INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3, avenue Circulaire, UCCLE - BRUXELLES 18

AERONOMICA ACTA

A - N° 37 - 1965

Le problème physique de la stratosphère à la thermosphère inférieure

par M. NICOLET

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3, Ringlaan, UKKEL - BRUSSEL 18

AVANT-PROPOS

"Le problème physique de la Stratosphère à la Thermosphère inférieure" fut présenté à la réunion de la Royal Society (Londres, Grande-Bretagne) le 3 décembre 1964 et sera publié dans les "Proceedings".

M. Nicolet.

VOORWOORD

"Le problème physique de la Stratosphère à la Thermosphère inférieure" werd voorgedragen op de bijeenkomst van de Royal Society (Londen, Groot-Brittanië) op 3 december 1964 en zal gepubliceerd worden in de "Proceedings".

M. Nicolet.

FOREWORD

"Le problème physique de la Stratosphère à la Thermosphère inférieure" has been presented at the meeting of The Royal Society (London, U K) on December 3, 1964 and will be published in the "Proceedings".

M. Nicolet.

VORWORT

"Le problème physique de la Stratosphère à la Thermosphère inférieure" wurde den 3. Dezember 1964 während der Versammlung der Royal Society (London, Grossbritannien), vorgestellt. Dieser Text wird in den "Proceedings" herausgegeben werden.

M. Nicolet.

LE PROBLEME PHYSIQUE DE LA STRATOSPHERE A LA THERMOSPHERE INFERIEURE.

par

Marcel NICOLET

1. INTRODUCTION.

Dans un examen général des conditions physiques et chimiques de la stratosphère, de la mésosphère et de la thermosphère inférieure, on peut immédiatement considérer que ces conditions correspondent à celles de l'homosphère. En d'autres termes, on ne commet pas d'erreur en considérant que la masse moléculaire moyenne reste constante, c'est-à-dire que les constituants principaux conservent les proportions qu'ils ont dans la troposphère. Ainsi, la diffusion doit être simplement considérée comme un phénomène de transport sans que l'équilibre de diffusion puisse être établi. Les temps requis pour un tel équilibre sont trop longs au-dessous de 100 km. Toutefois on peut s'attendre à de légères variations des proportions de certains constituants dans la thermosphère inférieure d'autant plus que la dissociation partielle de l'oxygène est effective au-dessus de la mésopause.

Tout d'abord, il convient de considérer les conditions se rapportant à une atmosphère d'oxygène. Ensuite, il est requis de déterminer celles apparaissant dans une atmosphère d'oxygène et d'azote. En outre, l'existence de l'hydrogène sous ses diverses formes conduit à des modifications des conditions normales d'une atmosphère d'oxygène et d'azote. Enfin, la présence de réactions ioniques modifie le concept simple d'une atmosphère soumise à la photodissociation et aux réactions chimiques conventionnelles.

2. LA DISSOCIATION DE L'OXYGENE.

La dissociation de l'oxygène apparaît à la suite de l'absorption de la radiation solaire dans deux domaines spectraux différents correspondant respectivement aux continua de Schumman-Runge ($\lambda < 1750$ A) et de Herzberg ($\lambda < 2424$ A). Le caractère essentiel de cette absorption est qu'elle peut être divisée en deux groupes correspondant d'ailleurs aux deux domaines spectraux $\lambda < 1750$ A et $\lambda < 2400$ A. La section efficace d'absorption dans le continuum de Schumman-Runge varie d'environ 5×10^{-19} cm^2 à $1,5 \times 10^{-17}$ cm^2 et celle correspondant au continuum de Herzberg varie entre 10^{-24} et 10^{-23} cm^2. De là, on conclut immédiatement que la radiation de longueur d'onde inférieure à 1750 A est absorbée par une colonne verticale de molécules d'oxygène dont le nombre est inférieur à 2×10^{18} cm^{-2}, c'est-à-dire dans la thermosphère inférieure. La radiation absorbée dans le continuum de Herzberg pénètre profondément dans la mésosphère et la stratosphère. Cependant, dans ce dernier cas, il faut tenir compte de l'absorption provoquée par l'ozone dans le domaine spectral de longueurs d'ondes inférieures à 2400 A et ainsi d'une limitation de la pénétration de la radiation solaire non seulement par l'oxygène moléculaire, mais aussi par l'ozone.

