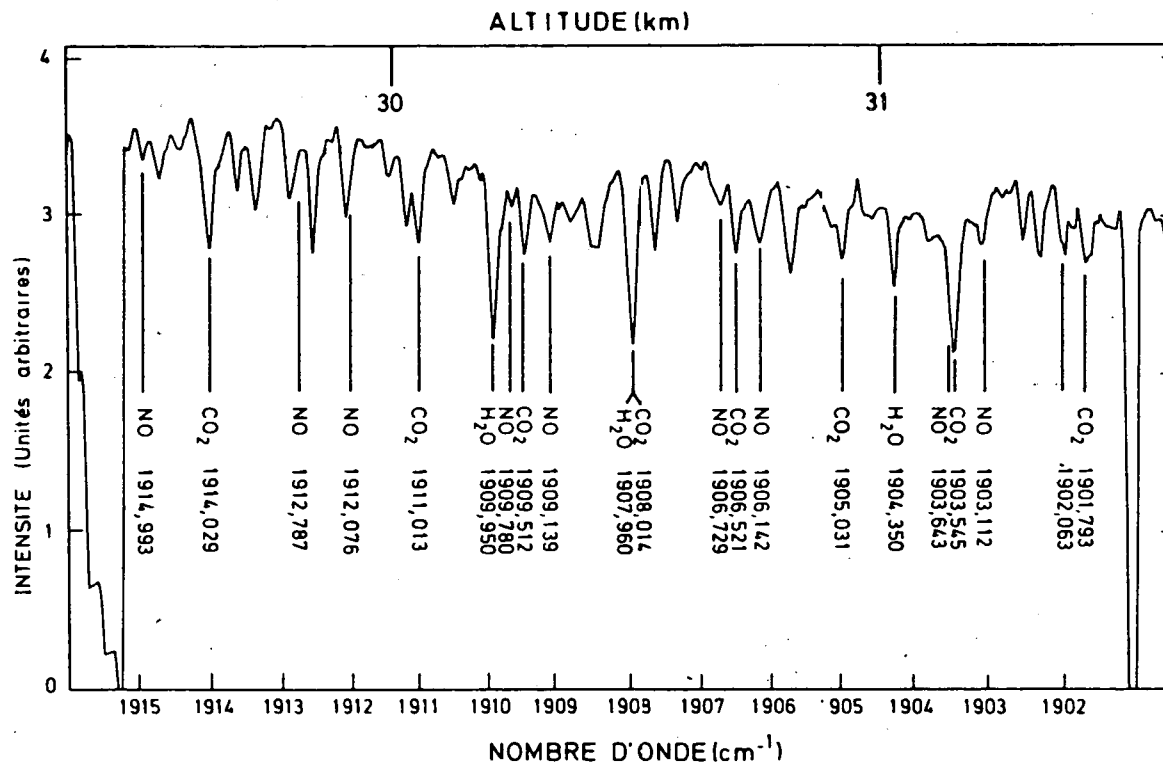


Fig. II.11.- Spectre complet obtenu le 14 mai 1973 montrant l'altitude du rayon rasant; la raie de NO à $1914,993 \text{ cm}^{-1}$ est seule à n'être en aucun cas contaminée par aucune autre absorption solaire ou stratosphérique.

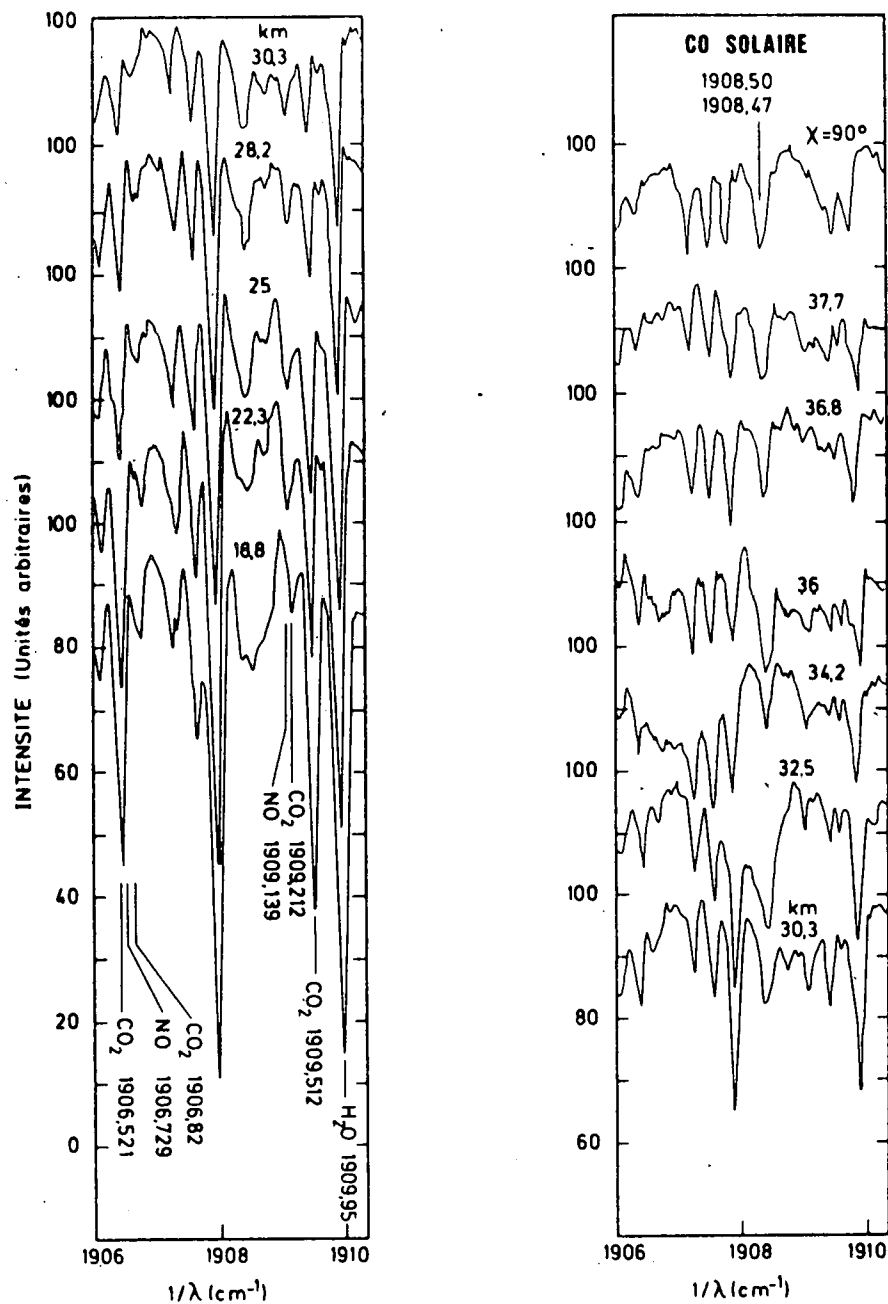


Fig. II.12.- Spectres obtenus le 14 mai 1973. Les spectres sont normalisés à la valeur la plus élevée de la transmission, les zéros de transmission sont chaque fois uniformément espacés. On observe la variation relative de la raie de NO à 1906,729 cm⁻¹ et de celle de CO₂ à 1906,825 cm⁻¹, la raie de NO devenant la plus importante aux altitudes les plus élevées.

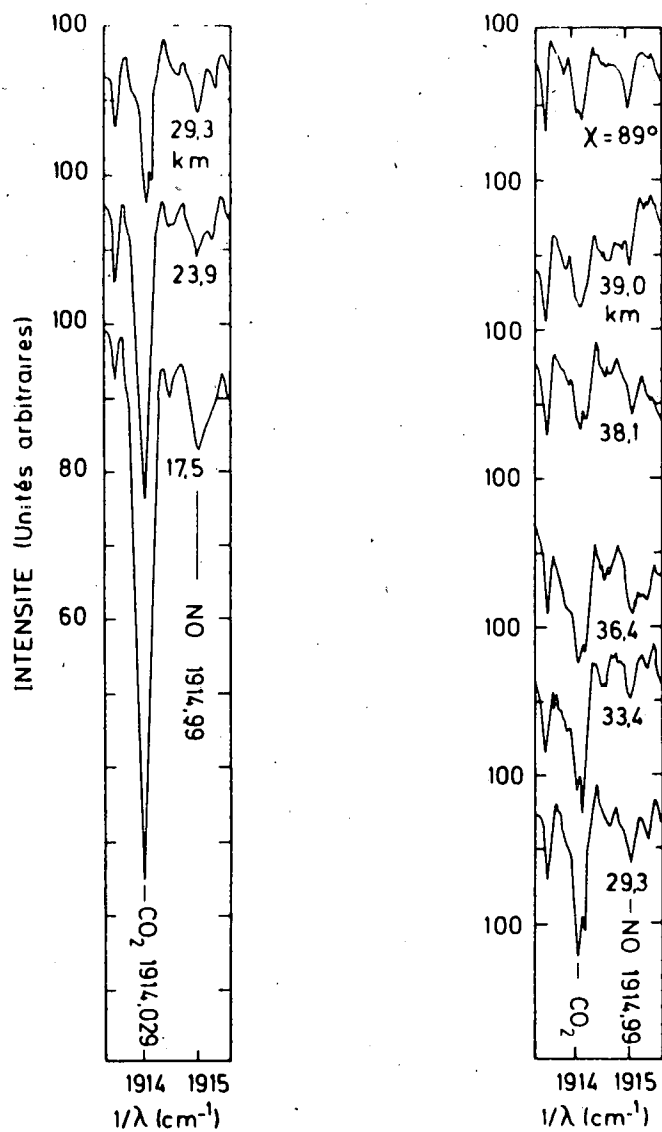


Fig. II.13.- Spectres obtenus le 14 mai 1973.
 Les spectres sont normalisés à la valeur la plus élevée de la transmission, les zéros de transmission sont chaque fois uniformément espacés. On peut vérifier la pureté de la raie de NO à 1914,993 cm^{-1} .

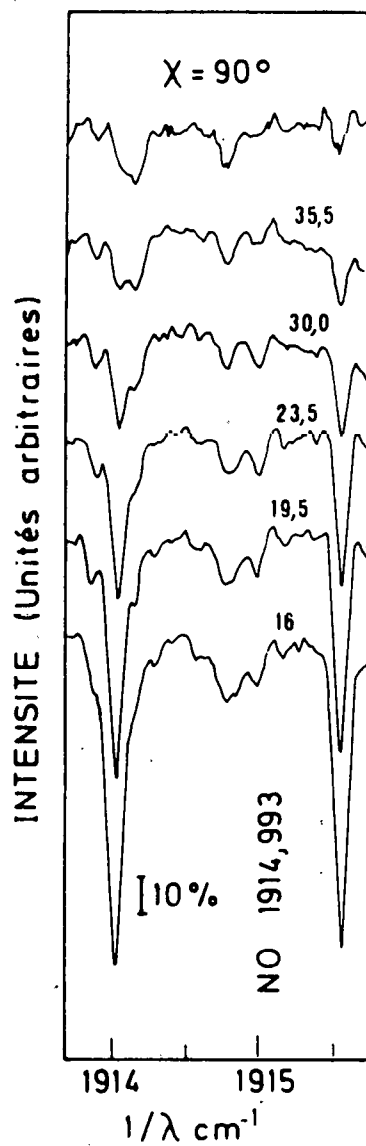


Fig. II.14.- Spectres obtenus le 13 mai 1974 dans la région de la raie de NO à 1914,993 cm^{-1} .

CHAPITRE III. INTERPRETATION DES RESULTATS D'OBSERVATION

III.1. Méthodes d'interprétation

Pour obtenir la distribution verticale de la concentration des constituants minoritaires dans la stratosphère, il convient d'interpréter les spectres des diverses molécules correspondantes tels qu'ils ont été présentés au chapitre II. Les propriétés d'absorption des spectres de rotation-vibration sont régies par les lois de la spectroscopie moléculaire. On décrira d'abord les lois de l'absorption stratosphérique, les propriétés moléculaires fondamentales et les deux classes de méthodes d'interprétation que nous avons développées.

III.1.1. Lois de l'absorption stratosphérique

La loi de Beer à la base de l'étude de tout phénomène d'absorption peut s'écrire, pour une fréquence ν ,

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = e^{-k(\nu)w} = e^{-\tau(\nu)} \quad (\text{III.1})$$

où $T(\nu)$ est la transmission, $I_0(\nu)$ et $I(\nu)$ sont respectivement les intensités lumineuses incidentes et transmises, w est le trajet optique, $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption et $\tau(\nu)$ est appelé l'épaisseur optique. Les différents systèmes d'unités utilisés sont discutés à l'appendice II.

Comme la fonction $k(\nu)$ dépend de la forme et de l'intensité S des raies spectrales, le comportement de ces deux paramètres dans la stratosphère constitue l'essentiel de la discussion de l'absorption.

La raie possède une largeur naturelle dont la valeur à $10 \mu\text{m}$ est de 10^{-6} cm^{-1} (Goody, 1964), alors qu'une largeur plus élevée est toujours observée. Les théories justifiant cet élargissement sont reprises dans de nombreux traités dont l'un des plus complets est celui de Breene (1961).

Deux modèles fondamentaux d'élargissement ont été établis : l'élargissement cinétique ou de Doppler et l'élargissement par collision ou de Lorentz.

L'élargissement de Lorentz est dû à l'interruption de l'oscillation de moment électrique moléculaire par les collisions. Dans ce cas, le coefficient d'absorption $k(\nu)$ s'exprime (Goody, 1964) par

$$k(\nu) = Sf(\nu) = \frac{S}{2\pi} \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (\text{III.2})$$

où S est l'intensité de la raie, ν_0 la fréquence du centre de la raie et α_L est la demi-largeur de raie à mi-hauteur. La variation de α_L en fonction de la température et de la pression peut s'écrire :

$$\alpha_L(T) = \alpha_L(T_0) \left(\frac{P}{P_0} \right)^m \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (\text{III.3})$$

où P et T sont respectivement la pression et la température. La théorie des collisions prédit des valeurs de $m = 1$ et de $n = 1/2$. En réalité, on observe pour CH_4 et NO , des valeurs de n différentes. L'étude du spectre microonde indique d'ailleurs des valeurs de n proches de 1 pour NH_3 (Townes et Schallow, 1955). La valeur de m est déterminée pour H_2O comme étant égale à 0,896 par Benedict et Kaplan (1964). L'influence du facteur n dans la stratosphère est indiquée à la figure III.12 où sont comparées les variations des demi-largeurs de Lorentz et Doppler de CH_4 . La mesure de ces paramètres est difficile et n'a encore été effectuée que pour un petit nombre de molécules.

Les raies de CO_2 (Winters et al., 1966) présentent des ailes où le profil de Lorentz doit être modifié par un terme de décroissance exponentielle appelé correction de Benedict. Comme l'effet de cette correction ne se manifeste qu'à partir de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ du centre de la raie, il sera donc peu important dans les conditions stratosphériques. Les résultats obtenus dans le cas d'autres molécules ont été rassemblés par Abels et Deball (1973).

La demi-largeur des raies présente une variation en fonction du nombre rotationnel J. Un examen de cette variation a été présenté par Yamamoto et Aoki (1972) dans le cas le plus général des toupies asymétriques. Les demi-largeurs des raies des constituants dans un état à J faible sont supérieures à celles des états à J élevé qui sont constantes. Comme une analyse spéciale est encore requise dans chaque cas, nous avons discuté en détail le problème des demi-largeurs de raie des molécules dont nous avons déterminé l'abondance dans la stratosphère.

Le profil de Doppler résulte de la distribution de vitesse thermique. La section efficace d'absorption $k(\nu)$ à la fréquence ν s'écrit (Goody, 1964) :

$$k(\nu) = S f(\nu) = \frac{S}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\nu - \nu_0}{\alpha_D} \right)^2 \right\} \quad (\text{III.4})$$

où α_D est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie et ν_0 la fréquence au centre de la raie; α_D s'exprime :

$$\alpha_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2 k T}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

où m est la masse de la molécule considérée, c , k et T ont leur signification habituelle.

Les figures III.1, III.2 et III.3 présentent la variation des demi-largeurs Doppler et Lorentz en fonction de l'altitude pour CH_4 , NO et NO_2 . Ces figures illustrent les domaines d'application des différents profils. On constate ainsi que la stratosphère est caractérisée par le mélange des deux profils: alors que le profil Lorentz est prédominant dans la troposphère et que le profil Doppler est prédominant au-delà de la strato-pause, un profil combiné, le profil de Voigt, est exprimé par la relation suivante, Goody (1964):

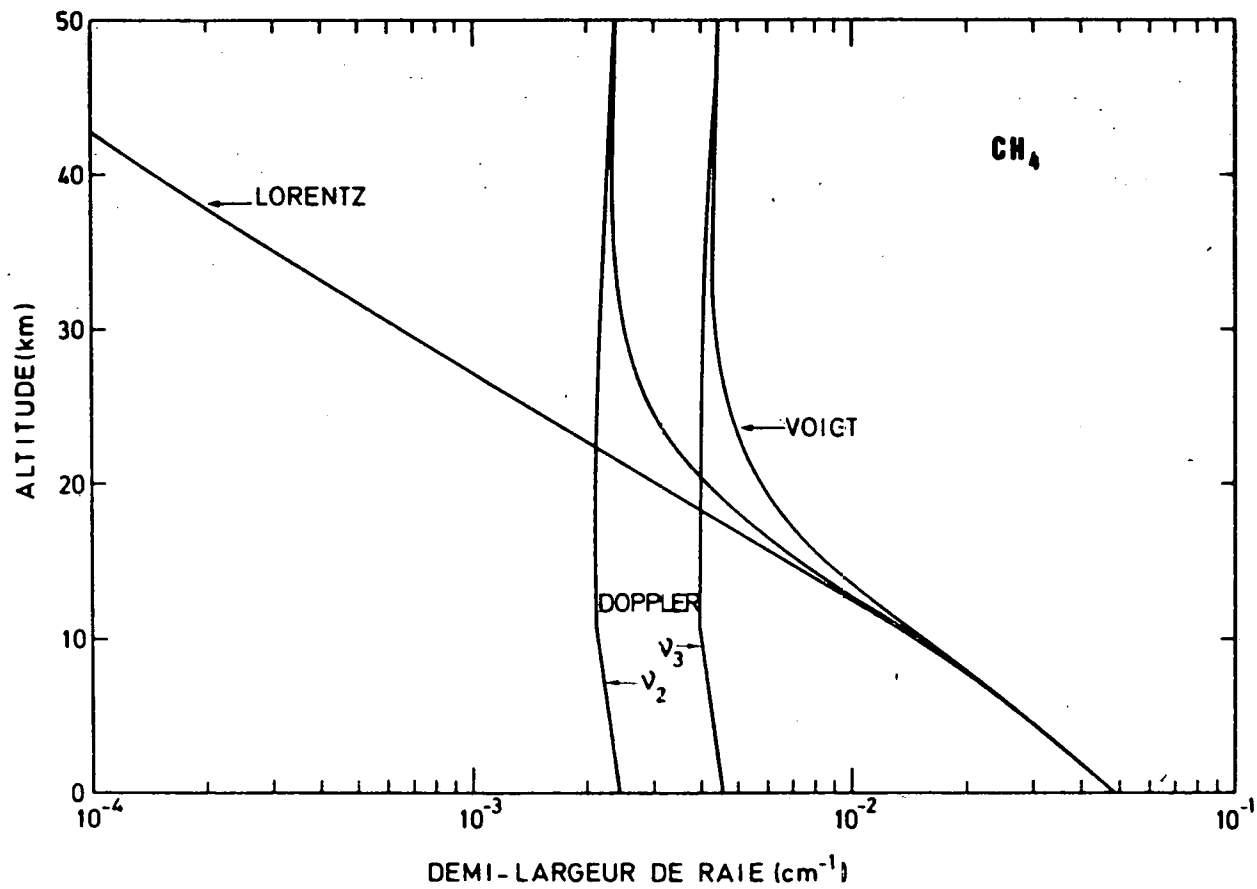


Fig. III.1. - Variation en fonction de l'altitude, des demi-largeurs à mi-hauteur des profils de Lorentz, Doppler et Voigt pour les bandes ν_3 et ν_2 de CH_4 .

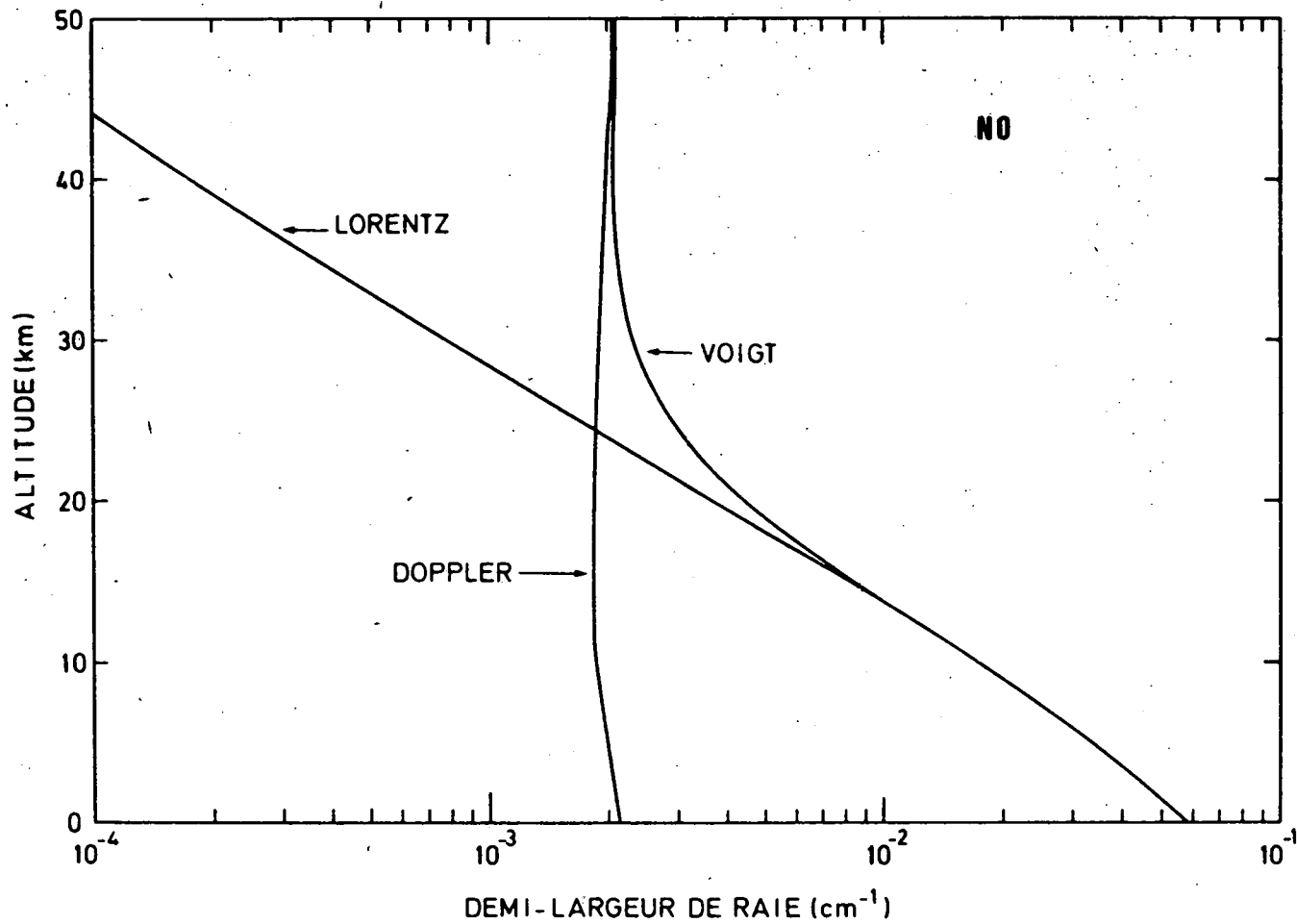


Fig. III.2.- Variation, en fonction de l'altitude, des demi-largeurs à mi-hauteur des profils de Lorentz, Doppler et Voigt pour la bande fondamentale de NO.

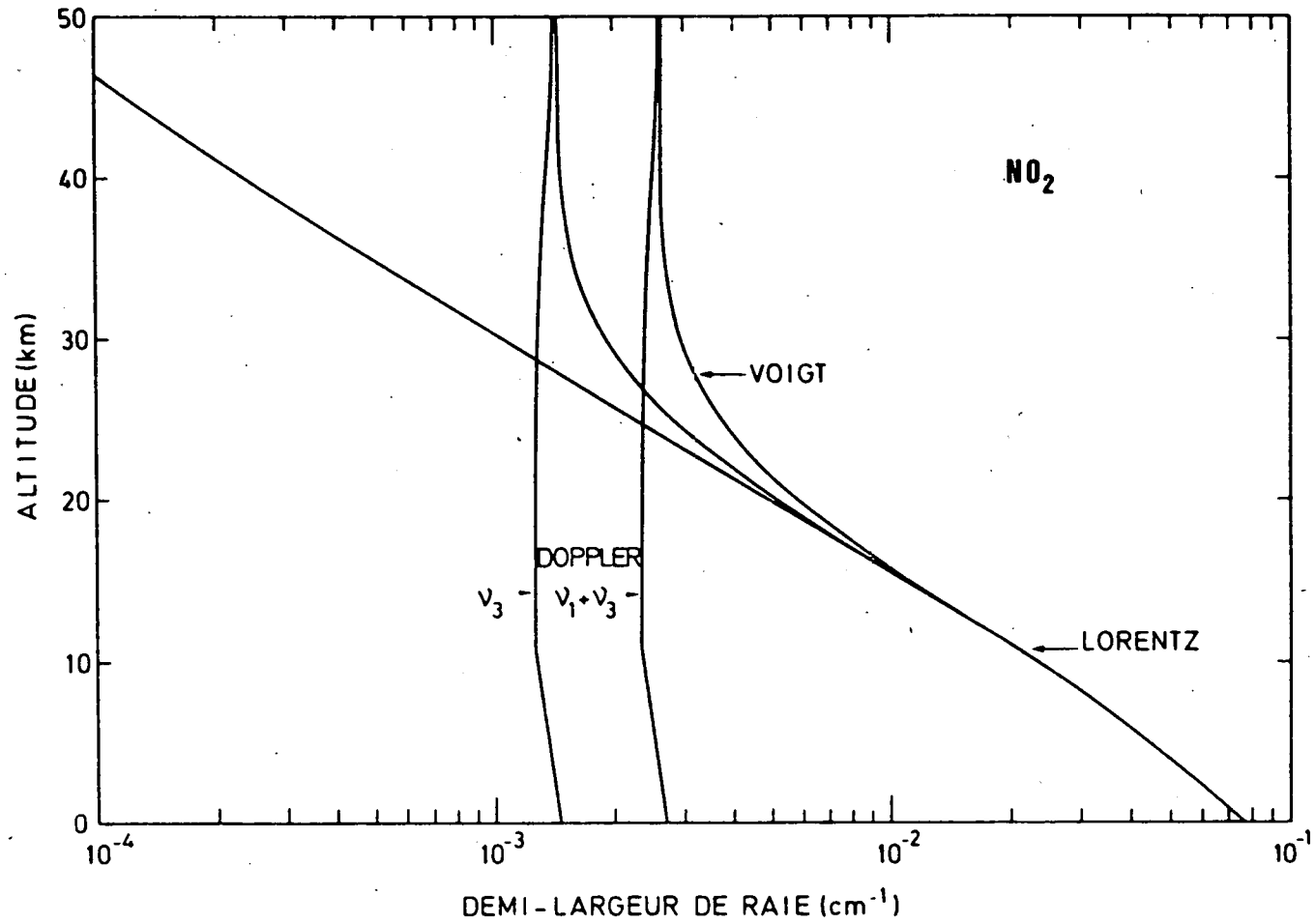


Fig. III.3.- Variation, en fonction de l'altitude, des demi-largeurs à mi-hauteur des profils de Lorentz, Doppler et Voigt pour les bandes ν_3 et $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 . On observe l'influence de la fréquence sur la largeur de raie de Doppler.

$$k(v) = \frac{k_0 y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{y^2 + (x-t)^2} \quad (\text{III.6})$$

où

$$k_0 = \frac{S}{\alpha_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$y = \frac{\alpha_L}{\alpha_D} (\ln 2)^{1/2}$$

$$x = \frac{v - v_0}{\alpha_D} (\ln 2)^{1/2}$$

L'intégrale de III.6 n'est pas analytique et peut être évaluée numériquement. Dans ce travail, on fera cependant usage de l'approximation analytique de Whiting (1968). Une autre formulation a été apportée par Harstadt (1972), mais elle présente le défaut d'introduire trop de termes sans donner un gain de précision significatif par rapport à l'approximation de Whiting. L'expression complète de ce profil et la description de tous les termes qui le composent sont données à l'appendice I.

L'instrument d'observation dont le pouvoir de résolution est fini introduit deux facteurs importants dans l'interprétation : le premier, dû au phénomène de saturation de raie qui, dans certains cas, a pour effet de rendre une absorption observée quasi indépendante de la quantité d'absorbant sur le trajet optique. Le second, lié aux effets de filtrage de la fonction d'appareil, est connu sous le nom d' "écarts" à la loi de Beer. L'effet de saturation se manifeste, bien sûr, aussi à résolution infinie, mais à résolution finie, la raie observée ne permet pas d'affirmer, à priori, qu'il y a saturation.

Le phénomène de saturation est illustré aux figure III.4, III.5 et III.6 pour les trois profils que nous venons de décrire ; dans chaque cas, la transmission a été calculée pour des intensités de raie constantes et pour des trajets optiques espacés chaque fois d'un facteur 10. On voit qu'à partir du moment où l'absorption est totale au centre de la raie, une augmentation du trajet optique est quasiment sans influence sur la largeur équivalente de la raie. On constate également que, dans le cas du profil

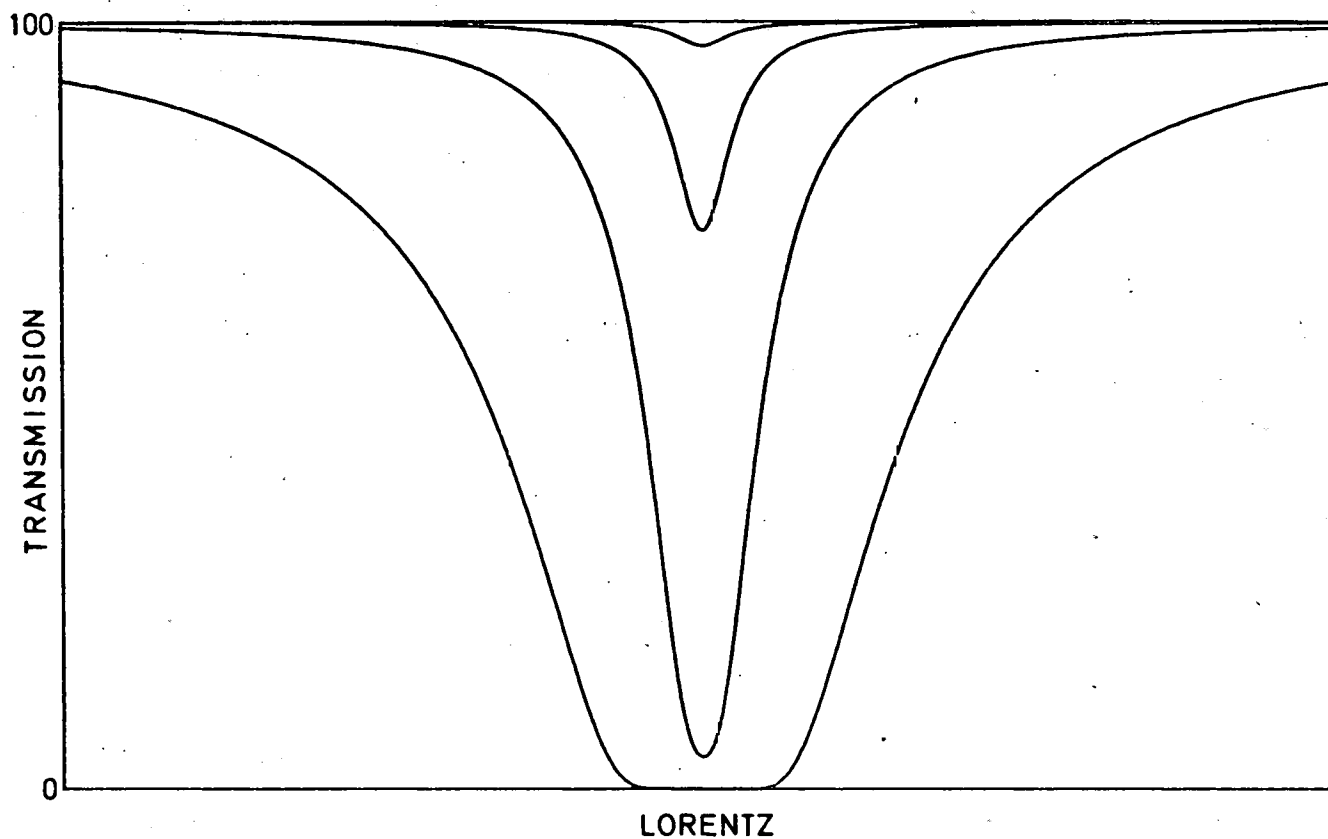


Fig. III.4. - Calcul de la transmission d'une raie dans le cas du profil de Lorentz. Les trajets optiques sont chaque fois multipliés par 10. L'échelle arbitraire des abscisses et la demi-largeur à mi-hauteur correspondent à celles des figures III.5 et III.6.

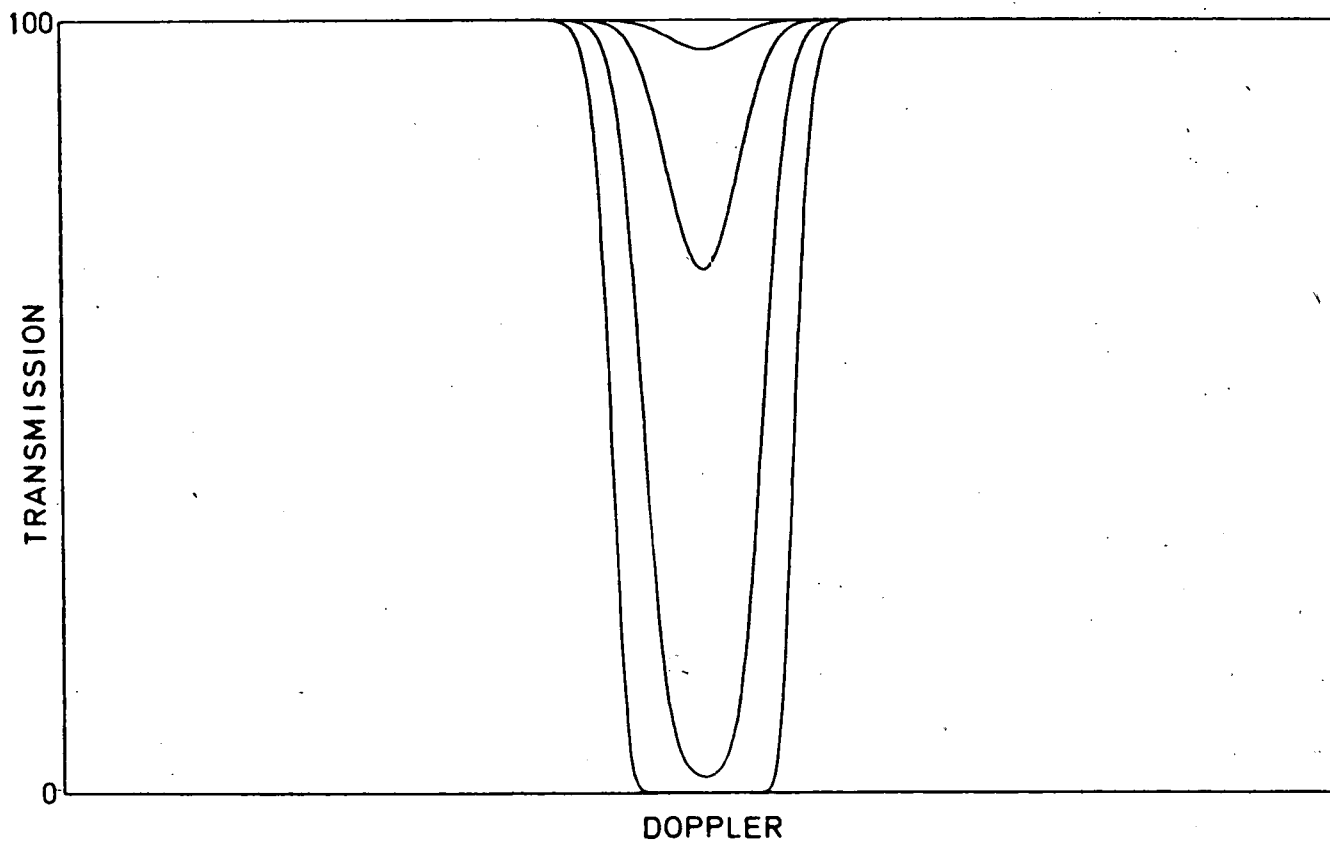


Fig. III.5.- Calcul de la transmission d'une raie dans le cas du profil de Doppler .
 Les trajets optiques sont chaque fois multipliés par 10. L'échelle arbitraire des abscisses et la demi-largeur à mi-hauteur correspondent à celles des figures III.4 et III.6. On observe que le phénomène de saturation est atteint plus rapidement que pour le profil de Lorentz.

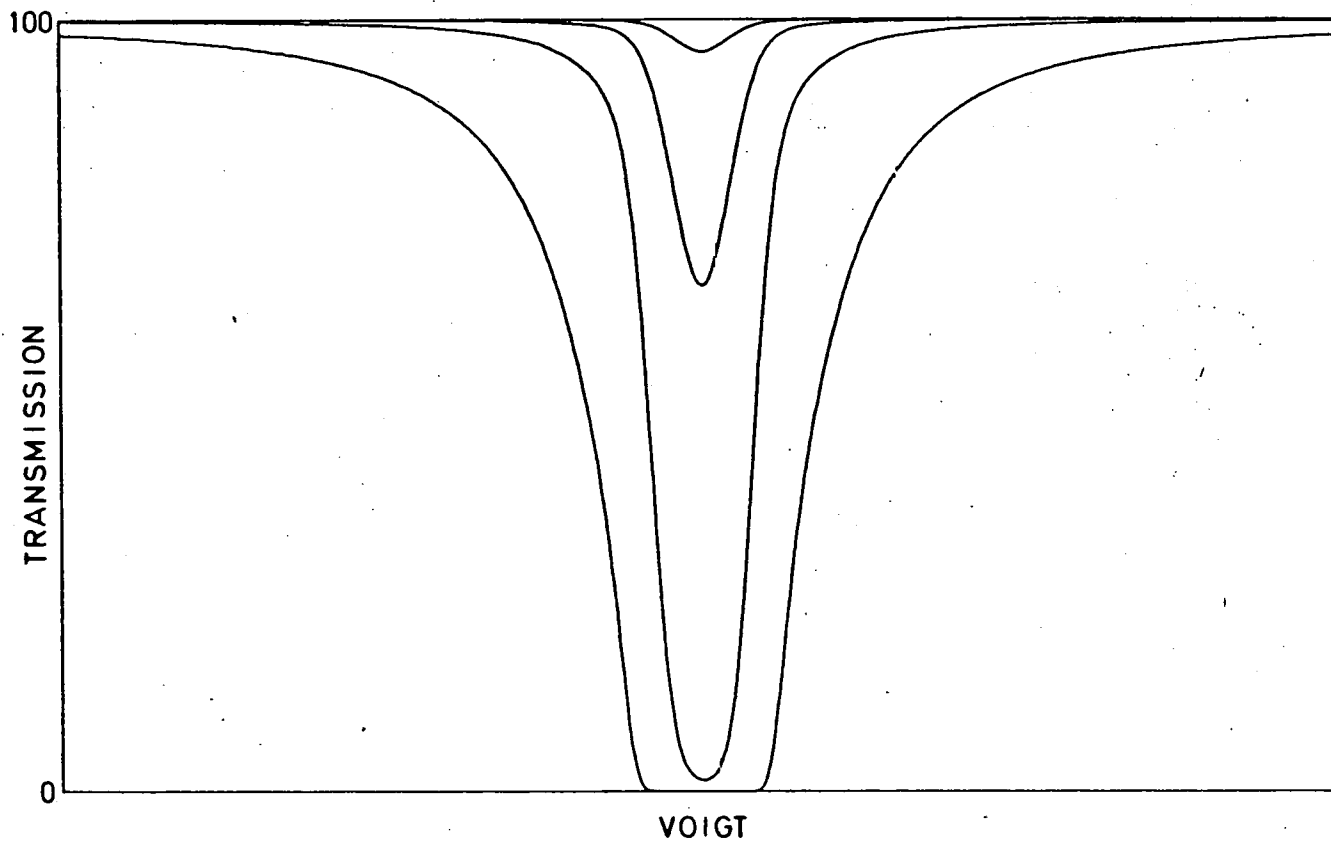


Fig. III.6.- Calcul de la transmission d'une raie dans le cas du profil de Voigt.
 Les trajets optiques sont chaque fois multipliés par 10. L'échelle arbitraire des abscisses et la demi-largeur à mi-hauteur correspondent à celles des figures III.4 et III.5. On constate que les ailes Lorentziennes permettent à l'absorption de continuer à augmenter même lorsque le centre est saturé.

de Voigt, les ailes Lorentziennes dominent la variation de l'absorption intégrée sur toute la raie lorsque la saturation commence à se marquer. Lors de l'étude des bandes fortes de CO_2 cette propriété a été mise à profit par Plass et Fivel (1953) et Drayson (1964) pour négliger les effets Doppler aux altitudes où les demi-largeurs de Doppler sont plus élevées que celles de Lorentz.

