

I N S T I T U T D ' A E R O N O M I E S P A T I A L E D E B E L G I Q U E

3 - Avenue Circulaire
B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 191 - 1978

Absorption des chlorométhanes dans l'ultraviolet :
mesure des sections efficaces d'absorption
en fonction de la température

par

N. VANLAETHEM-MEUREE, J. WISEMBERG et P.C. SIMON

B E L G I S C H I N S T I T U U T V O O R R U I M T E - A E R O N O M I E

3 - Ringlaan
B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

Le travail intitulé "Absorption des chlorométhanés dans l'ultraviolet : Mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température" a été présenté par M. Nicolet lors de la séance du 4 février 1978 de la Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique, et sera publié dans le Bulletin de l'Académie.

FOREWORD

The paper entitled "Absorption des chlorométhanés dans l'ultraviolet : Mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température" has been presented by M. Nicolet during the 4th February 1978 session of the Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique and will be published in the Bulletin de l'Académie.

VOORWOORD

De tekst getiteld "Absorption des chlorométhanés dans l'ultraviolet : Mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température" werd op 4 februari 1978 voorgedragen door M. Nicolet tijdens de zitting van de "Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique". De tekst zal in het "Bulletin de l'Académie" gepubliceerd worden.

VORWORT

Der Text "Absorption des chlorométhanés dans l'ultraviolet : Mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température" wurde am 4 Februar 1978 während der Sitzung der "Classe des Sciences de l'Académie Royale de Belgique" von M. Nicolet vorgestellt. Dieser Text wird in dem "Bulletin de l'Académie" hergestellt werden.

ABSORPTION DES CHLOROMETHANES DANS L'ULTRAVIOLET : MESURE DES SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

par

N. VANLAETHEM-MÉUREE, J. WISEMBERG et P.C. SIMON

Résumé

Les sections efficaces d'absorption des chlorométhanés CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 , conduisant à leur photodissociation par le rayonnement ultraviolet stratosphérique sont présentées pour des intervalles spectraux respectivement fixés à 2 nm et 500 cm^{-1} , de 175 à 250 nm, et comparées avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. L'influence de la température sur les valeurs des sections efficaces d'absorption a été mise en évidence dans le domaine des absorptions faibles.

Abstract

The absorption cross sections of chloromethanes, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 and CCl_4 , leading to their photodissociation by ultraviolet radiation in the stratosphere are presented for spectral ranges of 2 nm and 500 cm^{-1} respectively, from 175 to 250 nm, and compared with results of other authors. The temperature effects on the absorption cross sections near the threshold are investigated.

Samenvatting

De werkzame absorptiedoorsneden voor CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 en CCl_4 , die leiden tot fotodissociatie door de ultraviolette straling in de stratosfeer worden weergegeven van 175 tot 250 nm, voor intervallen van 2 nm en 500 cm^{-1} . De resultaten worden vergeleken met deze bekomen door andere auteurs. De invloed van de temperatuur op de werkzame absorptiedoorsneden wordt onderzocht in het gebied van zwakke absorptie.

Zusammenfassung

Die ultraviolette Absorptionsquerschnitte der Chloromethane, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 ist für spektrale Abstände von 2 nm und 500 cm^{-1} , von 175 bis 250 nm gegeben worden. Diese Resultaten sind mit Messungen von anderen Vergassern verglichen worden. Das Effekt des Temperatur auf die Absorptionsquerschnitte ist auch gegeben worden.

INTRODUCTION

L'objet de cette note est de présenter dans les détails les sections efficaces d'absorption des chlorométhanés dans la région spectrale conduisant essentiellement à la photodissociation de ces molécules dans la stratosphère. La méthode de mesure a été présentée dans une note antérieure (Wisemberg et Vanlaethem-Meurée, 1978) où les modalités techniques ont été décrites. D'autre part, les résultats préliminaires relatifs à cette étude ont été présentés par P.C. Simon à la 3ème Conférence Internationale de l'AGA-IAMP à Seattle (Wisemberg, Vanlaethem-Meurée et Simon, 1977), par N. Vanlaethem à la 5ème Conférence Internationale sur la physique des radiations dans l'ultraviolet à Montpellier (Vanlaethem-Meurée, Wisemberg et Simon, 1977) et par P.C. Simon à la 1ère réunion des groupes d'études de la Commission des Communautés Européennes sur les problèmes de l'ozone (Simon, Vanlaethem-Meurée, Wisemberg, 1977).