En conséquence, aux altitudes correspondant à la thermosphère on écrit que

$$J_{SR}(O_2);\ O_2 + h\nu\ (\lambda < 1750\ A) \rightarrow O(^3P) + O(^1D) \quad , \qquad (1)$$

avec un coefficient de photodissociation $J_{SR}(O_2)$ dépendant uniquement de la distribution verticale de l'oxygène moléculaire. A cette photodissociation s'oppose la recombinaison par collision triple

$$k_1;\ O + O + M \rightarrow O_2 + M + 117,9\ kcal \qquad (2)$$

qui, à ces altitudes, est le seul processus valable pour la perte des atomes d'oxygène. On a donc

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2k_1\ n(M)\ n^2(O) = 2(O_2)\ J_{SR}(O_2) \qquad (3)$$

En écrivant

$$t(O) = 0{,}275/[k_1\ n(M)\ n(O_2)\ J_2]^{1/2} \qquad (4)$$

on détermine le temps t(O) nécessaire pour atteindre 50 °/₀ de la valeur d'équilibre lorsque la valeur initiale $n_{t=o}(O)$ est nulle. Ce temps correspond également à celui qui est nécessaire pour passer d'une valeur de 50 °/₀ de la concentration d'atomes d'oxygène à 80 °/₀ de la valeur d'équilibre. En doublant le temps t(O) de la formule (4) on dirait que c'est le temps nécessaire pour passer de 50 °/₀ à 97,5 °/₀ de la valeur d'équilibre. En adoptant des valeurs numériques dans la formule (4) pour une altitude de 85 km, c'est-à-dire au niveau de la mésopause, on voit que le temps requis pour atteindre 50 °/₀ de l'équilibre photochimique (ou pour passer de 50 °/₀ à 80 °/₀, ou de 80 °/₀ à 97,5 °/₀) est supérieur à 150 heures. Ainsi, on peut conclure que dans la thermosphère inférieure, l'équilibre photochimique ne représente pas les conditions exactes. Comme le temps requis augmente avec l'altitude (il devient de l'ordre d'un mois à 100 km), l'atome d'oxygène est donc soumis aux conditions de transport dans toute la thermosphère et l'altitude du maximum de concentration $n_{max}(O)$ dépend des phénomènes dynamiques et advectifs régnant au-dessus de la mésopause. Ce maximum sera donc soumis à des variations liées aux conditions atmosphériques de la thermopause inférieure.

3. LA FORMATION DE L'OZONE.

A partir de la mésosphère, les conditions de pression sont suffisantes pour permettre une formation d'ozone par collision triple,

$$k_2;\ O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M + 24\ \text{kcal} \qquad (5)$$

et sa disparition dans le champ de radiation du soleil par

$$J(O_3) \; ; \quad O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \tag{6}$$

et sous toutes conditions par réaction exothermique avec l'atome d'oxygène

$$k_3 \; ; \quad O + O_3 \rightarrow 2\, O_2 + 94 \text{ kcal} \tag{7}$$

De là, l'équation qu'il faut considérer est la suivante :

$$\frac{dn(O)}{dt} + \frac{dn(O_3)}{dt} + 2k_1\, n(M)\, n^2(O) + 2k_3\, n(O_3)\, n(O) = 2\, n(O_2)\, J_2 \tag{8}$$

Elle s'applique à la mésosphère. Cependant, en vertu de (5), (6) et (7)

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n(O_3)\left[J_3 + k_3\, n(O)\right] = k_2\, n(M)\, n(O_2)\, n(O) \tag{9}$$