La loi de Beer décrite au début de ce paragraphe, ne s'applique qu'à une absorption monochromatique. Or, dans notre travail, la demi-largeur de la fonction d'appareil est toujours supérieure à celle du plus petit élément spectral observé ; il en découle que la transmission du spectre résultant de la superposition de deux couches d'un même gaz n'est pas le produit des transmissions de ces deux gaz dans les cas observés. De tels "écarts" à la loi de Beer ont été observés pour la première fois par Angström (voir Nielsen et al., 1944). Au contraire, la loi de Beer s'applique à toute résolution pour des cellules de gaz différents ainsi que l'ont mesuré Burch et al. (1956) et que l'ont vérifié à résolution plus élevée, Hoover et al. (1967). Ce phénomène décrit comme "surprenant" par ces auteurs peut cependant s'expliquer par le fait que les raies de constituants différents ne se trouvent pratiquement jamais à des positions identiques et que le spectre de chaque constituant influence les autres comme s'il s'agissait d'un continuum. Nous avons vérifié cette propriété par un calcul de spectre synthétique illustré à la figure III.7 où le spectre d'un mélange gazeux a été calculé de deux manières. Dans un premier cas, on a considéré directement la superposition d'intervalles où l'absorption est monochromatique et suivie d'une dégradation par la fonction d'appareil. Dans le second cas, le spectre du même mélange est calculé en faisant le produit des transmissions des spectres de chacun des gaz composants après convolution par la même fonction d'appareil. On constate qu'il y a identité entre les deux résultats.

III.1.2. Propriétés moléculaires

Une raie peut être caractérisée par divers paramètres se rapportant à sa position, à son intensité, sa demi-largeur et à l'énergie du niveau quantique inférieur de la transition. Le formalisme utilisé est pratiquement différent pour chaque molécule que nous avons identifiée; nous avons procédé

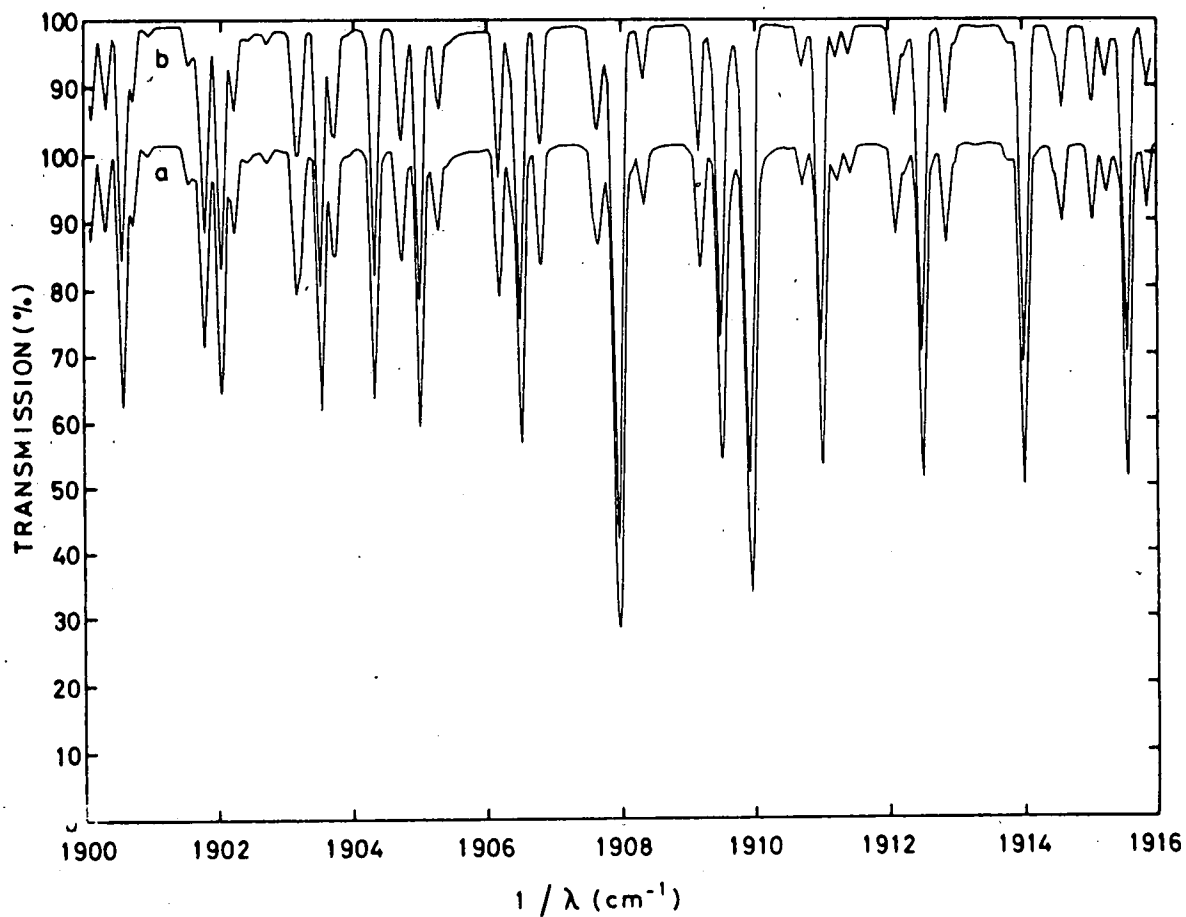


Fig. III.7.- Comparaison de spectres d'un mélange de H_2O , CO_2 , NO et N_2O calculés dans les conditions de pression et de température de 20 kilomètres d'altitude suivant deux méthodes : a : le spectre est calculé directement par sommation des épaisseurs optiques suivie de la dégradation par la fonction d'appareil; b : les transmissions des spectres correspondants aux différents composants du mélange sont multipliées entre elles après application de la fonction d'appareil. On n'observe aucune différence.

à une analyse détaillée dans chaque cas et en particulier pour le monoxyde et le dioxyde d'azote pour lesquels l'absence de paramètres numériques dans la littérature a nécessité le calcul de ceux-ci. L'intensité S des raies varie en fonction de la température T comme l'indique la formule

$$S(T) = S_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \exp \left[- \frac{hc E''(T_0 - T)}{kT_0 T} \right] \quad (\text{III.7})$$

où S_0 et T_0 sont les intensité et température initiales, E'' est l'énergie rotationnelle de l'état inférieur de la transition considérée, n est égal à 1 pour les molécules diatomiques et linéaires, et à 3/2 pour les toupies asymétriques et symétriques; h , c et k ont leur sens usuel. Ce terme correspond à l'approximation du rapport des fonctions de partition rotationnelles aux températures considérées (Herzberg, 1945).

La fonction de partition vibrationnelle introduit dans la formule III.7 un terme supplémentaire que nous négligerons dans les déterminations stratosphériques (200 - 270 K) en raison de la valeur relativement élevée de l'énergie vibrationnelle ν_0 des transitions étudiées (1000 - 10000 cm^{-1}). Ce terme devient cependant important aux températures élevées, par exemple à celles caractérisant les spectres moléculaires solaires.

Une illustration de la variation de l'intensité des raies de rotation-vibration en fonction de l'altitude pour des raies d'énergie d'état fondamental différent est présentée aux figures III.8 et III.9 dans le cas de deux raies dont l'énergie rotationnelle du niveau inférieur E'' est différente. On constate qu'une raie où E'' est faible, correspondant à des J peu élevés est plus intense aux conditions de température stratosphérique qu'à 273 K. L'inverse tend à se manifester comme l'indique la figure III.9 dans le cas d'une raie à J plus élevé, en particulier dans la stratosphère inférieure. Il en résulte donc, qu'en général, une bande stratosphérique est plus étroite qu'au laboratoire.

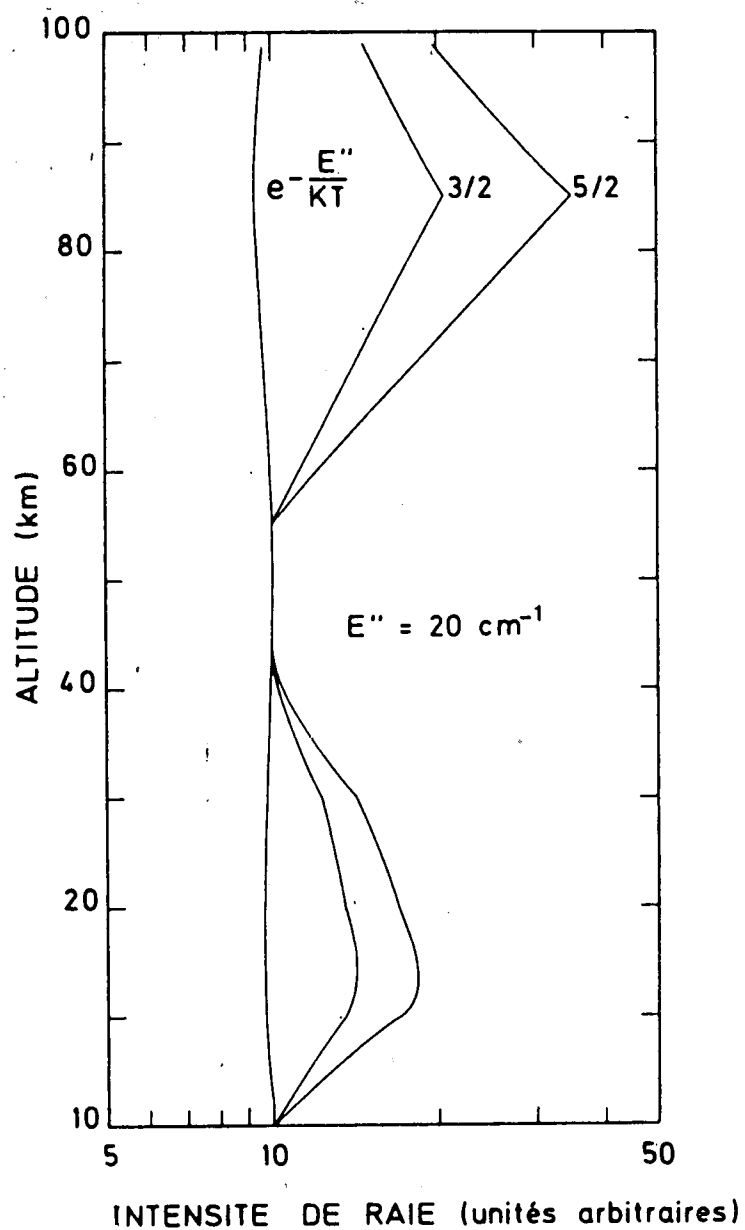


Fig. III.8.- Variation de l'intensité d'une raie en fonction de l'altitude pour une énergie de l'état inférieur de 20 cm^{-1} calculée au moyen de la formule III.7. Les trois courbes correspondent à des valeurs de $n = 0; 1,5$ et $2,5$. Le paramètre n est défini à la formule III.7.

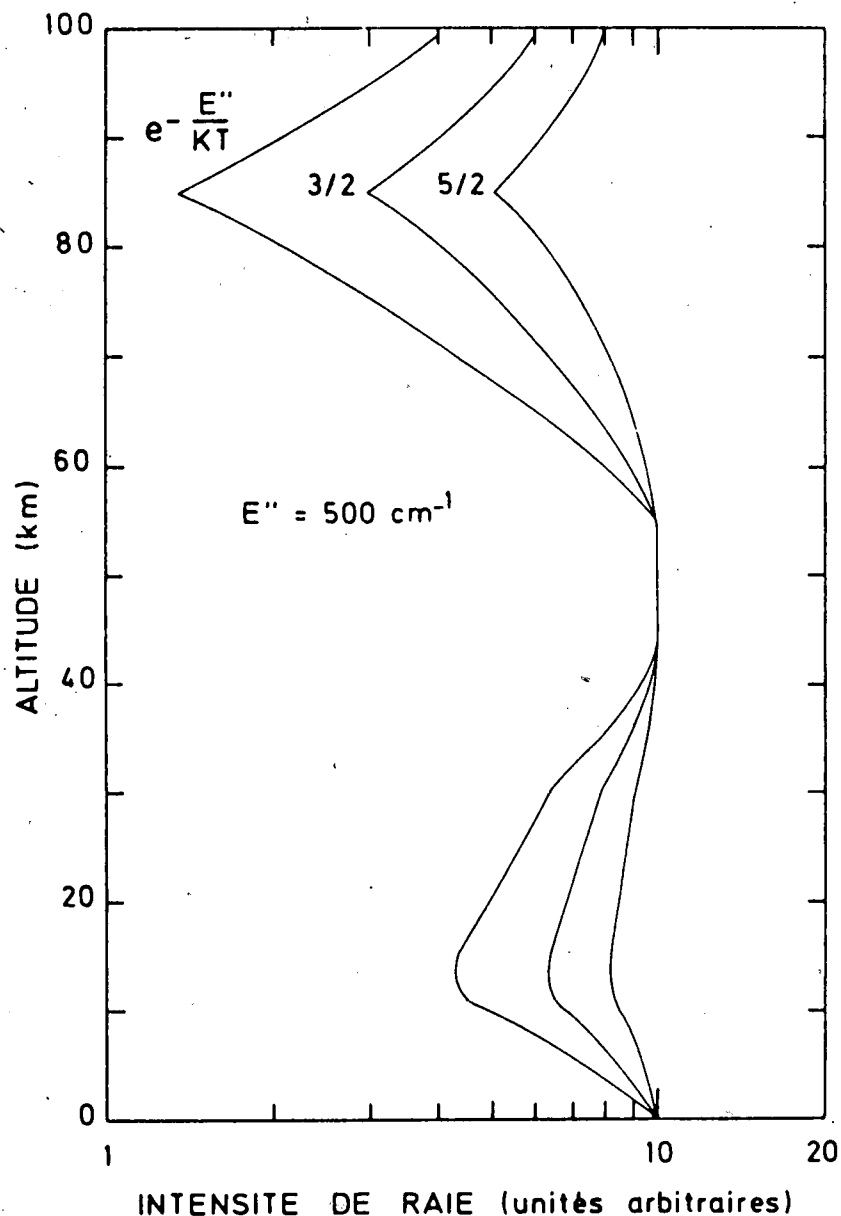


Fig. III.9. Variation de l'intensité d'une raie en fonction de l'altitude pour une énergie de l'état inférieur de 500 cm^{-1} calculée au moyen de la formule III.7. Les trois courbes correspondent à des valeurs de $n=0$; 1,5 et 2,5. On voit que les raies à E'' élevé sont défavorisées dans les conditions stratosphériques par rapport à celles à E'' faible (Fig. III.8). Le paramètre n est défini à la formule III.7.

III.1.3. Interprétation des raies isolées

Le cas le plus simple est celui où des raies peuvent être résolues. Ce cas s'est présenté, dans ce travail, pour les spectres obtenus au moyen du spectromètre à grille. La quantité mesurée est l'absorption intégrée W correspondant à l'aire délimitée par la raie et le zéro d'absorption que l'on analyse en fonction de l'altitude du rayon rasant. Une méthode rigoureuse consiste à considérer chaque point correspondant à une observation comme une relation non linéaire entre l'absorption intégrée et le nombre de molécules sur le trajet optique subdivisé en couches. Les inconnues du système d'équation obtenu sont les concentrations n du constituant à doser. Les données du problème, en plus des absorptions intégrées mesurées W sont les longueurs géométriques s des trajets optiques parcourus dans chaque couche et les coefficients d'absorption k qu'il convient d'introduire pour calculer la raie. Le système résultant s'écrit :

$$\begin{aligned}
 F(n_1) &= W_1 - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[1 - e^{-k_1(\nu) n_1 s_1} \right] d\nu = 0 \\
 F(n_2) &= W_2 - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[1 - e^{-k_1(\nu) n_1 s'_1 - k_2(\nu) n_2 s_2} \right] d\nu = 0 \quad (\text{III.8}) \\
 &\dots\dots\dots \\
 F(n_m) &= W_m - \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[1 - e^{-k_1(\nu) n_1 s_1^{m-1} - k_2(\nu) n_2 s_2^{m-2} - \dots - k_m(\nu) n_m s_m} \right] d\nu = 0
 \end{aligned}$$

où m est l'indice de chaque couche, variant de la valeur 1 correspondant à l'altitude la plus élevée jusqu'à la valeur correspondant à la couche la plus basse. Les limites ν_1 et ν_2 sont celles de la raie dans la couche où elle est la plus large; dans le cas de raies non saturantes, on prend dix demi-largeurs de Voigt comme domaine d'intégration.

Le système est résolu en déterminant successivement des concentrations en partant de la couche la plus élevée, les équations individuelles étant traitées par le processus de Newton-Raphson. (Hartree, 1958)

$$n_j^{i+1} = n_j^i - \frac{F(n_j^i)}{F'(n_j^i)} \quad (\text{III.9})$$

où la dérivée est donnée par

$$F'(n_j) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} k_j(\nu) s_j \left[1 - e^{-k_1(\nu) n_1 s_1} \dots e^{-k_j(\nu) n_j s_j} \right] d\nu \quad (\text{III.10})$$

Cette méthode ne nécessite qu'une donnée de départ : le nombre de molécules situées au-dessus de l'altitude de la nacelle. Cette quantité est faible dans tous les cas étudiés dans ce travail; déterminée à partir du spectre obtenu au plafond lui-même, elle devient rapidement négligeable par rapport aux quantités d'absorbants rencontrées lorsque le soleil est en-dessous de l'horizon.

Des méthodes empiriques peuvent être utilisées dans les cas où l'on peut considérer que le constituant dont on veut analyser le spectre est en mélange. En effet, on peut supposer un trajet optique homogène à l'altitude du rayon rasant ce qui permet de déduire le nombre de molécules en comparant des tables de l'intégrale de la raie de Voigt ou de Lorentz avec les valeurs observées. Cette "courbe de croissance" de l'absorption intégrée a été calculée pour le profil de Voigt par Jansson et Korb (1968) et pour le profil de Lorentz par Ladenburg et Reiche (voir Goody, 1964).

Enfin, une approximation élémentaire consistant à supposer que l'absorption intégrée dépend linéairement du nombre de molécules le long du trajet optique, est valable dans le cas de raies très faibles dont le maximum d'absorption au sommet de la raie n'est pas supérieur à 30%. A résolution finie, $0,1 \text{ cm}^{-1}$ par exemple, ceci correspond à une absorption maximum d'environ 1% à l'altitude de 20 kilomètres, donc très faible.

III.1.4. Interprétation de multiplets de raies et de spectres contaminés

Lorsqu'on interprète des spectres à faible résolution, il est particulièrement utile de procéder à la synthèse numérique du spectre et à sa comparaison avec le spectre expérimental. La comparaison des résultats du calcul avec ceux de l'observation au moyen d'une méthode itérative analogue à celle que nous avons décrite pour une raie unique ne se fait pas sans difficulté par suite du temps requis pour le calcul. Un programme itératif a cependant été écrit dans le but de vérifier les effets des dédoublements de raie dans le cas de NO et de NO₂.

Nous avons établi deux programmes non itératifs adaptés à deux ordinateurs que nous avons eu à notre disposition : l'IBM 1800 et l'IBM 370-155.

Le principe du premier calcul consiste à établir le spectre à résolution infinie par application de la loi de Beer et à le dégrader par une fonction d'appareil adéquate, en vue d'atteindre le cas de l'observation. La nécessité d'effectuer le calcul pour de grands intervalles spectraux nous a conduit à prendre un pas de calcul variable: il faut, en effet, qu'au centre des raies, le pas de calcul soit inférieur à la demi-largeur (Kyle, 1968) tandis qu'entre les raies et entre les multiplets plus particulièrement, un pas de calcul nettement plus grand donne encore une représentation correcte du spectre.

L'ordinateur IBM 1800 que nous avons utilisé possède une mémoire centrale de 32 K mots de 16 bits et est muni d'une armoire à disques à accès rapide ainsi que de deux dérouleurs de bande magnétique. Notre programme comporte quatre pas de calculs différents, le plus fin étant utilisé au centre des raies, le pas moyen s'appliquant aux ailes proches et le pas supérieur servant dans les ailes lointaines; le quatrième pas sert de signal au passage d'une raie à la suivante et évite donc dans le cas d'un multiplet

très serré, tout passage prématuré d'un pas à l'autre qui tronquerait les raies. La capacité de la mémoire centrale de cet ordinateur a fixé à deux le nombre de couches possibles.

Une fois le point de calcul choisi, les raies intervenant de part et d'autre sont sélectionnées au moyen d'une sous-routine appropriée. Le coefficient d'absorption est en outre déterminé par une autre sous-routine calculant le profil de Voigt à l'approximation de Whiting (1968). Les fréquences et les coefficients d'absorption sont ensuite conservés en zone permanente d'un disque en vue de servir au calcul des transmissions et de la convolution.

Un second programme effectue la convolution d'après la formule :

$$T'(v_0) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} A(v - v_0) T(v) dv}{\int_{-\infty}^{+\infty} A(v - v_0) dv} \quad (\text{III.11})$$

où $A(v - v_0)$ est la fonction d'appareil qui sera prise triangulaire. Kyle (1969) a montré en effet que des fonctions gaussiennes, triangulaires ou trapézoïdales conduisaient à des résultats équivalents. En fait, la fonction de transfert d'un spectromètre à fente correspond à l'image de diffraction de la fente d'entrée et s'exprime par la formule :

$$f(v - v_0) = \left[\frac{\sin(v - v_0)}{(v - v_0)} \right]^2 \quad (\text{III.12})$$

Les maxima secondaires sont habituellement fortement réduits par les irrégularités de la fente. Girard (1967) a présenté une étude complète des fonctions de fente dans le cas des spectromètres.

Le programme de convolution présente l'avantage de ne devoir "dimensionner" aucun des paramètres du calcul par l'utilisation des propriétés d'accès direct des disques. Des fichiers d'un nombre d'enregistrements illimité peuvent donc être traités. L'intégration s'effectue par la règle du trapèze modifiée afin de tenir compte du pas variable du réseau de calcul. Ce procédé permet de faire des essais en faisant varier les concentrations en vue de reproduire les observations.

Dans le cas du calcul de la bande ν_3 du méthane, où il y a saturation des raies, les multiplets séparés de 10 cm^{-1} se rejoignent dans le spectre de 16 kilomètres. Il est dès lors nécessaire d'inclure les raies dans un intervalle de 15 cm^{-1} autour de chaque point de calcul alors que la demi-largeur de Lorentz est plus de mille fois plus faible. La figure III.13 en donne une illustration.

Ce programme présente non seulement le défaut de ne traiter que le problème d'un seul constituant mais également d'être limité à un certain nombre de couches. L'application du paradoxe de Burch, décrit en III.1.1. permet de pallier au premier inconvénient tandis que le second n'est admissible que pour des constituants dont la distribution verticale présente uniquement des variations uniformes.

Un second programme a été développé pour un ordinateur à très grande capacité de mémoire : l'IBM 370/155. Le recours à des fichiers périphériques a pu être évité et ainsi, la convolution par la fonction d'appareil y est calculée dans le programme principal, les seuls résultats conservés étant les fréquences et les transmissions finales. Deux versions, l'une à un seul constituant et l'autre à plusieurs constituants permettent toutes deux de réaliser le calcul dans un système à plusieurs couches. Les nombres de couches et de constituants ont chaque fois été adaptés au problème traité.

En fait, le pas de calcul a été choisi du millième de nombre d'ondes, le nombre de couches et le nombre de constituants ont été limités à 10; le nombre de raies attribué à chaque constituant a été porté à 250. Il convient de noter que ces divers paramètres pourraient être portés à des valeurs plus élevées. Le programme a été établi en vue de permettre le calcul sur des intervalles spectraux pratiquement illimités et en vue de pouvoir également simuler les conditions d'observations les plus diverses. Les temps de calcul nécessaires en font cependant plus un instrument de vérification des résultats de la méthode itérative qu'une technique de première détermination des distributions verticales des constituants mineurs de la stratosphère.

III.2. Distribution verticale du dioxyde de carbone dans la stratosphère

Essai de validité des méthodes

Le dioxyde de carbone présente la propriété exceptionnelle de posséder une distribution de mélange depuis la troposphère jusqu'à la mésosphère, l'analyse de raies du dioxyde de carbone dans les spectres stratosphériques constitue donc un moyen de vérification des méthodes d'interprétation. La fraction molaire du dioxyde de carbone, était voisine de $3,25 \times 10^{-4}$ en mai 1973. A présent (1976), elle dépasse $3,40 \times 10^{-4}$. Une telle précision obtenue au moyen de méthodes de prélèvement dans la troposphère dépasse les possibilités actuelles des méthodes infrarouges. Une seule observation dans la stratosphère a été obtenue par Martell (1973) au moyen d'un prélèvement par fusée à la stratopause : $(3,08 \pm 0,03) \times 10^{-4}$.

La raie de CO_2 à $1906,521 \text{ cm}^{-1}$, présente sur nos spectres de mai 1973, a fait l'objet d'analyses par trois méthodes : le calcul direct de spectres synthétiques, la comparaison des valeurs de l'absorption intégrée avec les tables de Jansson et Korb (1968) et finalement, le calcul par la méthode itérative présentée en III.1.3.

Les paramètres de raies du dioxyde de carbone, extraits de la table de données de McClatchey et al. (1973), n'ont été contestés par aucun auteur.

Le calcul de spectre synthétique a été effectué à l'occasion de la détermination de la distribution verticale du monoxyde d'azote. La figure III.21 montre la comparaison entre spectre calculé et observé, indiquant que le spectre observé est compatible avec la valeur de 3×10^{-4} de la fraction molaire du dioxyde de carbone introduite dans le calcul.

Une seconde analyse consiste à comparer la croissance de la raie de CO_2 avec la distance zénithale à des courbes théoriques calculées à partir des tables de Jansson et Korb (1968) on introduisant dans le calcul les valeurs des trajets optiques calculées suivant les données de Swider (1964). Malgré le caractère élémentaire du traitement en une couche homogène à l'altitude du rayon rasant, le résultat obtenu est encore acceptable puisqu'on détermine une concentration relative de $(2,6 \pm 0,7) \times 10^{-4}$.

L'analyse la plus significative est celle effectuée en utilisant la méthode itérative décrite en III.1.3. Dans ce cas le traitement fait apparaître une distribution uniforme du dioxyde de carbone conduisant à une fraction molaire moyenne de $(3,3 \pm 0,6) \times 10^{-4}$. Le résultat de l'inversion est montré à la figure III.10; les limites d'erreurs qui y sont représentées correspondent à une incertitude de $\pm 10\%$ dans la mesure des absorptions intégrées observées. On remarque que la courbe obtenue est compatible avec une distribution de mélange, le léger écart observé dans la partie inférieure de la distribution est lié aux effets de saturation, la méthode convergeant toujours vers la plus petite valeur fournissant une absorption intégrée égale à l'absorption observée.

En conclusion, l'accord des distributions obtenues avec la distribution verticale connue de CO_2 permet de conclure à la validité des méthodes. Cependant il faut noter que deux d'entre elles seulement sont applicables à tous les cas : la méthode du spectre synthétique et l'inversion itérative du profil.

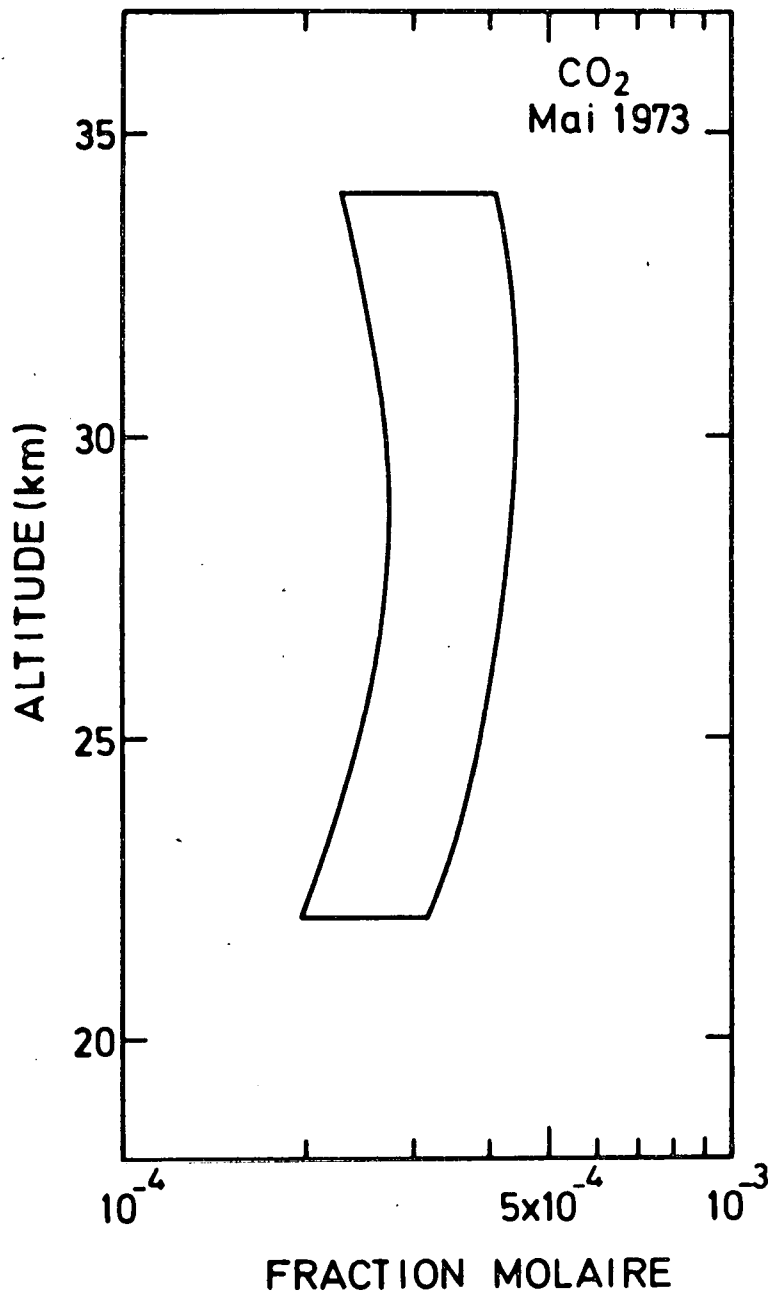


Fig. III.10.- Distribution verticale du dioxyde de carbone obtenue par inversion des absorptions intégrées de la raie de CO₂ à 1906,521 cm⁻¹ observée le 14 mai 1973. L'écart par rapport au mélange observé dans la partie inférieure correspond à la saturation de la raie.

III.3. Distribution verticale du méthane stratosphérique

III.3.1. Paramètres de raie du méthane

La molécule de méthane est une toupie sphérique dont quelques bandes de rotation-vibration sont suffisamment intenses pour être observées dans l'atmosphère. Les bandes dont l'étude a été nécessaire pour ce travail sont les bandes ν_3 et ν_2 ainsi que les bandes résonantes $2\nu_4$ et $\nu_1 + \nu_4$. La bande ν_3 , la plus intense de tout le spectre infrarouge, se prête le mieux à des observations de faibles quantités de méthane. De plus, sa branche P n'est appréciablement contaminée dans la stratosphère ni par des raies de vapeur d'eau, ni par des raies du dioxyde de carbone. A basse résolution, le spectre des bandes fondamentales du méthane se compose de "raies" séparées par des intervalles d'environ dix nombres d'onde; mais en réalité, ces "raies" sont des multiplets composés d'un grand nombre de raies individuelles dont l'analyse a conduit aux données publiées par Kyle (1968) permettant d'analyser les spectres à faible résolution obtenus dans la stratosphère inférieure. Dans le cas de la bande ν_2 , nous disposons par contre de raies résolues dans les spectres obtenus le 13 mai 1974.

Les quatre paramètres nécessaires sont la longueur d'onde, l'intensité, l'énergie rotationnelle de l'état vibrationnel inférieur et la demi-largeur pour chaque raie tabulée. Les longueurs d'onde sont aujourd'hui connues par les mesures de laboratoire extrêmement précises de Henry et al. (1970) et de Barnes et al. (1972). Ces deux études ont été réalisées au moyen de spectromètres à fente et à réseau dont la résolution est proche de 0,02 nombre d'onde. La précision des positions de raie est dans les deux cas supérieure à la précision de 0,002 nombre d'onde fournie par les raies de calibration des spectromètres (Rao et al., 1964). Les mesures antérieures de Plyler et al. (1960) ayant servi à l'analyse de Hecht (1960) et au travail de Kyle (1968), correspondaient à une résolution de 0,02 nombre d'onde avec une précision sur la position de raie de l'ordre du centième de nombre d'onde. L'identification des raies et l'analyse sont basées sur un

modèle tétraédrique de la molécule (Hecht, 1960, Husson et Dang Nhu, 1971, Barnes et al., 1972). Le calcul des nombres d'onde des raies requiert la connaissance du centre de la bande ν_0 ainsi que la possibilité de calculer les énergies rotationnelles des états vibrationnels inférieurs E'' et supérieurs E' :

$$\nu = \nu_0 + E' - E'' \quad (\text{III.13})$$

La mesure de plusieurs raies permet de déterminer ν_0 et les constantes moléculaires intervenant dans le calcul de E' et de E'' . En fait, l'analyse de l'énergie rotationnelle poussée au quatrième ordre nécessite l'introduction de 19 constantes moléculaires (Husson et Dang Nhu, 1971; Amat et al., 1971). L'usage de techniques mettant en oeuvre des lasers et conduisant à des ordres de résolutions de 10^{10} sur des intervalles spectraux extrêmement réduits a permis de fixer la longueur d'onde de la composante $F_2^{(2)}$ de la raie P_7 de la bande ν_3 à 3,392231376(12) μm (Hall et Bordé, 1973).

La détermination des intensités de raie est difficile et la précision est très loin de celle offerte par les méthodes spectroscopiques conventionnelles pour la position d'une raie. Deux méthodes peuvent être utilisées : la mesure de l'intensité raie par raie ou la mesure de l'intensité totale de la bande. La première méthode étant la plus directe, elle permet d'ajuster le facteur d'intensité vibrationnelle commun à toutes les raies de la bande. La mesure de l'absorption W , intégrée pour toute la bande, peut être comparée à celle que l'on détermine par un spectre théorique calculé pour des conditions identiques. Il est alors aussi possible d'ajuster ainsi le facteur d'intensité vibrationnelle; Kyle (1968) a utilisé cette technique.

La demi-largeur de Lorentz à mi-hauteur d'une raie du méthane présente une variation rotationnelle liée à la dépendance des potentiels d'interaction des molécules par rapport au nombre quantique de rotation.

Le seul paramètre directement accessible aux études expérimentales est la demi-largeur de raie elle-même. A ce sujet, on peut citer à la fois les études expérimentales et théoriques effectuées par Yamamoto et Hirono (1972), Varanasi et Tejwani (1972) et Tejwani et Fox (1974). Les résultats obtenus montrent que la demi-largeur est quasiment indépendante de la bande traitée. La figure III.11 présente les demi-largeurs calculées par Yamamoto et Hirono (1972) pour les mélanges $\text{CH}_4\text{-N}_2$ et $\text{CH}_4\text{-O}_2$ dans le cas des raies d'espèce rotationnelle F dans la branche P de la bande ν_3 . Nous avons adopté le cas du mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$ car l'azote est le gaz qui se rapproche le mieux de la composition atmosphérique.

La variation en fonction de la pression et de la température stratosphérique des demi-largeurs de Lorentz et de Doppler du méthane est représentée à la figure III.12. Deux variations possibles en fonction de la température ont été introduites et correspondent respectivement à une dépendance linéaire ($n = 1$) et une dépendance en fonction de la racine carrée ($n = 0,5$) de la température. Ce double choix résulte d'un examen de résultats théoriques et expérimentaux. En effet, la théorie simple des collisions prévoit une valeur de n égale à 0,5 alors que Darton et Margolis (1973) mesurent $0,85 \pm 0,11$ pour le mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$ sur les raies P(2), R(0), R(1) et R(2). Mais dans le cas de collisions $\text{CH}_4\text{-H}_2$, Varanasi et Tejwani (1972) obtiennent une valeur de n comprise entre 0,57 et 0,5 tandis qu'ils indiquent une valeur de 0,5 pour le mélange $\text{CH}_4\text{-He}$. La mesure effectuée par McMahon et al. (1972) dans le cas du méthane pur conduit à une valeur comprise entre 1 et 1,5. Aucune mesure n'ayant été effectuée pour le mélange $\text{CH}_4\text{-air}$, nous avons adopté une valeur égale à 0,5 en reconnaissant, comme l'indique la figure III.12, l'importance d'une erreur éventuelle.

Dans notre étude sur CH_4 , nous devons encore relever les objections qui peuvent être faites au travail de Kyle (1968) et qui, détaillées par Taylor (1972), peuvent être résumées comme suit :

(a) : Seules les raies jusque $J \leq 16$ sont reprises, en excluant toutes les raies d'intensité inférieure à 1% de celle de la raie la plus intense.

