

PHOTOCHIMIE AÉRONOMIQUE

Marcel NICOLET

CNRE 3, Avenue Circulaire, Bruxelles 18

Les réactions chimiques prennent une grande importance dans l'atmosphère lorsqu'un des deux constituants principaux (O_2 et N_2) peut être dissocié.

La photodissociation de l'oxygène est bien connue : dans le continuum de Herzberg à $\lambda < 2400$ Å avec un faible coefficient d'absorption 10^{-24} à 10^{-23} cm^2 et dans le continuum de Schumann-Runge à $\lambda < 1750$ Å avec un coefficient d'absorption atteignant 10^{-18} à 10^{-17} cm^2 .

L'absorption par le continuum de Schumann-Runge s'effectue dans la thermosphère (altitude $z > 85$ km) tandis que celle par le continuum de Herzberg a lieu dans la mésosphère (50 km $< z < 85$ km). Dans la stratosphère ($z < 50$ km), l'ozone intervient comme élément absorbant de la radiation solaire entre 2400 Å et 2000 Å.

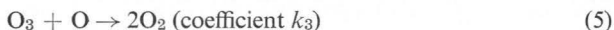
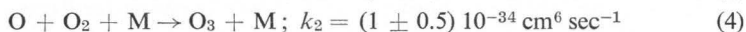
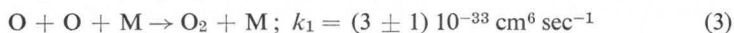
Lorsque l'oxygène est photodissocié par le processus



avec une valeur du coefficient de dissociation

$$J_{\infty}(O_2) = 4 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1} \quad (2)$$

pour une épaisseur optique nulle, les réactions suivantes apparaissent



pour laquelle l'énergie d'activation est encore mal connue. On a souvent admis que $E_{a(5)} = 6$ kcal; cependant, elle pourrait être de l'ordre de 3 kcal. La connaissance d'une valeur exacte est nécessaire car les réactions ont lieu dans une région atmosphérique où la température varie entre un minimum de 150°K et un maximum de 300°K.

On voit, en adoptant les concentrations atmosphériques de O_2 et N_2 aux altitudes requises, que dans une atmosphère soumise au rayonnement solaire, l'ozone est immédiatement en équilibre photochimique

avec l'atome d'oxygène. Le coefficient de photodissociation de l'ozone J_0 est en effet très élevé,

$$J_{0_3} \simeq 10^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (6)$$

Cependant, l'atome d'oxygène atteint difficilement son équilibre photochimique dans la thermosphère, car le temps de recombinaison est très long. A 100 km, il est supérieur à un mois. C'est pourquoi sa distribution verticale au-dessus de la mésopause ($z > 85$ km) s'adaptera aux conditions des mouvements atmosphériques qui tendent à établir une distribution analogue aux constituants principaux que sont l'oxygène et l'azote moléculaires.

L'effet de passage du jour à la nuit se manifeste par une importante variation dans la mésosphère, à savoir une diminution de la concentration d'atomes d'oxygène et une augmentation de celle de l'ozone — par la réaction (4). Cet accroissement de l'ozone peut être très important. Mais malheureusement, une valeur certaine ne peut être obtenue, car elle dépend de la réaction (5). En effet, la valeur limite de l'ozone au-dessus de 70 km est donnée par les réactions (4) et (5), c'est-à-dire

$$n(\text{O}_3) = \frac{k_2}{k_3} n(\text{O}_2) n(\text{M}) \quad (7)$$

En tout cas, cet accroissement nocturne de l'ozone a d'importantes conséquences, car il conduit aux réactions suivantes :



et



où l'hydrogène atomique est un catalyseur. L'hydrogène résulte de la présence de H_2 , de la photodissociation de H_2O , de l'oxydation de CH_4 et de la pénétration des protons dans l'atmosphère terrestre. Le fait que les réactions où interviennent H_2 et H pour la détermination de l'équilibre chimique requièrent des énergies d'activation très élevées, fait que l'atome d'hydrogène au-dessus de la mésopause suit pratiquement une distribution atmosphérique normale. Sa concentration est de l'ordre de 10^8 cm^{-3} à 85 km, 10^7 cm^{-3} à 100 km et tombe à $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-3}$ à 500 km suivant les conditions de température. L'atome d'hydrogène est soumis au processus d'échappement de l'atmosphère terrestre et le flux de libération correspond à quelque 3×10^7 atomes d'hydrogène $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Une telle libération requiert donc une source produisant continuellement des atomes diffusant dans la thermosphère.

La réaction (8) est d'une très grande importance, car elle conduit à l'émission la plus importante dans la lumière du ciel nocturne apparaissant surtout dans l'infrarouge. Ce sont les bandes de vibration-rotation de OH de $v \leq 9$ dont l'énergie est de l'ordre de $3 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Cette énergie correspond à environ $10^{12} \text{ photons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ alors que la raie verte bien connue de l'atome d'oxygène ne fournit que $2 \times 10^8 \text{ photons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

La dissociation directe de l'azote est très peu importante dans la haute atmosphère. Elle apparaît dans la thermosphère inférieure (85-100 km) avec un coefficient qui n'est pas supérieur à $10^{-12} \text{ sec}^{-1}$. En fait, le problème aéronomique de la dissociation de N_2 est lié à des processus d'ionisation. On a



pour toute longueur d'onde inférieure à 796 Å. Ceci conduit tout d'abord à une recombinaison dissociative dans l'ionosphère



avec un coefficient de recombinaison α_{N_2} compris entre 5×10^{-7} et $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$.