Dans le cas des conditions mésosphériques où $n(O) > n(O_3)$, J_3 est égal à 10^{-2} sec^{-1}, et l'équilibre photochimique existe. Donc, (9) devient

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2\, n(M)\, n(O_2) - k_3\, n(O_3)}{J_3} \simeq \frac{k_2\, n(M)\, n(O_2)}{J_3} \tag{10}$$

Ainsi, on obtient dans la mésosphère au lieu de (8) en tenant compte de (10)

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2k_1\, n(M)\left[1 + \frac{k_3\, k_2\, n(O_2)}{k_1\, J_3}\right] n^2(O) = 2\, n(O_2)\, J_2 \tag{11}$$

En déterminant les conditions nécessaires pour atteindre une valeur de 50 °/₀ de l'équilibre, on obtient pour $t(O_2)$ l'expression suivante :

$$t(O_2) = 0{,}275 \Big/ \left[k_1\, n(M)\, n(O_2)\, J_2\right]^{1/2} \left[1 + \frac{k_3\, k_2\, n(O_2)}{k_1\, J_3}\right]^{1/2} \tag{12}$$

En comparant ce résultat (12) à celui obtenu par (4), on voit immédiatement que le temps est réduit considérablement. D'ailleurs, l'application numérique même en utilisant des valeurs approximatives indique que l'équilibre photochimique est rapidement atteint. En conséquence, on peut utiliser l'expression (10) dans la mésosphère et également l'équation d'équilibre résultant de (11), c'est-à-dire

$$n^2(O) = n(O_2)\ J_2 \Big/ k_1\ n(M) \left[1 + \frac{k_2\ k_3\ n(O_2)}{k_1\ J_3} \right] \tag{13}$$

Quelles que soient les valeurs des coefficients $J(O_2)$, k_2 et k_3 que l'on utilise, on s'aperçoit rapidement que le rapport $n(O_3)/n(O) < 1$ dans la mésosphère. Il en résulte donc, d'après l'équation (10)

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2\ n(M)\ n(O_2)}{J_3 + k_3\ n(O)} \quad , \tag{14}$$

que les conditions nocturnes conduisent à une valeur limite du rapport $n(O_3)/n(O)$ dépendant de la concentration des atomes d'oxygène existant au cours de la journée. Ceci signifie qu'il y a une variation diurne dans la mésosphère correspondant à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène et pouvant correspondre à un accroissement de l'ozone.

Enfin, le rapport $n(O_3)/n(O)$ tend vers l'unité à la base de la mésosphère et on peut donc dire que les conditions d'équilibre entre l'ozone et l'oxygène atomique sont différentes dans la stratosphère.

4. L'OZONE STRATOSPHERIQUE

Puisque l'atome d'oxygène est en équilibre photochimique dans la stratosphère, on peut donc écrire

$$n^2(O)\ 2k_1\ n(M) + n(O)\ [k_2\ n(M)\ n(O_2) + k_3\ n(O_3)] = 2n(O_2)\ J_2 + n(O_3)\ J_3 \tag{15}$$

De plus, la recombinaison par collision triple est absolument négligeable et l'équation (15) se simplifie et devient pour les conditions stratosphériques

$$n(O) = \frac{2n(O_2)\ J_2 + n(O_3)\ J_3}{k_2\ n(M)\ n(O_2) + k_3\ n(O_3)} \tag{16}$$

Ainsi, l'expression pour la détermination de l'ozone stratosphérique s'écrit

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n(O_3)\ J_3 = \frac{k_2\ n(M)\ n(O_2) - k_3\ n(O_3)}{k_2\ n(M)\ n(O_2) + k_3\ n(O_3)}\ [2n(O_2)\ J_2 + n(O_3)\ J_3] \tag{17a}$$

ou

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2n^2(O_3) \left[\frac{J_3\ k_3}{k_2\ n(M)\ n(O_2) + k_3\ n(O_3)} \right] =$$

$$= 2n(O_2)\ J_2 \left[\frac{k_2\ n(M)\ n(O_2) - k_3\ n(O_3)}{k_2\ n(M)\ n(O_2) + k_3\ n(O_3)} \right] \tag{17b}$$