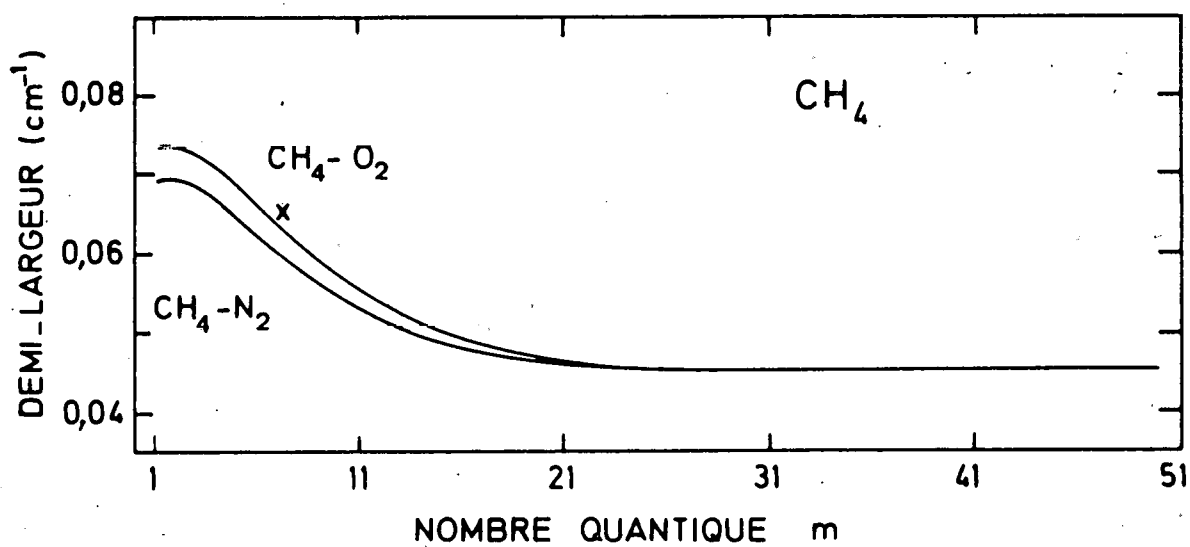


Fig. III.11.- Demi-largeurs de raie du méthane calculées par Varanasi et Tejwani (1972) dans le cas des mélanges $\text{CH}_4\text{-O}_2$ et $\text{CH}_4\text{-N}_2$. La croix représente une mesure de laboratoire.

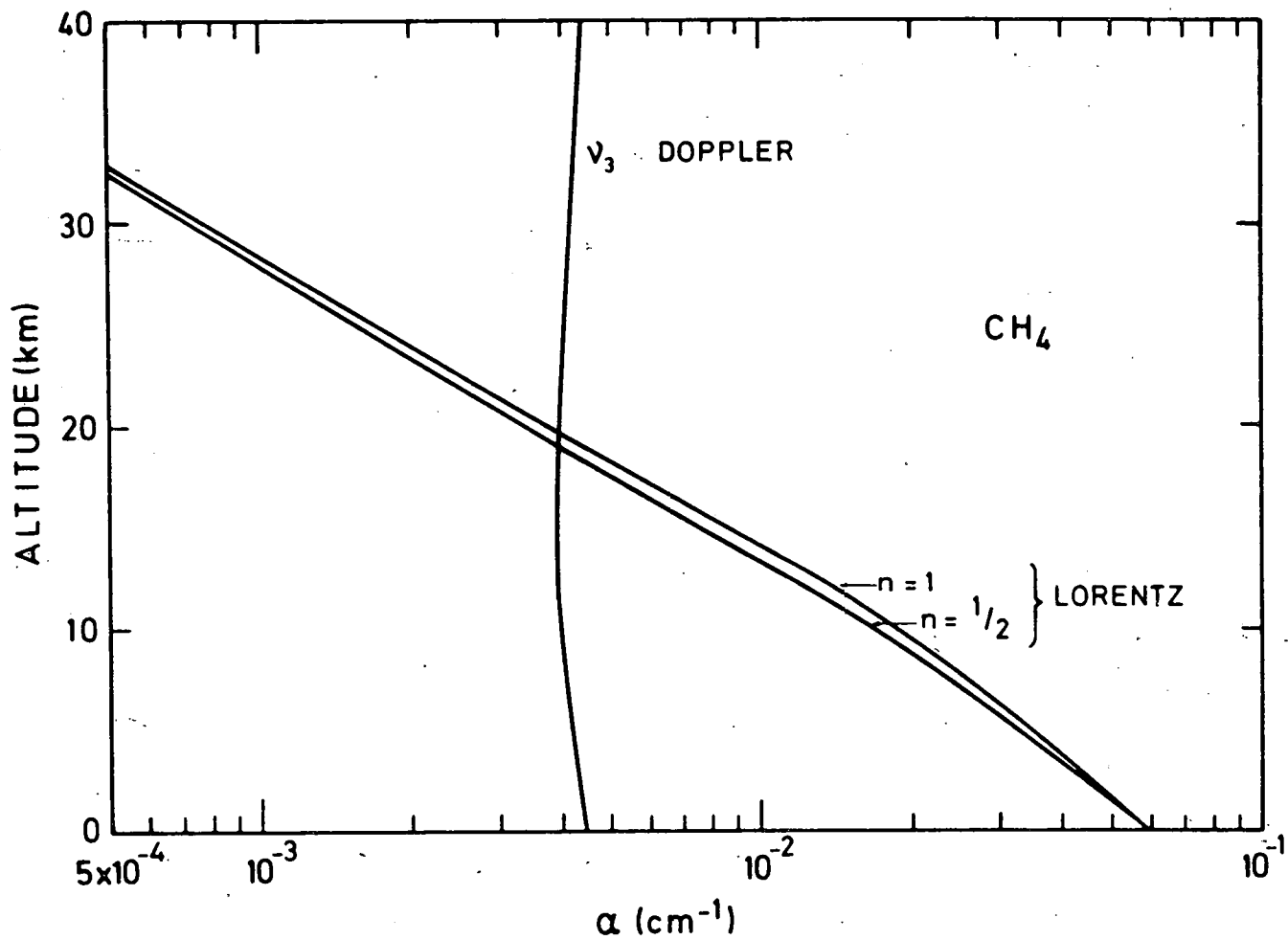


Fig. III.12.- Variation en fonction de la pression et de la température stratosphérique des demi-largeurs de Lorentz et de Doppler du méthane. Deux variations possibles de la demi-largeur de Lorentz en fonction de la température sont mises en évidence : $n = 1$ et $n = 0,5$ (formule III.3).

(b) : Une valeur de la demi-largeur de Lorentz égale à $0,05 \text{ cm}^{-1}$ est déterminée par comparaison des absorptions intégrées de spectres expérimentaux et calculés.

(c) : Le profil de la raie de CH_4 n'ayant pas encore été établi dans ses ailes lointaines, il n'est pas possible d'introduire un terme correspondant à la correction de Benedict.

(d) : les relations utilisées pour la modification des intensités de raie en fonction de la température n'ont jamais fait l'objet de vérifications expérimentales.

Aucune de ces objections ne contredit cependant l'objectif que s'était fixé Kyle (1968) : "These parameters will provide calculated spectra which will compare with experimental ones to within 10% for moderate paths and for resolutions of 2 cm^{-1} ". Comme d'autre part, la résolution des spectres que nous avons analysés et qui ont été obtenus au moyen du spectromètre Fastie est de $2,5 \text{ cm}^{-1}$, nous allons discuter la validité des données en examinant chacune des objections présentées ci-dessus dans le cas des raies telluriques de la branche P de ν_3 de CH_4 .

La première objection n'est pas à retenir dans notre cas, car seules les raies pour lesquelles J est inférieur à 12 sont analysées et d'autre part, les raies très faibles ne sont importantes que dans le cas de saturation nette, c'est-à-dire pour des spectres obtenus en-dessous de l'horizon lorsque l'altitude du rayon rasant est inférieure à 20 km. Comme l'indique la figure III.11, la valeur de la demi-largeur déterminée par Kyle concorde assez bien avec les valeurs récentes et peut donc, en première approximation, être utilisée pour le calcul de toutes les raies du spectre. En outre, une correction de Benedict n'est importante que dans le cas de pressions relativement élevées; dans la stratosphère, cet effet n'est de nouveau important que dans le cas de saturation complète où les multiplets se rejoignent, la correction de Benedict n'intervenant qu'à quelques nombres d'onde du centre de la raie.

Les formules d'adaptation des intensités de raie en fonction de la température ont été vérifiées par Varanasi et al. (1973). Ces auteurs donnent également des valeurs de l'intensité pour les "raies" R_0 , R_1 et R_2 . Leurs résultats sont proches des valeurs calculées par Kyle (1968). La comparaison est simple pour R_0 et R_1 qui sont des raies uniques, mais elle l'est moins pour R_2 qui est un doublet non résolu dans l'étude de Varanasi et al. (1973). Il est clair que l'interprétation d'un multiplet d'ordre plus élevé doit résulter d'un calcul de spectre synthétique.

Le recueil de paramètres de raies de McClatchey et al. (1973) reprend les données de Kyle pour les bandes ν_3 et $\nu_2 + \nu_4$ mais donne des valeurs légèrement différentes pour la bande ν_2 , ce qui ne modifie pas les conclusions que l'on peut tirer des résultats atmosphériques. Les spectres stratosphériques ont conduit à de légères différences ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) entre les positions de raie de la bande ν_2 et celles fournies par les tables de données. Cette différence est confirmée par une publication très récente de Champion et Berger (1975) correspondant aux positions déterminées à partir des spectres stratosphériques.

En fin de compte, l'ensemble des données que nous avons analysées plus haut permet de construire des modèles satisfaisants des bandes présentées pour une analyse des spectres stratosphériques.

III.3.2. Le méthane stratosphérique

Les données relatives à la branche P de la bande ν_3 utilisées pour l'analyse quantitative des observations du méthane ont été obtenues au cours des vols du 22 octobre 1971 et du 23 septembre 1972.

Les résultats basés sur la bande ν_2 obtenus lors du vol du 13 mai 1974 utilisent deux raies non contaminées du méthane, respectivement la raie indiquée par McClatchey et al. (1973) à $1599,46 \text{ cm}^{-1}$ appartenant au multiplet R_5 de la bande ν_2 et les raies non résolues à

1597,75 et 1597,73 cm^{-1} du même multiplet. Dans ce dernier cas, nous avons analysé la première raie, les ailes de la seconde étant contaminées par le dioxyde d'azote au-dessous de 25 kilomètres.

Les raies que nous avons utilisées au sein de la bande ν_3 sont essentiellement les raies de P_6 à P_{12} , susceptibles d'être les moins contaminées dans les spectres stratosphériques. L'aspect de deux de ces multiplets à résolution infinie apparaît aux figures III.13 et III.14 pour des altitudes différentes du rayon rasant. Les spectres de la bande ν_3 obtenus au-dessous de l'altitude de 20 km ne peuvent être utilisés pour une détermination de la concentration car le phénomène de saturation est tel que l'absorption est quasiment indépendante du trajet optique. Un spectre de la bande $\nu_2 + \nu_4$ à l'altitude de 15,9 km a été calculé; présenté à la figure III.15, il permet de donner une valeur de la concentration du méthane à cette altitude. Il faut signaler que ce résultat est lié à l'incertitude de la mesure au laboratoire de l'intensité des bandes $\nu_2 + \nu_4$ et $2\nu_4$. Pour des altitudes supérieures, nos valeurs ont été obtenues par le calcul de spectres synthétiques de la branche P de la bande ν_3 . L'ensemble des résultats obtenus est repris au tableau III.1 et illustré à la figure III.18.

Les résultats obtenus à partir du vol du 23 septembre 1972, analysés par la technique de calcul automatique appliquée au multiplet P_6 , sont présentés à la figure III.16 afin de montrer comment la marge d'erreur peut être liée à la qualité plus ou moins bonne des spectres obtenus (voir Fig. II.4 à II.6).

La courbe des absorptions intégrées de la raie pure du méthane à 1599,46 cm^{-1} , présentée à la figure III.17 en fonction de l'altitude du rayon rasant, a été inversée par le programme itératif décrit précédemment en vue d'obtenir la distribution verticale illustrée à la figure III.18. Les limites d'erreur que nous avons indiquées correspondent aux courbes obtenues en prenant respectivement les limites inférieures et supérieures

TABLEAU III.1.- Observations de CH₄

Octobre 1971

Altitude (km)	Fraction molaire
15,9	$(2,2 \pm 0,7) \times 10^{-6}$
24,6	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
29,6	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
31,9	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
33,6	$(7,5 \pm 4) \times 10^{-7}$

Mai 1974

Altitude (km)	Fraction molaire
18	$(0,9 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
22	$(0,85 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
26	$(0,7 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
30	$(0,6 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
34	$(0,5 \pm 0,3) \times 10^{-7}$

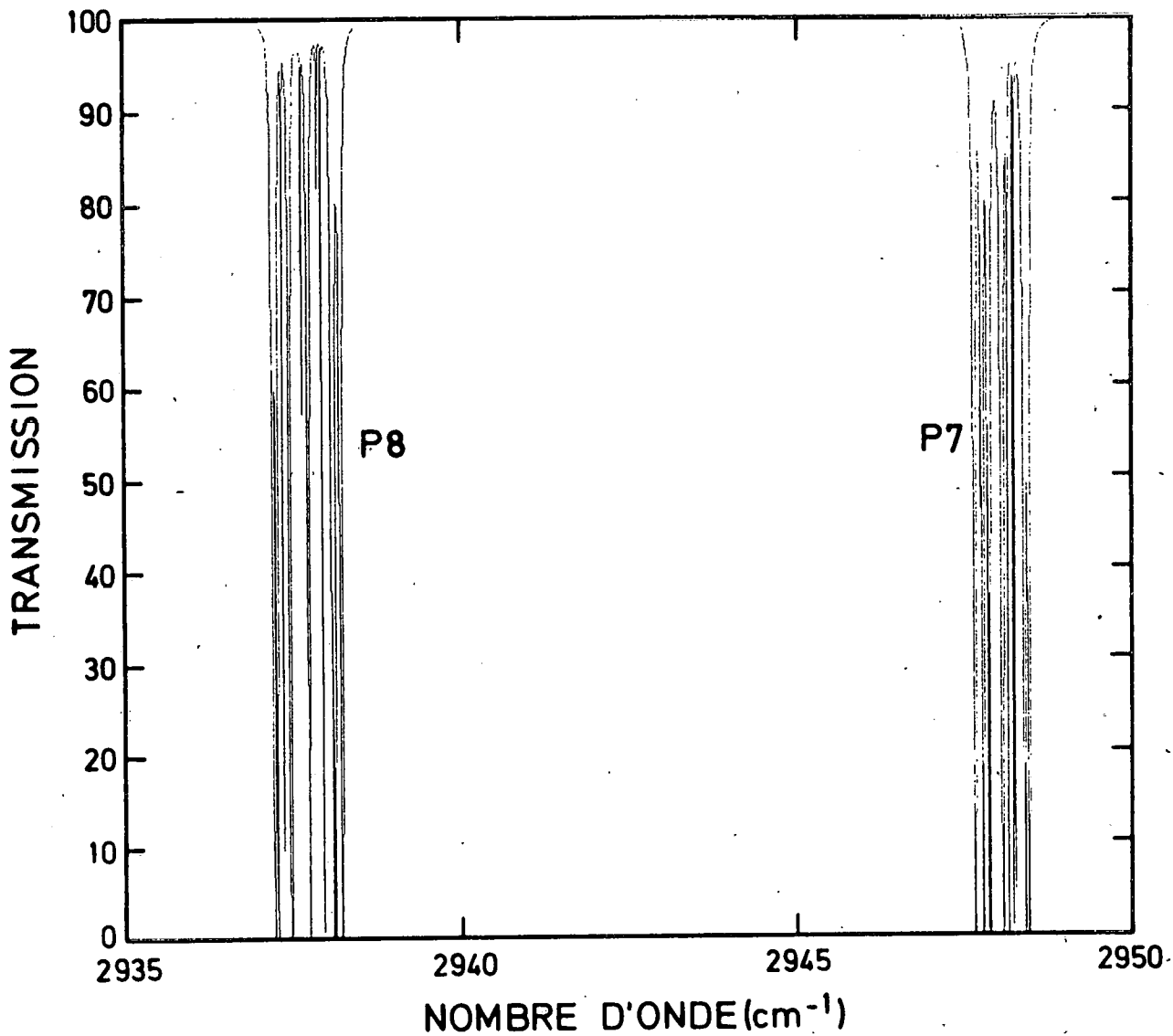


Fig. III.13.- Multiplets P₇ et P₈ du méthane calculés, à résolution infinie, pour une altitude du rayon rasant de 24 km. dans les conditions du vol de 22 octobre 1971.

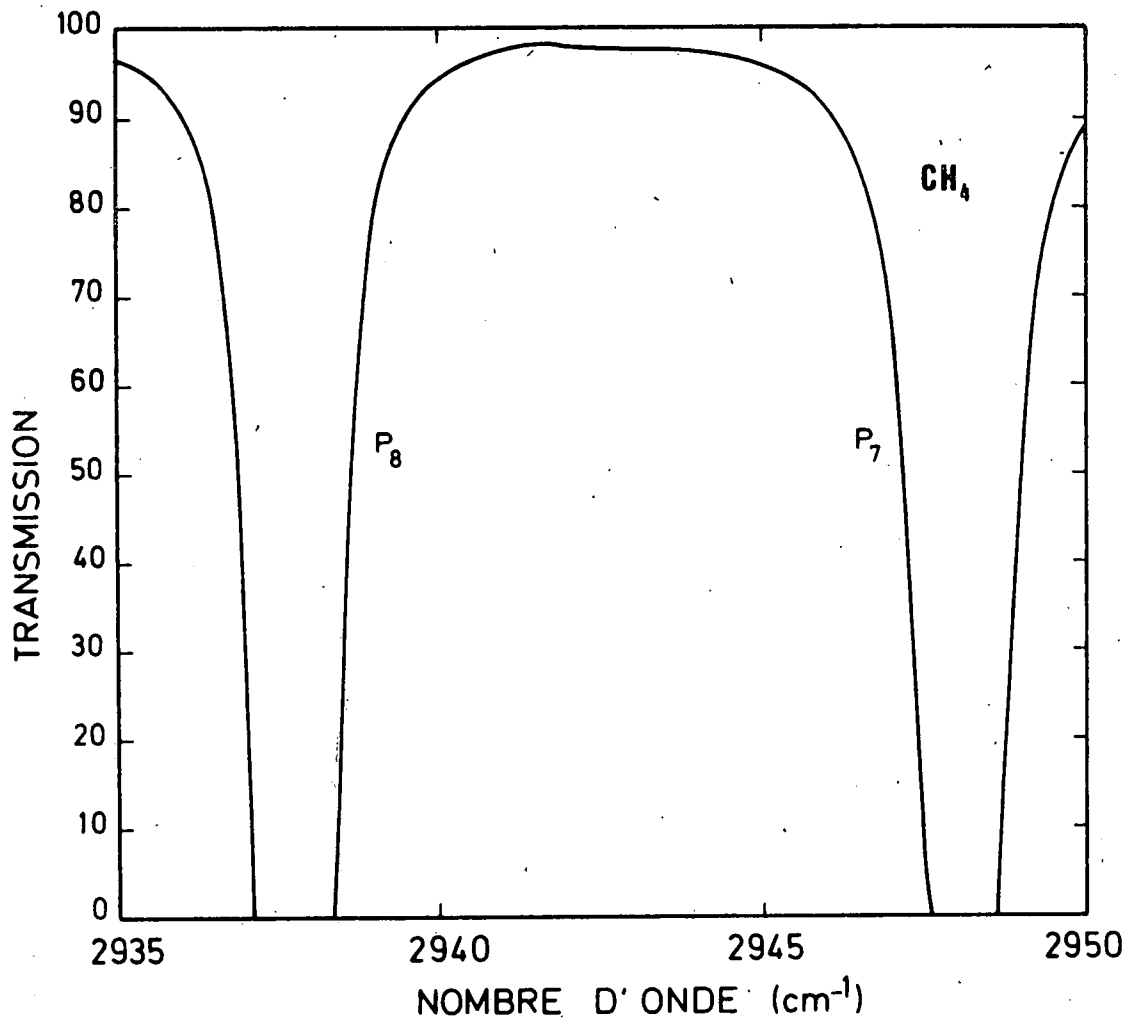


Fig. III.14.- Multiplets P₇ et P₈ du méthane calculés, à résolution infinie, pour une altitude du rayon rasant de 16 km dans les conditions de vol du 22 octobre 1971. On observe le chevauchement des multiplets.

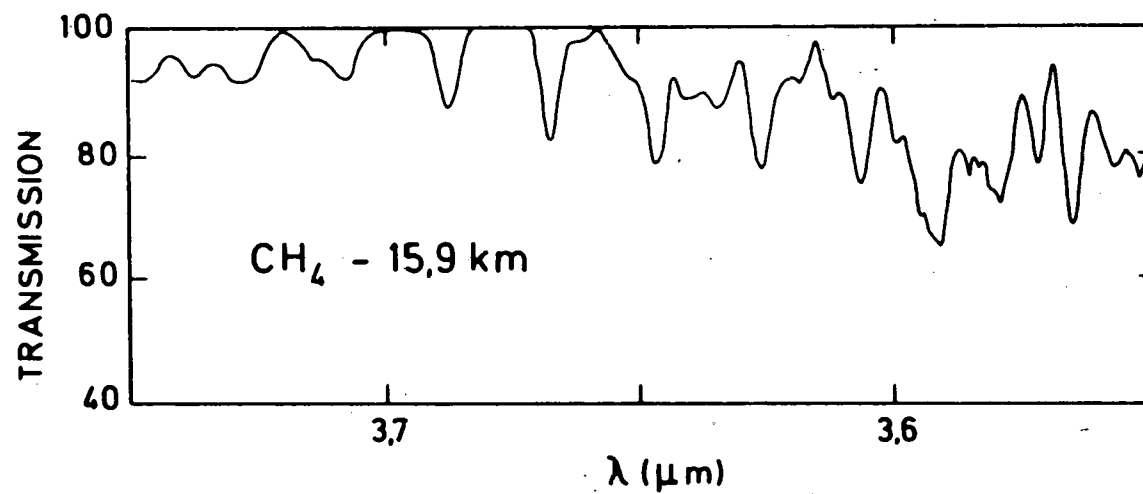


Fig. III.15.- Spectre de la bande $\nu_2 + \nu_4$ de CH_4 calculée à l'altitude de 15,9 km dans les conditions du 22 octobre 1971. La fraction molaire du méthane introduite dans le calcul est de 2×10^{-6} .

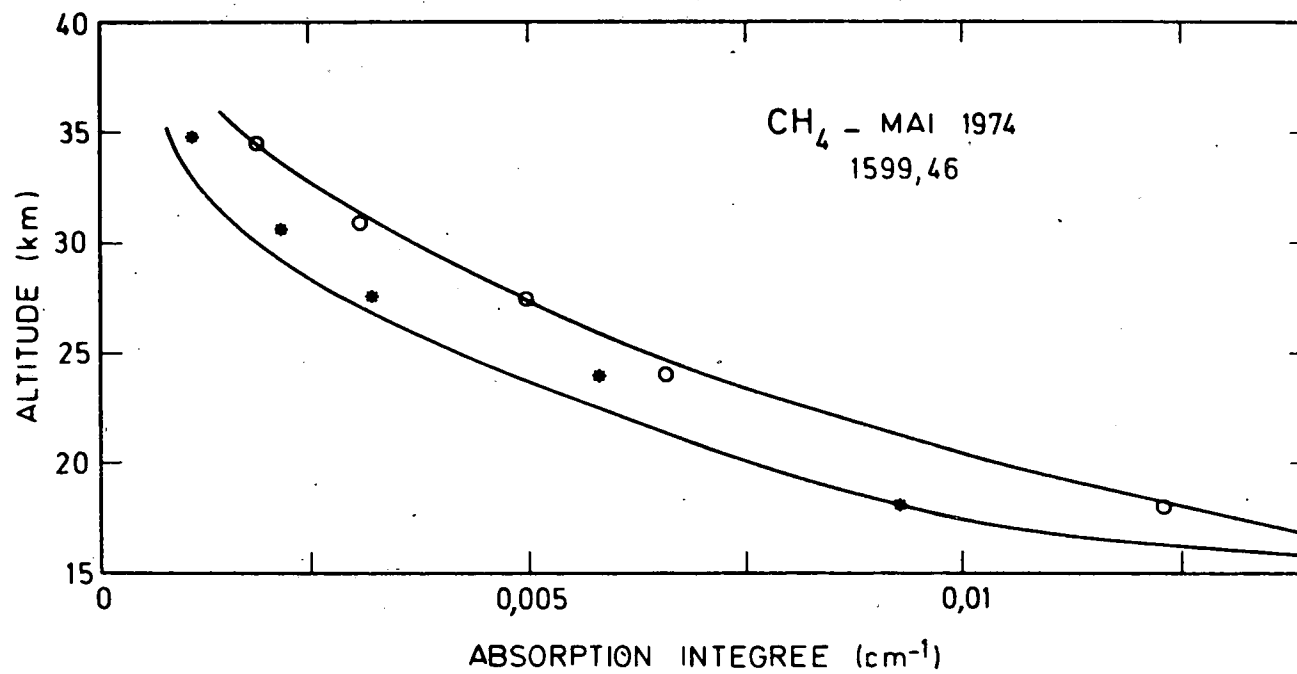


Fig. III.16. - Absorption intégrée de la raie du méthane à 1599,46 cm⁻¹ observée le 13 mai 1974 en fonction de l'altitude du rayon rasant. Les points indiquent des observations et les deux courbes indiquent les limites inférieure et supérieure utilisées pour le calcul des limites d'erreur.

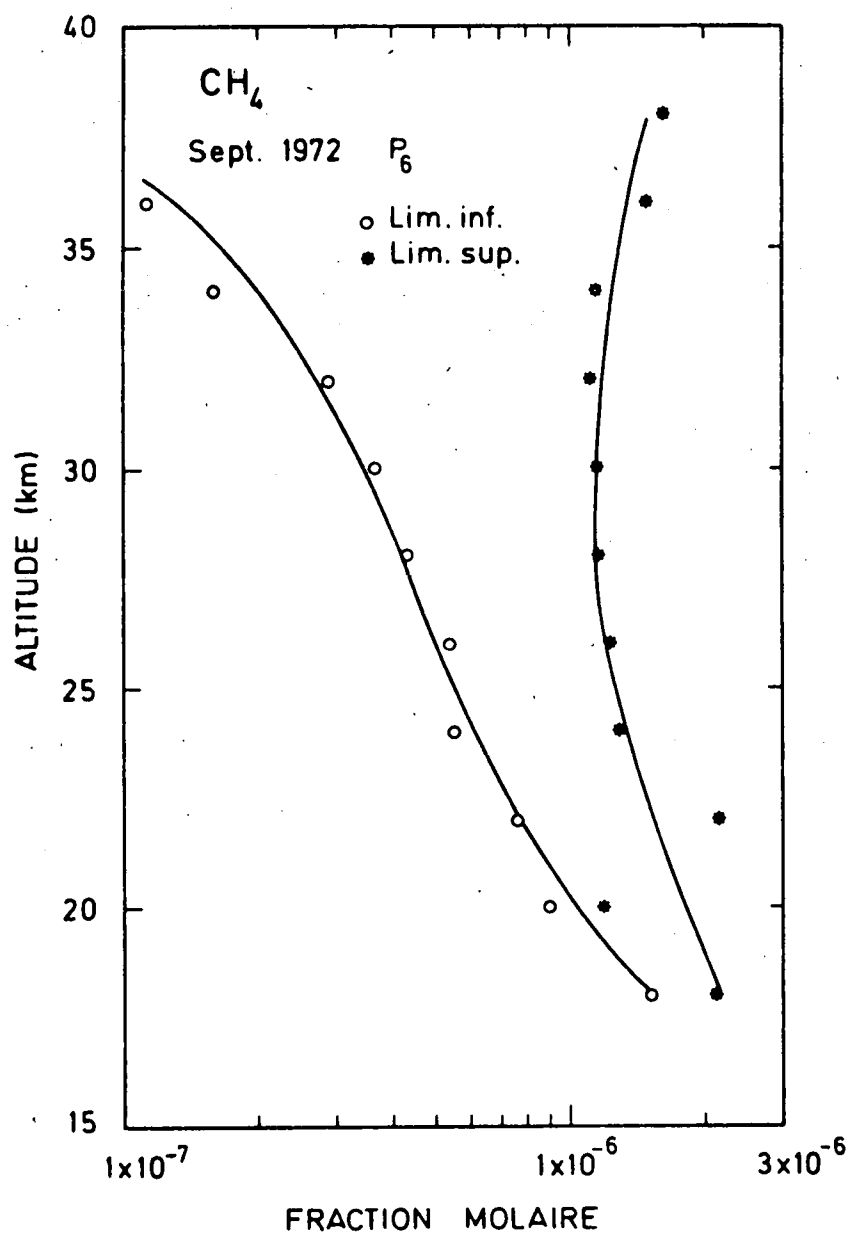


Fig. III.17.- Distribution verticale du méthane obtenue en inversant le multiplet P₆ observé le 23 septembre 1972. Les limites supérieure et inférieure sont indiquées. Les points constituent les résultats de l'inversion des deux courbes de la Fig. III.16.

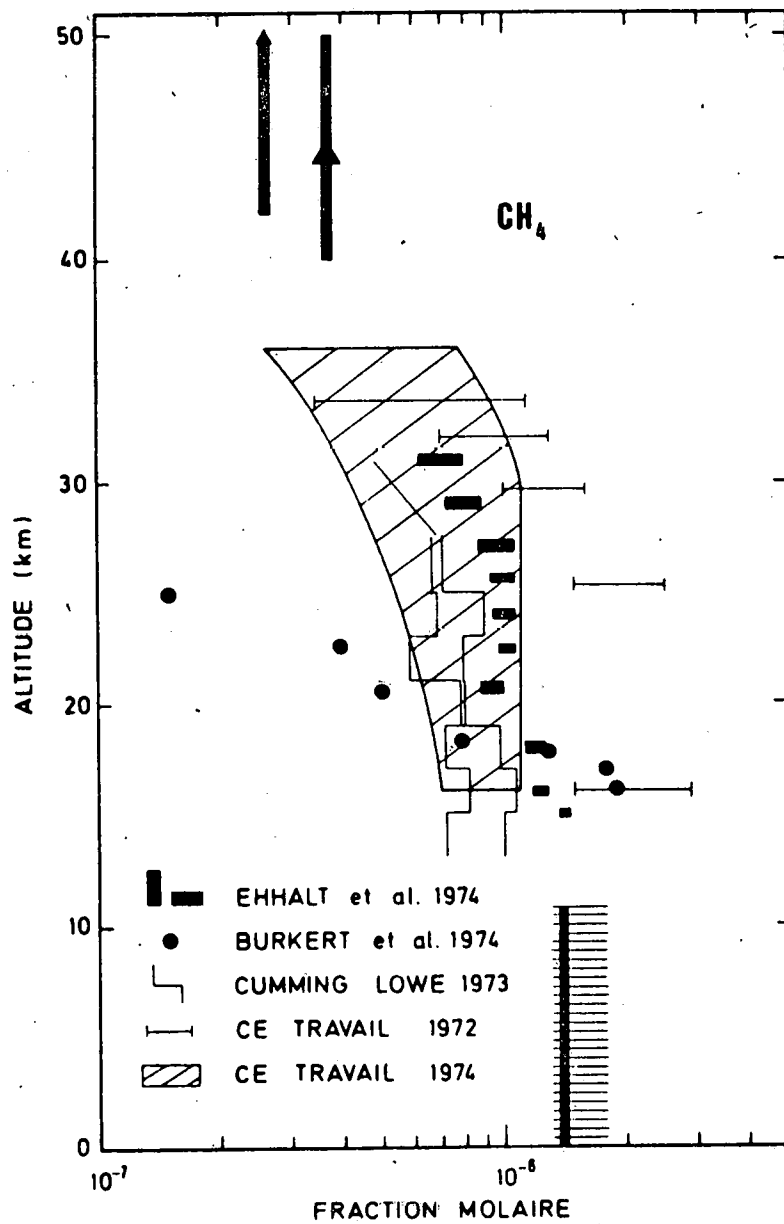


Fig. III.18. - Distributions verticales observées du méthane stratosphérique.

de l'absorption intégrée mesurée. Les valeurs calculées en-dessous de l'altitude de 25 km indiquent des concentrations légèrement plus faibles que celles obtenues lors des observations antérieures où la résolution spectrale était moindre. La combinaison de l'incertitude sur les paramètres moléculaires et sur les effets de saturation et de contamination intervenant à ces altitudes ne permet pas de conclure à une variation annuelle des concentrations du méthane.

La structure générale de la distribution obtenue peut être caractérisée comme suit : dans la troposphère et dans la stratosphère inférieure (jusqu'à l'altitude de 25 km), la fraction molaire du méthane est constante et sa valeur est en moyenne de l'ordre de $1,5 \times 10^{-6}$. Au-dessus de 25 km environ, on observe une décroissance régulière de la fraction molaire correspondant à une hauteur d'échelle du méthane égale à 3,5 km.

La figure III.18 montre d'autres résultats : il s'agit des données de Cumming et Lowe (1973), de Ehhalt et al. (1974) et de Burkert et al. (1973). Le travail de Ehhalt et al. (1974) reprend les observations antérieures de Bainbridge et Heidt (1966). Le résultat de Kyle et al. (1969) n'a pas été repris car il n'est que partiellement interprété; ces derniers auteurs donnent en effet une variation de la quantité intégrée de molécules sur le trajet optique pour chacun de leurs spectres sans en déduire de concentration locale.

Les résultats de Cumming et Lowe (1973) obtenus par spectrométrie d'absorption infrarouge dans la bande ν_3 durant l'ascension d'un pointeur solaire entre 13 et 28 km présentent la même structure que ceux présentés dans ce travail. La résolution obtenue est de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ et l'étude est basée sur les "raies" R_5 et R_6 analysées au moyen de courbes de croissance à une seule couche correspondant aux multiplets étudiés.

Les valeurs de Ehhalt et al. (1974) sont obtenues au moyen d'une méthode d'échantillonnage : l'air ambiant prélevé est ensuite ramené au sol et l'analyse est effectuée au laboratoire par chromatographie en phase gazeuse. La précision atteinte est proche de 5%. Néanmoins, il faut noter que les valeurs obtenues en fusée correspondent à des prélèvements entre 44 et 62 km d'altitude : la valeur obtenue est donc une moyenne pour cet intervalle d'altitude.

Les observations de Burkert et al. (1974) ont été effectuées au moyen d'un radiomètre mesurant le rayonnement solaire dans l'intervalle $3,38 \pm 0,02 \mu\text{m}$ correspondant aux raies P_5 , P_6 et P_7 du méthane. La figure III.17 indique que le résultat obtenu révèle une décroissance de la fraction molaire du méthane entre 15 et 25 km de 2×10^{-6} à 2×10^{-7} . Ces valeurs sont en contradiction avec toutes les autres observations et notamment avec celles présentées dans ce travail. Ce désaccord ne peut être expliqué par des différences dans les données spectroscopiques car ces dernières sont identiques à celles de Kyle (1968). Le lancement a été effectué à la base d'Holloman au Nouveau Mexique (33°N) tandis que les mesures de Ehhalt et al. (1974) ont été effectuées au-dessus de Palestine (Texas) par 36° de latitude Nord. Le désaccord ne peut donc être justifié par la différence de latitude. D'ailleurs, des observations rapportées par Cumming et Lowe (1973) indiqueraient des valeurs légèrement plus élevées aux basses latitudes qu'aux hautes latitudes.

La signification aéronomique de ces divers résultats sera discutée en conclusion. On peut donc dès à présent déduire une distribution typique du méthane dans la stratosphère en choisissant à la fois les valeurs d'Ehhalt et Heidt ainsi que celles présentées dans ce travail.

III.4. Distribution verticale du monoxyde d'azote stratosphérique

III.4.1. Paramètres de raie du monoxyde d'azote

L'état fondamental de la molécule de monoxyde d'azote est un doublet de spin dont les deux composantes bien séparées confère au spectre de rotation vibration de la molécule un aspect différent de celui des autres molécules diatomiques hétéronucléaires.

La seule bande infrarouge observable dans la stratosphère est la bande fondamentale $X^2\Pi(v=1) - X^2\Pi(v=0)$ située à 5,3 μm . Ces deux états subissent un dédoublement de spin et quatre sous-bandes sont possibles. Deux d'entre-elles sont intenses : ($^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$) et deux sont faibles ($^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{1/2}$); elles sont dénommées respectivement sous-bandes principales et sous-bandes satellites. Chaque sous-bande se subdivise en branches P, Q et R, comme l'indique à la figure III.19 une représentation des transitions possibles. Les états Π sont affectés d'un dédoublement Λ dont les mesures effectuées par Patel et al. (1974) au moyen de lasers à fréquence variable permettent de montrer l'influence sur l'élargissement de la raie aux conditions stratosphériques. L'importance de cet effet sera discutée lors de l'étude des demi-largeurs de raie.

Les positions ν de raies ont été calculées par l'expression habituelle

$$\nu = \nu_0 + F(i, J'') - F(i, J') \quad (\text{III.14})$$

où ν_0 est le centre de la bande, les indices ' et '' désignent les états supérieur et inférieur et $F(i, J)$ sont les énergies des niveaux, avec i valant 1 pour la composante $^2\Pi_{1/2}$ et 2 pour la composante $^2\Pi_{3/2}$. L'énergie est donnée par Bennet (1970) :

$$F(i, J'') = B_v \left[\left(J'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 + \left(i - \frac{3}{2} \right) W - D_v \left(J'' + \frac{1}{2} \right)^2 \Lambda^2 \right]. \quad (\text{III.15})$$

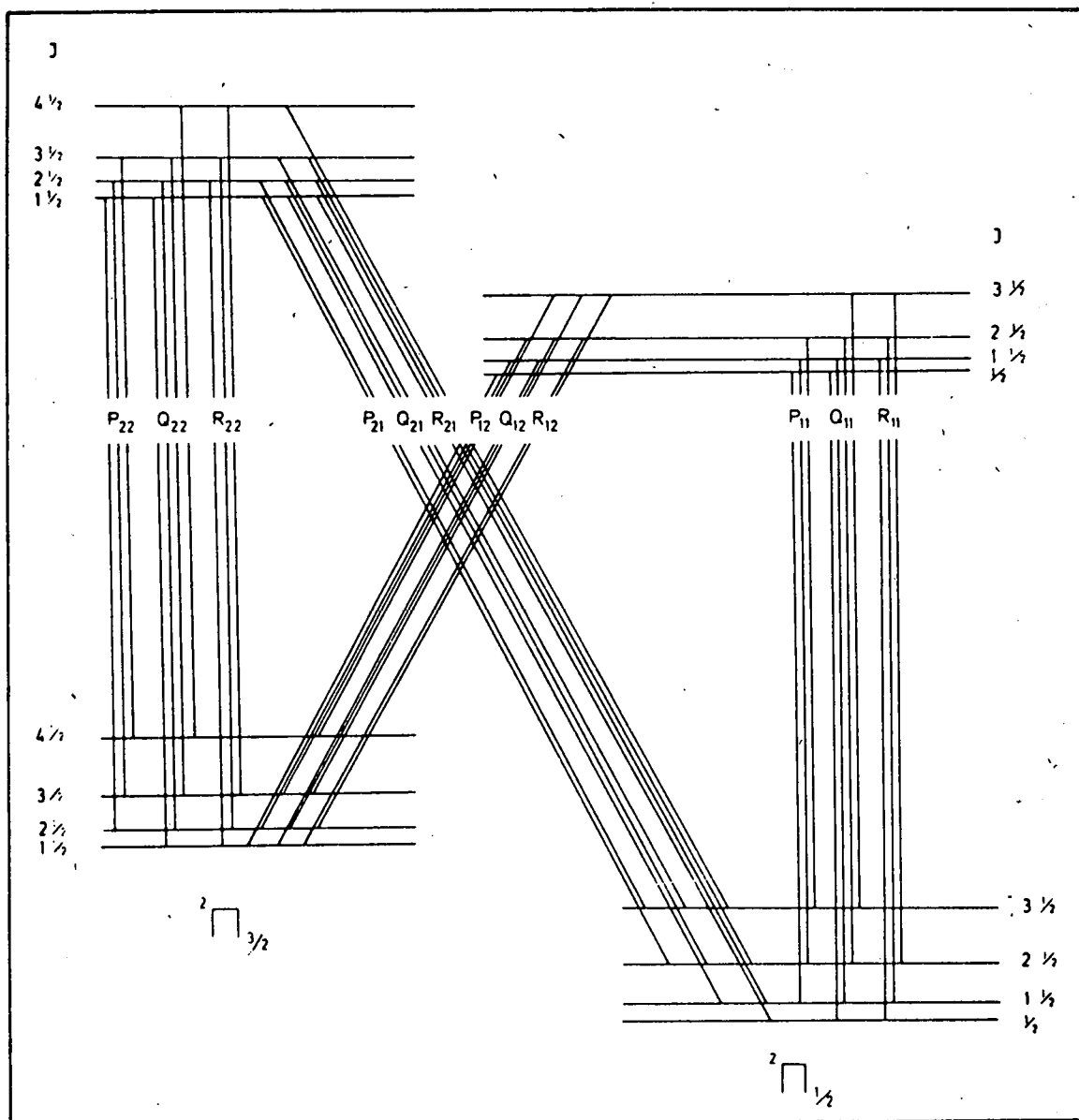


Fig. III.19. - Représentation des transitions possibles entre deux états Π affectés d'un dédoublement de spin.