Les quatre molécules prises en considération sont présentes sous des abondances différentes dans la troposphère et peuvent être introduites sous des proportions variables dans la stratosphère où elles subissent la photodissociation par le rayonnement ultraviolet du soleil. Le chlorure de méthyle CH_3Cl , détecté par Lovelock (1975) et observé dans l'air et dans l'eau en même temps que CH_3Br et CH_3I , apparaît avec des concentrations relatives dans l'air troposphérique allant de 5×10^{-10} aux latitudes moyennes jusqu'à 2×10^{-9} dans les régions équatoriales où les sources de production résultent surtout de l'agriculture (combustion sans flamme des végétaux). Le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 est un produit industriel utilisé principalement comme solvant et dispersé dans l'environnement pour plus de 80% de sa production (A.D. Little, 1975). Sa concentration relative assez faible dans la troposphère (3×10^{-11} , Halocarbons, 1976) s'explique par une réaction chimique rapide avec le radical OH (Nicolet, 1977) ; sa durée de vie troposphérique serait de l'ordre d'un an. La photodissociation du chlorure de méthylène n'ayant pas fait l'objet d'études détaillées, il est difficile d'estimer l'importance de ce processus vis-à-vis des autres modes de destruction. Dès lors, nous avons inclus la détermination des sections efficaces d'absorption de ce dérivé dans l'ensemble de nos mesures. La production industrielle du chloroforme CHCl_3 semble être comparable à celle du chlorure de méthylène mais ce composé est utilisé principalement comme intermédiaire de synthèse. Néanmoins, des mesures encore fragmentaires font état

d'une concentration troposphérique relative de l'ordre de 2×10^{-11} (Singh, 1977). Sans doute existe-t-il des sources intermédiaires non encore identifiées, car sa durée de vie n'est pas supérieure à celle du chlorure de méthylène (Nicolet, 1977). Enfin, le tétrachlorure de carbone CCl_4 , dont l'attaque par le radical OH dans la troposphère est sans effet, pénètre dans la stratosphère où sa photodissociation par la radiation ultraviolette du soleil conduit à la libération totale des atomes de chlore. Produit industriellement en grande quantité et utilisé, entre autres choses, comme intermédiaire lors de la fabrication des chlorofluorométhanés, ce constituant semblerait néanmoins être dispersé dans l'atmosphère en grande quantité (sauf production non encore détectée) puisque sa concentration troposphérique dépasse la concentration relative de 10^{-10} . Le tétrachlorure de carbone CCl_4 et le chlorure de méthyle CH_3Cl jouent ainsi un rôle essentiel dans la chimie stratosphérique des hydrocarbures chlorés, mais le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 et le chloroforme CHCl_3 , peuvent constituer également des sources de chlore stratosphérique dans la mesure où ces composés trouvent des utilisations industrielles de plus en plus diversifiées.

Il est indispensable, pour calculer des coefficients de photodissociation représentatifs des conditions stratosphériques, de mesurer les sections d'absorption jusqu'à des températures de l'ordre de 210 K. Le présent travail a visé à établir un ensemble cohérent de données de sections efficaces d'absorption dans le cas des chlorométhanés, aux longueurs d'ondes supérieures à 175 nm et pour des températures égales ou inférieures à 296 K.

1. LE CHLORURE DE METHYLE, CH_3Cl

Le première représentation du spectre d'absorption de CH_3Cl apparaît dans un travail de Herzberg et Scheibe (1930). Une étude comprenant l'ensemble du spectre ultraviolet des divers chlorométhanés a été effectuée par Russel, Edwards et Raymonda (1973) ; étant axée essentiellement sur le domaine des longueurs d'onde basses, elle ne présente ainsi qu'une description qualitative des sections efficaces d'absorption dans le domaine de longueur d'onde d'importance stratosphérique ($\lambda > 175$ nm).

Alors que les premières mesures quantitatives étaient effectuées par nous (Wisemberg, 1976) paraissait un travail de Robbins (1976a) en désaccord avec nos résultats ; dès lors, nous avons précisé nos données en couvrant un domaine de pressions de 4 à 400 torrs et une gamme de longueurs d'onde comprises entre 185 et 215 nm. Nos valeurs numériques, présentées au tableau 1, sont en bon accord avec les valeurs corrigées de Robbins (1976b). Au tableau 1, comme d'ailleurs pour chaque composé étudié, les valeurs de sections efficaces d'absorption sont présentées à diverses longueurs d'onde de 2 en 2 nm, de même que des valeurs moyennes correspondant à des intervalles spectraux de 500 cm^{-1} . En outre, la mesure des sections efficaces d'absorption a été étendue aux températures basses, à savoir 279 et 255 K ; les valeurs numériques sont également présentées au tableau 1. La marge d'erreur peut être estimée à $\pm 2 \%$ à 296 K et $\pm 3\%$ aux températures basses.