En remarquant que l'expression suivante

$$n_2(O_3) = \frac{k_2\ n(M)\ n(O_2)}{k_3} \tag{18}$$

est une valeur limite qui correspondrait aux conditions nocturnes si le nombre d'atomes d'oxygène n'était pas limité, on peut affirmer que, dans toute la stratosphère, on a toujours en fait

$$k_3\ n(O_3) < k_2\ n(M)\ n(O_2) \tag{19}$$

Cette dernière inégalité s'applique sans discussion aux expressions (17). Dès lors, ces équations adaptées à l'ozone stratosphérique deviennent :

$$\frac{dn(O_3)}{dt} = 2n(O_2)\ J_2 \tag{20a}$$

et

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2n^2(O_3)\left[\frac{J_3\ k_3}{k_2\ n(M)\ n(O_2)}\right] = 2n(O_2)\ J_2 \tag{20b}$$

Les conditions d'équilibre photochimique d'ozone stratosphérique s'expriment donc par l'équation

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3}\ n(M)\ n^2(O)\ \frac{J_2}{J_3} \tag{21}$$

On peut noter que l'expression (21) provient de l'équation générale, traitée dans le cas d'un état stationnaire,

$$n(O_3) = \frac{k_2}{k_3}\ n(M)\ n(O_2)\ \frac{n(O_2)\ J_2 - k_1\ n(M)\ n^2(O)}{n(O_3)\ J_3 + n(O_2)\ J_2 - k_1\ n(M)\ n^2(O)} \tag{22}$$

où on néglige d'abord la recombinaison par collision triple de l'atome d'oxygène en présence de sa production par photodissociation. En d'autres termes, on a

$$n(O_3) = \frac{k_2}{k_3}\ n(M)\ n(O_2)\ \frac{n(O_2)\ J_2}{n(O_3)\ J_3 + n(O_2)\ J_2} \tag{23}$$

Comparant (21) et (22), on voit que, dans les conditions stratosphériques,

on arrive à la conclusion pratique pour le cas de l'équilibre,

$$n(O_3)\ J_3 > n(O_2)\ J_2 \tag{24}$$

En retournant maintenant aux équations (20) qui correspondent au cas non-stationnaire, on obtient d'abord, par intégration de (20a),

$$n_t(O_3) = n_{t=o}(O_3) + 2n(O_2)\ J_2\ t \tag{25}$$

Les valeurs numériques indiquent que la dissociation maximum de l'oxygène dans la stratosphère n'atteint pas 10^7 molécules d'oxygène $cm^{-3} sec^{-1}$. Ainsi une production de plus de 10^{10} molécules d'ozone $cm^{-3} sec^{-1}$ requiert au moins 10^3 sec. Comme les concentrations d'ozone stratosphérique s'élèvent rapidement au-dessus de 10^{11} molécules O_3 cm^{-3}, l'équilibre photochimique ne peut exister que dans la stratosphère supérieure.

L'intégration de l'équation (20b) conduit au temps que l'on peut envisager pour les conditions d'équilibre. Ainsi, pour $t(O_3)$ correspondant à un accroissement d'une concentration nulle à $n(O_3) = 50$ °/₀ de la valeur d'équilibre (ou des passages respectifs de 50 °/₀ à 80 °/₀ et de 80 °/₀ à 97,5 °/₀), on obtient

$$t_{O_3} = 0{,}275 \left[\frac{k_2\ n(M)}{k_3\ J_2 J_3} \right]^{1/2} \tag{26}$$