Dans cette expression B_v est la constante rotationnelle, D_v , la constante de distorsion due à l'interaction entre la rotation et la vibration. Λ vaut 1 et le terme W est donné par

$$W = \left[4 \left(1 - 2 \frac{D_v}{B_v} X - \frac{\gamma_v}{2B_v} \right)^2 \left(J'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A_v - \gamma_v}{B_v} \left(\frac{A_v + 8 D_v + \gamma_v}{B_v} - 4 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

où

$$X = \left(J'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 \quad (\text{III.17})$$

et où γ_v est la constante de couplage due à l'interaction spin-rotation estimée à 1×10^{-4} par Generosa et Harris (1972). Les valeurs des constantes citées sont données au tableau III.2 d'après James et Thibault (1964). Des mesures précises de position des raies ont été effectuées par Shaw (1956), James et Thibault (1964) et Keck et Hause (1968). Le travail de James (1964) a trait plus spécialement aux bandes satellites et indique que leur intensité est de l'ordre d'un dix millième de celle des bandes principales.

TABLEAU III.2.- Constantes moléculaires (en cm^{-1}) de l'état fondamental $X^2\Pi$ de NO (James et Thibault, 1964).

v	A_v	B_v	D_v
0	123,16	1,69618	$5,5 \times 10^{-6}$
1	122,93	1,67862	$5,5 \times 10^{-6}$

Comme les mesures d'intensité de James (1964) et d'Abels et Shaw (1966) ne couvrent que quelques raies, il a été nécessaire de calculer l'ensemble des intensités ainsi que les positions des raies manquantes dans le travail de James et Thibault (1964).

La section efficace d'absorption intégrée de la raie R est donnée par l'expression (Nicholls et Stewart, 1969)

$$S = \int_R \sigma_R(\nu) d\nu = \frac{\pi e^2}{mc^2} f_{\nu'\nu''} S_{J'J''} \frac{e^{-\frac{hc F(i, J'')}{kT}}}{Q} \quad (\text{III.18})$$

où Q, fonction de partition interne de la molécule NO est égale à

$$Q = \sum_{i=1}^2 \sum_{J''} (2J'' + 1) e^{-\frac{hc F(i, J'')}{kT}} \quad (\text{III.19})$$

et où $f_{\nu'\nu''}$ est la force d'oscillateur totale de la bande, reliée à l'absorption intégrée totale K de la bande par

$$f_{\nu'\nu''} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \cdot K \quad (\text{III.20})$$

Deux méthodes de détermination de K sont possibles : la mesure de l'absorption intégrée totale de la bande lorsque les raies sont élargies ou la mesure d'une ou de plusieurs raies individuelles permettant de normaliser les intensités de raie calculées. Les diverses déterminations effectuées ont été rassemblées par Abels et Shaw (1966) et par Michels (1971). Il convient de noter qu'un groupe d'auteurs donne des valeurs situées autour de $2,60 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$ tandis qu'un autre groupe publie des valeurs plus élevées ($4,65 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$). Les travaux postérieurs à 1966 indiquent tous des valeurs proches de la valeur la plus élevée à laquelle se rallie d'ailleurs le travail théorique de Michels (1971). Comme cette dernière valeur est aussi fournie par les mesures à haute résolution de Abels et Shaw (1966), elle est adoptée dans ce travail.

La détermination de la demi-largeur requiert la considération du problème du dédoublement Λ des raies, bien qu'il ne puisse être mis en évidence qu'au moyen de lasers à fréquence variable à de très basses pressions. Les

travaux de Nill et al. (1972) et de Nachson et Coleman (1973) conduisent à une valeur de l'ordre d'un centième de nombre d'onde pour les raies correspondant aux transitions (${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}$). Il en résulte que l'"élargissement" de la raie correspond à la superposition de deux profils proches de largeur égale pouvant être valablement traité comme une raie unique. Malheureusement, aucun travail n'a encore été effectué sur les intensités relatives des deux composantes du doublet. Cette valeur de la demi-largeur de raie de Lorentz à mi-hauteur est évaluée à $0,068 \text{ cm}^{-1}$ par Nachson et Coleman (1973), c'est-à-dire supérieure aux valeurs publiées par Abels et Shaw (1966). Comme, il n'existe aucune mesure suffisante pour établir une variation rotationnelle de la demi-largeur, nous avons adopté $0,06 \text{ cm}^{-1}$ pour notre analyse aéronomique. Néanmoins, il convient de signaler ici qu'Abels et Deball (1973) ont effectué une étude des déviations au profil de Lorentz observées dans les ailes lointaines. Ils ont trouvé une raie sur-lorentzienne dont la forme est donnée ci-dessous :

$$k(\nu) = \sum_i \frac{S_i}{2\pi} \frac{C_i(\nu) \alpha_i}{(\nu - \nu_{oi})^2 + \alpha_i^2} \quad (\text{III.21})$$

où

$$C_i(\nu) = 1 \quad \text{pour } |\nu - \nu_{oi}| < \nu_c, \quad \text{et}$$

$$C_i(\nu) = \left[\frac{|\nu - \nu_{oi}|^2 + \alpha_i^2}{|\nu - \nu_{oi}|^n + \alpha_i^n} \right] \left[\frac{|\nu_c - \nu_{oi}|^n + \alpha_i^n}{|\nu_c - \nu_{oi}|^2 + \alpha_i^2} \right] \quad \text{pour } |\nu - \nu_{oi}| > \nu_c \quad (\text{III.22})$$

La sommation s'effectue sur toutes les raies du monoxyde d'azote, le facteur correctif C correspond aux altérations du profil de Lorentz, ν_o désigne le centre de chaque raie, α , la demi-largeur de Lorentz, ν_c étant la distance au centre de la raie où le profil corrigé vient se joindre au profil de Lorentz défini tel quel. ν_c vaut 1 cm^{-1} et l'exposant n vaut 1,6. Comme les raies étudiées sont négligeables avant d'atteindre 1 cm^{-1} du centre, il n'est pas nécessaire de tenir compte de cet effet dans notre étude stratosphérique.

L'ensemble des paramètres que nous venons d'analyser permet d'établir une liste de données requises pour l'analyse des spectres stratosphériques de NO. Le tableau III.2 présente les diverses constantes ayant servi au calcul tandis que le tableau III.3 donne les positions et les intensités des raies de NO calculées pour deux températures ainsi que leur comparaison avec des données de laboratoire. Les nombres d'onde sont extraits du travail de James et Thibault (1964) ; les nombres d'onde manquants recalculés sont indiqués par un astérisque. Une table incluant aussi les bandes satellites a été publiée par Cieslik et Muller (1973).

L'adaptation en température des intensités et des demi-largeurs se fait suivant les formules habituelles pour une molécule diatomique (formules III.3 et III.7).

La figure III.20 illustre le résultat du calcul de l'absorption dans une cellule de monoxyde d'azote d'un centimètre de long à la pression d'une atmosphère et à la température de 273K. Ce spectre correspond à celui qui serait mesuré par un spectromètre à résolution infinie. On y reconnaît les branches Q que NO est une des seules molécules diatomiques à posséder.

Les données sont suffisantes pour permettre l'analyse quantitative de spectres obtenus dans la stratosphère. Des progrès sont cependant encore nécessaires en ce qui concerne les demi-largeurs de Lorentz des raies ; il convient en effet de déterminer l'importance d'une éventuelle dépendance rotationnelle de ce paramètre.

III.4.2. Le monoxyde d'azote stratosphérique

Le spectre obtenu le 13 mai 1973 montre des raies de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote ; des raies du monoxyde de carbone d'origine solaire y sont également présentes. La liste de ces raies est donnée au tableau III.4 d'après le recueil de McClatchey et al. (1973) tandis que la liste des raies solaires est donnée séparément au tableau III.5 d'après les données de Muller et Sauval (1975). Ces raies sont également indiquées sur les spectres (Fig. II.1).

TABLEAU III.3 - Nombres d'onde (en cm^{-1}) et sections efficaces d'absorption intégrées S (en $\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$) des raies de la bande fondamentale du monoxyde d'azote, calculées pour deux températures, on a également indiqué des valeurs expérimentales de S déterminées par d'autres auteurs. Les nombres d'onde du tableau sont ceux de James et Thibault (1964); les nombres d'onde des raies non mesurées par ces auteurs ont été recalculés et sont affectés d'un astérisque.

Branche P_{11}

J''	$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Sections efficaces d'absorption intégrées ($\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$)		
		$T = 220 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	Abels et Shaw (1966)
1,5	1871,04*	$4,49 \cdot 10^{-20}$	$3,14 \cdot 10^{-20}$	$2,72 \cdot 10^{-20}$
2,5	1867,65*	7,66	5,43	5,06
3,5	1864,225	$1,01 \cdot 10^{-19}$	7,34	6,40
4,5	1860,75*	1,19	8,85	7,47
5,5	1857,266	1,29	9,94	8,67
6,5	1853,732	1,33	$1,06 \cdot 10^{-19}$	9,89
7,5	1850,164	1,30	1,08	9,15
8,5	1846,572	1,23	1,07	8,81
9,5	1842,933	1,11	$9,65 \cdot 10^{-20}$	8,56
10,5	1839,266	$9,81 \cdot 10^{-20}$	8,79	7,96
11,5	1835,545	8,36	7,82	7,55
12,5	1831,836	6,91	6,80	6,66
13,5	1828,049	5,55	5,79	5,28
14,5	1824,262	4,34	4,82	5,06
15,5	1820,421	3,31	3,49	3,80
16,5	1816,554	2,45	3,15	3,38
17,5	1812,62*	1,77	2,48	2,28
18,5	1808,684	1,25	1,91	1,99
19,5	1804,721	$8,60 \cdot 10^{-21}$	1,44	1,58
20,5	1800,726	5,77	1,07	1,18

TABLEAU III.3.

Branche Q_{11}

J''	$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Sections efficaces d'absorption intégrées ($\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$)	
		T = 220 K	T = 300 K
0,5	1876,06*	$2,32 \cdot 10^{-20}$	$1,61 \cdot 10^{-20}$
1,5	1876,01*	$9,02 \cdot 10^{-21}$	$6,30 \cdot 10^{-21}$
2,5	1875,92*	5,51	3,91
3,5	1875,80*	3,80	2,75
4,5	1875,65*	2,76	2,05
5,5	1875,46*	2,05	1,57
6,5	1875,24*	1,53	1,22
7,5	1874,99*	1,15	$9,59 \cdot 10^{-22}$
8,5	1874,70*	$8,59 \cdot 10^{-22}$	7,52
9,5	1874,38*	6,36	5,88
10,5	1874,02*	4,65	4,58
11,5	1873,63*	3,36	3,54
12,5	1873,21*	2,40	2,71
13,5	1872,75*	1,68	2,06
14,5	1872,26*	1,16	1,55
15,5	1871,73*	$7,91 \cdot 10^{-23}$	1,15
16,5	1871,17*	5,28	$8,48 \cdot 10^{-23}$
17,5	1870,57*	3,46	6,16
18,5	1869,94*	2,22	4,41
19,5	1869,28*	1,40	3,12
20,5	1868,58*	$8,71 \cdot 10^{-24}$	2,18

TABLEAU III.3.-

Branche R₁₁

J''	1/λ(cm ⁻¹)	Sections efficaces d'absorption intégrées (cm ⁻¹ /molécule cm ⁻²)			
		T = 220 K	T = 300 K	Jamès (1964)	Abels et Shaw (1966)
0,5	1881,041	4,64.10 ⁻²⁰	3,22 10 ⁻²⁰		2,94 10 ⁻²⁰
1,5	1884,28*	8,09	5,65		-
2,5	1887,51*	1,09.10 ⁻¹⁹	7,76		-
3,5	1890,710	1,31	9,51		8,56
4,5	1893,862	1,46	1,08 10 ⁻¹⁹		9,68
5,5	1896,983	1,53	1,17		1,05 10 ⁻¹⁹
6,5	1900,082	1,53	1,22	1,37.10 ⁻¹⁹	1,11
7,5	1903,112	1,48	1,23	1,20	1,08
8,5	1906,142	1,37	1,20	1,19	1,09
9,5	1909,139	1,23	1,14	1,26	1,04
10,5	1912,076	1,07	1,05		9,82 10 ⁻²⁰
11,5	1914,993	9,09.10 ⁻²⁰	9,56 10 ⁻²⁰		8,48
12,5	1917,91*	7,47	8,45		7,52
13,5	1920,715	5,97	7,31	7,0 3.10 ⁻²⁰	6,66
14,5	1923,58*	4,64	6,19		5,40
15,5	1926,288	3,52	5,14	5,40	4,61
16,5	1929,022	2,60	4,18	4,61	3,83
17,5	1931,725	1,87	3,33	3,68	3,25
18,5	1934,392	1,31	2,61		2,43
19,5	1937,018	9,05.10 ⁻²¹	2,01		1,88
20,5	1939,619	6,06.10 ⁻²¹	1,59		1,42
21,5	1944,690	3,96	1,12		1,00

TABLEAU III.3

Branche P₂₂

J''	1/λ(cm ⁻¹)	Sections efficaces d'absorption intégrées (cm ⁻¹ /molécule cm ⁻²)		
		T = 220 K	T = 300 K	Abels et Shaw (1966)
2,5	1867,209	2,32.10 ⁻²⁰	2,03.10 ⁻²⁰	2,01 10 ⁻²⁰
3,5	1863,681	3,84	3,43	3,15
4,5	1860,118	4,86	4,46	4,09
5,5	1856,509	5,46	5,18	4,69
6,5	1852,878	5,70	5,63	5,28
7,5	1849,207	5,64	5,82	5,10
8,5	1845,51*	5,33	5,78	5,32
9,5	1841,776	4,84	5,56	4,65
10,5	1838,001	4,24	5,19	4,32
11,5	1834,177	3,60	4,72	4,09
12,5	1830,35*	2,96	4,19	3,45
13,5	1826,491	2,36	3,63	3,64
14,5	1822,56*	1,83	3,07	3,27
15,5	1818,62*	1,38	2,54	2,82
16,5	1814,687	1,02	2,07	2,14
17,5	1810,64*	7,32.10 ⁻²¹	1,64	1,76
18,5	1806,663	5,11	1,28	-
19,5	1802,52*	3,48	9,83.10 ⁻²¹	1,03
20,5	1798,41*	2,31	7,38	-
21,5	1794,364	1,49	5,43	-

TABLEAU III 3.

Branche Q_{22}

J''	$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Sections-efficaces d'absorption intégrées ($\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$)	
		T = 220 K	T = 300 K
1,5	1875,81*	$3,69 \cdot 10^{-20}$	$3,18 \cdot 10^{-20}$
2,5	1875,72*	2,24	1,95
3,5	1875,60*	1,53	1,36
4,5	1875,43*	1,09	1,00
5,5	1875,24*	$8,03 \cdot 10^{-21}$	$7,62 \cdot 10^{-21}$
6,5	1875,00*	5,92	5,83
7,5	1874,73*	4,35	4,49
8,5	1874,43*	3,18	3,45
9,5	1874,08*	2,29	2,64
10,5	1873,70*	1,64	2,01
11,5	1873,29*	1,15	1,51
12,5	1872,84*	$8,00 \cdot 10^{-22}$	1,13
13,5	1872,36*	5,45	$8,36 \cdot 10^{-22}$
14,5	1871,83*	3,65	6,10
15,5	1871,28*	2,40	4,40
16,5	1870,68*	1,54	3,13
17,5	1870,05*	$9,80 \cdot 10^{-23}$	2,20
18,5	1869,39*	6,08	1,52
19,5	1868,69*	3,70	1,04
20,5	1867,95*	2,21	$7,06 \cdot 10^{-23}$
21,5	1867,18*	1,29	4,69

TABLEAU III.3.-

Branche R₂₂

J''	1/λ(cm ⁻¹)	Sections efficaces d'absorption intégrées (cm ⁻¹ /molécule cm ⁻²)		
		T = 220 K	T = 300 K	Abels et Shaw (1966)
1,5	1884,316	2,46.10 ⁻²⁰	2,12.10 ⁻²⁰	-
2,5	1887,64*	4,15	3,63	-
3,5	1890,904	5,38	4,80	4,35 10 ⁻²⁰
4,5	1894,150	6,18	5,68	5,25
5,5	1897,337	6,60	6,27	5,73
6,5	1900,515	6,68	6,58	6,33
7,5	1903,643	6,45	6,65	6,14
8,5	1906,729	5,99	6,51	6,03
9,5	1909,79*	5,37	6,18	5,69
10,5	1912,787	4,66	5,71	5,02
11,5	1915,771	3,92	5,14	4,65
12,5	1918,693	3,20	4,53	4,09
13,5	1921,603	2,54	3,90	3,67
14,5	1924,461	1,96	3,29	3,04
15,5	1927,273	1,48	2,71	2,36
16,5	1930,056	1,08	2,19	1,91
17,5	1932,789	7,75.10 ⁻²¹	1,74	1,54
18,5	1935,493	5,39	1,35	1,08
19,5	1938,23*	3,66	1,03	8,45 10 ⁻²¹
20,5	1940,782	2,42	7,74.10 ⁻²¹	-
21,5	1943,347	1,56	5,69	-

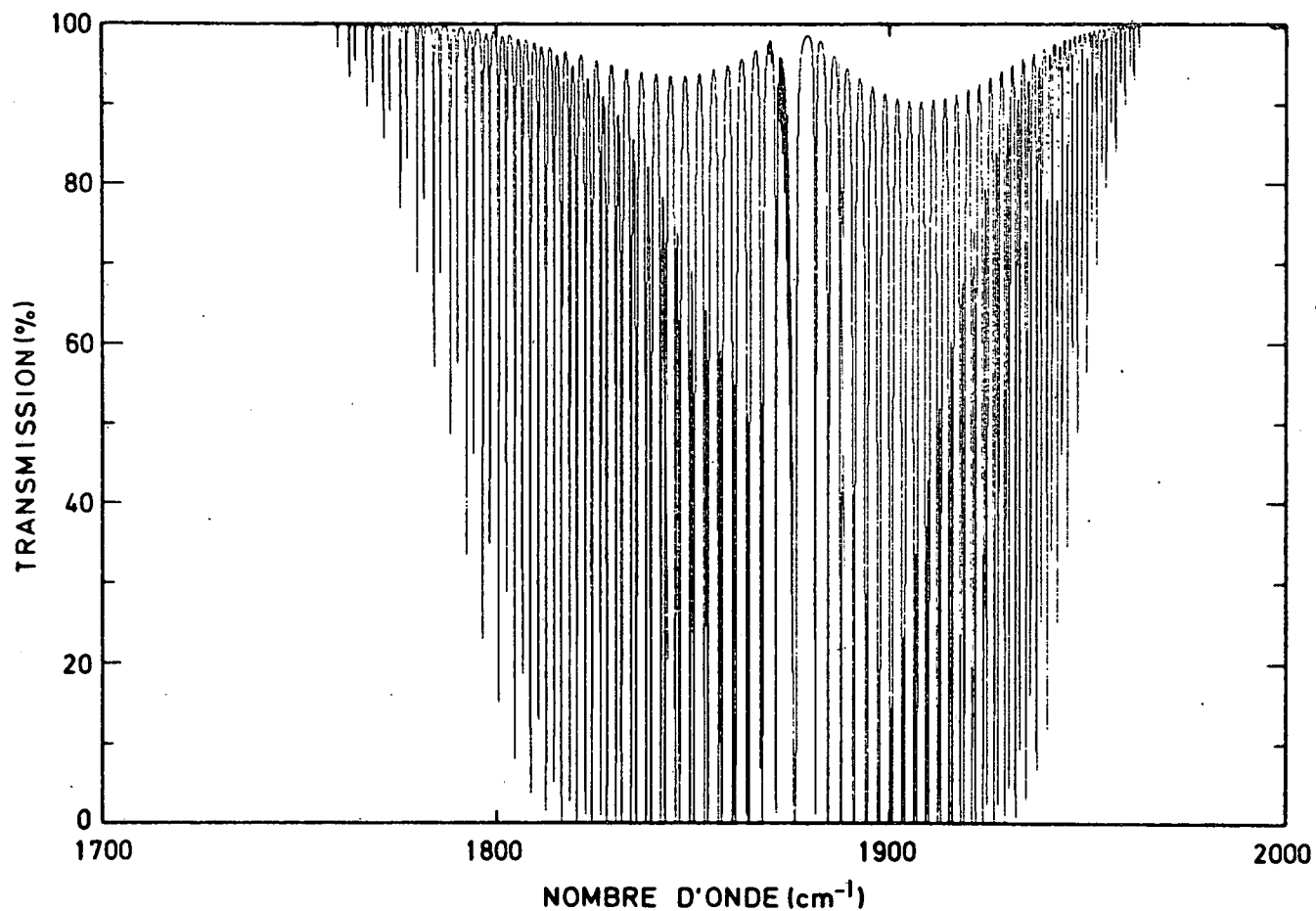


Fig. III.20.- Calcul du spectre de la bande fondamentale du monoxyde d'azote pour une cellule d'1 cm de long à la pression atmosphérique et à la température de 273 K.

TABLEAU III.4.- a) Raies principales de H₂O et de CO₂ observées dans les spectres de mai 1973 d'après McClatchey et al.: (1973).

$1/\lambda$ (cm ⁻¹)	S(cm ⁻¹ /molécule cm ⁻²) à 296K	
1902,465	9,04 x 10 ⁻²³	CO ₂
1902,75	1,08 x 10 ⁻²³	H ₂ O
1903,545	1,72 x 10 ⁻²³	CO ₂
1904,35	1,02 x 10 ⁻²¹	H ₂ O
1904,80	2,80 x 10 ⁻²³	H ₂ O
1905,031	2,01 x 10 ⁻²³	CO ₂
1906,521	2,3 x 10 ⁻²³	CO ₂
1907,61	1,96 x 10 ⁻²³	H ₂ O
1907,64	5,83 x 10 ⁻²³	H ₂ O
1907,96	4,33 x 10 ⁻²¹	H ₂ O
1908,014	2,57 x 10 ⁻²³	CO ₂
1909,512	2,81 x 10 ⁻²³	CO ₂
1909,95	5,40 x 10 ⁻²¹	H ₂ O
1911,013	3,00 x 10 ⁻²³	CO ₂
1911,220	2,50 x 10 ⁻²³	CO ₂
1912,060	1,13 x 10 ⁻²³	CO ₂
1912,519	3,12 x 10 ⁻²³	CO ₂
1912,84	1,08 x 10 ⁻²³	H ₂ O
1914,029	3,17 x 10 ⁻²³	CO ₂
1914,10	2,07 x 10 ⁻²³	H ₂ O

b) Raies faibles de CO₂ susceptibles de contaminer certaines raies du monoxyde d'azote aux altitude inférieures à 25 km.

$1/\lambda$ (cm ⁻¹)	S(cm ⁻¹ /molécule cm ⁻²) à 296K
1903,257	1,27 x 10 ⁻²⁴
1903,774	1,04 x 10 ⁻²⁴
1906,214	9,92 x 10 ⁻²⁵
1906,825	8,05 x 10 ⁻²⁵
1909,212	6,33 x 10 ⁻²⁵
1909,896	4,96 x 10 ⁻²⁵

TABLEAU III.5.- Positions des raies principales du monoxyde de carbone
solaire présentes dans l'intervalle observé en mai 1973
($^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$)

	J''	J'	Position (cm^{-1})
Bande 1 - 0	50	51	1905,750
	49	50	1911,161
Bande 2 - 1	46	47	1902,404
	45	46	1907,667
	44	45	1912,902
Bande 3 - 2	41	42	1903,499
	40	41	1908,583
	39	40	1913,538

Notre étude du monoxyde de carbone solaire est basée sur deux groupes de constantes moléculaires pour le calcul des spectres : les données de Goldberg et Müller (1953) et celles de Roh et Rao (1974). Les premières données ont servi à l'établissement de la table de paramètres moléculaires de Kunde (1967) reprise dans le recueil de McClatchey et al. (1973). On a adopté dans les deux calculs la valeur de l'intensité intégrée de bande de Weisbach et Chackerian (1973) qui est d'ailleurs en bon accord avec les résultats précédents rassemblés par Toth et al. (1969). De légères différences existent entre les positions mesurées. Mais la comparaison entre les spectres calculés et observés à la figure III.21 montre que les valeurs les plus récentes sont préférables.

Le spectre de CO a été calculé en adoptant des conditions d'équilibre thermodynamique et en considérant que la formation des raies est due essentiellement à des mécanismes d'absorption. Nous avons utilisé un profil de Voigt avec une valeur de la largeur de Doppler déterminée par la température et des vitesses de microturbulence de $0,5 \text{ km sec}^{-1}$ et de macroturbulence de $2,5 \text{ km sec}^{-1}$. Le modèle H.S.R.A. (Harvard Smithsonian Reference Atmosphere) (Gingerich et al., 1971) a servi à l'établissement des spectres présentés à la figure III.21 où on constate un bon accord entre les spectres calculés et observés. Les modèles B.C.A. (Gingerich et De Jager, 1968) et de Holweger (1967) ont également été pris en considération. Les raies faibles paraissent indépendantes du choix. La valeur du logarithme de la quantité intégrée de molécules sur le trajet optique calculée à partir du modèle H.S.R.A. est de $20,0$ (molécules cm^{-2}) pour H.S.R.A., $20,1$ pour B.C.A. et $19,9$ pour le modèle de Holweger, valeur supérieure d'un facteur 50 à celle donnée par Goldman et al. (1973).

Le spectre solaire observé présente également des raies solaires n'appartenant pas au monoxyde de carbone; il s'agit en particulier, de deux raies fortes non identifiées à $1908,0 \text{ cm}^{-1}$ et à $1911,0 \text{ cm}^{-1}$; la seconde

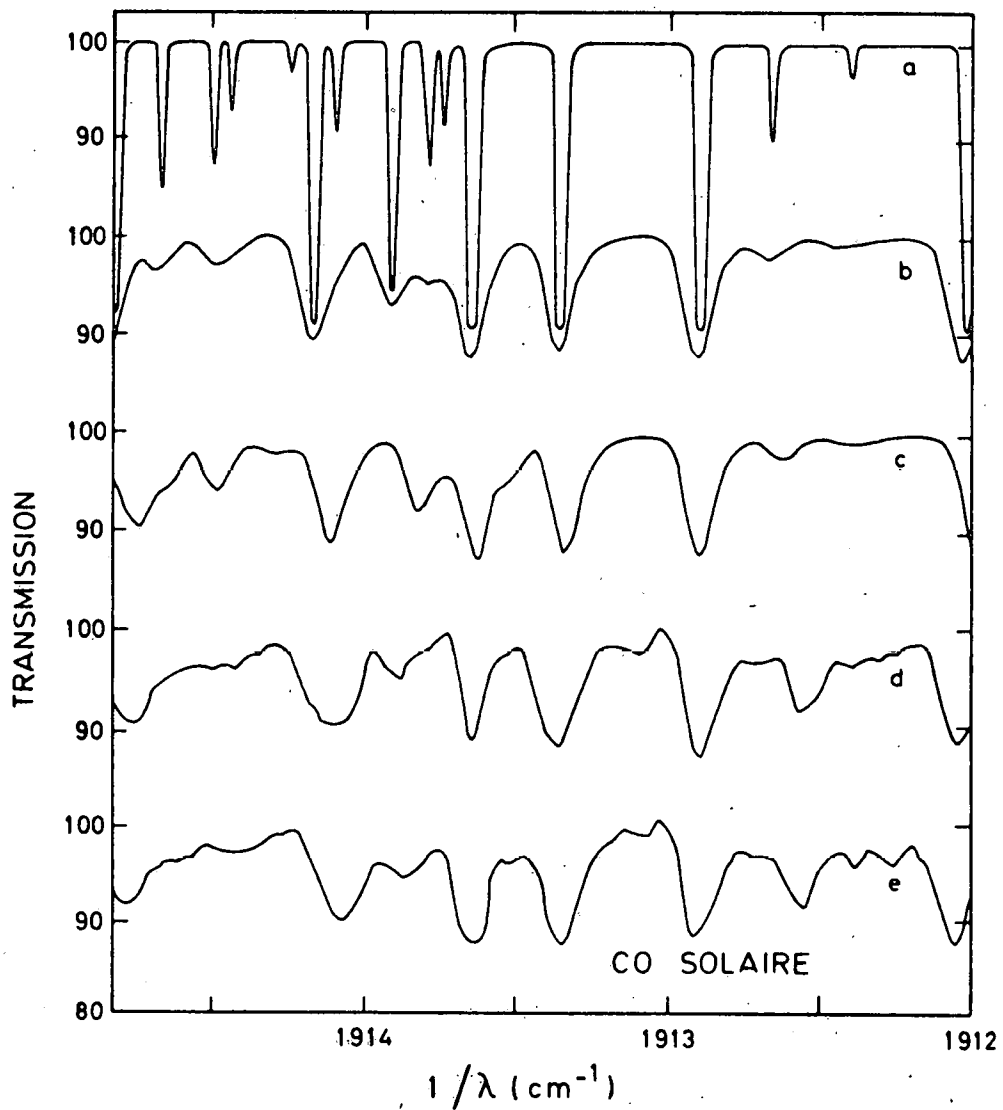


Fig. III.21.- Comparaison entre spectres calculés et observés du monoxyde de carbone solaire :

a : non dégradé (constantes de Roh et Rao, 1974),
 b : dégradé (Roh et Rao, 1974), c : dégradé (Goldberg et Muller, 1953), d et e : spectres observés le 14 mai 1973.

d'entre elles pourrait être due au Fe I ($1911,25 \text{ cm}^{-1}$) ou au Ti I ($1911,28 \text{ cm}^{-1}$) dont les probabilités de transition devraient être connues avant de procéder à l'identification exacte. Par contre, une raie intense de Si I prévue à $1909,4 \text{ cm}^{-1}$ n'apparaît pas dans le spectre solaire ce qui pourrait être dû à des imprécisions dans la détermination de la position ou de l'intensité de la raie. Les données concernant les raies atomiques solaires nous ont été aimablement fournies par M. Biémont (1974).

Les positions des raies du monoxyde d'azote sont reproduites au tableau III.3. Les raies observées dans la stratosphère correspondent aux branches principales R_{11} et R_{22} . Le tableau III.4 indique également les raies susceptibles de se superposer aux raies de NO, en particulier, des raies appartenant à une bande chaude de CO_2 sont situées dans le très proche voisinage de certaines raies du monoxyde d'azote. La raie du monoxyde d'azote à $1914,993 \text{ cm}^{-1}$ a servi de base à nos déterminations car seule elle apparaît bien résolue de raies d'autres éléments, dont les effets ne se font en général sentir que dans les spectres correspondant aux basses altitudes. Néanmoins, d'autres raies comme celles situées à $1906,721 \text{ cm}^{-1}$ et à $1909,139 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être utilisées à des altitudes supérieures à 25 km, car les figures II.13 et II.14 montrent l'évolution respective de la raie de monoxyde d'azote et de celle de dioxyde de carbone.

Nous avons d'abord procédé à une analyse de la distribution verticale de NO à partir des résultats de mai 1973 au moyen du programme de calcul de spectres synthétiques décrit en III.1.4. Les spectres de CO_2 , H_2O et du CO solaire ont été introduits dans le calcul mais l'hémioxyde d'azote N_2O présentant des absorptions négligeables dans cet intervalle, n'a pas été considéré.

Les figures III.22 et III.23 illustrent, par une comparaison des spectres calculés et des spectres observés, la distribution verticale de NO correspondant aux observations. Les valeurs obtenues sont indiquées à la figure III.24 et au tableau III.6. Les limites d'erreur indiquées à la figure III.24 correspondent aux variations de la concentration de NO qu'il faut apporter pour obtenir un spectre calculé différent du spectre observé.

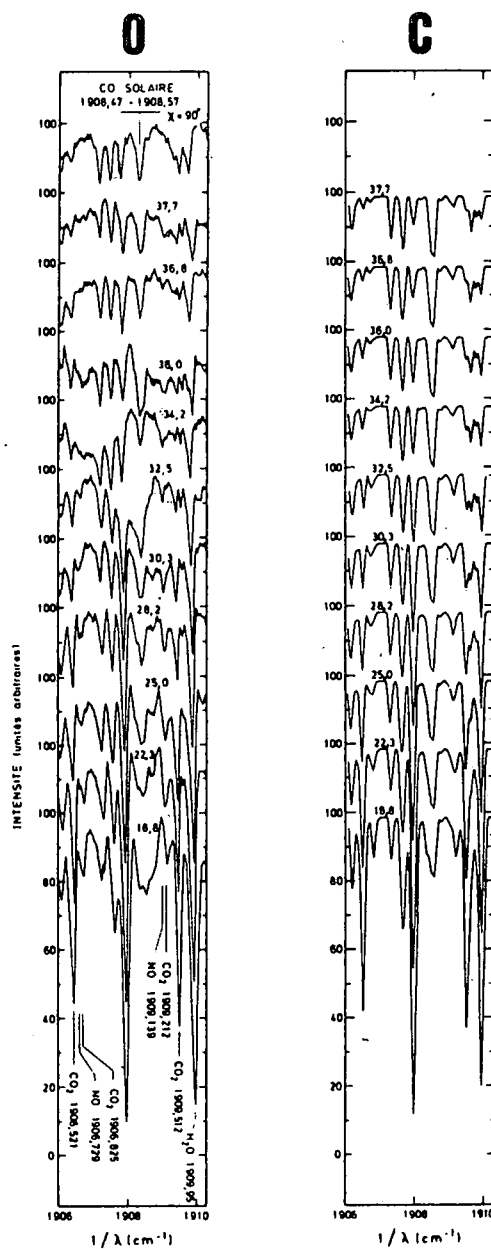


Fig. III.22. - Comparaison des spectres calculés et observés le 14 mai 1973 dans la région de 1906 cm^{-1} . La fraction molaire de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone est respectivement supposée égale à 3×10^{-6} et 3×10^{-4} . La teneur du monoxyde d'azote correspond à nos déterminations. Le monoxyde de carbone solaire correspond à un traitement élémentaire effectué à partir des données de raie de Kunde (1967).

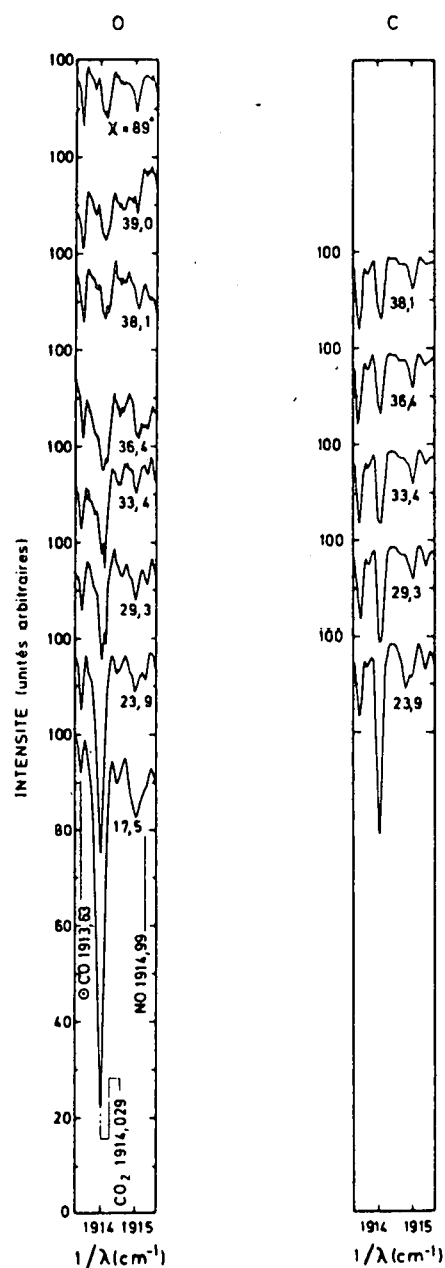


Fig. III.23. - Comparaison des spectres calculés et observés du 14 mai 1973 dans la région de 1915 cm^{-1} . La fraction molaire de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone est respectivement supposée égale à 3×10^{-6} et 3×10^{-4} . La teneur du monoxyde d'azote correspond à nos déterminations. Le monoxyde de carbone solaire correspond à un traitement élémentaire effectué à partir des données de raie de Kunde (1967). On voit que la raie de NO à $1914,993 \text{ cm}^{-1}$ est non contaminée.

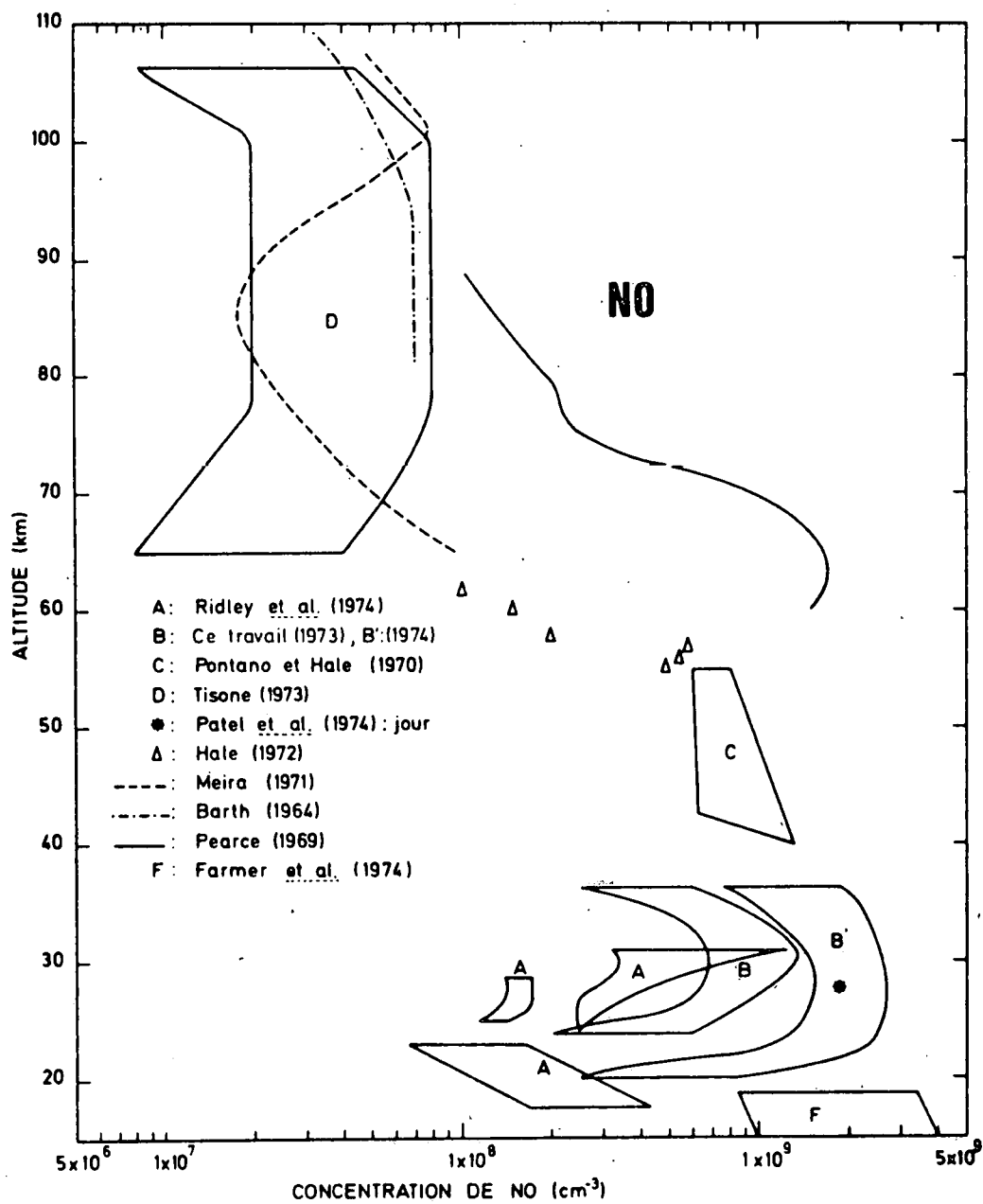


Fig. III.24.- Distributions verticales observées du monoxyde d'azote.