2. LE CHLORURE DE METHYLENE, CH_2Cl_2

Les sections efficaces d'absorption du chlorure de méthylène n'avaient fait l'objet d'aucune détermination quantitative pour l'ensemble du spectre des longueurs d'onde d'importance stratosphérique. Les mesures que nous avons effectuées couvrent une gamme de pressions variant de 2 à 200 torrs à température ambiante. Les sections efficaces d'absorption (tableau II) atteignent un maximum de l'ordre de $3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ vers 172 nm et tombent à $10^{-21} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ vers 220 nm. Ces données sont comparables à celles rapportées par Gordus et Bernstein (1954) pour une température de 30°C et un domaine de longueurs d'onde limité de 205 à 220 nm. Le spectre d'absorption a également été étudié à 279 K et les données obtenues sont présentées au tableau II.

3. LE CHLOROFORME, CHCl_3

Des valeurs quantitatives des sections efficaces d'absorption relatives au domaine de longueurs d'onde d'importance stratosphérique ont été proposés par Robbins (1976c) à la température du laboratoire. Elles sont confirmées par notre étude qui couvre une gamme de pressions variant de 4 à 125 torrs (tableau III). De plus, nous avons étudié l'effet de

TABLEAU 1 : Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) du chlorure de méthyle, CH₃Cl, en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296 K	279 K	255 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K	255 K
186	247	247	247	53.000 - 53.500	180	180	180
188	175	175	175	52.500 - 53.000	135	135	135
190	127	127	127	52.000 - 52.500	98,0	98,0	98,0
192	88,6	88,6	88,6	51.500 - 52.000	69,0	69,0	69,0
194	60,3	60,3	60,3	51.000 - 51.500	47,0	47,0	47,0
196	40,1	40,1	40,1	50.500 - 51.000	31,5	31,5	31,5
198	26,6	26,6	26,6	50.000 - 50.500	21,5	21,5	21,5
200	17,6	17,6	17,6	49.500 - 50.000	13,7	13,7	13,7
202	10,9	10,9	10,9	49.000 - 49.500	8,00	8,00	8,00
204	6,91	6,91	6,91	48.500 - 49.000	5,60	5,60	5,60
206	4,83	4,75	4,69	48.000 - 48.500	3,70	3,55	3,35
208	3,21	3,01	2,86	47.500 - 48.000	2,30	2,10	1,95
210	2,06	1,89	1,72	47.000 - 47.500	1,40	1,30	1,10
212	1,32	1,21	1,02	46.500 - 47.000	0,90	0,75	0,60
214	0,88	0,74	0,59	46.000 - 46.500	0,57	0,45	0,31
216	0,60	0,48	0,33				

TABLEAU II : Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) du chlorure de méthylène, CH₂Cl₂, en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296 K	279 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K
176	1905	1905	56.500 - 57.000	1900	1900
178	1807	1807	56.000 - 56.500	1820	1820
180	1675	1675	55.500 - 56.000	1720	1720
182	1509	1509	55.000 - 55.500	1600	1600
184	1307	1307	54.500 - 55.000	1450	1450
186	1056	1056	54.000 - 54.500	1270	1270
188	799	799	53.500 - 54.000	1050	1050
190	592	592	53.000 - 53.500	820	820
192	417	417	52.500 - 53.000	630	630
194	288	288	52.000 - 52.500	460	460
196	197,1	195,3	51.500 - 52.000	327	327
198	136,1	130,6	51.000 - 51.500	228	228
200	93,2	87,5	50.500 - 51.000	159	155
202	62,8	58,5	50.000 - 50.500	112	105
204	42,8	39,3	49.500 - 50.000	74,5	70,0
206	28,9	26,2	49.000 - 49.500	50,5	46,5
208	19,7	17,4	48.500 - 49.000	33,5	30,5
210	13,6	11,3	48.000 - 48.500	22,2	20,0
212	9,27	7,32	47.500 - 48.000	15,0	12,6
214	6,00	4,62	47.000 - 47.500	9,85	7,80
216	4,05	3,01	46.500 - 47.000	6,10	4,70
			46.000 - 46.500	3,85	2,85

TABLEAU III : Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) du chloroforme, CHCl₃, en fonction de la longueur d'onde et valeurs moyennes pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