De là, puisque k_2, k_3 et $n(M)$ sont des paramètres atmosphériques dépendant de la densité totale et de la température on voit que les coefficients de photodissociation J_2 et J_3 déterminent les conditions d'équilibre. Dès lors, il faut s'imaginer que les valeurs du produit $J_2\ J_3$ dépendent dans la stratosphère essentiellement de l'absorption de la radiation solaire par l'ozone. En d'autres termes, on a

$$J_2 = J_{2\infty}\, e^{-\bar{\tau}_1(O_2)}\, e^{-\bar{\tau}_1(O_3)} \tag{27a}$$

et

$$J_3 = J_3\, e^{-\bar{\tau}_2(O_3)} \tag{27b}$$

où $\bar{\tau}$ représente l'épaisseur optique équivalente

$$d\tau = \Sigma\, K_1\, n\, dz \tag{28}$$

pour tout le domaine d'absorption où le coefficient K dépend de la longueur d'onde.

Les expressions (27) indiquent donc que les conditions de distribution de l'ozone stratosphérique sont liées à ses propres variations. En d'autres termes, une perturbation provoquée à un certain niveau conduit à des effets aux niveaux inférieurs. De plus, l'expression (27) indique que le temps requis pour modifier un état déterminé de distribution de l'ozone augmente vers les altitudes les plus basses, car la décroissance exponentielle du produit $J_2\, J_3$ est loin d'être compensée par l'augmentation de n(M). C'est pourquoi on passe des conditions d'équilibre photochimique de l'ozone dans la stratosphère supérieure à des conditions de rupture de l'équilibre dans la stratosphère inférieure.

5. L'ORIGINE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE.

L'atome d'hydrogène existant dans la thermosphère, il convient de rechercher à la fois les conditions de sa formation et celles de son transport. En partant de l'exosphère, on a affaire à son échappement de l'atmosphère terrestre. Il s'agit là d'un processus faisant appel aux conditions de température au niveau critique, c'est-à-dire au niveau où

les atomes ayant une énergie cinétique suffisante peuvent échapper à l'attraction terrestre. Cet échappement dépend donc de la concentration $n_C(H)$ au niveau critique et de la vitesse d'effusion v_E. On écrira donc que le flux d'échappement $F_E(H)$ $cm^{-2}sec^{-1}$ est

$$F_E(H) = n_C(H)\ v_E \tag{29}$$

où v_E dépend de la température de la thermopause.
Ce flux d'échappement est donc lié pour des conditions déterminées de la température de la thermopause à la concentration au niveau critique. Cette concentration dépend évidemment des conditions permettant le transport à partir des couches inférieures où prend naissance l'atome d'hydrogène.

L'analyse des conditions chimiques dans la mésosphère indique que l'atome d'hydrogène atteint son maximum de concentration dans cette région et qu'il est soumis à des conditions de mélange plutôt qu'à des conditions d'équilibre photochimique dans la thermosphère inférieure. De là, son transport dans toute la thermosphère jusqu'à l'exosphère dépend du phénomène de diffusion dans une atmosphère où le mélange existe. On a donc pour le flux de diffusion $F_D(H)$ de l'hydrogène atomique

$$F_D(H) = F_E(H) = 3 \times 10^7\ cm^{-2}sec^{-1} \tag{30}$$

c'est-à-dire un flux de l'ordre de 3×10^7 atomes $cm^{-2}sec^{-1}$. Un tel flux fixe donc la production totale d'atomes d'hydrogène en même temps que le flux de diffusion des molécules susceptibles de fournir des atomes d'hydrogène.

La première molécule susceptible de fournir des atomes d'hydrogène est la vapeur d'eau. Il faut donc en vertu de (30) un flux de diffusion de molécules H_2O de l'ordre de

$$F_D(H_2O) = 1,5 \times 10^7 \ cm^{-2} sec^{-1} \tag{31}$$

Un tel flux correspond à un rapport de mélange de la vapeur d'eau dans la stratosphère