TABLEAU III.6.- Valeurs observées du monoxyde d'azote

Mai 1973 (spectres synthétiques)

Altitude (km)	Concentration de NO (cm ⁻³)
20	$(2 \pm 1) \times 10^8$
22,5	$(5 \pm 3) \times 10^8$
25	$(7 \pm 3) \times 10^8$
27,5	$(9 \pm 4) \times 10^8$
30	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^9$
32,5	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^9$
35	$(8 \pm 4) \times 10^8$
37,5	$(5 \pm 2,5) \times 10^8$

Mai 1974 (inversion directe de la raie à 1914,993 cm⁻¹)

Altitude (km)	Concentration de NO (cm ⁻³)
20	$(5,5 \pm 3) \times 10^8$
24	$(1,8 \pm 0,7) \times 10^9$
26	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^9$
30	$(2 \pm 0,5) \times 10^9$
34	$(1,6 \pm 0,6) \times 10^9$
36	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^9$

Nous avons ensuite analysé les observations de mai 1974 au moyen du programme itératif décrit en III.1.3. en nous basant exclusivement sur la raie de NO à $1914,993 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons également procédé à une nouvelle analyse des résultats de mai 1973 en utilisant la même méthode. La figure III.25 illustre les absorptions intégrées obtenues à l'aide des spectres de 1973 et de 1974. On y constate que la quantité de NO déterminée en 1974 doit être supérieure à celle observée en 1973. De fait, l'analyse de ces données conduit pour 1974 à des concentrations de deux à trois fois supérieures à celles observées l'année précédente dans des conditions identiques. Les valeurs obtenues sont également reportées à la figure III.24 et au tableau III.6 ; les résultats de 1973 obtenus par la méthode itérative, identiques à ceux obtenus par le calcul de spectres synthétiques, confirment la validité des méthodes utilisées.

Nos observations (Ackerman et al., 1973, 1975) constituent les seules déterminations de la distribution verticale du monoxyde d'azote dans un domaine d'altitude aussi étendu. D'autres observations stratosphériques ont été effectuées par Ridley et al. (1974) et Patel et al. (1974) au moyen de techniques de mesure in situ. Des observations obtenues à partir de l'avion Concorde et d'avions volants dans la stratosphère et par spectrométrie infrarouge sont dues à Fontanella et al. (1974) et Toth et al. (1974).

La méthode utilisée par Ridley et al. (1974) est basée sur le dosage de NO_2 produit par la réaction chemiluminescente :



L'instrumentation permet d'effectuer la calibration en vol par l'introduction de mélanges préparés au sol de NO et de N_2 dans la chambre de réaction. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.24. On y constate aussi des concentrations du monoxyde d'azote variables d'un vol à l'autre, dans l'ensemble il y a accord avec nos résultats à haute altitude.

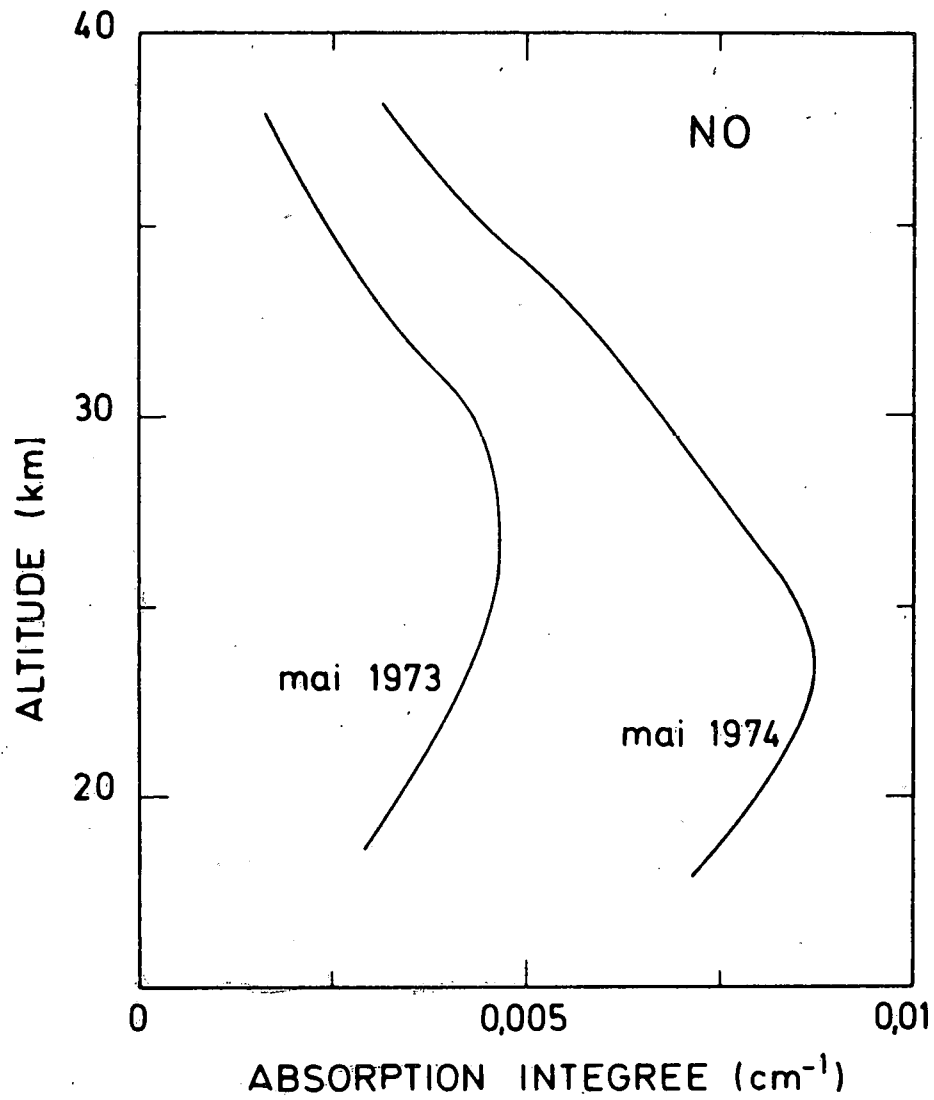


Fig. III.25.- Absorptions intégrées de la raie de NO à $1914,993 \text{ cm}^{-1}$, observées le 14 mai 1973 et le 13 mai 1974.

L'observation de Patel et al. (1974) a été effectuée in situ au moyen d'un laser à fréquence variable émettant dans la bande fondamentale infrarouge de NO; ce résultat concorde avec ceux que nous avons obtenus en mai 1974. Le poids de leur nacelle (plus de 2 tonnes) interdit à ces auteurs, dans l'état actuel de la technologie des ballons, d'obtenir des résultats à des altitudes supérieures à trente kilomètres.

L'observation de Toth et al. (1973) (v. aussi Farmer et al., 1974) a été effectuée à bord de l'avion Concorde au moyen d'un interféromètre dont la résolution est de $0,3 \text{ cm}^{-1}$. Bien que cette résolution soit un peu faible pour effectuer une analyse précise, ces auteurs ont cependant pu détecter des raies suffisamment isolées pour permettre de donner une valeur de la concentration du monoxyde d'azote, toutefois plus élevée que celles présentées dans ce travail ou observées par Ridley et al. (1974).

Des observations effectuées à partir de l'avion Concorde par Fontanella et al. (1974) au moyen d'un spectromètre à grille de caractéristiques identiques à celui décrit dans la partie consacrée à l'instrumentation dans ce travail donnent des résultats concordant avec ceux que nous avons obtenus en ballon.

D'autres résultats ont été obtenus au moyen de fusées jusqu'à la mésopause par divers auteurs (Barth, 1964, Pearce, 1969, Meira, 1971, Tisone, 1973). Les résultats de l'observation basée dans ce cas sur l'émission ultraviolette de la molécule NO dans les bandes γ sont indiqués à la figure III.24. Seules les valeurs de Pearce (1969) divergent nettement de celles des autres auteurs, mais il est maintenant établi que cet auteur a négligé les effets de la diffusion moléculaire. Des observations d'émission ultraviolette effectuées à partir d'un satellite par Rusch (1974) confirment les résultats de Meira (1971) et ne donnent pas de variations importantes en latitude et longitude pour le NO mésosphérique. Les phénomènes de désexcitation par collision et de diffusion Rayleigh interdisent d'appliquer cette méthode dans la stratosphère.

Des valeurs de la concentration de NO ont été également obtenues au moyen d'une sonde à ionisation par Pontano et Hale (1971) et Hale (1972). Le principe de l'instrument, consiste à embarquer en fusée une source de rayonnement Lyman α qui ionise le NO atmosphérique; la détermination de la quantité d'ions NO^+ permet alors de doser le monoxyde d'azote. Ces résultats assurent la jonction entre les observations stratosphériques et les résultats mésosphériques.

III.5. Distribution verticale du dioxyde d'azote stratosphérique

III.5.1. Paramètres de raie du dioxyde d'azote

La molécule de dioxyde d'azote est une toupie asymétrique de symétrie C_{2v} . La complexité de son spectre est telle que l'analyse des bandes de vibration-rotation n'a pu être effectuée que depuis la fin des années 1960 au moyen de spectromètres dont la résolution approche le vingtième de nombre d'onde. Les travaux effectués par les groupes de l'Université du Michigan et de l'Université de l'Ohio ont fourni la plupart des paramètres que nous utiliserons. Cependant, à ce jour, aucune table complète de données de raie n'est encore publiée et il a été nécessaire de la construire à partir des données disponibles. Le but essentiel de notre travail est de présenter un modèle de la bande permettant d'interpréter les observations stratosphériques. Ainsi, nous analyserons, d'une part, des spectres à basse résolution et résolution moyenne (6 cm^{-1} et $0,5 \text{ cm}^{-1}$) et d'autre part des spectres à haute résolution ($0,08 \text{ cm}^{-1}$). Etant donné le caractère d'actualité de ces travaux et par suite de l'abondance de nouvelles données obtenues au cours des trois dernières années, nos interprétations ont été basées sur des résultats de qualité rapidement croissante, tant ceux obtenus au laboratoire que dans la stratosphère. La validité des approximations utilisées dans les travaux successifs sera discutée en tenant compte des résultats les plus récents.

Un schéma de la molécule est donné à la figure III.26 où les trois axes principaux d'inertie sont représentés: l'axe a correspond au plus grand moment d'inertie I_A , l'axe c correspond au plus faible I_C tandis que l'axe b correspond au cas intermédiaire I_B . Les bandes des toupies asymétriques ($I_A \neq I_B \neq I_C$) se classent en bandes de type A et en bandes de type B selon que la vibration s'effectue suivant l'axe principal ou suivant l'axe moyen. D'éventuelles bandes de type C sont inobservables dans le cas de NO_2 . Les trois modes normaux de vibration de la molécule correspondant aux bandes fondamentales de rotation vibration sont illustrés à la figure III.27. Les bandes ν_3 et $\nu_1 + \nu_3$ que nous analyserons, sont toutes deux de type A. La bande ν_3 a fait l'objet d'études spécifiques par Dana et Fontanella (1973) et Hurlock et al. (1974) tandis que la bande $\nu_1 + \nu_3$ a été étudié par Olman et Hause (1968). Notre analyse s'inspire des travaux de ces auteurs.

La structure rotationnelle de NO_2 , comme celle de toute toupie asymétrique (voir par exemple, Allen et Cross, 1963) peut être décrite par le nombre quantique de rotation N et les deux pseudo nombres quantiques K_{-1} et K_{+1} correspondant aux nombres K des toupies symétriques dites "allongées" et "aplaties". Le calcul du degré de symétrie et des niveaux d'énergie nécessite la connaissance des trois paramètres A, B et C donnés par :

$$R = \frac{h}{4\pi c I_r} \quad (\text{III.24})$$

où R représente chacune des trois constantes rotationnelles A, B et C. Le paramètre d'asymétrie κ s'exprime par

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{III.25})$$

La toupie symétrique aplatie correspond à $\kappa = -1$ et la toupie symétrique allongée à $\kappa = +1$. Dans le cas de l'état vibrationnel fondamental du dioxyde d'azote, κ vaut $-0,993873$: cette molécule pourra donc être traitée en première approximation comme une toupie asymétrique presque aplatie.

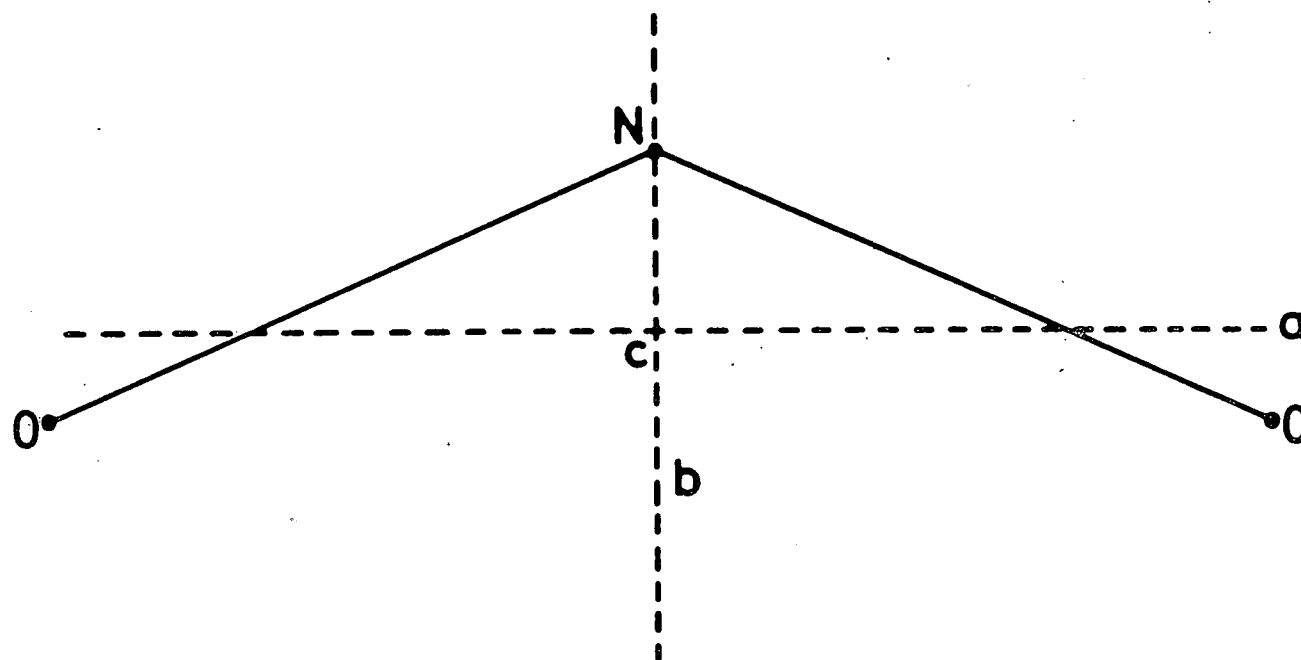


Fig. III.26.- Schéma de la molécule NO_2 montrant les trois axes principaux d'inertie.

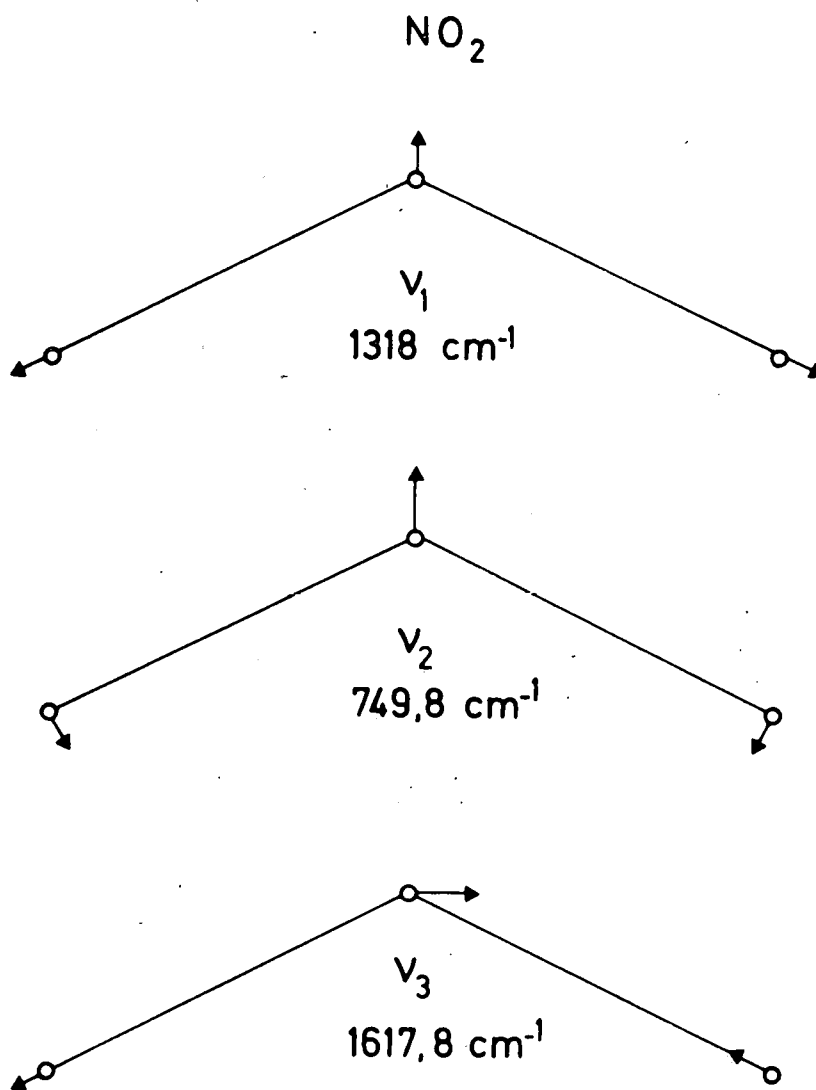


Fig. III.27.- Modes normaux de vibration de la molécule NO_2 .

Les règles de sélection que nous utiliserons pour les bandes de type A de toupies presque aplaties s'énoncent :

$$\begin{aligned}
 \Delta N &= N' - N'' = 0; \pm 1 \text{ si } K_{-1} \neq 0 \\
 \Delta N &= \pm 1 \text{ si } K_{-1} = 0 \\
 \Delta K_{-1} &= K'_{-1} - K''_{-1} = 0 \\
 \Delta K_{+1} &= \pm 1 \\
 K_{-1} + K_{+1} &= N \text{ ou } N + 1
 \end{aligned}
 \tag{III.26}$$

Pour des bandes de type A, cette dernière règle conduit à une somme paire dans le cas de l'état inférieur et impaire dans le cas de l'état supérieur. Ces règles de sélection constituent une restriction par rapport à celles applicables à une toupie complètement asymétrique. La figure III.27bis montre les états énergétiques possibles d'une toupie asymétrique. Les règles de sélection générales permettent (Allen et Cross, 1963) des transitions pour lesquelles $\Delta K = 0, +2, +4 \dots$ ou $\Delta K = \pm 1, \pm 3 \dots$. Toutes les combinaisons ne sont cependant pas possibles car il existe toujours une restriction sur la parité de la somme de K_{-1} et de K_{+1} . Même dans le cas de molécules pour lesquelles $\kappa = 0$, les raies correspondant aux règles de sélection indiquées sont toujours les plus intenses. Dans le cas de NO_2 , ni Hurlock et al. (1974) ni Olman et Hause (1968) n'ont observé de raies ne satisfaisant pas à ces règles.

Le nombre quantique de rotation N se décompose en $J + S$ où S est le spin de l'électron non apparié de la molécule NO_2 , la séparation de spin a été étudiée par Olman (1967) par effet Zeeman. Dans le spectre infrarouge, les raies pour lesquelles $J = N$ sont de loin les plus intenses et le dédoublement ne peut s'observer que pour les raies à N faible et K_{-1} élevé. Le chevauchement des raies permises par les règles énoncées est tel qu'une quantité de NO_2 suffisante pour observer ces raies faibles en laboratoire entraîne la saturation du spectre. Ce dédoublement a cependant été observé en absorption dans la bande ν_2 , par Hurlock et al. (1973). Ces auteurs le discernent aussi dans la bande ν_3 sans toutefois pouvoir en

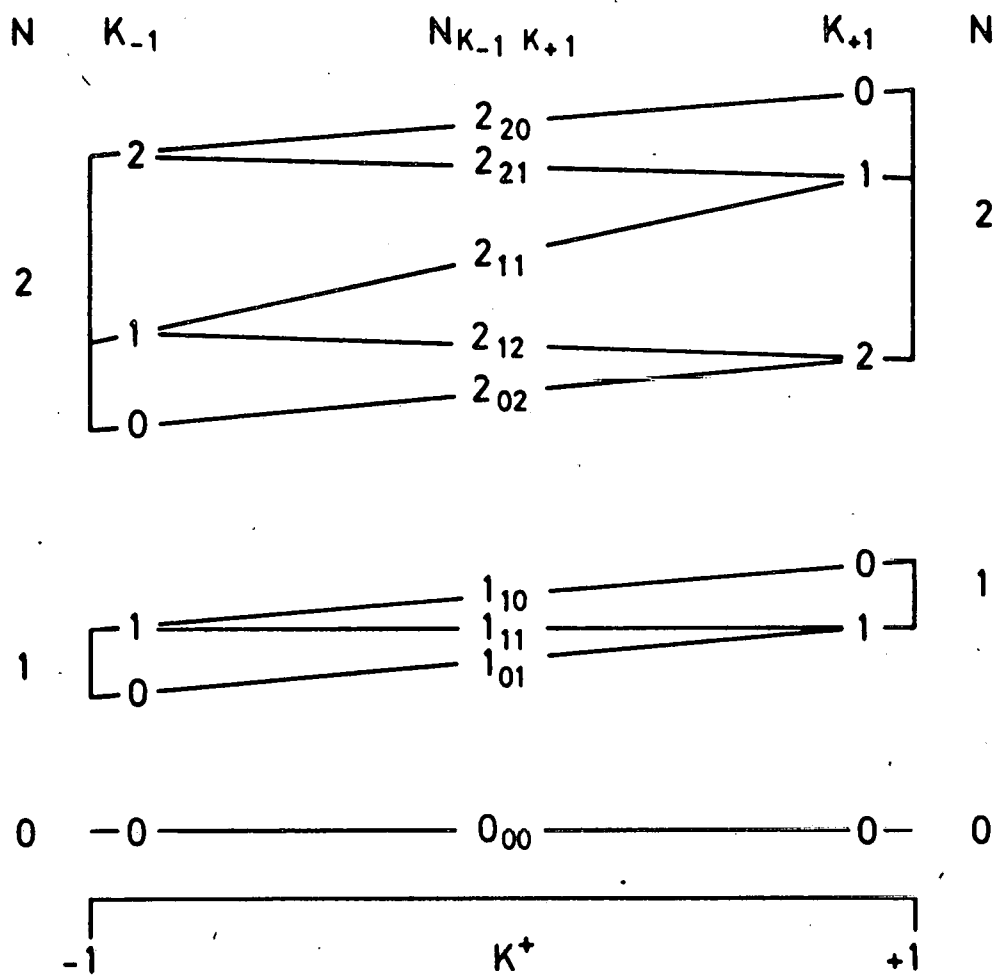


Fig. III.27bis.- Etats énergétiques possibles d'une toupie asymétrique entre le cas des deux toupies symétriques ($\kappa = -1, \kappa = +1$).

déduire de paramètres. Le dédoublement de spin n'a pu être observé pour les bandes $\nu_1 + 3\nu_3$, $3\nu_3$ et $\nu_1 + \nu_3$ (Blank et Hause, 1970; Blank et al., 1970, Olman et Hause, 1968). Par contre il a été observé (et des valeurs des constantes de couplage de spin-rotation en ont été déduites) pour la bande $2\nu_1 + \nu_3$ (Olman et Hause, 1968) ainsi que pour les bandes $2\nu_3$ et $3\nu_3$ (Blank et al., 1970). Un travail très récent (Cabana et al., 1976) permet d'entreprendre une étude du spin-splitting à partir de spectres à résolution très élevée ($0,02 \text{ cm}^{-1}$) dans le cas de presque toutes les bandes de NO_2 et notamment de la bande ν_3 .

Les positions des raies des bandes ν_3 et $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 ont été calculées par la formule habituelle en fonction du centre de la bande ν_0 et des énergies des états inférieurs et supérieurs de la transition E'' et E' :

$$\nu = \nu_0 + E'(N',K') - E''(N'',K'') \quad (\text{III.27})$$

Ces énergies rotationnelles E s'expriment par

$$E(N,K) = \left(\frac{B+C}{2} \right) N(N+1) + \left[A - \left(\frac{B+C}{2} \right) \right] W \quad (\text{III.28})$$

où W est l'énergie de Wang et constitue une série qui dans le cas de NO_2 peut être approchée par K_{-1}^2 . Dans cette expression on néglige les termes d'interaction de la rotation et de la vibration. Ces termes correctifs sont nécessaires si le but poursuivi est la détermination de nouvelles valeurs des constantes à partir du spectre; ils le sont moins s'il s'agit d'établir un modèle de la bande représentant le spectre stratosphérique à résolution moyenne. L'écart maximum observé entre les nombres d'onde calculés par cette formule et ceux observés, par Hurlock et al. (1974) est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour les valeurs élevées de J dans chaque sous-bande. Le tableau III.7 permet dans le cas de la bande ν_3 de comparer les positions approximatives calculées et celles mesurées par Hurlock et al. (1974) et Dana et Fontanella (1973).

TABLEAU III.7.- Comparaison entre les positions observées par Dana et Fontanella (1974) et Hurlock et al. (1974) avec les positions approximatives calculées pour les dix raies les plus intenses de la bande fondamentale ν_3 de NO_2 .

N''	N'	K'' ₋₁	Calcul (cm ⁻¹)	Observations	
				Dana et Fontanella (cm ⁻¹)	Hurlock <u>et al.</u> (cm ⁻¹)
16	15	1	1602,47	1602,283	1602,291
16	15	0	1602,69	1602,738	1602,765
15	14	1	1603,39	1603,609	1603,620
14	13	1	1604,31	1604,154	1604,160
14	13	0	1604,54	1604,573	1604,571
12	11	0	1606,36	1606,369	1606,377
16	17	1	1630,15	1630,323	1630,529
16	17	0	1630,37	1630,323	1630,334
18	19	0	1631,86	1631,824	1631,838
20	21	0	1633,33	1633,303	1633,236

Lors de l'analyse de la bande ν_3 que nous avons effectuée à partir des spectres stratosphériques de l'Université de Denver (Ackerman et Muller, 1972, 1973), les constantes rotationnelles de la bande ν_3 n'étaient pas mesurées et ont dû être extrapolées à partir des relations

$$R_{001} = R_{000} - \alpha_3^R \quad (\text{III.29})$$

où R désigne la constante rotationnelle A, B ou C, les paramètres correctifs α_3 ayant été déterminés par Olman et Hause (1968). Dans le cas du vol de mai 1974, les positions des raies identifiées ont été reprises de Hurlock et al. (1974) tandis que le calcul des intensités était toujours nécessaire.

Les intensités de raie S s'expriment par la relation

$$S = \frac{8 \pi^3 \nu N g'' [1 - \exp(-h \nu_0/kT)] \exp(-E''/kT)}{3 hc \sum_n g'' \exp(-E''/kT)} |\langle n'' | M | n' \rangle|^2 \quad (\text{III.30})$$

Cette relation (Allen et Cross, 1963) complète inclut un certain nombre de termes implicitement contenus dans la discussion qui vient d'être faite au sujet des règles de sélection et d'autres qui pourront être négligés, l'indice n y représente tous les nombres quantiques de la transition, E'' est l'énergie de l'état fondamental, g'' est un facteur de poids statistique qui, suivant les règles de sélection énoncées est égal à 1 pour les transitions permises et à 0 pour les transitions interdites. L'élément de matrice $|\langle n'' | M | n' \rangle|^2$ appelé facteur de Hönl-London est aussi désigné par,

$$\begin{aligned} L_P &= (N''^2 - K^2)/N'' \quad \text{si } \Delta N = -1 \\ L_R &= K^2 (2N'' + 1) / [(N'' + 1) \cdot N''] \quad \text{si } \Delta N = 0 \\ L_R &= [(N'' + 1)^2 - K_{-1}^2] / (N'' + 1) \quad \text{si } \Delta N = +1 \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

(Townes et Shawlow, 1955). On reconnaît au dénominateur de III.30 la fonction de partition rotationnelle. Le terme $[1 - \exp(-h\nu_0/kT)]$ appelé terme d'émission induite peut être pris égal à 1 dans les domaines de température et de nombre d'onde envisagés. Il devient par contre important pour un calcul d'intensité à haute température. Nous utiliserons en pratique la formule

$$S = \frac{\nu}{\nu_0} \cdot S_V^0 \cdot L_R \cdot \frac{\exp(-E''/kT)}{Q_R} \quad (\text{III.32})$$

où la fonction de partition rotationnelle Q_R sera prise proportionnelle à $T^{3/2}$, comme pour toute toupie asymétrique. Le calcul ab initio de l'intensité vibrationnelle S_V^0 étant quasiment impossible, les intensités de raie individuelles déduites sont normalisées à la valeur mesurée par Guttman (1962) pour la somme des intensités de raie de toute la bande. Cette dernière quantité est la principale source d'incertitude dans les intensités calculées. Cette mesure a été effectuée au moyen de NO_2 élargi par une pression élevée. L'usage d'un gaz neutre élargissant tel que l'argon était rendu difficile, à la fois pour des questions de trajet optique et d'équilibre chimique, la cellule contenait donc le mélange en équilibre



Les raies de NO_2 étant supposées non saturantes, il était possible de déduire directement une mesure de l'intensité intégrée pour toute la bande exprimée en fonction d'un trajet optique unitaire. Nous avons vérifié la validité de l'approximation linéaire en constatant le bon accord entre l'absorption intégrée d'un spectre calculé dans les conditions de la mesure de Guttman et celle du spectre publié par Guttman pour la bande ν_3 . Pour la bande $\nu_1 + \nu_3$, beaucoup plus faible, une variation de l'intensité intégrée a été mesurée en fonction de la température et est inversement proportionnelle à celle-ci. Il n'existe pas de justification théorique d'une variation semblable,

la fonction de partition vibrationnelle étant indépendante de la température dans le domaine traité par Guttman (1962). Une mesure permettant de vérifier ces données est extrêmement difficile car la concentration de dioxyde d'azote dépend fortement de l'équilibre avec le dimère N_2O_4 qui peut être affecté par de faibles variations de pression ou de température. Il faut aussi tenir compte d'éventuelles réactions catalytiques avec les parois et avec la vapeur d'eau qui peuvent faire apparaître les acides nitriques et nitreux ainsi que les autres oxydes d'azote. Ce dernier point a été vérifié par Guttman (1962) au moyen du spectre infrarouge: celui-ci ne présentait pas d'autres bandes d'absorption et constituait donc un indice de la pureté du mélange $NO_2 - N_2O_4$.

Un travail expérimental en cours (Delplanque et Muller, 1975) permet de confirmer les intensités relatives que nous avons calculées en les comparant avec des spectres mesurés en laboratoire. Cette étude quantitative semble indiquer que les intensités absolues doivent être multipliées par 0,85. Cependant une étude statistique des différentes mesures et des vérifications en cours est nécessaire. Cette différence influe peu sur nos déterminations stratosphériques.

Le problème de la variation rotationnelle des demi-largeurs de raie de NO_2 a été abordé par Tejwani (1972), qui indique des demi-largeurs d'une moyenne de $0,037 \text{ cm}^{-1}$ pour l'auto-élargissement de NO_2 et de $0,042 \text{ cm}^{-1}$ pour le mélange $NO_2 - N_2$. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles de toutes les autres molécules de masse équivalente. Tejwani (1972) conseille de les multiplier par un facteur constant de 1,5 pour tenir compte des effets qu'il a négligé dans son calcul. Yamamoto et Aoki (1972) traitent le problème des demi-largeurs en général pour les toupies asymétriques et trouvent pour l'ozone des valeurs comprises entre $0,07$ et $0,09 \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'ils tiennent compte dans leur calcul de l'élargissement des interactions dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle. Comme aucune mesure n'était alors disponible et comme ce calcul était le plus complet, une valeur de la demi-

largeur de raie de $0,08 \text{ cm}^{-1}$ avait été adoptée pour le traitement des spectres à résolution moyenne. Ultérieurement, à la suite des mesures à haute résolution fournissant des demi-largeurs plus étroites (Delplanque et Muller, 1975), une demi-largeur de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ a été choisie pour l'interprétation des spectres de mai 1974. L'accord des concentrations de NO_2 obtenues à partir de deux raies différentes fournit une indication sur l'exactitude des intensités relatives et des demi-largeurs adoptées pour ces deux raies. La mesure de la demi-largeur de raie de NO_2 ne sera vraiment sûre que lorsqu'elle aura été effectuée au moyen de lasers à fréquence variable, comme on l'a vu pour le monoxyde d'azote au paragraphe précédent.

La variation en fonction de l'altitude des demi-largeurs de Voigt, de Lorentz, et de Doppler de NO_2 est donnée à la figure III.3. La variation des intensités de raie en fonction de l'altitude dépend essentiellement de la température et s'exprime par la formule III.9 qui néglige le terme d'émission induite.

Le tableau III.8 donne dans le cas de la bande ν_3 les valeurs finales de l'intensité de raie pour les raies les plus intenses. Le tableau III.9 donne ces valeurs pour la bande $\nu_1 + \nu_3$. Les positions d'après Hurlock et al. (1974) ont été préférées dans le cas des raies individuelles de la bande ν_3 car ces auteurs ont mesuré plus de raies que Dana et Fontanella (1973). La résolution des deux spectromètres étant équivalente et les mêmes références de longueurs d'onde étant utilisées dans les deux travaux, les différences observées constituent donc une indication de l'erreur existant dans la détermination des positions de raie.

La connaissance définitive du spectre infrarouge de NO_2 requiert de nouvelles mesures d'intensité obtenues de préférence à haute résolution; elle demande également des mesures de la demi-largeur de raie et de l'évolution réelle de l'intensité des raies en fonction de la température.

TABLEAU III.8.- Paramètres calculés des raies les plus intenses de la bande ν_3 de NO_2 . Les intensités S sont exprimées en ($\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$) (296 K).