Il faut ajouter que la présence d'ions O^+ conduit à des réactions d'échange d'atomes et d'ions (et non de transfert de charges)



Ces deux réactions sont exothermiques et jouent un rôle considérable dans l'ionosphère. Malheureusement, les coefficients de ces réactions ne sont pas bien connus. On trouve dans la littérature des valeurs s'échelonnant de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$. Les hautes valeurs sont déduites par analogie avec certaines réactions d'échange d'atomes et d'ions analysées au laboratoire tandis que les faibles valeurs résultent de considérations aéronomiques nécessaires pour expliquer les phénomènes ionosphériques.

Lorsque l'atome d'azote est formé, il réagit avec O_2 suivant le processus



dont le coefficient b_1 a une valeur

$$b_1 = 1.5 \times 10^{-13} \text{ T}^{1/2} e^{-3000/\text{T}} \quad (15)$$

correspondant à une énergie d'activation de l'ordre de 6 kcal.

A la réaction (14) s'oppose la réaction immédiate



car son coefficient b_2 peut s'exprimer par

$$b_2 = 1.5 \times 10^{-12} \text{ T}^{1/2} \quad (17)$$

indiquant que l'énergie d'activation est négligeable.

En équilibre, on obtient la concentration de NO

$$n(\text{NO}) = 10^{-1} e^{-3000\text{T}/\text{T}} / n(\text{O}_2) \quad (18)$$

montrant que la concentration de NO est toujours une fraction de celle de O_2 . La présence de NO dans la mésosphère ($z < 85$ km) explique la formation de la région D dans l'ionosphère. En effet, la molécule NO est la seule molécule pouvant être ionisée par des radiations solaires de longueurs d'onde supérieures à 1000 Å. En particulier, la radiation solaire Lyman- α à 1216 Å ionise NO et explique ainsi la présence d'une couche ionisée à faible altitude dans l'atmosphère terrestre.

Quant à la concentration de l'atome d'azote, elle est donnée, si sa production est $P(\text{N})$ [cf. (10), (11) et (12)], par

$$n(\text{N}) = \frac{P(\text{N})}{2b_1 n(\text{O}_2)} \quad (19)$$

En utilisant des valeurs numériques, on voit que la concentration de l'azote atomique est toujours nettement inférieure à celle de l'azote moléculaire. En effet, sa durée de vie τ_{N} (réduction de la concentration initiale à 50%) est donnée par

$$\tau_{\text{N}_2} = 0.7/2b_1 n(\text{O}_2) \quad (20)$$

Ceci conduit au-delà de 130 km à des durées de vie de l'ordre de l'heure.

En tout cas, il est certain que l'atome d'azote doit être un élément mineur dans la haute atmosphère, car des réactions telles que



qui conduisent normalement à l'émission de systèmes électroniques, sont de faible importance.

La réaction (21 a) conduit à l'émission des systèmes α , β , γ de NO et la réaction (21 b) conduit à l'émission, par exemple, du 1^{er} positif de N_2 . Comme les coefficients de recombinaison de (21 a) et (21 b) qui sont de l'ordre de $10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$, ne sont pas très différents des coefficients d'émission, il faut conclure que l'atome d'azote n'est pas

très abondant dans l'atmosphère. En effet, l'absence de telles émissions dans la lumière du ciel nocturne conduit à conclure que la concentration de l'azote doit être inférieure à 10^8 cm^{-3} .

La photochimie aéronomique doit donc tenir compte : (1) des ruptures d'équilibre chimique car les temps requis pour atteindre un équilibre sont très souvent supérieurs aux temps que prennent les mouvements atmosphériques pour contrecarrer les actions photochimiques; (2) des phénomènes apparaissant dans l'ionosphère qui font intervenir des ions dans les réactions avec les particules neutres; (3) de la diffusion dans le champ de la pesanteur qui modifie la distribution verticale des éléments.

L'effet de la diffusion est tel, par exemple, que le rapport $n(\text{O})/n(\text{O}_2)$ au-dessus de 100 km dépend plus de la diffusion que de l'action photochimique. De même, l'effet de diffusion dirige la distribution verticale de l'atome d'hydrogène. En fait, vers 100 km, il y a toujours un flux vertical de diffusion F_D qui correspond approximativement à

$$F_D = n_1 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (22)$$

où n_1 représente la concentration de l'élément de masse m_1 présent dans l'atmosphère à 100 km. Ce flux conduit ainsi à l'échappement de l'hydrogène de l'atmosphère terrestre et à l'équilibre de diffusion dans le champ de la pesanteur de tous les autres constituants atmosphériques dans la très haute atmosphère.

*Communiqué à la Société Chimique
de Belgique le 18 juin 1962*

Dr. B.A. Thrush (Cambridge) said :

We have recently used a fast flow system to measure the rate constant of the reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ which is an important reaction for the removal of hydrogen atoms in the upper atmosphere. We find $k = 3.3 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ at 300°K for $\text{M} = \text{Ar}$. The rate constant has a small negative temperature coefficient similar to those found for the related reactions $\text{H} + \text{NO}$ and $\text{O} + \text{NO}$ (Clyne and Thrush, Disc. Faraday Soc. 1962, 33). We would expect the rate constants for $\text{M} = \text{N}_2$ and $\text{M} = \text{O}_2$ to be very little larger than our value for argon.

Dr. Nicolet replied to comment of Dr. B.A. Thrush :

The reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ is a very important reaction in the mesosphere since it gives the lower boundary conditions for atomic hydrogen. The reaction $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}^* + \text{O}_2$ leads to the strong airglow emission and the lower boundary of the emission layer depends on the vertical distribution of atomic hydrogen as it is expected from Bates' and Nicolet's theory.