$$n(H_2O)/n(M) = 3 \times 10^{-6} \tag{32}$$

La présence du méthane dont le rapport de mélange dans la troposphère est

$$n(CH_4)/n(M) = 1,5 \times 10^{-6} \tag{33}$$

conduit à un flux de diffusion

$$F_D(CH_4) = 7 \times 10^6 \ cm^{-2} sec^{-1} \tag{34}$$

La comparaison de (30), (31) et (34) conduit donc à la conclusion que le méthane troposphérique peut être la source de la vapeur d'eau stratosphérique et mésosphérique qui est dissociée en fin de compte en atomes d'hydrogène. En effet, on a

$$4 \ F_D(CH_4) \simeq 2 \ F_D(H_2O) \simeq F_D(H) = F_E(H) \tag{35}$$

Il se pose dès lors un problème. Comment le méthane se transforme-t-il en vapeur d'eau en vue de permettre la production d'atomes d'hydrogène ? Cette transformation résulte du processus d'oxydation connu par les études de laboratoire,

$$O + CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2O + 30 \ kcal \tag{36}$$

dont l'énergie d'activation est comprise entre 7 et 8 kcal. En tenant compte de la présence des atomes d'oxygène dans la mésosphère et même dans

la stratosphère, on voit immédiatement que la durée de vie de la molécule CH_4 est relativement courte et le flux de diffusion fourni par (34) est nettement insuffisant en vue de maintenir le rapport de mélange représenté par (33). Celui-ci diminue très rapidement dans la stratosphère où il y a une déficience de méthane par rapport à des conditions homosphériques. C'est pourquoi, il faut considérer que le processus de transport par diffusion normale s'effectue à partir du niveau de la tropopause où le mélange parfait est toujours maintenu et permet une injection constante dans la stratosphère.

En conséquence, l'origine de la vapeur d'eau stratosphérique et mésosphérique donnant lieu à l'hydrogène atomique s'échappant de l'atmosphère terrestre résulte de l'oxydation du méthane au niveau de la tropopause. Enfin, comme la durée de vie du méthane troposphérique est relativement courte (< 50 ans), on peut également affirmer que la production d'atomes d'hydrogène n'est qu'une fraction insignifiante (< 1/1000) de celle de la production troposphérique du méthane.

6. L'EFFET MESOSPHERIQUE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE.

La présence de l'hydrogène atomique dans la mésosphère conduit à un grand nombre de réactions dans une atmosphère d'oxygène sous ses diverses formes: O, O_2 et O_3. Il est bien connu que la réaction entre l'ozone et l'hydrogène atomique conduit à la production du radical OH dans des niveaux excités conduisant à l'émission infrarouge du ciel nocturne. Une telle émission est caractérisée par une énergie très élevée d'environ 3 ergs cm^{-2} sec^{-1} c'est-à-dire une énergie du même ordre que celle de la radiation Lyman-α à λ 1216 A émise par le soleil. Cette importante réaction

$$a_2 : H + O_3 \rightarrow O_2 + OH \ (v'' \leq 9) + 77 \text{ kcal}, \qquad (37)$$

et suivie en particulier par

$$a_5 : OH + O \rightarrow H + O_2 + 16.6 \text{ kcal}, \tag{38}$$

indique qu'en général l'atome d'hydrogène est un catalyseur accélérant le processus de disparition de O_3 et de O beaucoup plus rapidement que la réaction directe (7) entre l'ozone et l'oxygène atomique. De là, l'équation générale (8) doit en fait s'écrire pour des conditions mésosphériques où l'atome d'hydrogène atteint son maximum de concentration sous la forme suivante :

$$\frac{dn(O)}{dt} + \frac{dn(O_3)}{dt} + 2k_1\, n(M)\, n^2(O) + 2n(O_3)\, k_3\, n(O) + a_2\, n(H) =$$

$$= 2\, n(O_2)\, J_2 \tag{39}$$

Il en résulte que les concentrations réelles $n(O_3)$ et $n(O)$ sont nettement inférieures dans la mésosphère à celles auxquelles on peut s'attendre dans une atmosphère d'oxygène pur. En fait, la concentration d'ozone diminue d'un facteur 10 sous l'effet catalyseur de l'hydrogène atomique.