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1585.94	0.102E-18	481.1	32	33	1
1586.29	0.101E-18	476.0	31	32	2
1586.95	0.114E-18	453.2	31	32	1
1587.17	0.119E-18	445.7	31	32	0
1587.19	0.102E-18	460.7	29	30	3
1587.30	0.113E-18	449.0	30	31	2
1587.96	0.128E-18	426.2	30	31	1
1588.19	0.113E-18	435.4	28	29	3
1588.30	0.126E-18	422.8	29	30	2
1588.61	0.101E-18	440.3	26	27	4
1588.97	0.142E-18	400.1	29	30	1
1589.18	0.124E-18	410.9	27	28	3
1589.19	0.148E-18	392.5	29	30	0
1589.30	0.139E-18	397.5	28	29	2
1589.59	0.110E-18	417.5	25	26	4
1589.97	0.157E-18	374.7	28	29	1
1590.17	0.135E-18	387.3	26	27	3
1590.29	0.153E-18	373.0	27	28	2
1590.57	0.118E-18	395.6	24	25	4
1590.96	0.173E-18	350.3	27	28	1
1591.15	0.147E-18	364.5	25	26	3
1591.19	0.180E-18	342.7	27	28	0
1591.23	0.167E-18	349.4	26	27	2
1591.55	0.127E-18	374.5	23	24	4
1591.95	0.189E-18	326.6	26	27	1
1592.13	0.159E-18	342.5	24	25	3
1592.26	0.181E-18	326.6	25	26	2
1592.43	0.102E-18	384.5	20	21	5
1592.51	0.135E-18	354.2	22	23	4
1592.93	0.205E-18	303.8	25	26	1
1593.10	0.170E-18	321.4	23	24	3
1593.15	0.214E-18	296.2	25	26	0
1593.24	0.196E-18	304.6	24	25	2
1593.38	0.106E-18	366.7	19	20	5
1593.47	0.143E-18	334.8	21	22	4
1593.91	0.222E-18	281.9	24	25	1
1594.07	0.181E-18	301.2	22	23	3
1594.22	0.210E-18	283.5	23	24	2
1594.33	0.110E-18	349.8	18	19	5

TABLEAU III.8.- (suite 1)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1594.43	0.150E-18	316.2	20	21	4
1594.88	0.238E-18	260.8	23	24	1
1595.03	0.192E-18	281.7	21	22	3
1595.11	0.248E-18	253.2	23	24	0
1595.18	0.224E-18	263.3	22	23	2
1595.27	0.112E-18	333.8	17	18	5
1595.38	0.156E-18	298.5	19	20	4
1595.85	0.254E-18	240.5	22	23	1
1595.99	0.202E-18	263.2	20	21	3
1596.14	0.237E-18	243.8	21	22	2
1596.20	0.114E-18	318.6	16	17	5
1596.33	0.162E-18	281.6	18	19	4
1596.81	0.269E-18	221.1	21	22	1
1596.94	0.211E-18	245.4	19	20	3
1597.03	0.281E-18	213.5	21	22	0
1597.10	0.250E-18	225.3	20	21	2
1597.13	0.114E-18	304.3	15	16	5
1597.27	0.166E-18	265.6	17	18	4
1597.77	0.283E-18	202.5	20	21	1
1597.89	0.218E-18	228.6	18	19	3
1598.05	0.261E-18	207.5	19	20	2
1598.05	0.113E-18	290.8	14	15	5
1598.20	0.169E-18	250.4	16	17	4
1598.72	0.297E-18	184.8	19	20	1
1598.83	0.225E-18	212.5	17	18	3
1598.94	0.309E-18	177.2	19	20	0
1598.97	0.111E-18	278.1	13	14	5
1599.00	0.271E-18	190.7	18	19	2
1599.13	0.170E-18	236.0	15	16	4
1599.66	0.308E-18	167.9	18	19	1
1599.76	0.229E-18	197.3	16	17	3
1599.89	0.107E-18	266.3	12	13	5
1599.94	0.279E-18	174.6	17	18	2
1600.06	0.170E-18	222.5	14	15	4
1600.61	0.318E-18	151.9	17	18	1
1600.69	0.232E-18	183.0	15	16	3
1600.80	0.101E-18	255.3	11	12	5
1600.83	0.332E-18	144.3	17	18	0
1600.87	0.285E-18	159.4	16	17	2

TABLEAU III.8.- (suite 2)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1600.98	0.167E-18	209.9	13	14	4
1601.54	0.325E-18	136.7	16	17	1
1601.61	0.232E-18	169.5	14	15	3
1601.80	0.289E-18	145.1	15	16	2
1601.89	0.163E-18	198.1	12	13	4
1602.47	0.330E-18	122.3	15	16	1
1602.53	0.231E-18	156.8	13	14	3
1602.69	0.345E-18	114.8	15	16	0
1602.73	0.291E-18	131.6	14	15	2
1602.80	0.157E-18	187.1	11	12	4
1603.39	0.332E-18	108.8	14	15	1
1603.45	0.226E-18	145.0	12	13	3
1603.65	0.289E-18	118.9	13	14	2
1603.70	0.148E-18	176.9	10	11	4
1604.31	0.331E-18	96.2	13	14	1
1604.36	0.219E-18	134.0	11	12	3
1604.54	0.347E-18	88.6	13	14	0
1604.56	0.285E-18	107.1	12	13	2
1604.60	0.137E-18	167.7	9	10	4
1605.23	0.327E-18	84.3	12	13	1
1605.26	0.209E-18	123.9	10	11	3
1605.47	0.278E-18	96.1	11	12	2
1605.49	0.123E-18	159.2	8	9	4
1606.14	0.320E-18	73.4	11	12	1
1606.16	0.197E-18	114.6	9	10	3
1606.36	0.336E-18	65.8	11	12	0
1606.37	0.267E-18	86.0	10	11	2
1606.38	0.106E-18	151.6	7	8	4
1607.04	0.309E-18	63.2	10	11	1
1607.05	0.181E-18	106.2	8	9	3
1607.27	0.253E-18	76.7	9	10	2
1607.94	0.162E-18	98.6	7	8	3
1607.94	0.295E-18	54.0	9	10	1
1608.16	0.310E-18	46.4	9	10	0
1608.16	0.236E-18	68.3	8	9	2
1608.82	0.139E-18	91.8	6	7	3
1608.83	0.277E-18	45.5	8	9	1
1609.05	0.216E-18	60.7	7	8	2
1609.69	0.113E-18	85.9	5	6	3

TABLFAU III.8.- (suite 3)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K'' ₋₁
1609.72	0.255E-18	37.9	7	8	1
1609.93	0.192E-18	53.9	6	7	2
1609.94	0.270E-18	30.3	7	8	0
1610.60	0.231E-18	31.2	6	7	1
1610.81	0.164E-18	48.0	5	6	2
1611.17	0.103E-18	207.2	6	6	5
1611.20	0.125E-18	202.1	5	5	5
1611.47	0.202E-18	25.3	5	6	1
1611.68	0.133E-18	42.9	4	5	2
1611.70	0.217E-18	17.7	5	6	0
1612.34	0.171E-18	20.2	4	5	1
1613.20	0.115E-18	133.9	5	5	4
1613.21	0.137E-18	16.0	3	4	1
1613.23	0.144E-18	129.7	4	4	4
1613.43	0.152E-18	8.4	3	4	0
1614.79	0.107E-18	76.6	4	4	3
1614.81	0.142E-18	73.2	3	3	3
1615.94	0.111E-18	32.8	2	2	2
1619.12	0.100E-18	10.1	3	2	1
1619.34	0.118E-18	2.5	3	2	0
1619.79	0.117E-18	80.8	6	5	3
1619.84	0.111E-18	144.9	8	7	4
1619.94	0.140E-18	12.6	4	3	1
1620.09	0.136E-18	38.7	5	4	2
1620.21	0.100E-18	235.9	11	10	5
1620.60	0.145E-18	85.9	7	6	3
1620.64	0.129E-18	151.6	9	8	4
1620.76	0.176E-18	16.0	5	4	1
1620.90	0.169E-18	42.9	6	5	2
1620.98	0.191E-18	8.4	5	4	0
1620.99	0.108E-18	245.2	12	11	5
1621.40	0.169E-18	91.8	8	7	3
1621.43	0.145E-18	159.2	10	9	4
1621.57	0.209E-18	20.2	6	5	1
1621.71	0.199E-18	48.0	7	6	2
1621.77	0.115E-18	255.3	13	12	5
1622.20	0.190E-18	98.6	9	8	3
1622.21	0.157E-18	167.7	11	10	4
1622.38	0.240E-18	25.3	7	6	1

TABLEAU III.8.- (suite 4)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1622.51	0.225E-18	53.9	8	7	2
1622.54	0.120E-18	266.3	14	13	5
1622.60	0.255E-18	17.7	7	6	0
1622.99	0.208E-18	106.2	10	9	3
1622.99	0.168E-18	176.9	12	11	4
1623.18	0.267E-18	31.2	8	7	1
1623.30	0.123E-18	278.1	15	14	5
1623.31	0.248E-18	60.7	9	8	2
1623.77	0.175E-18	187.1	13	12	4
1623.77	0.222E-18	114.6	11	10	3
1623.98	0.291E-18	37.9	9	8	1
1624.06	0.124E-18	290.8	16	15	5
1624.10	0.268E-18	68.3	10	9	2
1624.20	0.307E-18	30.3	9	8	0
1624.54	0.181E-18	198.1	14	13	4
1624.55	0.234E-18	123.9	12	11	3
1624.77	0.311E-18	45.5	10	9	1
1624.81	0.125E-18	304.3	17	16	5
1624.88	0.284E-18	76.7	11	10	2
1625.30	0.184E-18	209.9	15	14	4
1625.33	0.243E-18	134.0	13	12	3
1625.55	0.328E-18	54.0	11	10	1
1625.56	0.124E-18	318.6	18	17	5
1625.66	0.297E-18	86.0	12	11	2
1625.77	0.345E-18	46.4	11	10	0
1626.06	0.186E-18	222.5	16	15	4
1626.10	0.249E-18	145.0	14	13	3
1626.30	0.122E-18	333.8	19	18	5
1626.33	0.342E-18	63.2	12	11	1
1626.44	0.306E-18	96.1	13	12	2
1626.81	0.185E-18	236.0	17	16	4
1626.86	0.252E-18	156.8	15	14	3
1627.04	0.119E-18	349.8	20	19	5
1627.11	0.352E-18	73.4	13	12	1
1627.21	0.312E-18	107.1	14	13	2
1627.33	0.368E-18	65.8	13	12	0
1627.56	0.183E-18	250.4	18	17	4
1627.62	0.253E-18	169.5	16	15	3
1627.77	0.115E-18	366.7	21	20	5

TABLEAU III.8.- (suite 5)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1627.88	0.358E-18	84.3	14	13	1
1627.97	0.316E-18	118.9	15	14	2
1628.30	0.179E-18	265.6	19	18	4
1628.37	0.252E-18	183.0	17	16	3
1628.50	0.110E-18	384.5	22	21	5
1628.64	0.361E-18	96.2	15	14	1
1628.73	0.316E-18	131.6	16	15	2
1628.86	0.377E-18	88.6	15	14	0
1629.04	0.174E-18	281.6	20	19	4
1629.12	0.248E-18	197.3	18	17	3
1629.22	0.105E-18	403.0	23	22	5
1629.40	0.360E-18	108.8	16	15	1
1629.48	0.313E-18	145.1	17	16	2
1629.77	0.168E-18	298.5	21	20	4
1629.86	0.243E-18	212.5	19	18	3
1630.15	0.357E-18	122.3	17	16	1
1630.23	0.308E-18	159.4	18	17	2
1630.37	0.373E-18	114.8	17	16	0
1630.50	0.161E-18	316.2	22	21	4
1630.60	0.235E-18	228.6	20	19	3
1630.90	0.351E-18	136.7	18	17	1
1630.97	0.301E-18	174.6	19	18	2
1631.22	0.153E-18	334.8	23	22	4
1631.33	0.227E-18	245.4	21	20	3
1631.64	0.342E-18	151.9	19	18	1
1631.71	0.291E-18	190.7	20	19	2
1631.86	0.357E-18	144.3	19	18	0
1631.94	0.145E-18	354.2	24	23	4
1632.06	0.217E-18	263.2	22	21	3
1632.38	0.331E-18	167.9	20	19	1
1632.44	0.280E-18	207.5	21	20	2
1632.65	0.136E-18	374.5	25	24	4
1632.78	0.206E-18	281.7	23	22	3
1633.11	0.318E-18	184.8	21	20	1
1633.17	0.268E-18	225.3	22	21	2
1633.33	0.332E-18	177.2	21	20	0
1633.35	0.127E-18	395.6	26	25	4
1633.49	0.194E-18	301.2	24	23	3
1633.84	0.304E-18	202.5	22	21	1

TABLEAU III.8.- (suite 6)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
1633.89	0.254E-18	243.8	23	22	2
1634.05	0.117E-18	417.5	27	26	4
1634.20	0.182E-18	321.4	25	24	3
1634.56	0.288E-18	221.1	23	22	1
1634.61	0.240E-18	263.3	24	23	2
1634.75	0.108E-18	440.3	28	27	4
1634.78	0.301E-18	213.5	23	22	0
1634.91	0.170E-18	342.5	26	25	3
1635.27	0.272E-18	240.5	24	23	1
1635.32	0.224E-18	283.5	25	24	2
1635.61	0.157E-18	364.5	27	26	3
1635.98	0.254E-18	260.8	25	24	1
1636.02	0.209E-18	304.6	26	25	2
1636.21	0.265E-18	253.2	25	24	0
1636.30	0.145E-18	387.3	28	27	3
1636.69	0.237E-18	281.9	26	25	1
1636.72	0.193E-18	326.6	27	26	2
1636.99	0.132E-18	410.9	29	28	3
1637.39	0.219E-18	303.8	27	26	1
1637.42	0.178E-18	349.4	28	27	2
1637.61	0.228E-18	296.2	27	26	0
1637.68	0.121E-18	435.4	30	29	3
1638.08	0.202E-18	326.6	28	27	1
1638.10	0.163E-18	373.0	29	28	2
1638.35	0.109E-18	460.7	31	30	3
1638.77	0.184E-18	350.3	29	28	1
1638.79	0.148E-18	397.5	30	29	2
1638.99	0.192E-18	342.7	29	28	0
1639.46	0.168E-18	374.7	30	29	1
1639.47	0.134E-18	422.8	31	30	2
1640.13	0.152E-18	400.1	31	30	1
1640.14	0.121E-18	449.0	32	31	2
1640.36	0.158E-18	392.5	31	30	0
1640.81	0.136E-18	426.2	32	31	1
1640.81	0.108E-18	476.0	33	32	2
1641.47	0.122E-18	453.2	33	32	1
1641.70	0.127E-18	445.7	33	32	0
1642.14	0.109E-18	481.1	34	33	1
1643.02	0.100E-18	502.2	35	34	0

TABLEAU III.9.- Paramètres calculés des raies les plus intenses de
la bande $\nu_1 + \nu_3$ de NO_2 .

ν_1 (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2875.16	0.300E-20	481.1	32	33	1
2875.51	0.298E-20	476.0	31	32	2
2876.18	0.337E-20	453.2	31	32	1
2876.40	0.351E-20	445.7	31	32	0
2876.41	0.301E-20	460.7	29	30	3
2876.52	0.333E-20	449.0	30	31	2
2877.19	0.376E-20	426.2	30	31	1
2877.41	0.332E-20	435.4	28	29	3
2877.53	0.370E-20	422.8	29	30	2
2877.84	0.298E-20	440.3	26	27	4
2878.19	0.418E-20	400.1	29	30	1
2878.41	0.365E-20	410.9	27	28	3
2878.42	0.436E-20	392.5	29	30	0
2878.53	0.408E-20	397.5	28	29	2
2878.82	0.323E-20	417.5	25	26	4
2879.19	0.462E-20	374.7	28	29	1
2879.40	0.398E-20	387.3	26	27	3
2879.52	0.449E-20	373.0	27	28	2
2879.80	0.348E-20	395.6	24	25	4
2880.19	0.508E-20	350.3	27	28	1
2880.38	0.432E-20	364.5	25	26	3
2880.41	0.529E-20	342.7	27	28	0
2880.51	0.490E-20	349.4	26	27	2
2880.77	0.373E-20	374.5	23	24	4
2881.18	0.555E-20	326.6	26	27	1
2881.36	0.466E-20	342.5	24	25	3
2881.49	0.532E-20	326.6	25	26	2
2881.66	0.300E-20	384.5	20	21	5
2881.74	0.397E-20	354.2	22	23	4
2882.16	0.603E-20	303.8	25	26	1
2882.33	0.500E-20	321.4	23	24	3
2882.38	0.628E-20	296.2	25	26	0
2882.47	0.574E-20	304.6	24	25	2
2882.61	0.312E-20	366.7	19	20	5
2882.70	0.419E-20	334.8	21	22	4
2883.14	0.651E-20	281.9	24	25	1
2883.30	0.532E-20	301.2	22	23	3
2883.44	0.616E-20	283.5	23	24	2
2883.55	0.322E-20	349.8	18	19	5

TABLEAU III.9.- (suite 1)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2883.66	0.440E-20	316.2	20	21	4
2884.11	0.698E-20	260.8	23	24	1
2884.26	0.563E-20	281.7	21	22	3
2884.33	0.728E-20	253.2	23	24	0
2884.41	0.657E-20	263.3	22	23	2
2884.49	0.329E-20	333.8	17	18	5
2884.61	0.459E-20	298.5	19	20	4
2885.08	0.745E-20	240.5	22	23	1
2885.22	0.592E-20	263.2	20	21	3
2885.37	0.695E-20	243.8	21	22	2
2885.43	0.334E-20	318.6	16	17	5
2885.55	0.474E-20	281.6	18	19	4
2886.04	0.789E-20	221.1	21	22	1
2886.17	0.618E-20	245.4	19	20	3
2886.26	0.823E-20	213.5	21	22	0
2886.33	0.732E-20	225.3	20	21	2
2886.36	0.335E-20	304.3	15	16	5
2886.49	0.486E-20	265.6	17	18	4
2886.99	0.831E-20	202.5	20	21	1
2887.11	0.640E-20	228.6	18	19	3
2887.28	0.765E-20	207.5	19	20	2
2887.28	0.332E-20	290.8	14	15	5
2887.43	0.495E-20	250.4	16	17	4
2887.95	0.869E-20	184.8	19	20	1
2888.05	0.658E-20	212.5	17	18	3
2888.17	0.906E-20	177.2	19	20	0
2888.20	0.325E-20	278.1	13	14	5
2888.22	0.793E-20	190.7	18	19	2
2888.36	0.499E-20	236.0	15	16	4
2888.89	0.902E-20	167.9	18	19	1
2888.99	0.672E-20	197.3	16	17	3
2889.11	0.314E-20	266.3	12	13	5
2889.16	0.817E-20	174.6	17	18	2
2889.28	0.497E-20	222.5	14	15	4
2889.83	0.930E-20	151.9	17	18	1
2889.92	0.679E-20	183.0	15	16	3
2890.02	0.298E-20	255.3	11	12	5
2890.06	0.971E-20	144.3	17	18	0
2890.10	0.835E-20	159.4	16	17	2

TABLEAU III.9.- (suite 2)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2890.20	0.491E-20	209.9	13	14	4
2890.77	0.951E-20	136.7	16	17	1
2890.84	0.680E-20	169.5	14	15	3
2891.03	0.846E-20	145.1	15	16	2
2891.12	0.478E-20	198.1	12	13	4
2891.70	0.966E-20	122.3	15	16	1
2891.76	0.675E-20	156.8	13	14	3
2891.92	0.100E-19	114.8	15	16	0
2891.95	0.850E-20	131.6	14	15	2
2892.03	0.459E-20	187.1	11	12	4
2892.62	0.972E-20	108.8	14	15	1
2892.67	0.662E-20	145.0	12	13	3
2892.87	0.846E-20	118.9	13	14	2
2892.93	0.434E-20	176.9	10	11	4
2893.54	0.969E-20	96.2	13	14	1
2893.58	0.641E-20	134.0	11	12	3
2893.76	0.101E-19	88.6	13	14	0
2893.79	0.834E-20	107.1	12	13	2
2893.83	0.401E-20	167.7	9	10	4
2894.45	0.957E-20	84.3	12	13	1
2894.49	0.612E-20	123.9	10	11	3
2894.70	0.812E-20	96.1	11	12	2
2894.72	0.360E-20	159.2	8	9	4
2895.36	0.936E-20	73.4	11	12	1
2895.38	0.575E-20	114.6	9	10	3
2895.59	0.981E-20	65.8	11	12	0
2895.60	0.781E-20	86.0	10	11	2
2895.61	0.312E-20	151.6	7	8	4
2896.27	0.904E-20	63.2	10	11	1
2896.28	0.528E-20	106.2	8	9	3
2896.50	0.741E-20	76.7	9	10	2
2897.16	0.473E-20	98.6	7	8	3
2897.16	0.862E-20	54.0	9	10	1
2897.39	0.906E-20	46.4	9	10	0
2897.39	0.690E-20	68.3	8	9	2
2898.04	0.407E-20	91.8	6	7	3
2898.06	0.809E-20	45.5	8	9	1
2898.28	0.630E-20	60.7	7	8	2
2898.92	0.331E-20	85.9	5	6	3

TABLEAU III.9.- (suite 3)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2898.94	0.746E-20	37.9	7	8	1
2899.16	0.560E-20	53.9	6	7	2
2899.16	0.789E-20	30.3	7	8	0
2899.82	0.673E-20	31.2	6	7	1
2900.03	0.479E-20	48.0	5	6	2
2900.39	0.300E-20	207.2	6	6	5
2900.43	0.366E-20	202.1	5	5	5
2900.70	0.591E-20	25.3	5	6	1
2900.90	0.388E-20	42.9	4	5	2
2900.92	0.633E-20	17.7	5	6	0
2901.57	0.500E-20	20.2	4	5	1
2902.43	0.335E-20	133.9	5	5	4
2902.44	0.399E-20	16.0	3	4	1
2902.45	0.421E-20	129.7	4	4	4
2902.66	0.443E-20	8.4	3	4	0
2904.01	0.313E-20	76.6	4	4	3
2904.03	0.413E-20	73.2	3	3	3
2905.16	0.325E-20	32.8	2	2	2
2908.35	0.293E-20	10.1	3	2	1
2908.57	0.343E-20	2.5	3	2	0
2909.02	0.341E-20	80.8	6	5	3
2909.07	0.324E-20	144.9	8	7	4
2909.17	0.407E-20	12.6	4	3	1
2909.32	0.397E-20	38.7	5	4	2
2909.44	0.292E-20	235.9	11	10	5
2909.83	0.422E-20	85.9	7	6	3
2909.86	0.377E-20	151.6	9	8	4
2909.99	0.512E-20	16.0	5	4	1
2910.13	0.494E-20	42.9	6	5	2
2910.21	0.555E-20	8.4	5	4	0
2910.22	0.316E-20	245.2	12	11	5
2910.63	0.492E-20	91.8	8	7	3
2910.66	0.422E-20	159.2	10	9	4
2910.80	0.609E-20	20.2	6	5	1
2910.94	0.580E-20	48.0	7	6	2
2910.99	0.335E-20	255.3	13	12	5
2911.42	0.553E-20	98.6	9	8	3
2911.44	0.458E-20	167.7	11	10	4
2911.60	0.697E-20	25.3	7	6	1

TABLEAU III.9.- (suite 4)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2911.74	0.656E-20	53.9	8	7	2
2911.76	0.349E-20	266.3	14	13	5
2911.83	0.741E-20	17.7	7	6	0
2912.21	0.605E-20	106.2	10	9	3
2912.22	0.488E-20	176.9	12	11	4
2912.41	0.777E-20	31.2	8	7	1
2912.53	0.358E-20	278.1	15	14	5
2912.53	0.722E-20	60.7	9	8	2
2913.00	0.511E-20	187.1	13	12	4
2913.00	0.647E-20	114.6	11	10	3
2913.20	0.846E-20	37.9	9	8	1
2913.28	0.363E-20	290.8	16	15	5
2913.33	0.779E-20	68.3	10	9	2
2913.42	0.892E-20	30.3	9	8	0
2913.76	0.527E-20	198.1	14	13	4
2913.78	0.681E-20	123.9	12	11	3
2913.99	0.906E-20	45.5	10	9	1
2914.04	0.363E-20	304.3	17	16	5
2914.11	0.826E-20	76.7	11	10	2
2914.53	0.536E-20	209.9	15	14	4
2914.55	0.707E-20	134.0	13	12	3
2914.78	0.955E-20	54.0	11	10	1
2914.79	0.360E-20	318.6	18	17	5
2914.89	0.863E-20	86.0	12	11	2
2915.00	0.100E-19	46.4	11	10	0
2915.29	0.540E-20	222.5	16	15	4
2915.32	0.724E-20	145.0	14	13	3
2915.53	0.354E-20	333.8	19	18	5
2915.56	0.994E-20	63.2	12	11	1
2915.67	0.890E-20	96.1	13	12	2
2916.04	0.539E-20	236.0	17	16	4
2916.09	0.734E-20	156.8	15	14	3
2916.27	0.345E-20	349.8	20	19	5
2916.33	0.102E-19	73.4	13	12	1
2916.43	0.908E-20	107.1	14	13	2
2916.56	0.107E-19	65.8	13	12	0
2916.79	0.533E-20	250.4	18	17	4
2916.84	0.736E-20	169.5	16	15	3
2917.00	0.334E-20	366.7	21	20	5

TABLEAU III.9.- (suite 5)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K'' ₋₁
2917.10	0.104E-19	84.3	14	13	1
2917.20	0.917E-20	118.9	15	14	2
2917.53	0.522E-20	265.6	19	18	4
2917.60	0.731E-20	183.0	17	16	3
2917.72	0.320E-20	384.5	22	21	5
2917.87	0.104E-19	96.2	15	14	1
2917.96	0.917E-20	131.6	16	15	2
2918.09	0.109E-19	88.6	15	14	0
2918.27	0.507E-20	281.6	20	19	4
2918.35	0.721E-20	197.3	18	17	3
2918.44	0.305E-20	403.0	23	22	5
2918.62	0.104E-19	108.8	16	15	1
2918.71	0.910E-20	145.1	17	16	2
2919.00	0.489E-20	298.5	21	20	4
2919.09	0.705E-20	212.5	19	18	3
2919.38	0.103E-19	122.3	17	16	1
2919.46	0.895E-20	159.4	18	17	2
2919.60	0.108E-19	114.8	17	16	0
2919.73	0.468E-20	316.2	22	21	4
2919.83	0.683E-20	228.6	20	19	3
2920.13	0.101E-19	136.7	18	17	1
2920.20	0.873E-20	174.6	19	18	2
2920.45	0.445E-20	334.8	23	22	4
2920.56	0.658E-20	245.4	21	20	3
2920.87	0.993E-20	151.9	19	18	1
2920.94	0.846E-20	190.7	20	19	2
2921.09	0.103E-19	144.3	19	18	0
2921.16	0.421E-20	354.2	24	23	4
2921.28	0.629E-20	263.2	22	21	3
2921.61	0.961E-20	167.9	20	19	1
2921.67	0.813E-20	207.5	21	20	2
2921.87	0.395E-20	374.5	25	24	4
2922.00	0.598E-20	281.7	23	22	3
2922.34	0.923E-20	184.8	21	20	1
2922.40	0.777E-20	225.3	22	21	2
2922.56	0.963E-20	177.2	21	20	0
2922.58	0.368E-20	395.6	26	25	4
2922.72	0.564E-20	301.2	24	23	3
2923.06	0.881E-20	202.5	22	21	1

TABLEAU III.9.- (suite 6)

ν (cm^{-1})	S	E'' (cm^{-1})	N'	N''	K''_{-1}
2923.12	0.737E-20	243.8	23	22	2
2923.28	0.341E-20	417.5	27	26	4
2923.43	0.529E-20	321.4	25	24	3
2923.78	0.836E-20	221.1	23	22	1
2923.83	0.695E-20	263.3	24	23	2
2923.97	0.314E-20	440.3	28	27	4
2924.01	0.872E-20	213.5	23	22	0
2924.14	0.493E-20	342.5	26	25	3
2924.50	0.788E-20	240.5	24	23	1
2924.54	0.651E-20	283.5	25	24	2
2924.84	0.456E-20	364.5	27	26	3
2925.21	0.738E-20	260.8	25	24	1
2925.25	0.606E-20	304.6	26	25	2
2925.43	0.769E-20	253.2	25	24	0
2925.53	0.420E-20	387.3	28	27	3
2925.92	0.687E-20	281.9	26	25	1
2925.95	0.561E-20	326.6	27	26	2
2926.22	0.384E-20	410.9	29	28	3
2926.62	0.635E-20	303.8	27	26	1
2926.64	0.516E-20	349.4	28	27	2
2926.84	0.662E-20	296.2	27	26	0
2926.90	0.350E-20	435.4	30	29	3
2927.31	0.585E-20	326.6	28	27	1
2927.33	0.473E-20	373.0	29	28	2
2927.58	0.317E-20	460.7	31	30	3
2928.00	0.535E-20	350.3	29	28	1
2928.02	0.430E-20	397.5	30	29	2
2928.22	0.557E-20	342.7	29	28	0
2928.68	0.486E-20	374.7	30	29	1
2928.69	0.389E-20	422.8	31	30	2
2929.36	0.440E-20	400.1	31	30	1
2929.37	0.350E-20	449.0	32	31	2
2929.58	0.458E-20	392.5	31	30	0
2930.03	0.396E-20	426.2	32	31	1
2930.03	0.313E-20	476.0	33	32	2
2930.70	0.354E-20	453.2	33	32	1
2930.92	0.369E-20	445.7	33	32	0
2931.36	0.315E-20	481.1	34	33	1

Les éléments disponibles nous ont cependant permis d'effectuer une analyse quantitative des spectres stratosphériques à notre disposition.

La figure III.28 montre l'aspect de la bande $\nu_1 + \nu_3$ calculée aux conditions du laboratoire; la bande ν_3 présente le même aspect aux positions de raie près.

III.5.2. Le dioxyde d'azote stratosphérique

Nous avons traité deux groupes de résultats; d'une part, des spectres à résolution moyenne pour lesquels un calcul de spectres synthétiques a été nécessaire et d'autre part, des spectres à résolution plus élevée pour lesquels l'analyse de raies individuelles a été possible, les premiers étant obtenus au moyen du spectromètre Fastie de l'IAS et du spectromètre de l'Université de Denver, les seconds étant obtenus au moyen du spectromètre à grille.

L'analyse des premiers spectres nécessite le calcul de l'intervalle de NO_2 parcouru en incluant toutes les raies impliquées, le programme utilisé est décrit en III.1.4. (ordinateur IBM 1800). Le calcul est effectué en deux couches dont l'une épaisse de trois kilomètres est centrée sur l'altitude du rayon rasant ; l'autre inclut l'absorption due au reste du trajet optique. Les valeurs des concentrations locales de NO_2 sont ensuite ajustées en vue d'obtenir un accord entre les spectres calculés et observés. La distribution verticale de NO_2 étant ainsi déterminée, les limites d'erreur correspondent à l'intervalle de concentration dans lequel il n'est pas possible de distinguer les spectres calculés des spectres observés. La figure III.29 montre la comparaison entre un spectre calculé et le spectre observé au cours du vol du 8 octobre 1970. La valeur de la concentration de NO_2 introduite dans ce calcul correspond à la limite supérieure du résultat présenté au tableau III.10. L'altitude très basse du rayon rasant (12,5 km) rend cette observation beaucoup plus incertaine que toutes les observations précédentes étant donné qu'il s'agit d'une seule mesure. Les valeurs numériques sont indiquées au tableau III.10.

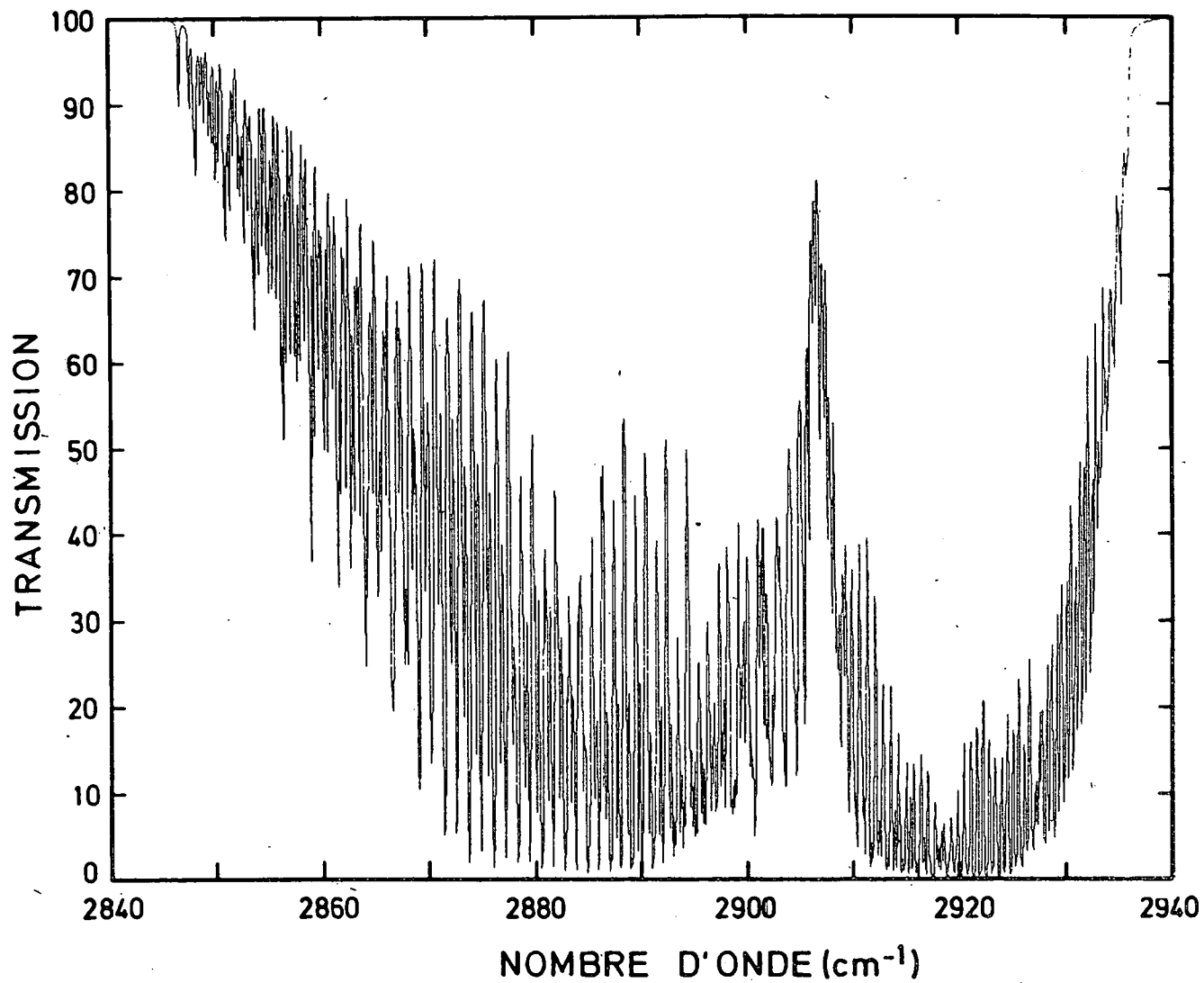


Fig. III.28.- Spectre de la bande $\nu_1 + \nu_3$ calculé pour un trajet optique de 0,5 cm à la pression d'une atmosphère et à la température de 273 K.

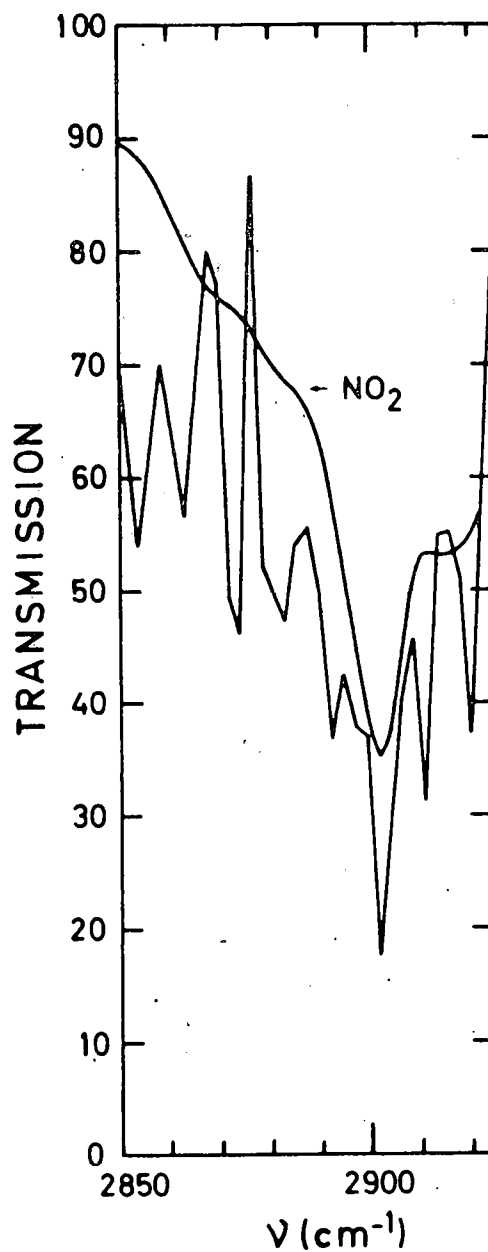


Fig. III.29.- Comparaison entre le spectre observé le 8 octobre 1970 et un spectre calculé du dioxyde d'azote à l'altitude du rayon rasant de 12,5 km. La concentration de NO₂ introduite correspond à la limite supérieure indiquée à la figure III.31.

TABLEAU III.10.- Valeurs observées du dioxyde d'azote

Altitude (km)	Concentration de NO ₂ (cm ⁻³)	
12,5	$(2 \pm 0,6) \times 10^{10}$	Octobre 1970
21,9	$(1 \pm 0,2) \times 10^9$	Décembre 1967
23,9	$1,5 \pm 0,4$	
25,7	$2,5 \pm 0,8$	
27,5	$3,9 \pm 0,8$	
28,3	$1,8 \pm 0,7$	
20	$1,35 \pm 0,4$	Mai 1974
24	$2 \pm 0,4$	
26	$2,1 \pm 0,4$	
30	$1,9 \pm 0,4$	
34	$(8 \pm 2,5) \times 10^8$	
36	6 ± 2	

La comparaison entre calcul et observation pour la bande ν_3 est illustrée à la figure III.30. La différence essentielle entre l'observation et le calcul vient du fait que la vapeur d'eau n'est pas incluse dans le spectre calculé, les valeurs correspondantes sont également indiquées au tableau III.10. Cette étroite région du spectre observé par Goldman et al. (1970) a été choisie pour l'analyse parce que l'absorption par la vapeur d'eau y est négligeable. La distribution verticale obtenue est indiquée à la figure III.31.

Notre analyse des spectres obtenus le 13 mai 1974 a porté sur les raies isolées du dioxyde d'azote à $1600,058 \text{ cm}^{-1}$ et $1600,411 \text{ cm}^{-1}$. Les absorptions intégrées de ces deux raies sont indiquées à la figure III.32. L'analyse a été effectuée au moyen du programme itératif déjà utilisé pour la détermination de la distribution verticale du monoxyde d'azote. Les résultats obtenus pour les deux raies par intervalle de deux kilomètres sont présentés à la figure III.33. On constate la coïncidence des deux distributions verticales, ce résultat confirmant l'identification des raies observées et aussi la validité des sections efficaces d'absorption des raies individuelles. La distribution verticale du dioxyde d'azote obtenue illustrée à la figure III.31 n'est pas significativement différente de celle calculée à partir des spectres de Goldman et al. (1970):

Une erreur d'observation a été calculée sur la base des erreurs de mesure des absorptions intégrées sur le spectre. Cependant, il est difficile d'estimer une telle erreur car l'observation dépend de très nombreux paramètres. Mais, la cause essentielle d'erreur réside dans la connaissance partielle des sections efficaces d'absorption des raies du dioxyde d'azote.

Les spectres de l'Université de Denver que nous avons analysés ont été réinterprétés par Murcray et al. (1974) qui confirment nos valeurs publiées précédemment (Ackerman et Muller, 1972).

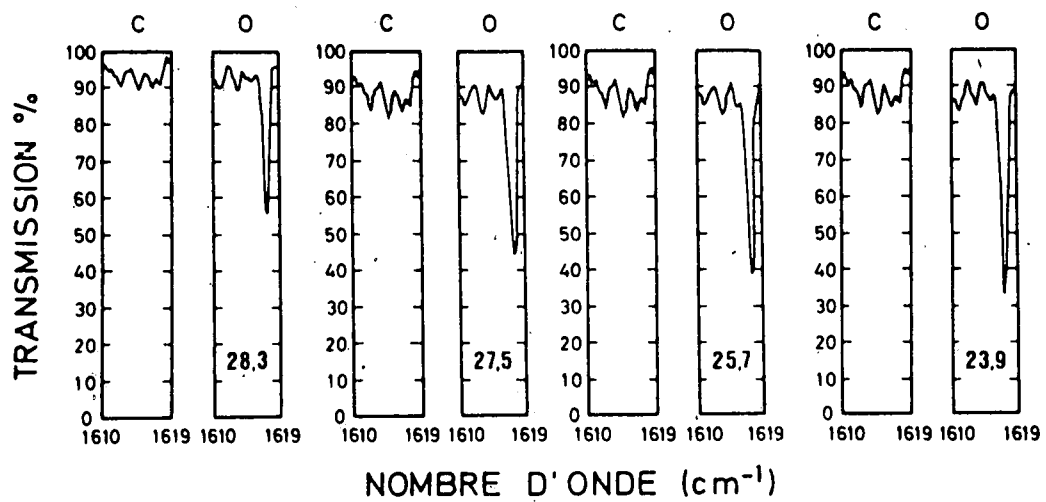


Fig. III.30.- Comparaison entre spectres de la bande ν_3 du dioxyde d'azote calculés (c) et observés (o) : les spectres calculés n'incluent pas la vapeur d'eau. Les altitudes exprimées en sont indiquées sur les spectres.

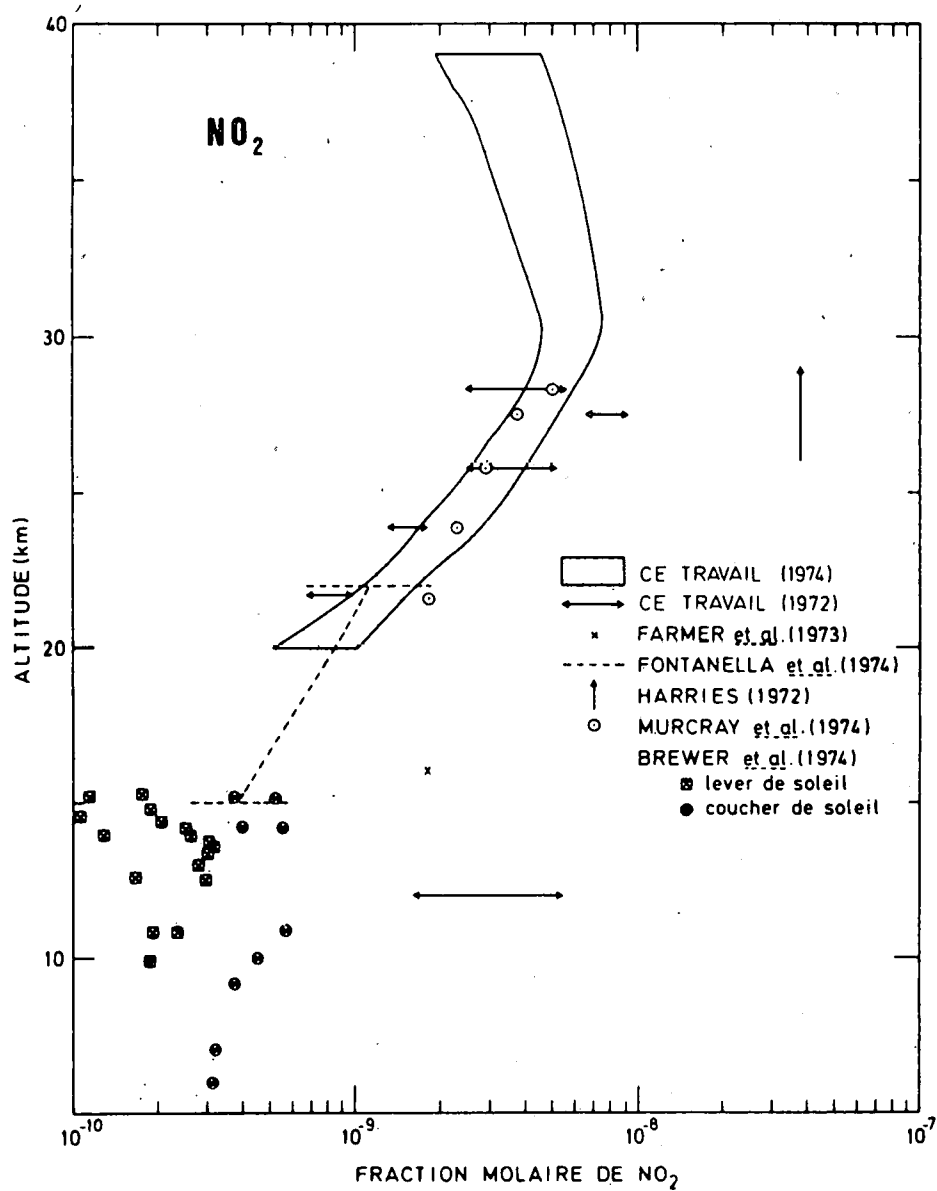


Fig. III.31.- Distributions verticales observées du dioxyde d'azote.