λ (nm)	296 K	279 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K
190	1122	1122	52.500 - 53.000	1180	1180
192	878	878	52.000 - 52.500	920	920
194	741	741	51.500 - 52.000	790	790
196	618	618	51.000 - 51.500	665	665
198	509	509	50.500 - 51.000	560	560
200	411	411	50.000 - 50.500	455	455
202	332	332	49.500 - 50.000	367	367
204	265	261	49.000 - 49.500	295	295
206	204	104	48.500 - 49.000	228	220
208	151	138	48.000 - 48.500	168	155
210	108	95,4	47.500 - 48.000	118	105
212	76,8	65,2	47.000 - 47.500	81,0	69,0
214	53,3	43,8	46.500 - 47.000	54,2	44,5
216	36,2	29,9	46.000 - 46.500	34,5	28,5
218	25,1	20,2	45.500 - 46.000	22,0	17,5
220	17,4	13,1	45.000 - 45.500	14,1	10,0
222	12,0	8,43	44.500 - 45.000	8,90	6,15
224	8,14	5,57	44.000 - 44.500	5,40	3,45
226	5,40	3,45	43.500 - 44.000	3,30	
228	3,78		43.000 - 43.500	1,95	
230	2,59				

température et les valeurs de sections efficaces qui ont été obtenues à 279 K sont également présentées au tableau III.

4. LE TETRACHLORURE DE CARBONE, CCl_4

Dans la gamme des longueurs d'onde de 175 à 235 nm, la détermination, à la température ambiante, des sections efficaces d'absorption du tétrachlorure de carbone a fait l'objet de divers travaux dont les plus récents (Rowland et Molina 1975, Robbins 1976c) conduisent, dans la limite des erreurs expérimentales, à des résultats comparables qui ont été confirmés par notre étude (tableaux IVa et IVb). En outre, ils ont pu être étendus aux longueurs d'onde comprises entre 235 et 250 nm en prenant en considération des pressions de l'ordre de 90 torrs, proches de la tension de vapeur saturante à température ambiante. Les valeurs de sections efficaces s'avèrent supérieures d'environ 25% à celles proposées par Gordus et Bernstein (1954) pour ce domaine de longueurs d'onde, mais il convient de remarquer que les données obtenues par ces auteurs pour l'ensemble du spectre conduisent à des valeurs trop basses par rapport aux moyennes actuellement admises. L'allure générale du spectre ne peut néanmoins être mise en doute et confirme l'estimation de Rebbert et Ausloos (1977) selon laquelle la section efficace d'absorption ne dépasse pas une valeur de l'ordre de $3,7 \times 10^{-26}$ cm²/molécule à 313 nm et rend négligeable tout processus direct de photodissociation dans la troposphère par rapport à la photodissociation stratosphérique. Enfin, l'étude du spectre d'absorption à 279 K (voir tableau IV) indique le domaine spectral où l'effet de température se manifeste sur la valeur de la section efficace.

5. DISCUSSION DES RESULTATS

Les spectres d'absorption des chlorométhanés ont été relevés en fonction de la température dans la gamme des longueurs d'onde voisines de 200 nm. Dans chaque cas, les mesures absolues des sections efficaces d'absorption ont été effectuées dans des conditions de pression variant de quelques torrs à environ 50% de la tension de vapeur saturante. Il convient de remarquer que la diminution de ce dernier paramètre avec la température limite

TABLEAU IVa : Sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) du tétrachlorure de carbone, CCl₄, en fonction de la longueur d'onde.

λ/nm	296 K	279 K	λ/nm	296 K	279 K
190	1469	1469	222	136	134
192	992	992	224	102	97,2
194	767	767	226	76,0	69,0
196	695	695	228	56,8	51,3
198	680	680	230	42,2	36,7
200	660	660	232	30,9	25,2
202	638	638	234	21,7	16,7
204	609	609	236	15,9	11,7
206	574	574	238	11,5	7,9
208	529	529	240	8,31	
210	471	471	242	6,14	
212	408	408	244	4,65	
214	339	339	246	3,49	
216	274	274	248	2,64	
218	220	220	250	2,06	
220	175	175	252	1,58	

TABLEAU IVb : Valeurs moyennes des sections efficaces d'absorption ($\times 10^{21}$ cm²/molécule) du tétrachlorure de carbone pour des intervalles spectraux de 500 cm⁻¹.

$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	296 K	279 K
52.500 - 53.000	1580	1580	45.500 - 46.000	204	204
52.000 - 52.500	1080	1080	45.000 - 45.500	154	154
51.500 - 52.000	810	810	44.500 - 45.000	109	105
51.000 - 51.500	700	700	44.000 - 44.500	76,0	69,0
50.500 - 51.000	690	690	43.500 - 44.000	51,0	46,0
50.000 - 50.500	670	670	43.000 - 43.500	34,3	28,5
49.500 - 50.000	650	650	42.500 - 43.000	21,9	16,8
49.000 - 49.500	625	625	42.000 - 42.500	13,8	10,0
48.500 - 49.000	590	590	41.500 - 42.000	8,80	5,40
48.000 - 48.500	550	550	41.000 - 41.500	5,65	
47.500 - 48.000	490	490	40.500 - 41.000	3,75	
47.000 - 47.500	420	420	40.000 - 40.500	2,45	
46.500 - 47.000	342	342	39.500 - 40.000	1,65	
46.000 - 46.500	268	268	39.000 - 39.500	1,11	

considérablement l'accès aux valeurs de sections efficaces faibles dans le cas des dérivés les moins volatils. Dans cette partie du travail, une seule cellule d'absorption refroidissable de 13,5 cm de long a été utilisée ; dans ces conditions, des valeurs de sections efficaces de l'ordre de 10^{-21} à 10^{-18} cm² ont pu être obtenues à 296, 279 et 255 K dans le cas du chlorure de méthyle, 296 et 279 K pour les autres dérivés.