L'aspect complet du problème chimique de l'hydrogène ne peut cependant pas être décrit uniquement par les deux réactions (37) et (38). Il faut introduire un grand nombre d'autres réactions dont l'analyse est complexe. Toutefois, on peut dégager l'aspect essentiel en considérant la formation de HO_2, H_2O_2. La formation de HO_2 résulte surtout de la collision triple,

$$a_1 ; H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M + 46 \text{ kcal} \tag{40}$$

La formation de H_2O_2 dépend de HO_2

$$a_{27} ; HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 + 43 \text{ kcal} \tag{41}$$

Les processus de disparition de ces deux molécules doivent être surtout

attribués à la présence de l'atome d'oxygène. On a, en effet,

$$a_7 \; ; \; O + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + 55 \text{ kcal} \tag{42}$$

et

$$a_{30} \; ; \; O + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + 75 \text{ kcal} \; . \tag{43}$$

Dans des conditions d'équilibre existant dans la mésosphère soumis au rayonnement solaire, on a les rapports approximatifs, [équations (37) à (42)],

$$\frac{n(OH)}{n(H)} = \frac{a_1 \; n(M) \; n(O_2) + a_2 \; n(O_3)}{a_5 \; n(O)} \tag{44}$$

et

$$\frac{n(HO_2)}{n(H)} = \frac{a_1 \; n(M) \; n(O_2)}{a_7 \; n(O)} \tag{45}$$

Dans la mésosphère supérieure où l'atome d'hydrogène est l'élément le plus abondant dans la série H, OH et HO_2, on obtient les valeurs n(OH) et $n(HO_2)$ en fonction des concentrations atomiques n(O) et n(H). Au contraire, dans la mésosphère inférieure par suite de la réaction (40) dont l'effet augmente avec la diminution de l'altitude, on arrive au résultat $n(HO_2) > n(OH) > n(H)$. C'est pourquoi les conditions aux limites inférieures s'appliquant à l'hydrogène et à ses divers composés sont fixées par la variation des conditions de jour et de nuit.

Dans la stratosphère et dans la mésosphère inférieure, l'oxygène atomique s'associe très rapidement avec la molécule d'oxygène pour former l'ozone dès que l'irradiation solaire cesse. Il en résulte donc que HO_2 et

OH ne disparaissent plus par réaction (38) et (40) avec l'oxygène atomique. En fait, les réactions nocturnes principales sont les suivantes :

$$a_{16} \; ; \; OH + OH \rightarrow H_2O + O + 17 \text{ kcal} \tag{46}$$

et

$$a_{17} \; ; \; OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + 72 \text{ kcal} \tag{47}$$

Les conditions de nuit deviennent simplement au-dessus de la stratopause où $n(H) < n(OH) + n(HO_2)$

$$-\left[\frac{dn(OH)}{dt} + \frac{dn(HO_2)}{dt}\right] = a_{16}\, n^2(OH) + a_{17}\, n(OH)\, n(HO_2) + a_{27}\, n^2(HO_2) \tag{48}$$

Comme les valeurs numériques des coefficients de réaction indiquent que

$$a_{16} = a_{27} \leq \frac{1}{2}\, a_{17} \tag{49}$$

l'intégration de (48) conduit à la solution

$$n_t(OH) + n_t(HO_2) \leq 1 \Big/ \left[\frac{1}{n_{t_o}(OH) + n_{t_o}(HO_2)} + a_{16}\, t\right] \tag{50}$$