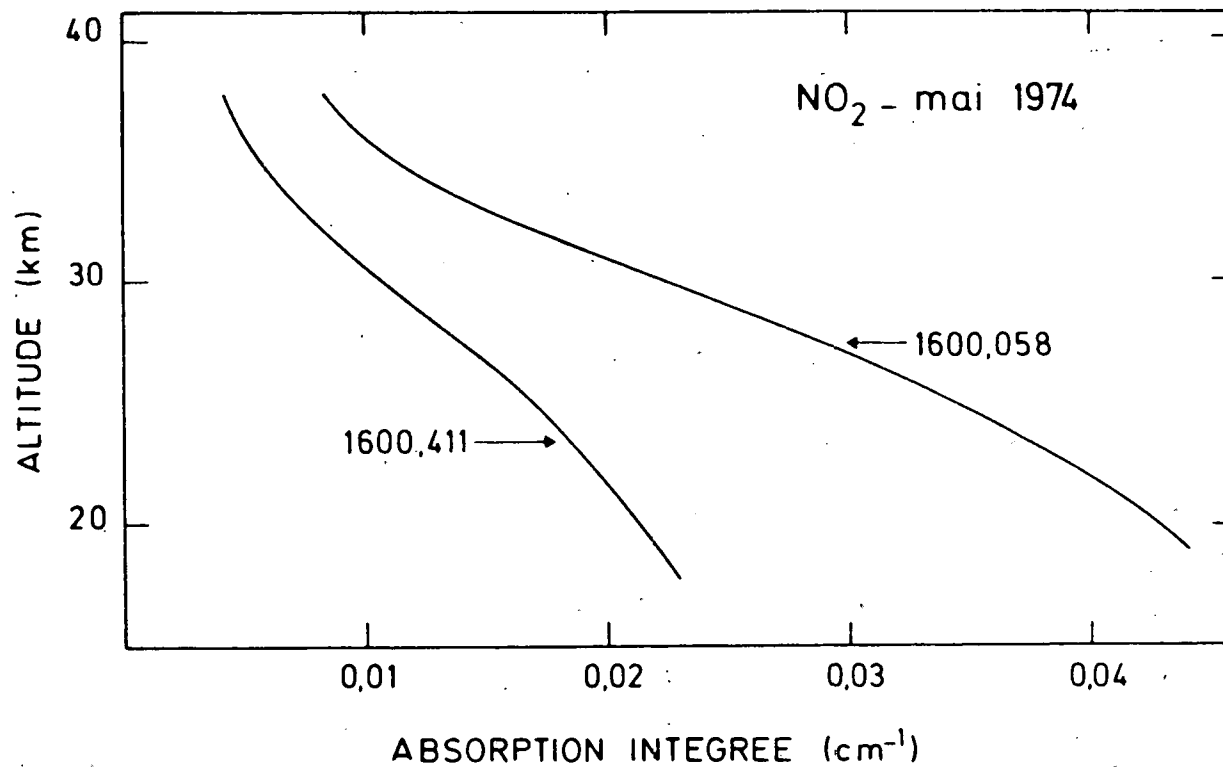


Fig. III.32.- Absorptions intégrées des raies de NO₂ à 1600,058 et 1600,411 cm⁻¹ observées en fonction de l'altitude des rayons rasants.

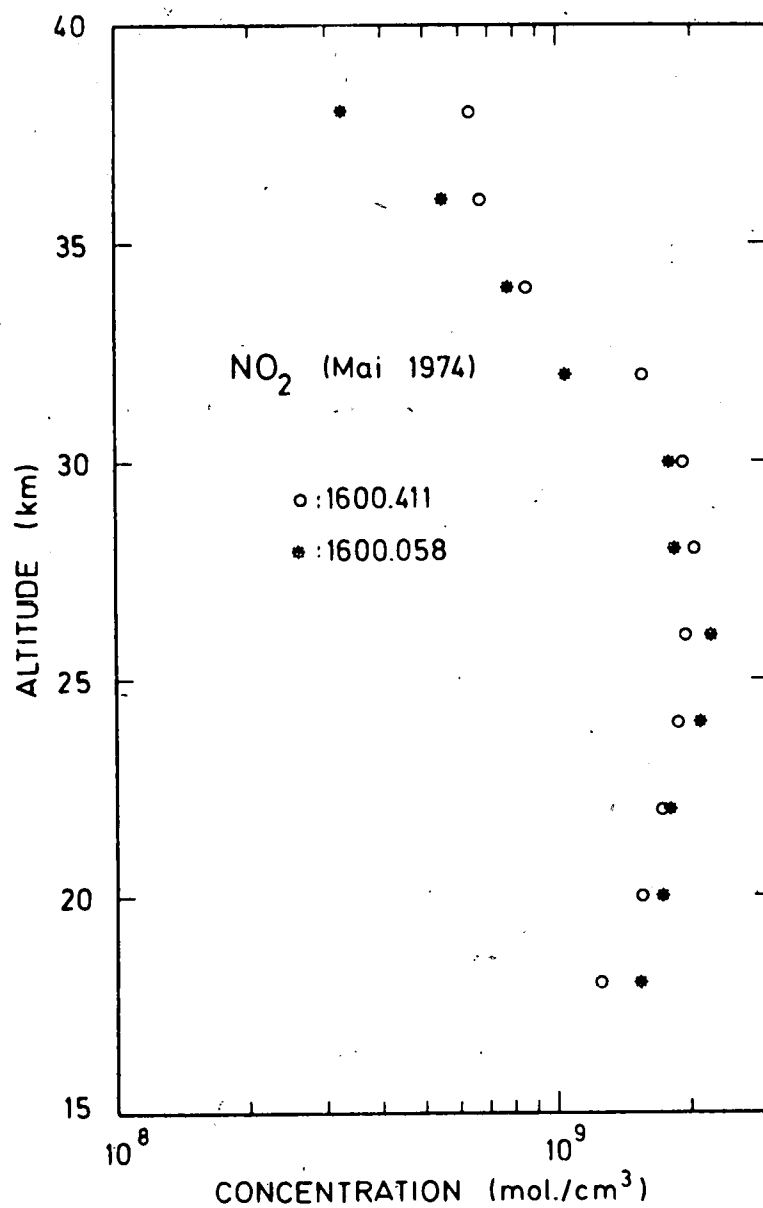


Fig. III.33.- Résultat de l'inversion des courbes correspondant aux deux raies de NO₂; on constate le bon accord des deux distributions verticales. La partie inférieure de la distribution verticale ainsi déterminée n'est pas reprise à la figure III.31 en raison d'une possibilité de chevauchement des raies de NO₂.

D'autres observations ont été effectuées depuis lors par spectrométrie infrarouge et les résultats obtenus sont représentés à la figure III.31. Les observations de Harries (1972, Harries et Stone, 1973) ont été effectuées à bord de l'avion Concorde au moyen d'un interféromètre pour des nombres d'onde variant entre 10 et 30 cm^{-1} . La valeur de NO_2 est supérieure aux nôtres.

Des spectres de la bande fondamentale infrarouge du dioxyde d'azote obtenus au moyen d'un spectromètre à grille installé à bord de l'avion Concorde ont été analysés à partir de nos données spectroscopiques (Ackerman et al., 1974, Fontanella et al., 1974) et les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux présentés ici.

Brewer et al. (1973) ont également déduit des valeurs à partir du sol et à partir d'avions volant dans la troposphère par spectrométrie d'absorption ultraviolette. Cette observation concerne le continuum d'absorption ultraviolette de NO_2 (Hall et Blacet, 1952) pour des altitudes comprises entre 0 et 12 km. Un profil vertical en est déduit et des valeurs sont extrapolées pour les altitudes supérieures à 12 km.

Farmer et al. (1974) ont également obtenu un résultat par spectrométrie infrarouge dans la bande $\nu_1 + \nu_3$, lequel résultat est plus élevé d'un facteur 5 que la valeur observée par Fontanella et al. (1974) à la même altitude.

Grâce au vol de mai 1974, il a été possible, pour la première fois, d'observer simultanément la distribution de NO et de NO_2 et donc de déterminer une valeur de $n(\text{NO}_x) = n(\text{NO}) + n(\text{NO}_2)$ beaucoup moins variable avec l'heure de la journée que $n(\text{NO})$ et $n(\text{NO}_2)$ pris individuellement. Ceci nous permettra de comparer plus valablement les résultats de l'observation avec les estimations théoriques qui constituent en général des valeurs moyennes.

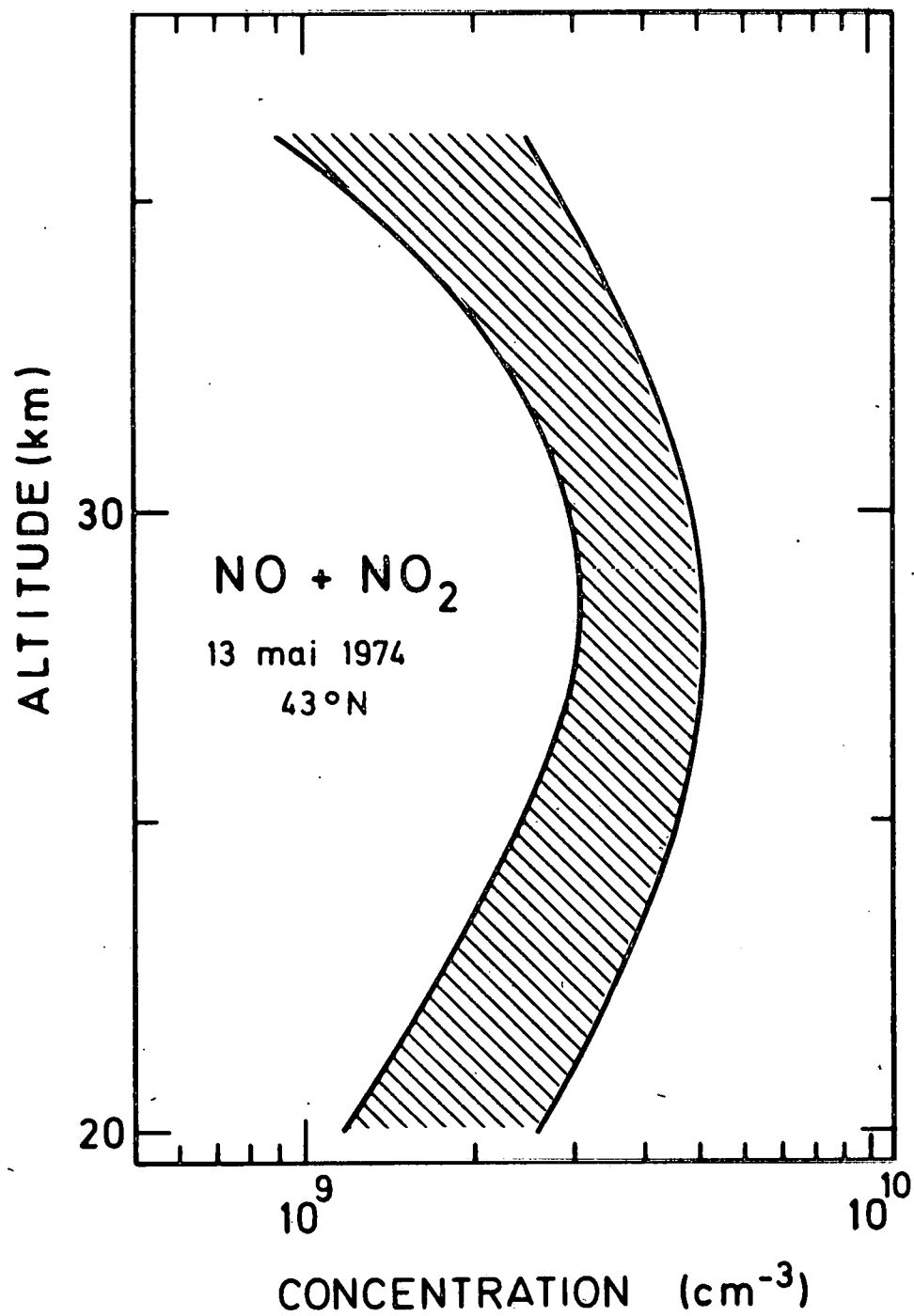


Fig. III.34. - Concentration de $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ observée le 13 mai 1974, en faisant la somme des distributions verticales de NO et de NO_2 obtenues simultanément.

CHAPITRE IV. CONCLUSIONS

Nos conclusions portent en ordre principal sur les apports de ce travail à la connaissance générale de la stratosphère. Ces contributions sont de trois ordres : d'abord la mise au point d'une méthode d'interprétation des spectres d'absorption de la stratosphère à des distances zénithales supérieures à 90° ; la valeur en est démontrée en particulier par l'analyse de la distribution verticale du dioxyde de carbone.

Le deuxième apport concerne le transport vertical dans la stratosphère dont dépend étroitement la distribution verticale du méthane. Notre travail a en effet été le premier à mettre en évidence une décroissance de la fraction molaire du méthane au-dessus de l'altitude de 25 kilomètres où des valeurs du coefficient de diffusion turbulente peuvent être déduites.

Le troisième apport réside dans la détermination des concentrations des oxydes d'azote, NO et NO₂, entre 20 et 35 kilomètres d'altitude. Les évaluations de l'abondance de NO₂ ont permis en effet de résoudre l'incertitude régnant en 1972 avant leur publication et la mesure répétée des concentrations de NO a permis d'établir l'existence d'une variabilité au cours du temps. Jusqu'à présent il n'existe pas encore d'interprétation théorique des variations observées. La détermination simultanée de NO et de NO₂ a permis d'une part d'établir une valeur de la somme des concentrations de ces deux constituants et d'autre part, le rapport des concentrations de ces molécules en fonction de l'altitude a permis de contrôler la valeur du coefficient de photodissociation de NO₂ et de montrer que les évaluations théoriques actuelles utilisées dans les modèles stratosphériques ne rendent qu'insuffisamment compte de ce facteur important.

IV.1. Méthodes de traitement

Les méthodes mises au point dans ce travail ont permis, pour la première fois, d'interpréter des spectres stratosphériques obtenus pour des distances zénithales supérieures à 90°. Toutes les méthodes présentées ont fait l'objet de comparaisons mutuelles chaque fois que la chose était possible et notamment dans le cas de la distribution verticale du dioxyde de carbone. Ce constituant, en mélange dans toute la stratosphère et de concentration connue, est particulièrement bien adapté à une vérification de la méthode.

Les principaux avantages des méthodes introduites résident dans l'introduction d'algorithmes simples rendant réalisables le calcul de spectres synthétiques et l'inversion de distributions verticales pour les composés stratosphériques. La possibilité de déterminer automatiquement la distribution verticale entière, à partir des absorptions intégrées mesurées sur la suite des spectres observés, assure des interprétations standardisées d'où sont exclus les aspects subjectifs.

IV.2. Le méthane stratosphérique comme indicateur de l'intensité du transport vertical

Deux classes de constituants stratosphériques peuvent être déterminées; les uns produits essentiellement dans la troposphère, les autres produits principalement au-dessus de la tropopause.

Le méthane appartient à la première catégorie, il est détruit par oxydation sous l'action de l'oxygène dans l'état excité (1D) et du radical hydroxyle OH. Les faibles concentrations de l'atome d'oxygène $O(^1D)$ et du

radical OH entraînent une destruction chimique lente compensée par un apport par transport depuis le bas.

L'équation cinétique :

$$\frac{\partial n(\text{CH}_4)}{\partial t} + L(\text{CH}_4) + \frac{\partial \phi(\text{CH}_4)}{\partial r} = 0 \quad (\text{IV.1})$$

défini les relations entre la concentration et le transport. Dans cette expression $\phi(\text{CH}_4)$ est le flux de diffusion turbulente, L est la perte de méthane, r est la coordonnée spatiale suivant la verticale. Le flux de diffusion verticale s'exprime par la relation (Nicolet et Peetermans, 1973)

$$\phi(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4) K \left(\frac{1}{H(\text{CH}_4)} - \frac{1}{H} \right) \quad (\text{IV.2})$$

où $H(\text{CH}_4)$ est la hauteur d'échelle propre du méthane, et K , le coefficient de diffusion turbulente. L'équation (IV.1) a été résolue par Nicolet et Peetermans (1973) en approchant le coefficient de diffusion K par des distributions verticales K_{\min} et K_{\max} . D'autres auteurs ont utilisé des valeurs différentes : Chang (1975) a comparé entre eux les coefficients K de diffusion turbulente pour des modèles à une dimension au moyen d'un même programme de calcul. Les différents coefficients sont indiqués à la figure IV.1 : les coefficients utilisés par McElroy et par Hunten visant à assurer un brassage important au-dessus de 40 kilomètres. La figure IV.2 montre la comparaison de ces calculs avec les observations et indique qu'aucun des coefficients ne peut être éliminé sur la base de nos résultats en ballon. Les observations en fusée présentées par Ehhalt et al. (1974) ne sont par contre vérifiées que par le coefficient de McElroy, qui d'ailleurs avait été déterminé pour représenter l'observation.

De nouvelles observations à haute résolution sont nécessaires dans la stratosphère toute entière. Enfin, il serait intéressant de suivre à long terme l'évolution du méthane atmosphérique dans le but de vérifier l'influence

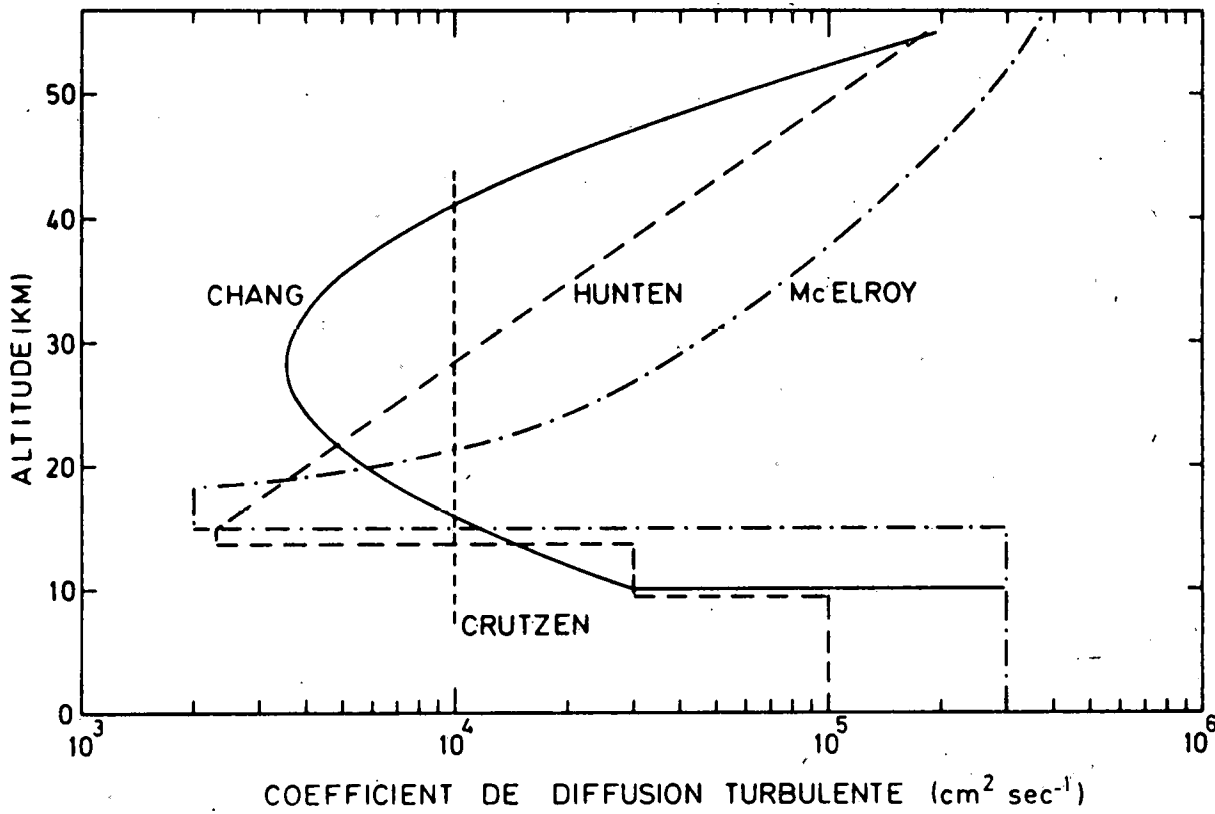


Fig. IV.1.- Modèles du coefficient de diffusion verticale utilisés par Chang (1975). Les différents coefficients sont désignés par les noms des auteurs qui les ont introduits.

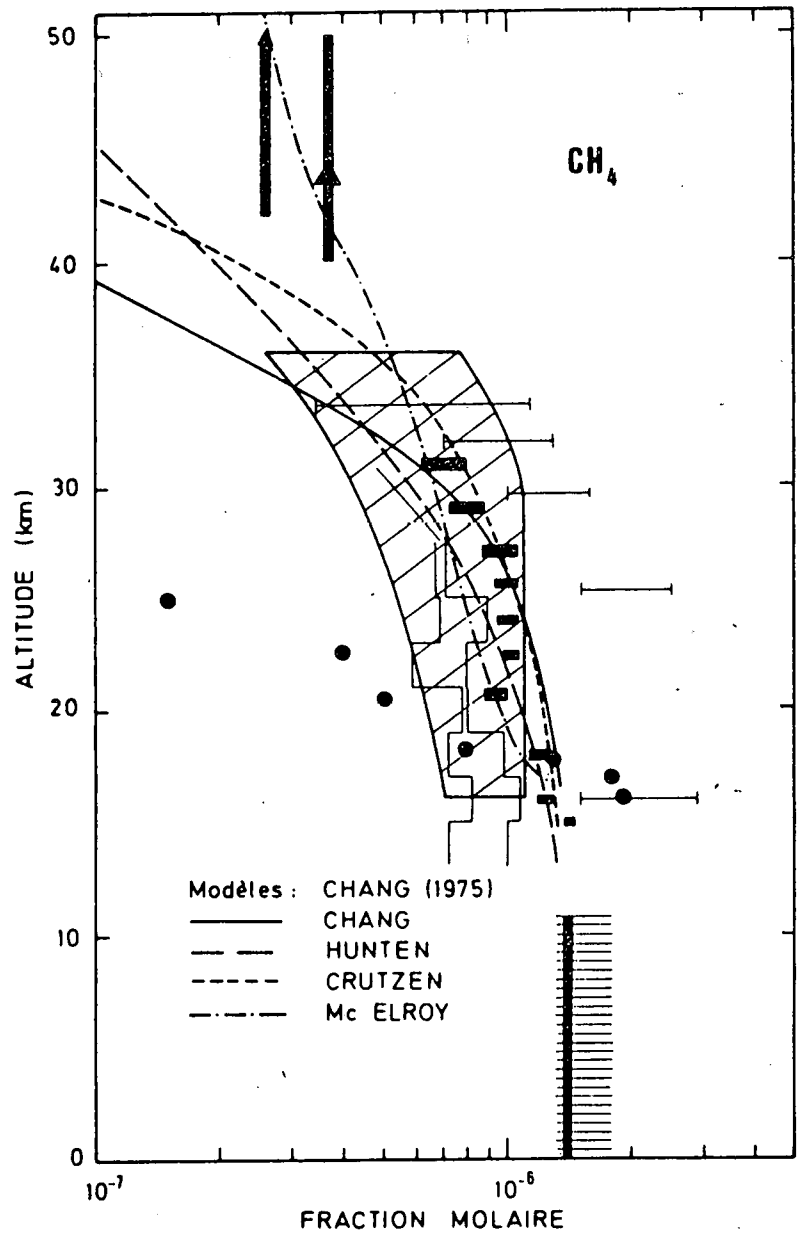


Fig. IV.2.- Comparaison des distributions verticales de CH_4 observées avec un calcul de Chang (1975) utilisant les coefficients de diffusion de la figure IV.1.

des productions liées à l'activité humaine.

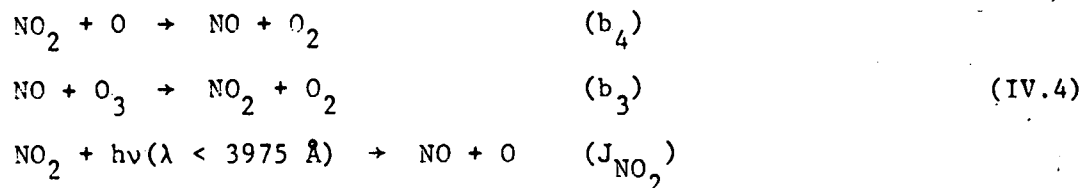
En conclusion, nos observations ont montré que le CH_4 est détruit chimiquement dans la stratosphère et non dans la haute mésosphère comme on l'a cru pendant longtemps. Elles permettent d'avoir une vision complète de la distribution verticale du méthane entre 15 et 35 kilomètres d'altitude, la partie inférieure de cette distribution étant confirmée par les observations d'Ehhalt et al. (1974) citées au chapitre III; la comparaison avec les modèles montre la difficulté de déterminer un coefficient de diffusion turbulente.

IV.3. La photochimie des oxydes d'azote stratosphériques - observations de NO et de NO₂

Les oxydes d'azote, NO et NO₂, dont la somme est désignée habituellement par "NO_x" sont en équilibre photochimique mutuel le jour et le rapport de leurs concentrations est (voir par exemple Brasseur et Nicolet, 1973)

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 n(\text{O}_3)}{J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})} \quad (\text{IV.3})$$

où les constantes cinétiques correspondent aux trois réactions du cycle catalytique de destruction de l'ozone :



Aux altitudes des observations, le terme $b_3 n(0)$ devient négligeable par rapport au coefficient de photodissociation J_{NO_2} . En vue d'évaluer l'effet possible des avions supersoniques sur l'ozone, diverses valeurs de la concentration volumique de NO_2 étaient introduites dans les modèles stratosphériques, s'étendant, par exemple sur deux ordres de grandeur dans le travail de Johnston (1971) (de 10^{-7} à 10^{-9}). Nos premières déterminations ont permis de fixer une valeur et de réduire l'incertitude à $\pm 50\%$ mais actuellement nous avons pu ramener cette incertitude à $\pm 30\%$. De plus, les observations du monoxyde d'azote ont mis en évidence la variabilité de la concentration de NO_x . Le rapport $n(NO_2)/n(NO)$ a fait l'objet de déterminations directes lors du vol du 13 mai 1974 décrit au chapitre III. Ces valeurs sont comparées avec les différents modèles théoriques à la figure IV.3 où on voit que la valeur observée est systématiquement plus faible que les déterminations théoriques. La différence pourrait être attribuée à l'omission des rayonnements diffusé et réfléchi dans les modèles où seul le rayonnement direct intervient comme le montre une étude théorique récente (Luther et Gelinas, 1976).

Les concentrations de NO et de NO_2 peuvent également être évaluées à partir de modèles mathématiques. La figure IV.4 montrant les résultats de différents calculs de NO_2 sera comparée avec la figure IV.5 où sont indiqués dans les mêmes unités les observations du dioxyde d'azote. Cette dernière figure inclut également des résultats troposphériques. On constate un bon accord entre les résultats de ce travail et les modèles dans la partie de la stratosphère comprise entre 20 et 40 kilomètres; par contre, les estimations théoriques divergent entre elles aux altitudes inférieures, le manque d'observations entre la tropopause et l'altitude de 20 kilomètres ne permet pas de lever l'incertitude existante. De plus, actuellement, les modèles théoriques ne représentent pas encore de manière satisfaisante les variations liées aux échanges entre la stratosphère et la troposphère. Le choix de conditions aux limites à la tropopause constitue un problème ardu en raison des variabilités propres à ce niveau de l'atmosphère.

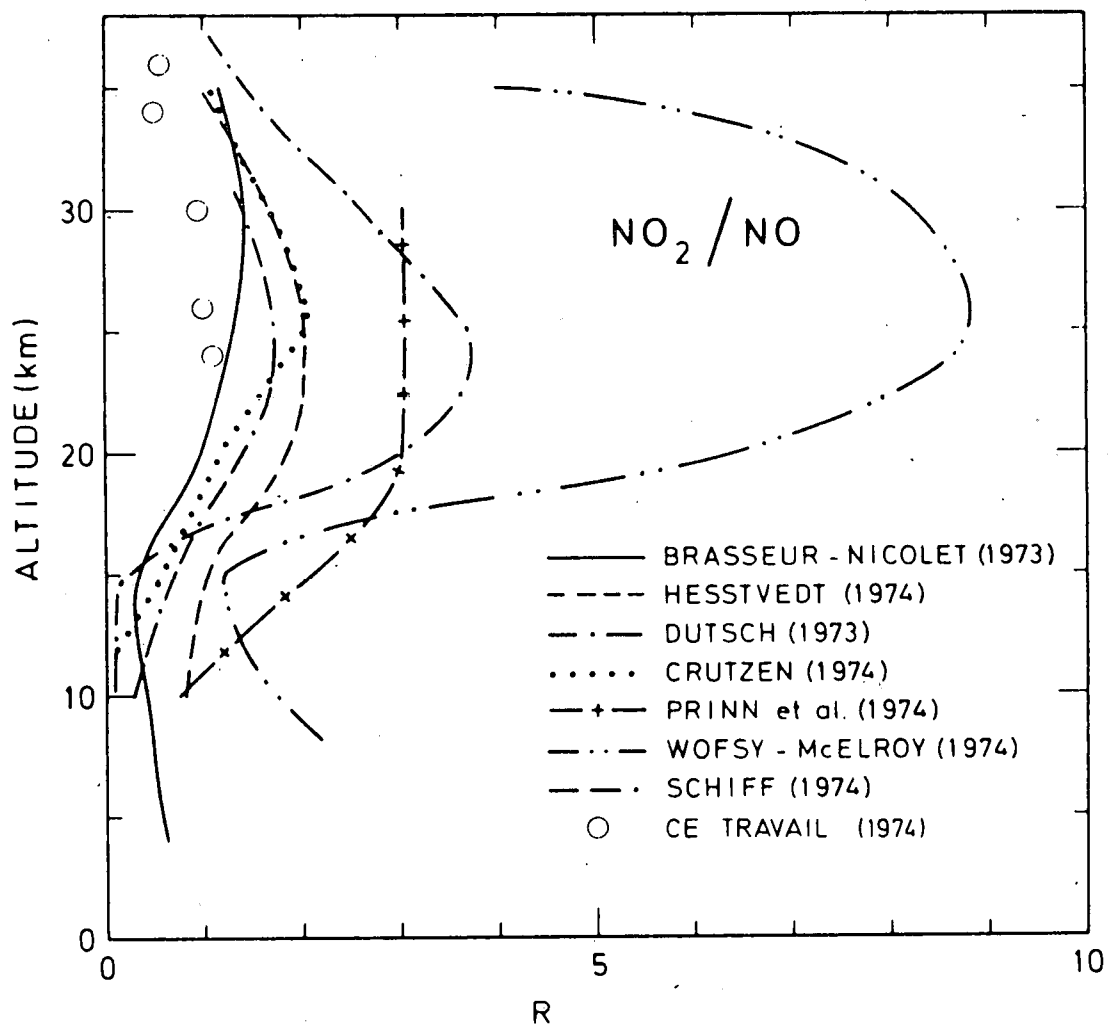


Fig. IV.3.- Comparaison du rapport $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ calculé par différents modélistes et observé dans ce travail le 13 mai 1974.

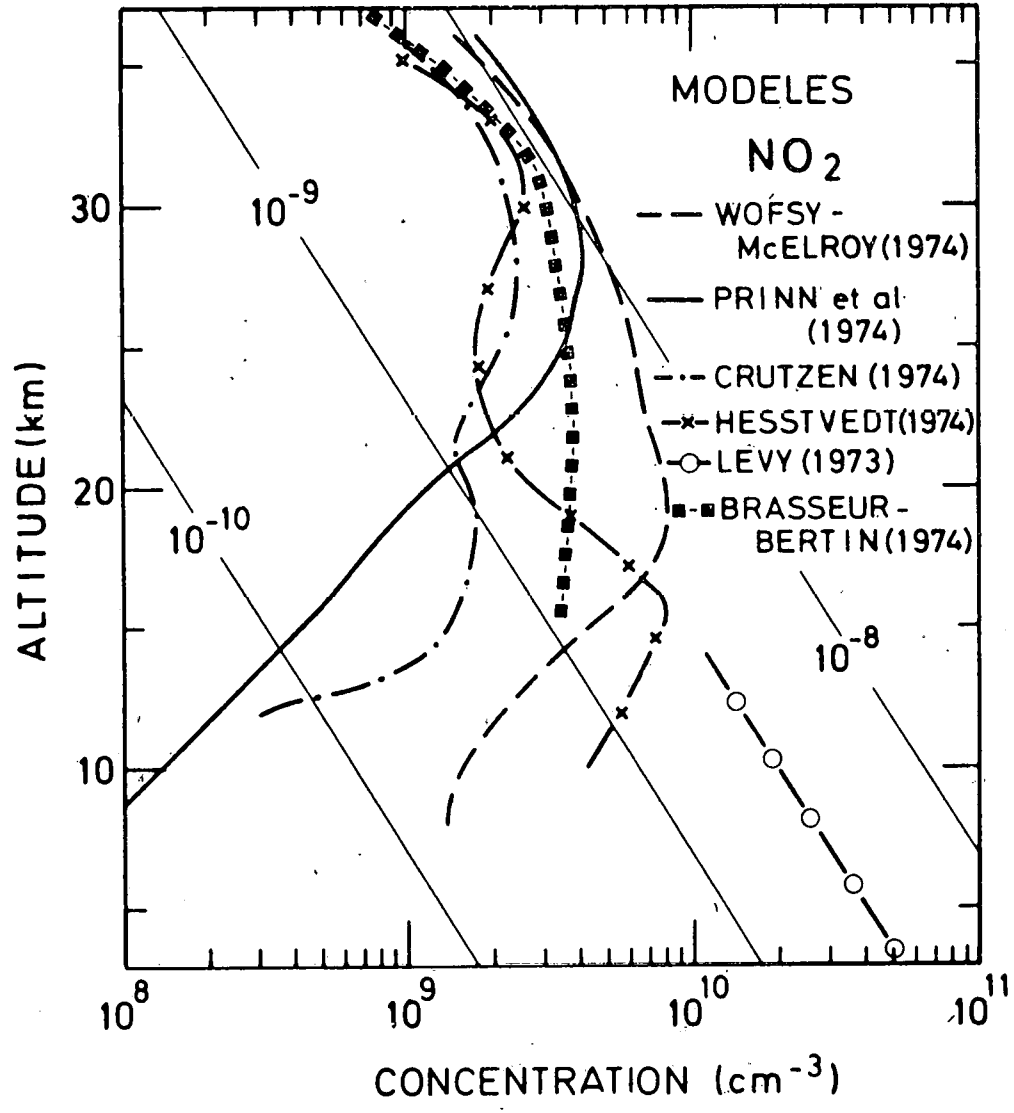


Fig. IV.4.- Modèles de NO₂ calculés par différents auteurs.

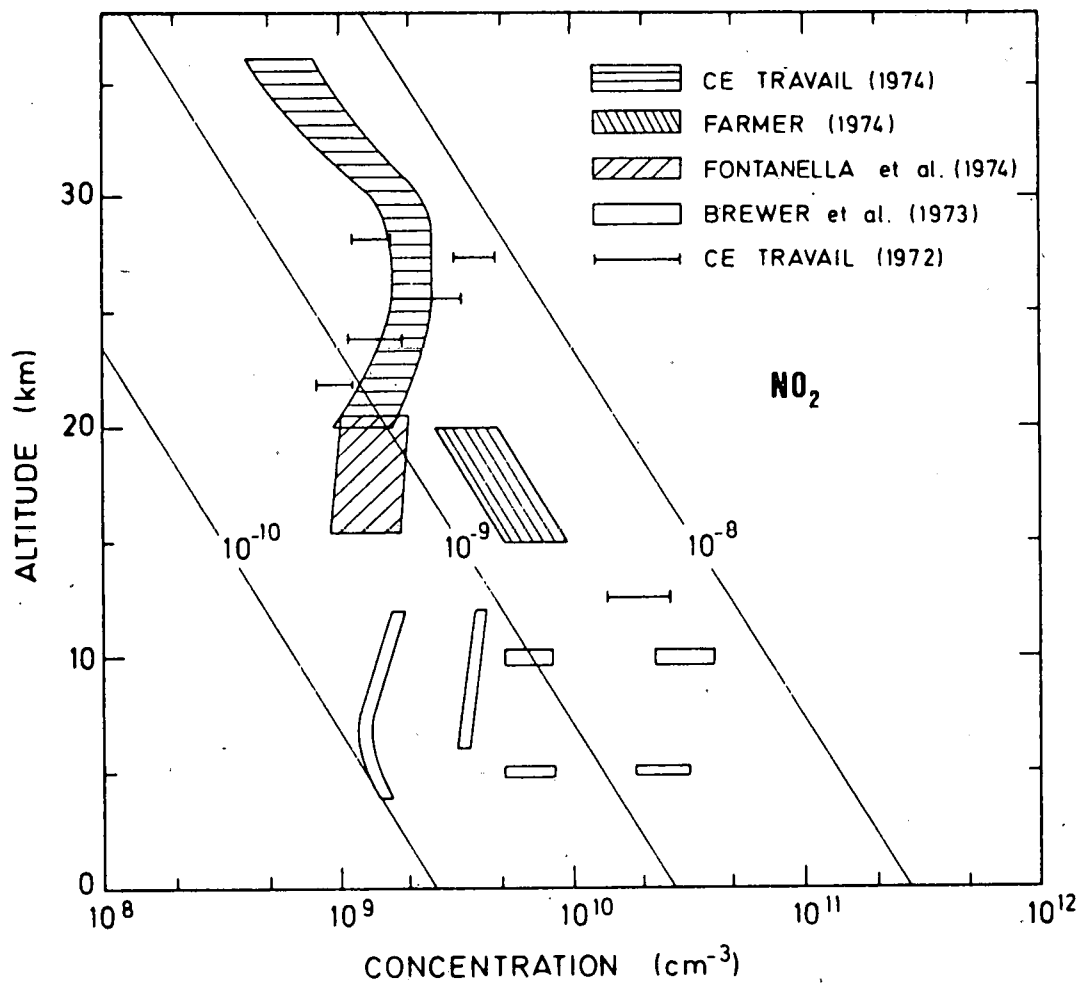


Fig. IV.5.- Valeurs observées du dioxyde d'azote indiquées en unités de concentration.