La figure 1 illustre les résultats numériques présentés aux tableaux I à IV pour la température ambiante et montre ainsi l'accord entre les valeurs obtenues dans ce travail et les données les plus récentes publiées sur la même région spectrale. Dans ce domaine de longueurs d'onde, les composés chloro-substitués du méthane présentent une absorption continue qui constitue la bande la moins énergétique de leur spectre électronique (Russell, Edwards et Raymonda, 1973). Alors que la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour ce processus est de l'ordre de 128 nm pour le méthane CH₄, elle passe à 169 nm dans le cas de CH₃Cl, mais n'est plus guère affectée par la présence d'atomes de chlore supplémentaires (CH₂Cl₂, 172 nm ; CHCl₃, 172 nm ; CCl₄, 174 nm). On attribue généralement ce comportement à l'existence, dans le cas des composés chlorés, d'une transition (C-Cl)* ← $\bar{\text{Cl}}$ (Majer et Simons, 1964) impliquant l'excitation d'un électron d'un doublet non liant de l'atome de chlore vers un état électronique répulsif du lien C-Cl, qui confère à la bande un caractère extrêmement diffus. L'accumulation d'atomes de chlore au sein de la molécule, en multipliant la probabilité de transitions du type (C-Cl)* ← $\bar{\text{Cl}}$, renforce notablement l'absorption et provoque un étalement du spectre vers les longueurs d'onde élevées. L'amplitude de l'effet de substitution peut être aisément visualisé en considérant des valeurs absolues de sections efficaces maximales d'absorption de l'ordre de 10^{-18} , 5×10^{-19} , 2×10^{-19} et $1,5 \times 10^{-19}$ cm²/molécule, respectivement pour CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ et CH₃Cl ; un second paramètre indicatif est représenté par la fréquence de coupure, choisie arbitrairement pour une valeur de section efficace de l'ordre de 10^{-22} cm², à savoir 220, 230, 243 et 260 nm respectivement pour CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ et CCl₄.

A température décroissante, la section efficace d'absorption diminue d'un facteur dépendant à la fois de la longueur d'onde et de la nature du composé considéré (Fig. 2). Ainsi, l'amplitude de l'effet de température est d'autant plus important que l'on se rapproche de la limite inférieure d'absorption ou que le nombre d'atomes de chlore dans la

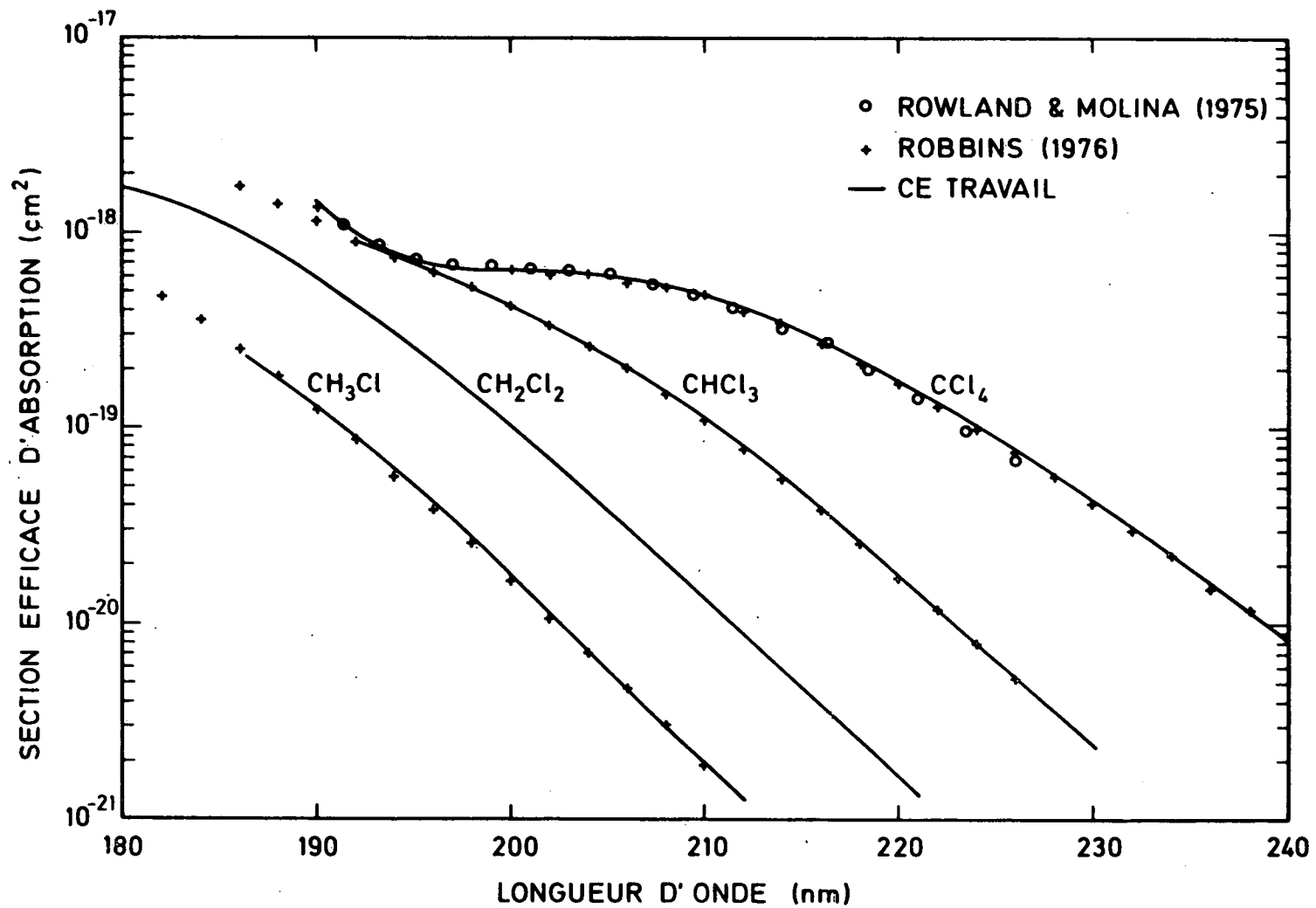


Fig. 1.- Section efficace d'absorption des chlorométhanes en fonction de la longueur d'onde de 180 à 240 nm à la température de 296 K.