Nos observations du monoxyde d'azote sont représentées à la figure III.24. On constate une variation importante entre les valeurs de mai 1974 et de mai 1973. Ackerman (1975) a suggéré un apport d'air troposphérique riche en NO_x pour expliquer cet écart, cependant seules des observations synoptiques de l'ozone et de tous composants actifs de la chimie stratosphérique peuvent permettre la détermination précise des mécanismes de transfert entre la troposphère et la stratosphère, qui sont encore mal connus. C'est pourquoi, sans apporter de conclusion définitive, nous pouvons dire que nos observations doivent être multipliées. Néanmoins, comme elles ont été les premières effectuées, elles serviront de base de départ aux études ultérieures, car elles décrivent des états de la stratosphère naturelle au début de la période d'observations qui vont durer plusieurs années.

Une conclusion peut également être tirée des calculs effectués concernant les paramètres moléculaires: actuellement, les études effectuées ne peuvent être considérées comme achevées pour aucune des molécules présentes dans l'atmosphère. Des travaux de laboratoire et des recherches théoriques sont encore nécessaires pour la détermination des intensités et des demi-largeurs de raie, les recherches aéronomiques exigeant une très grande précision.

Enfin, nos recherches ont démontré que leur application pouvait se faire à d'autres molécules pouvant exister dans la stratosphère. La présence dans la troposphère des halocarbones naturels comme le chlorure de méthyle (CH_3Cl), peut-être le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et des produits industriels comme les chlorofluorométhanés CF_2Cl_2 et CFCl_3 nous a conduit à la recherche de l'acide chlorhydrique dans la stratosphère. HCl est en effet le produit final de la photochimie des composés stratosphériques organochlorés. Nous avons donc été amenés à déterminer, pour la première fois, la distribution

verticale de l'acide chlorhydrique jusqu'à l'altitude de 35 km. Sa concentration relative maximum atteint 2×10^{-9} vers l'altitude de 30 km et son maximum en concentration absolue est de l'ordre de $(7 \pm 2) \times 10^9$ molécules cm^{-3} à l'altitude de 24 km.

De nouvelles observations des divers constituants intervenant dans l'équilibre de l'ozone sont en cours ou en préparation. Elles ont pour but de déterminer les divers types de variation qui nous permettront de développer nos connaissances de l'aéronomie de la stratosphère et en fin de compte, de l'évolution de notre environnement atmosphérique.

APPENDICE I. APPROXIMATION DE WHITING AU PROFIL DE VOIGT

Nous avons approché le profil de Voigt par une approximation analytique dont la forme est présentée ici d'après Whiting (1968). La méthode utilisée consiste à approcher le profil de Voigt par une relation liant les intensités dans les ailes à celle du centre de la raie. La demi-largeur du profil de Voigt à mi-hauteur α_v est donnée par

$$\alpha_v = \frac{\alpha_L}{2} + \sqrt{\frac{\alpha_L^2}{4} + \alpha_D^2}$$

où α_L et α_D sont les demi-largeurs des profils de Lorentz et de Doppler.

La section efficace d'absorption au centre de la raie est donnée par

$$k(\nu_0) = \frac{S}{2\alpha_v [1,065 + 0,447(\alpha_L/\alpha_v) + 0,058(\alpha_L/\alpha_v)^2]}$$

où S est l'intensité de raie définie au chapitre III. Tous les coefficients utilisés par Whiting sont purement empiriques et représentent les formes donnant le meilleur accord avec le profil de Voigt calculé rigoureusement.

Le profil de Voigt s'exprime alors finalement par

$$\frac{k(\nu)}{k(\nu_0)} = \left(1 - \frac{\alpha_L}{\alpha_v}\right) \exp \left[-2,772 \left(\frac{\nu - \nu_0}{2\alpha_v} \right)^2 \right] + \left(\frac{\alpha_L}{\alpha_v} \right) \frac{1}{1 + [(\nu - \nu_0)/\alpha_v]^2}$$

$$0,016 \left(1 - \frac{\alpha_L}{\alpha_V}\right) \left(\frac{\alpha_L}{\alpha_V}\right) \exp \left[-0,4 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\alpha_V}\right)^{2,25} - \frac{10}{10 + (\nu - \nu_0/2\alpha_V)^{2,25}} \right]$$

Whiting (1968) a vérifié la validité de son profil pour tous les cas compris entre le cas Dopplérien [$(\alpha_L/\alpha_V) = 0$] et le cas Lorentzien [$\alpha_L/\alpha_V = 1$]; il conclut à la validité de son approximation par rapport au profil de Voigt. Nous avons fait des essais en dehors des limites habituelles de la raie, en particulier dans les ailes lorentziennes lointaines. Il en résulte qu'il est préférable de calculer un profil de Lorentz direct à partir de $10 \alpha_V$ du centre de la raie car les ailes lointaines, dans l'approximation de Whiting sont systématiquement sur-lorentziennes.

APPENDICE II.- SYSTEMES D'UNITES

Dans notre travail, nous avons utilisé le plus possible les unités du Système International tel qu'il est exposé dans "Quantities, Units and Symbols, a report by the Symbols Committee of the Royal Society, 1971". Ce rapport peut être obtenu au siège de la Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London SW1 Y 5AG. Cependant, certaines unités spécifiques à la spectrométrie et à l'aéronomie n'étant pas toujours adoptées, nous avons été amené à faire certains choix que nous indiquons ci-dessous.

Afin de pouvoir nous raccorder à la plupart des publications existantes, nous prenons comme unités de base, le centimètre, le gramme et la seconde. Ainsi, la concentration absolue d'un constituant est le nombre de molécules par cm^3 . L'unité de pression choisie est le millibar ($1 \text{ mb} = 100 \text{ pascals} = 10^3 \text{ dynes cm}^{-2} = 0,750062 \text{ mm Hg}$ à la valeur de g de $980,665 \text{ cm s}^{-1}$). Le millibar est universellement utilisé en météorologie.

Nous utilisons la "concentration relative" comme le rapport du nombre de molécules du composé étudié au nombre total de molécules par unité de volume d'air. En français, la "fraction molaire" est généralement utilisée. Les auteurs anglo-saxons utilisent l'expression "rapport de mélange". Celle-ci est souvent ambiguë car il faut préciser si ce rapport est un rapport en volume correspondant à la définition de fraction molaire (en aéronomie) ou bien un rapport de mélange en masse correspondant au rapport des masses (en météorologie).

Les longueurs d'onde sont exprimées en micromètres tandis que les nombres d'onde le sont en cm^{-1} . Ce choix est conforme à celui que l'on retrouve dans la littérature infrarouge entre 1 et $20 \mu\text{m}$; au delà, il devient habituel d'utiliser le hertz. Comme le travail porte sur des spectres à résolution relativement faible obtenus dans la stratosphère où l'indice de réfraction est négligeable, on ne doit pas se préoccuper de la convention habituelle suivant laquelle la longueur d'onde est donnée dans l'air et le nombre d'onde, sa conversion au vide au moyen d'une table de nombres d'onde.

On utilise également le cm^{-1} pour exprimer les énergies étant entendu que le facteur hc permet de restituer l'énergie en ergs pour des applications telles que le transfert radiatif par la formule $E = hc \nu$ où h vaut $6,6262 \times 10^{-27}$ ergs et c vaut $2,99793 \times 10^{10}$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; les constantes étant arrondies au premier chiffre non affecté par l'incertitude citée dans la publication de la Royal Society.

Nous avons choisi d'exprimer les trajets optiques en molécules par cm^2 (nombre de molécules par colonne d'un cm^2 de section). L'utilisation de l'atm.cm (atmosphère-centimètre) correspond au trajet optique d'une cellule de 1 cm de long à la pression d'une atmosphère (1013,250 mb par définition); le facteur de conversion entre ces deux unités est le nombre de Loschmidt ($2,687 \times 10^{19}$ molécules cm^{-3}). D'autres auteurs ont parfois utilisé un atm.cm correspondant aux conditions locales de leur laboratoire ou de l'endroit où ils observent. Citons aussi pour mémoire les g cm^{-2} et les mm d'eau précipitables utilisés quelquefois encore en météorologie (1 mm eau précipitable = $3,346 \times 10^{18}$ molécules cm^{-2} , le g cm^{-2} dépend du poids moléculaire de la molécule étudiée).

Nous exprimerons les intensités S de raie en $\text{cm}^{-1}/\text{molécule cm}^{-2}$: cette unité correspond à l'échange d'une énergie de 1 cm^{-1} sur un trajet optique unitaire. On voit aussi qu'elle est équivalente à une section efficace d'absorption intégrée de 1 cm^2 sur 1 cm^{-1} d'intervalle spectral. Les autres systèmes d'unités d'intensité de raie rencontrés se dérivent en remplaçant le trajet optique en molécule cm^{-2} par un de ceux définis au paragraphe précédent. L'équivalence avec la définition de section efficace d'absorption intégrée n'est plus alors obtenue que moyennant une conversion d'unités.

REFERENCES

- ABELS, L.L. et DEBALL, L.M., Deviation from Lorentzian shape in the wings of collision-broadened infrared absorption lines of NO, J.Q.S.R.T., 13, 663 (1973).
- ABELS, L.L. et SHAW, J.H., Widths and strengths of vibration-rotation lines in the fundamental band of nitric oxide, J. Mol. Spectry., 20, 11 (1966).
- ACKERMAN, M., NO, NO₂ and HNO₃ below 35 km in the atmosphere, J. Atm. Sci., 32, 1649 (1975).
- ACKERMAN, M. et MULLER, C., Stratospheric nitrogen dioxide from infrared spectra, Nature, 240, 300 (1972).
- ACKERMAN, M. et MULLER, C., Stratospheric methane and nitrogen dioxide from infrared spectra, PAGEOPH, 106-108, 1325 (1973).
- ACKERMAN, M., FONTANELLA, J.C., FRIMOUT, D., GIRARD, A., LOUISNARD, N., MULLER, C., et NEVEJANS, D., Stratospheric nitric oxide from infrared spectra, Nature, 245, 205 (1973).
- ACKERMAN, M., FRIMOUT, D., MULLER, C., NEVEJANS, D., FONTANELLA, J.C., GIRARD, A., GRAMONT, L. et LOUISNARD, N., Recent stratospheric spectra of NO and NO₂, Can. J. Chem., 52, 1532 (1974).
- ACKERMAN, M., FONTANELLA, J.C., FRIMOUT, D., GIRARD, A., LOUISNARD, N. et MULLER, C., Simultaneous measurements of NO and NO₂ in the stratosphere, Planet. Space Sci., 23, 651 (1975).
- ALLEN, J.C. et CROSS, P.C., Molecular Vib-Rotors, John Wiley, New York (1963).
- AMAT, G., NIELSEN, H.H. et TARRAGO, G., Rotation-vibration of polyatomic molecules, Marcel Dekker, New York (1971).
- BAINBRIDGE, A.E. et HEIDT, L.E., Measurements of methane in the troposphere and lower stratosphere, Tellus, 18, 221 (1966).
- BARTH, C.A., Rocket measurements of the nitric oxide dayglow, J.G.R., 69, 3301 (1964).
- BARNES, W.L., SUSSKIND, J., HUNT, R.H. et PLYLER, E.K., Measurements and analysis of the ν_3 band of methane, J. Chem. Phys., 56, 5160 (1972).

- BATES, D.R. et NICOLET, M., Photochemistry of water vapor, *J.G.R.*, 55, 301 (1950).
- BENEDICT, W.S. et KAPLAN, L.D., Calculation of water-vapor line widths, self-broadened and O₂ broadened, *J.Q.S.R.T.*, 4, 453 (1964).
- BENNETT, R.J.M., HÖNL-London factors for doublet transitions in diatomic molecules, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 147, 35 (1970).
- BIEMONT, E. et GREVESSE, N., Raies atomiques dans l'infrarouge, *Bull. Soc. R. Sci. Liège*, 42, 307 (1973).
- BIEMONT, E., Communication privée (1974).
- BLANK, R.E. et HAUSE, C.D., Molecular constants for the (3, 0, 1) band of NO₂, *J. Mol. Spectry.*, 34, 478 (1970).
- BLANK, R.E., OLMAN, M.D. et HAUSE, C.D., Upper state molecular constants for the (0,0,3) and (1,0,3) vibration-rotation bands of nitrogen oxide, *J. Mol. Spectry.*, 33, 109 (1970).
- BRASSEUR, G. et BERTIN, M., Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère, *Proc. COMESA-COVOS Joint Meeting, Oxford (England)* (1974).
- BRASSEUR, G. et NICOLET, M., Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere, *PAGEOPH*, 106-108, 1431 (1973).
- BREENE, R.G., Jr., *The shift and shape of spectral lines*, Pergamon Press, Londres (1961).
- BREWER, A.W., McELROY, C.T. et KERR, J.B., Nitrogen dioxide concentration in the atmosphere, *Nature*, 246, 129 (1973).
- BURCH, D.E., HOWARD, J.N. et WILLIAMS, D., Infrared transmission of synthetic atmospheres. V. Absorption laws for overlapping bands, *J.O.S.A.*, 46, 452 (1956).
- BURKERT, P., RABUS, D. et BOLLE, H.J., Stratospheric water vapour and methane profiles, *Proceedings International IAMAP Conference on structure, composition and general circulation of the upper and lower atmospheres and possible anthropogenic perturbations*, Melbourne, Australia (1973).
- CABANA, A., LAURIN, M., PEPIN, C. et LAFFERTY, W., High resolution infrared spectrum of the ν_3 and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ bands of ¹⁴N ¹⁶O₂, *J. Mol. Spectry.*, en cours de publication (1976).

- CHAMPION, J.P. et BERGER, H., The fine Structure of the ν_2 band of CH_4 obtained by means of a stabilized laser spectrograph, *J. Mol. Spectry.*, 55, 15 (1975).
- CHAPMAN, S., A theory of upper atmospheric ozone, *Memoirs Roy. Met. Soc.*, 3, 103 (1930).
- CHANG, J., Communication à la réunion de février 1975 du C.I.A.P. (Climatic Impact Assessment Program) Cambridge, Massachussets (1975).
- CIESLIK, S. et MULLER, C., Absorption raie par raie dans la bande fondamentale infrarouge du monoxyde d'azote, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc.*, 49, 869 (1973).
- CRUTZEN, P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 96, 320 (1970).
- CRUTZEN, P.J., Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere, *J.G.R.*, 76, 1311 (1971).
- CRUTZEN, P.J., A review of upper atmospheric photochemistry, *Can. J. Chem.*, 52, 1569 (1974).
- CUMMING, C., et LOWE, R.P., Balloon borne spectroscopic measurement of stratospheric methane, *J.G.R.*, 78, 5259 (1973).
- DANA, V. et FONTANELLA, J.C., Etude de l'absorption du dioxyde d'azote dans la région de 6,18 μm , *Nouv. Rev. Optique*, 4, 237 (1973).
- DARTON, L. et MARGOLIS, J.S., The temperature dependence of the half widths of some self- and foreign-gas-broadened lines of methane, *J.Q.S.R.T.*, 13, 969 (1973).
- DELPLANQUE, M. et MULLER, C., Etude quantitative, à haute résolution de la bande ν_3 du dioxyde d'azote, communication présentée au 4ème colloque de spectroscopie moléculaire (Tours, France) (1975).
- DRAYSON, R.S., Atmospheric transmission in the CO_2 bands between 12 and 18 μm , *App. Opt.*, 5, 385 (1966).
- DUTSCH, H.U., Recent developments in photochemistry of atmospheric ozone, *PAGEOPH*, 106-108, 1361 (1973).

- EHHALT, D.H., HEIDT, L.E., LUEB, R.H. et ROPER, N., Vertical profiles of CH_4 , H_2 , CO , N_2O and CO_2 in the stratosphere, Proceedings of the 3rd conference on C.I.A.P., Cambridge, Mass. (1974).
- FARMER, C.B., RAPER, O.F., TOTH, R.A. et SCHINDLER, R.A., Recent results of aircraft infrared observations of the stratosphere, Proceedings of the 3rd conf. on C.I.A.P., Cambridge (Mass.) (1974).
- FONTANELLA, J.C., GIRARD, A., GRAMONT, L. et LOUISNARD, N., Vertical distribution of NO , NO_2 and HNO_3 as derived from stratospheric absorption infrared spectra, Proceedings of the 3rd conference on C.I.A.P., Cambridge (Mass.) (1974), aussi App. Opt., 14, 825 (1975).
- FRIMOUT, D., Instrumentatie voor absorptiemetingen in het infrarood met stratosferische ballons, Aeronomica Acta 16 29 (1969).
- GENEROSA, J.I. et HARRIS, R.A., Effects of high rotational quantum numbers on Rydberg-Klein-Rees Franck-Condon factors : the nitric oxide beta band system, J. Chem. Phys., 53, 3147 (1970).
- GINGERICH, O. et DE JAGER, C., The Bildeberg model of the photosphere and low chromosphere, The structure of the quiet photosphere and the low chromosphere, Reidel, Dordrecht (1968).
- GINGERICH, O., NOYES, R.W., KALKOFEN, W. et CUNY, Y., The Harvard - Smithsonian reference atmosphere, Solar Phys., 18, 347, 1971.
- GIRARD, A., Spectromètre à grilles, Applied Optics, 2, 79 (1963).
- GIRARD, A., Etude d'un spectromètre à modulation sélective, Thèse d'Etat, Université de Paris (1967).
- GOLDBERG, L. et MÜLLER, E.A., Carbon Monoxide in the sun, Ap. J., 118, 397 (1953).
- GOLDMAN, A., MURCRAY, D.G., MURCRAY, F.H., WILLIAMS, W.T. et BONOMO, F.S., Identification of the ν_3 NO_2 band in the solar spectrum observed from a balloon-borne spectrometer, Nature, 225, 443 (1970).
- GOLDMAN, A., MURCRAY, D.G., MURCRAY, F.H. et WILLIAMS, W.J., Solar absorption in the CO fundamental region, Ap. J., 182, 581 (1973).

- GOLDMAN, A. et SNIDER, D.E., Refractive effects in remote sensing of the atmosphere with infrared transmission spectroscopy, Report No 1790, USA Ballistic Research Laboratories (1975).
- GOODY, R.M., Atmospheric radiation, theoretical basis, Oxford at the Clarendon press (1964).
- GRAHAM, D.A., ICHIKAWA, T. et KIM, J.S., Calculations of atmospheric ray paths and the relative Air Mass, Ann. Géophys., 25, 855 (1969).
- GUTTMAN, A., Absolute infrared intensity measurements on nitrogen dioxide and dinitrogen tetroxide, J.Q.S.R.T., 2, 1 (1962).
- HALE, L.C., in McElroy, Proceedings of the 1st conference on C.I.A.P., Cambridge, Mass (1972).
- HALL, J.L. et BORDE, C., Measurement of methane hyperfine structure using laser saturated absorption, Phys. Rev. Let., 30, 1101 (1973).
- HARRIES, J.E., Measurements of H-O-N compounds in the stratosphere from Concorde 002, NPL divisional report DES 16 (1972).
- HARRIES, J.E. et STONE, N.W., Measurements of some hydrogen-oxygen-nitrogen components in the stratosphere from Concorde 002, Proceedings of the 2nd conference on CIAP, Cambridge (Mass.), (1973).
- HARSTADT, K.G., Rational approximation for the Voigt line profile, 62, 827 (1972).
- HAPTREE, D.R., Numerical analysis, Oxford at the Clarendon Press (1958).
- HECHT, K.T., Vibration-Rotation energies of tetrahedral XY_4 molecules, Part II. The Fundamental ν_3 of CH_4 , J. Mol. Spectry, 5, 390 (1960).
- HENFY, L., MUSSON, N., ANDIA, R. et VALENTIN, A., Infrared absorption spectrum of methane from 2884 to 3141 cm^{-1} , J. Mol. Spectry., 36, 511 (1970).
- HFRZBERG, G., Infrared and Raman spectra, Van Nostrand Co., New York (1945).
- HESSTVEDT, E., Reduction of stratospheric ozone from high-flying aircraft, studied in a two-dimensional photochemical model with transport, Can. J. Chem., 52, 1592 (1974).
- HOLWEGER, H., Ein empirisches Modell der Sonnenatmosphäre mit lokalem thermodynamischem Gleichgewicht, Zeitschrift für Astrophysik, 65, 365 (1967).

- HOOVER, G.M., HATHAWAY, C.E. et WILLIAMS, D., Infrared absorption by overlapping bands of atmospheric gases, *App. Opt.*, 6, 481 (1967).
- HURLOCK, S., LAFFERTY, W.J. et RAO, K.N., Analysis of the ν_3 band of NO_2 , *J. Mol. Spectry.*, 50, 246 (1974).
- HURLOCK, S., RAO, K.N., WEILLER, L.A. et YIN, P.K.L., High resolution spectroscopic analysis of the ν_2 band of NO_2 , *J. Mol. Spectry.*, 18, 372 (1972).
- HUSSON, N. et DANG NHU, M., Analyse rotationnelle de la bande ν_3 de $^{12}\text{C H}_4$ de 2884 à 3141 cm^{-1} , *J. Phys., Paris*, 32, 627 (1971).
- JAMES, T.C., Intensity of the forbidden $X^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{1/2}$ satellite band in the infrared spectrum of nitric oxide, *J. Chem. Phys.*, 40, 762 (1962).
- JAMES, T.C. et THIBAUT, R.J., Spin-orbit coupling constant of nitric oxide. Determination from fundamental and satellite band origins, *J. Chem. Phys.*, 41, 2806 (1964).
- JANSSON, P.A. et KORB, L., A table of the equivalent widths of isolated lines with combined Doppler and collision broadened profiles, *J.Q.S.R.T.*, 8, 1399 (1968).
- JOHNSTON, H.S., Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalyst from S.S.T. exhaust, *Science*, 173, 517 (1971).
- KECK, D.B. et HAUSE, C.D., High resolution study of nitric oxide near 5-4 microns, *J. Mol. Spectry.*, 26, 163 (1968).
- KUNDE, V.G., Tables of theoretical line positions and intensities for the $\Delta v = 1$, $\Delta v = 2$ and $\Delta v = 3$ vibration-rotation bands of $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$, Goddard Space Flight Center, X-622-67-248 (1967).
- KYLE, T.G., Line parameters of the infrared methane bands, Scientific report A.F. 19 (628) - 5706 (1968).
- KYLE, T.G., Net interval for calculation of absorption spectra, *J.O.S.A.*, 58, 192 (1968).
- KYLE, T.G., Calculation of atmospheric transmittance from 1.7 to 20 μm , *J.Q.S.R.T.*, 9, 1477 (1969).

- KYLE, T.G., MURCRAY, D.G., MURCRAY, F.H. et WILLIAMS, W.J., Abundance of methane in the atmosphere above 20 kilometer, J.G.R., 74, 3421 (1969).
- LEVY, II, H., 1973, Photochemistry of minor constituents in the troposphere, Planet. Space Sci., 21, 575 (1973).
- LUTHER, F.M. et GELINAS, R.J., Effect of molecular multiple scattering and surface albedo on atmospheric photodissociation rates, soumis à J.G.R. (1976).
- McCLATCHEY, R.A., BENEDICT, W.S., CLOUGH, S.A., BURCH, D.E., CALFEE, R.F., FOX, K., ROTHMAN, L.S., GARING, J.S., A.F.C.R.L. atmospheric absorption line compilation, A.F.C.R.L. - TR-73-0096, Environmental Research Paper, N° 434 (1973).
- McMAHON, J., TROUP, G.J., HUBERT, G. et KYLE, T.G., The effet of pressure and temperature on the half width of the methane absorption at 3.39 μm , J.Q.S.R.T., 12, 797 (1972).
- MAIGNAN, M. et MULLER, C., Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge, Proceedings de la réunion commune COVOS-COMESA, Oxford, (Angleterre) (1974).
- MARTELL, E.A., The distribution of minor constituents in the stratosphere and lower mesosphere, Astrophysics and Space Science Library, volume 35, Physics and Chemistry of upper atmospheres, édité par McCormac, Reidel (1973).
- MEIRA, L.G., Rocket measurements of upper atmospheric nitric oxide and their consequences to the lower ionosphere, J.G.R., 76, 202 (1971).
- MICHELS, H.H., Calculation of the integrated band intensities of NO, J.Q.S.R.T., 11, 1735 (1971).
- MULLER, C. et SAUVAL, J., The CO fundamental bands in the solar spectrum, Astron. and Astrophys., 39, 445 (1975).
- MURCRAY, D.G., MURCRAY, F.H. et WILLIAMS, W.J., A ballon-borne grating spectrometer, 6, 191 (1967).
- MURCRAY, D.G., GOLDMAN, A., WILLIAMS, W.J., MURCRAY, F.H., BROOKS, J.N., VAN ALLEN, J., STOCKER, R.N., KOSTERS, J.J., BARKER, D.B. et SNIDER, D.E., Recent results of stratospheric trace gas measurements from balloon-borne spectrometers, Proceedings of the third conference on C.I.A.P., Cambridge (Mass.) (1974).

- NACHSON, Y., et COLEMAN, P.D., Measurement of the $^2\Pi_{1/2} v = 0 \rightarrow 2 P(17/2)$ line width of NO with an HF laser, Appl. Opt., 12, 2810 (1973).
- NICHOLLS, R.W. et Stewart, A.L., Atomic and molecular processes (édité par D.R. Bates) Acad. Press, New York (1962).
- NICOLET, M., Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, in Mesospheric Models and Related Experiments, Reidel, Dordrecht, pp. 1-51 (1971).
- NICOLET, M., Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et des composés de l'hydrogène, Bull. Acad. Roy. Sc. Belgique, 57, 935 (1971).
- NICOLET, M., Stratospheric Ozone : an introduction to its study, Rev. Geophys. Sp. Phys., 13, 1 (1975).
- NICOLET, M. et PEETERMANS, W., On the vertical distribution of carbon monoxide and methane in the stratosphere, PAGEOPH, 106-108, 1400 (1973).
- NIELSEN, J.R., THORNTON, V. et DALE, E.B., The absorption laws for gases in the infrared, Rev. Mod. Phys., 16, 307 (1944).
- NILL, K.W., BLUM, F.A., CALAWA, A.R. et HARMAN, T.C., Observation of doubling and Zeeman splitting in the fundamental infrared absorption band of nitric oxide, Chem. Phys. Let., 14, 234 (1972).
- OLMAN, M.D., High resolution absorption, Zeeman and magnetic rotation spectra of nitrogen dioxide in the near infrared, thesis, Michigan State University (1967).
- OLMAN, M.D. et HAUSE, C.D., Molecular constants of nitrogen dioxide from the near infrared spectrum, J. Mol. Spectry., 26, 241 (1968).
- PATEL, C.K.N., BURKHARDT, E.G. et LAMBERT, C.A., Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor, Science, 184, 1173 (1974).
- PEARCE, J.B., Rocket Measurements of nitric oxide between 60 and 96 kilometers, J.G.R., 74, 853 (1969).
- PLASS, G.N. et FIVEL, D.I., Influence of Doppler effect on line absorption coefficient and atmospheric radiation transfer, Ap. J., 117, 225 (1953).

- PLYLER, E.K., TIDWELL, E.D. et BLAINE, L.R., Infrared absorption spectrum of methane from 2470 to 3200 cm^{-1} , J. Res. N.B.S., 64A, 201 (1960).
- PONTANO, B.A. et HALE, L.C., Measurements of an ionizable constituent of the low ionosphere using a Lyman-alpha source and blunt probe, Space Research X, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1971).
- PRINN, R.G., ALYEA, F.N., CUNNOLD, D.M. et KATZ, A., The distribution of odd nitrogen and odd hydrogen in the natural and perturbed stratosphere. Preprints Second Intern. Conf. Environmental Impact of Aerospace Operations in the High Atmosphere, San Diego, Amer. Met. Soc., 180 (1974).
- RAO, K.N., HUMPHREY, C.J. et RANK, D.H., "Wavelengths standards in the infrared", Academic Press, New York (1966).
- RIDLEY, B.A., SCHIFF, H.I., SHAW, A.W., MEGILL, L.R., BATES, L., HOWLETT, C., LEVAUX, H. et ASHENFELTER, T.E., Measurement of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km, Planet. Space Sci., 22, 19 (1974).
- RUSCH, D.W., Satellite Ultraviolet measurements of nitric oxide fluorescence with a diffusive transport model, J.G.R., 78, 5676 (1973).
- SAUVAL, A.J., Contribution à l'étude des molécules dans le Soleil, thèse, Université de Liège (1972).
- SHAW, J.H., Nitric oxide fundamental, J. Chem. Phys., 24, 399 (1956).
- SWIDER, W., The determination of the optical depth at large solar zenith distances, Planet. Space Sci., 12, 761 (1964).
- TAYLOR, F.W., METHODS and approximation for the computation of transmission profiles in the ν_4 band of methane in the atmosphere of Jupiter, J.Q.S.R.T., 12, 1151 (1972).
- TEJWANI, G.D.T., Calculation of pressure broadened linewidths of SO_2 and NO_2 , J. Chem. Phys., 57, 4676 (1972).
- TEJWANI, G.D.T. et FOX, K., Calculated linewidths for CH_4 broadened by N_2 and O_2 , J. Chem. Phys., 60, 2021 (1974).

- TISONE, G.C., Measurements of NO densities during sunrise at Kauai, J.G.R., 78, 746 (1973).
- TOTH, R.A., FARMER, C.B., SCHINDLER, R.A., RAPER, O.F. et SHAPER, P.W., Detection of nitric oxide in the lower atmosphere, Nature, 244, 7 (1973).
- TOTH, R.A., HUNT, R.H. et PLYLER, E.K., Line intensities in the 3-0 band of CO and dipole moment matrix elements for the CO molecule, J. Mol. Spectry., 32, 85 (1969).
- TOWNES, C.H. et SCHAWLOW, A.L., Microwave Spectroscopy, McGraw Hill, New York (1955).
- VAN RANSBEECK, E., Structure d'une nacelle de mesure du rayonnement infra-rouge solaire, Aeronomica Acta C 32 (1969).
- VARANASI, P. et TEJWANI, G.D.T., Experimental and theoretical studies on collision broadened lines in the ν_4 fundamental of methane, J.Q.S.R.T., 12, 849 (1972).
- VARANASI, P., PUGH, L.A. et BANGARU, R.P., Measurement of multiplet intensities and noble gas-broadened lines widths in the ν_3 - fundamental of methane, J.Q.S.R.T., 14, 829 (1974).
- WEISBACH, M.F. et CHAEKERIAN, C., Jr., Linewidths and transition probabilities for the carbon monoxide laser lines, J. Chem. Phys., 59, 4272 (1973).
- WHITING, E.E., An empirical approximation to the Voigt profile, J.Q.S.R.T., 8, 1379 (1968).
- WINTERS, B.H., SILVERMAN, S. et BENEDICT, W.S., Line shape in the wings beyond the band head of the 4.3 μm band of CO_2 , J.Q.S.R.T., 4, 527 (1964).
- WOFSEY, S.C. et McELROY, M.B., HO_x , NO_x and ClO_x : their role in atmospheric photochemistry, Can. J. Chem., 52, 1582 (1974).
- YAMAMOTO, G. et AOKI, T., Line broadening theory of asymmetric top molecules, J.Q.S.R.T., 12, 227 (1972).
- YAMAMOTO, G. et HIRONO, M., Rotational line width of methane, J.Q.S.R.T., 11, 1537 (1971).

- 105 - ACKERMAN, M. and C. MULLER, Stratospheric methane from infrared spectra, 1972.
- 106 - ACKERMAN, M. and C. MULLER, Stratospheric nitrogen dioxide from infrared absorption spectra, 1972.
- 107 - KOCKARTS, G., Absorption par l'oxygène moléculaire dans les bandes de Schumann-Runge, 1972.
- 108 - LEMAIRE, J. et M. SCHERER, Comportements asymptotiques d'un modèle cinétique du vent solaire, 1972.
- 109 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Plasma sheet particle precipitation : A kinetic model, 1972.
- 110 - BRASSEUR, G. and S. CIESLIK, On the behavior of nitrogen oxides in the stratosphere, 1972.
- 111 - ACKERMAN, M. and P. SIMON, Rocket measurement of solar fluxes at 1216 Å, 1450 Å and 1710 Å, 1972.
- 112 - CIESLIK, S. and M. NICOLET, The aeronomic dissociation of nitric oxide, 1973.
- 113 - BRASSEUR, G. and M. NICOLET, Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere, 1973.
- 114 - CIESLIK, S. et C. MULLER, Absorption raie par raie dans la bande fondamentale infrarouge du monoxyde d'azote, 1973.
- 115 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Kinetic models of the solar and polar winds, 1973.
- 116 - NICOLET, M., La biosphère au service de l'atmosphère, 1973.
- 117 - BIAUME, F., Nitric acid vapor absorption cross section spectrum and its photodissociation in the stratosphere, 1973.
- 118 - BRASSEUR, G., Chemical kinetic in the stratosphere, 1973.
- 119 - KOCKARTS, G., Helium in the terrestrial atmosphere, 1973.
- 120 - ACKERMAN, M., J.C. FONTANELLA, D. FRIMOUT, A. GIRARD, L. GRAMONT, N. LOUISNARD, C. MULLER and D. NEVEJANS, Recent stratospheric spectra of NO and NO₂, 1973.
- 121 - NICOLET, M., An overview of aeronomic processes in the stratosphere and mesosphere, 1973.
- 122 - LEMAIRE, J., The "Roche-Limit" of ionospheric plasma and the formation of the plasmopause, 1973.
- 123 - SIMON, P., Balloon measurements of solar fluxes between 1960 Å and 2300 Å, 1974.
- 124 - ARIJS, E., Effusion of ions through small holes, 1974.
- 125 - NICOLET, M., Aéronomie, 1974.
- 126 - SIMON, P., Observation de l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire par ballons stratosphériques, 1974.
- 127 - VERCHEVAL, J., Contribution à l'étude de l'atmosphère terrestre supérieure à partir de l'analyse orbitale des satellites, 1973.
- 128 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Exospheric models of the topside ionosphere, 1974.
- 129 - ACKERMAN, M., Stratospheric water vapor from high resolution infrared spectra, 1974.
- 130 - ROTH, M., Generalized invariant for a charged particle interacting with a linearly polarized hydromagnetic plane wave, 1974.
- 131 - BOLIN, R.C., D. FRIMOUT and C.F. LILLIE, Absolute flux measurements in the rocket ultraviolet, 1974.
- 132 - MAIGNAN, M. et C. MULLER, Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge, 1974.
- 133 - ACKERMAN, M., J.C. FONTANELLA, D. FRIMOUT, A. GIRARD, N. LOUISNARD and C. MULLER, Simultaneous measurements of NO and NO₂ in the stratosphere, 1974.
- 134 - NICOLET, M., On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere, 1974.
- 135 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Ionosphere-plasmashield field aligned currents and parallel electric fields, 1974.
- 136 - ACKERMAN, M., P. SIMON, U. von ZAHN and U. LAUX, Simultaneous upper air composition measurements by means of UV monochromator and mass spectrometer, 1974.
- 137 - KOCKARTS, G., Neutral atmosphere modeling, 1974.
- 138 - BARLIER, F., P. BAUER, C. JAECK, G. THUILLIER and G. KOCKARTS, North-South asymmetries in the thermosphere during the last maximum of the solar cycle, 1974.
- 139 - ROTH, M., The effects of field aligned ionization models on the electron densities and total flux tubes contents deduced by the method of whistler analysis, 1974.
- 140 - DA MATA, L., La transition de l'homosphère à l'hétérosphère de l'atmosphère terrestre, 1974.
- 141 - LEMAIRE, J. and R.J. HOCH, Stable auroral red arcs and their importance for the physics of the plasmopause region, 1975.

- 142 - ACKERMAN, M., NO, NO₂ and HNO₃ below 35 km in the atmosphere, 1975.
- 143 - LEMAIRE, J., The mechanisms of formation of the plasmopause, 1975.
- 144 - SCIALOM, G., C. TAIEB and G. KOCKARTS, Daytime valley in the F1 region observed by incoherent scatter, 1975.
- 145 - SIMON, P., Nouvelles mesures de l'ultraviolet solaire dans la stratosphère, 1975.
- 146 - BRASSEUR, G. et M. BERTIN, Un modèle bi-dimensionnel de la stratosphère, 1975.
- 147 - LEMAIRE, J. et M. SCHERER, Contribution à l'étude des ions dans l'ionosphère polaire, 1975.
- 148 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Etude par étoiles-tests de la réduction des clichés pris au moyen de la caméra de triangulation IAS, 1975.
- 149 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Méthode des moindres carrés appliquée à la réduction des clichés astrométriques, 1975.
- 150 - DEBEHOGNE, H. et E. VAN HEMELRIJCK, Contribution au problème de l'aberration différentielle, 1975.
- 151 - MULLER, C. and A.J. SAUVAL, The CO fundamental bands in the solar spectrum, 1975.
- 152 - VERCHEVAL, J., Un effet géomagnétique dans la thermosphère moyenne, 1975.
- 153 - AMAYENC, P., D. ALCAYDE and G. KOCKARTS, Solar extreme ultraviolet heating and dynamical processes in the mid-latitude thermosphere, 1975.
- 154 - ARIJS, E. and D. NEVEJANS, A programmable control unit for a balloon borne quadrupole mass spectrometer, 1975.
- 155 - VERCHEVAL, J., Variations of exospheric temperature and atmospheric composition between 150 and 1100 km in relation to the semi-annual effect, 1975.
- 156 - NICOLET, M., Stratospheric Ozone : An introduction to its study, 1975.
- 157 - WEILL, G., J. CHRISTOPHE, C. LIPPENS, M. ACKERMAN and Y. SAHAI, Stratospheric balloon observations of the southern intertropical arc of airglow in the southern american aera, 1976.
- 158 - ACKERMAN, M., D. FRIMOUT, M. GOTTIGNIES, C. MULLER, Stratospheric HCl from infrared spectra, 1976.
- 159 - NICOLET, M., Conscience scientifique face à l'environnement atmosphérique, 1976.
- 160 - KOCKARTS, G., Absorption and photodissociation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen in the terrestrial atmosphere, 1976.
- 161 - LEMAIRE, J., Steady state plasmopause positions deduced from McIlwain's electric field models, 1976.
- 162 - ROTH, M., The plasmopause as a plasma sheath : A minimum thickness, 1976.
- 163 - FRIMOUT, D., C. LIPPENS, P.C. SIMON, E. VAN HEMELRIJCK, E. VAN RANSBEECK et A. REHRI, Lâchers de monoxyde d'azote entre 80 et 105 km d'altitude. Description des charges utiles et des moyens d'observation, 1976.
- 164 - LEMAIRE, J. and L.F. BURLAGA, Diamagnetic boundary layers : a kinetic theory, 1976.
- 165 - TURNER, J.M., L.F. BURLAGA, N.F. NESS and J. LEMAIRE, Magnetic holes in the solar wind, 1976.
- 166 - LEMAIRE, J. and M. ROTH, Penetration of solar wind plasma elements into the magnetosphere, 1976.
- 167 - VAN HEMELRIJCK, E. et H. DEBEHOGNE, Réduction de clichés de champs stellaires pris par télévision avec intensificateur d'image, 1976.
- 168 - BRASSEUR, G. and J. LEMAIRE, Fitting of hydrodynamic and kinetic solar wind models, 1976.
- 169 - LEMAIRE, J. and M. SCHERER, Field aligned distribution of plasma mantle and ionospheric plasmas, 1976.
- 170 - ROTH, M., Structure of tangential discontinuities at the magnetopause : the nose of the magnetopause, 1976.
- 171 - DEBEHOGNE, H., C. LIPPENS, E. VAN HEMELRIJCK et E. VAN RANSBEECK, La caméra de triangulation de l'IAS, 1976.
- 172 - LEMAIRE, J., Rotating ion-exospheres, 1976.
- 173 - BRASSEUR, G., L'action des oxydes d'azote sur l'ozone dans la stratosphère, 1976.