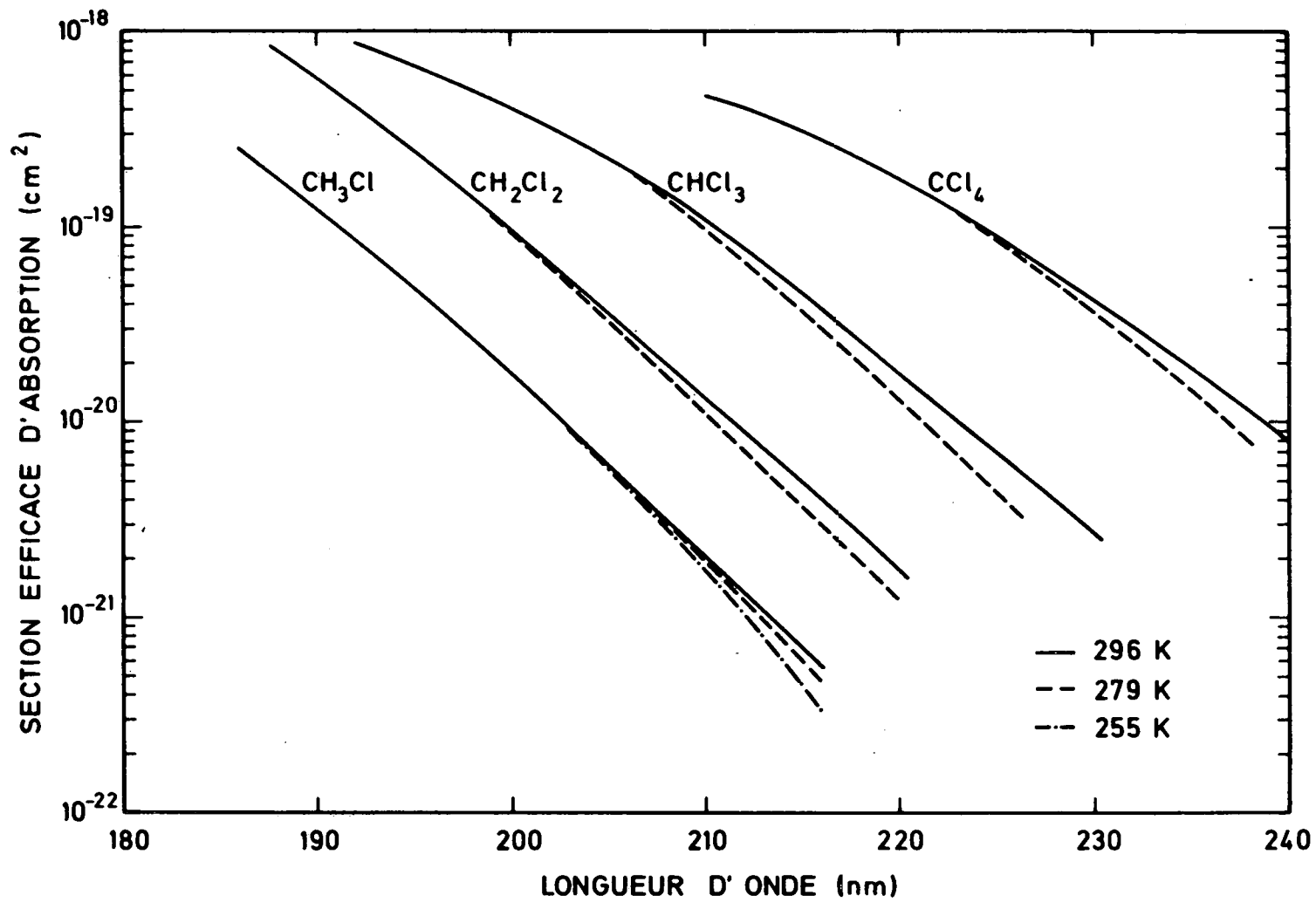


Fig. 2.- Variation de la section efficace d'absorption des chlorométhanés en fonction de la température de 180 à 240 nm.

molécule est élevé. Il paraît toutefois pratiquement inexistant dans le domaine des absorptions fortes. Sur base des effets enregistrés dans le cas du chlorure de méthyle et de divers dérivés proches (Vanlaethem-Meurée, Wisenberg et Simon, 1978), on peut admettre en première approximation que la section efficace d'absorption pour une longueur d'onde constante diminue exponentiellement avec la température. Dans ces conditions, les valeurs effectives à considérer dans le domaine des températures stratosphériques ($T > 210$ K) pourraient, selon la longueur d'onde considérée, ne pas dépasser 40% dans le cas du chlorure de méthyle ou même 10 à 20% pour le tétrachlorure de carbone des valeurs généralement admises à température ambiante. L'incidence probable de cet effet sur les coefficients de photodissociation et l'évaluation de la production d'atomes de chlore justifie la nécessité de confirmer les tendances observées lors de cette première étude en étendant le champ de mesures aux températures basses et à d'autres types de composés stratosphériques minoritaires.

BIBLIOGRAPHIE

- GORDUS, A.A., BERNSTEIN, R.B., Isotope effect in continuous ultraviolet absorption spectra : methyl bromide - d_3 and chloroform - d , *J. Chem. Phys.*, **22**, 790, 1954.
- HALOCARBONS, Effects on atmospheric ozone, National Academy of Sciences, Washington, 1976.
- HERZBERG, G., SCHEIBE, G., Uber die Absorptionsspektren der dampfförmigen Methylhalogenide und einiger Methylverbindungen im Ultraviolett und im Schuman-Gebiet, *Z. Phys. Chem.*, **7B**, 390, 1930.
- LITTLE, A.D. and Co., Preliminary Economic Impact Assessment of possible regulatory Action to control atmospheric Emissions of selected Hydrocarbons, prepared for the Environmental Protection Agency, publication n° EPA-450/3-75-073.
- LOVELOCK, J.E., Natural halocarbons in the Air and in the Sea, *Nature*, **256**, 193, 1975.
- MAJER, J.R., SIMONS, J.P., Photochemical processes in halogenated compounds, *Advances in Photochemistry*, vol. 3, 137, Interscience 1964.
- NICOLET, M., Certitudes et incertitudes des problèmes de l'ozone atmosphérique, Conférence CCE, Octobre 1977.
- REBBERT, R.E., AUSLOOS, P.J., Gas-phase photodecomposition of carbon tetrachloride, *J. Photochem.*, **6**, 265, 1977.
- ROBBINS, D.E., Photodissociation of methylchloride and methylbromide in the atmosphere, *Geophys. Res. Letters*, **3**, 213, 1976a.
- ROBBINS, D.E., Erratum, *Geophys. Res. Letters*, **3**, 757, 1976b.
- ROBBINS, D.E., UV photoabsorption cross sections for halocarbons, Int. Conf. on the stratosphere and related problems, Logan (USA), September 1976c.
- ROWLAND, F.S., MOLINA, M.J., Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 1, 1975.
- RUSSEL, B.R., EDWARDS, L.O., RAYMONDA, J.W., Vacuum ultraviolet absorption spectra of the chloromethanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2129, 1973.
- SIMON, P.C., VANLAETHEM-MEUREE, N., WISEMBERG, J., Absorption cross section of halocarbons in the ultraviolet, 1st meeting of the coordination and study groups on the ozone shield depletion problem, Commission of the European Communities, Bruxelles, October 1977.

- SINGH, H.B., Atmospheric halocarbons : Evidence in favor of reduced average hydroxyl radical concentration in the troposphere, *Geophys. Res. Letters*, **4**, 101, 1977.
- VANLAETHEM-MEUREE, N., WISEMBERG, J., SIMON, P.C., Temperature dependance of photodissociation processes in the stratosphere, 5th Int. Conf. VUV Radiation Physics, Montpellier, septembre 1977.
- VANLAETHEM-MEUREE, N., WISEMBERG, J., SIMON, P.C., Influence de la température sur les sections efficaces d'absorption des chlorofluorométhanes dans l'ultraviolet, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.*, **64**, 42, 1978.
- WISEMBERG, J., Mesure de la section efficace d'absorption de constituants atmosphériques : système expérimental et mesures préliminaires, *Aeronomica Acta C* **47**, 1976.
- WISEMBERG, J., VANLAETHIEM-MEUREE, N., SIMON, P.C., Ultraviolet absorption measurements of halocarbons and other minor constituents of stratospheric interest : About the significance and conséquences of temperature effects, IIIrd Conf. IAGA-IAMP, Seattle, September 1977.
- WISEMBERG, J., VANLAETHEM-MEUREE, N., Mesures des sections efficaces d'absorption des constituants atmosphériques dans l'ultraviolet : description du système expérimental, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.*, **64**, 21, 1978.

- 175 - VANCLOOSTER, R., First and second order approximation of the first adiabatic invariant for a charged particle interacting with a linearly polarized hydromagnetic plane wave, 1976.
Published in Planet. Space Sci., 25, 765-771, 1977.
- 176 - VERCHEVAL, J., Détermination des conditions de lancement de Spacelab en vue de rencontrer les exigences d'un projet d'expérience par spectrométrie d'absorption, 1977.
Publié dans ESA Scientific and Technical Review vol. 2, n° 1, p. 19, 1978.
- 177 - LEMAIRE, J., Impulsive penetration of filamentary plasma elements into the magnetospheres of the Earth and Jupiter.
Published in Planet. Space Sci., 25, 887-890, 1977.
- 178 - SIMON, P.C. and D. SAMAIN, Solar flux determination in the spectral range 150-210 nm, 1977.
Published in Solar Physics, 49, 33-41, 1976.
- 179 - SIMON, P.C., Le rayonnement ultraviolet du soleil et ses relations avec l'aéronomie, 1977.
- 180 - ACKERMAN, M., D. FRIMOUT and C. MULLER, Stratospheric methane-measurements and predictions, 1977.
To be published in Pure and Applied Geophysics.
- 181 - ACKERMAN, M., Stratospheric pollution related ultraviolet radiation phenomena, 1977.
To be published in Journal de Physique.
- 182 - BRASSEUR, G., Un modèle bidimensionnel du comportement de l'ozone dans la stratosphère, 1977.
Published in Planet. Space Sci., 26, 139-159, 1978.
- 183 - SIMON, P.C., Irradiation solar flux measurements between 120 and 400 nm. State of the art and future needs, 1977.
To be published in Planet. Space Sci.
- 184 - ACKERMAN, M., D. FRIMOUT and C. MULLER, Stratospheric CH₄, HCl and ClO and the chlorine-ozone cycle, 1977.
Published in Nature, 269, 226-227, 1977.
- 185 - BARLIER, F., C. BERGER, J.L. FALIN, G. KOCKARTS and G. THUILLIER, A thermospheric model based on satellite drag data, 1977.
Published in Annales de Géophysique, 34, 9-24, 1978.
- 186 - ARIJS, E., J. INGELS and D. NEVEJANS, A balloon borne quadrupole mass spectrometer for the determination of the ionic composition of the stratosphere, 1978.
- 187 - BRASSEUR, G. and M. BERTIN, The action of chlorine on the ozone layer as given by a zonally averaged two-dimensional model, 1977.
- 188 - LEMAIRE, J., La pénétration du vent solaire dans la magnétosphère, 1978.
Sera publié dans Ciel et Terre.
- 189 - BURLAGA, L.F. and J. LEMAIRE, Interplanetary magnetic holes : theory, 1978.
- 190 - WISEMBERG, J. et N. VANLAETHEM-MEUREE, Mesures des sections efficaces d'absorption de constituants atmosphériques dans l'ultraviolet : description du système expérimental, 1978.
Sera publié dans le Bulletin de l'Académie Royale de Belgique.