La valeur numérique du coefficient a_{16} est au niveau de la stratopause d'environ $2{,}5 \times 10^{-12}$ $cm^3 sec^{-1}$. Après 4×10^4 sec, on a donc $a_{16}\, t = 10^{-7}$ cm^3. De là, on peut donc dire, que la réduction de toute concentration totale de HO_2 et OH, quelque élevée que soit sa valeur initiale, conduit avant la fin de la nuit à

$$n(OH) + n(HO_2) < 10^7 \text{ cm}^3. \tag{51}$$

Si l'on considère maintenant les conditions diurnes dans la mésosphère inférieure

$$\frac{dn(OH)}{dt} + \frac{dn(HO_2)}{dt} + a_{16}\left[n(OH) + n(HO_2) \right] =$$

$$= n(H_2O)\, J_{H_2O} + n(H_2O_2)\, J_{H_2O_2} \qquad (52)$$

on trouve que le temps nécessaire pour arriver à 50 °/₀ de la concentration de photo-équilibre est

$$t_{OH-HO_2} = 0{,}55 \Big/ \left\{ \left[n(H_2O)\, J_{H_2O} + n(H_2O_2)\, J_{H_2O_2} \right] a_{16} \right\}^{1/2} \qquad (53)$$

Dans le cas d'un rapport de mélange $n(H_2O)/n(M) = 3 \times 10^{-6}$, on obtient les valeurs approximatives suivantes :

à 50 km , $t_{OH-HO_2} = 10^3 / J_{H_2O}^{1/2}$ sec (54a)

à 60 km , $t_{OH-HO_2} = 2 \times 10^3 / J_{H_2O}^{1/2}$ sec (54b)

et à 70 km , $t_{OH-HO_2} = 4 \times 10^3 / J_{H_2O}^{1/2}$ sec (54c)

Comme $J_{H_2O} \leq 10^{-8}$ sec^{-1}, on peut donc conclure que les valeurs de l'équilibre photochimique sont loin d'être atteintes au cours d'une journée. En conséquence, H, OH et HO_2 atteignent leur concentration maximum dans la mésosphère et disparaissent pratiquement dans la stratosphère.

7. L'OZONE MESOSPHERIQUE.

L'analyse des conditions chimiques dans la mésosphère que nous avons faite aux paragraphes 3 et 6 nous permet de préciser les conditions aéronomiques de l'ozone mésosphérique. Les conditions d'équilibre dans une atmosphère d'oxygène représentée par l'équation (14) subsistent en présence de l'hydrogène atomique. Aux processus de disparition de l'ozone (7) et (37), on doit ajouter

$$a_3 \; ; \; H + O_3 \rightarrow HO_2 + O + 22 \text{ kcal} \tag{55}$$

et

$$a_6 \; ; \; OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 + 39 \text{ kcal} \tag{56}$$

De là, l'équation d'équilibre (10) pour l'ozone mésosphérique devient en toute généralité

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2 \; n(M) \; n(O_2)}{J_3 + k_3 \; n(O) + [\, a_2 + a_3 \,] n(H) + a_6 \; n(OH)} \tag{57}$$

Le rapport $n(O_3)/n(O)$ diminue donc dans une atmosphère où l'hydrogène joue un rôle. Ceci indique donc, indépendamment de toute diminution de la concentration d'oxygène atomique, une diminution de l'ozone mésosphérique. L'oxygène atomique est soumis à toute une série de processus de disparition, et au lieu de (11), nous devons écrire

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2k_1 \; n(M) \; n^2(O) + 2n(O_3) \left[k_3 \; n(O) + [\, a_2 + a_3 \,] n(H) + a_6 \; n(OH) \right]$$

$$+ 2a_1 \; n(M) \; n(O_2) \; n(H) =$$

$$= 2 \left[n(O_2) \; J_2 + n(HO_2) \; J_{HO_2} + n(H_2O) \; J_{H_2O} + n(H_2O_2) \; J_{H_2O_2} \right] \tag{58}$$

En vue d'une représentation simplifiée de (58), on peut d'abord admettre que la production d'atomes d'oxygène est essentiellement due au terme $n(O_2)\ J_2$. Ensuite, on peut également admettre les expressions approchées (44) et (45). De là, pour des conditions d'équilibre, on écrit l'expression approchée

$$\begin{aligned} n(O_2)\ J_2 &= k_1\ n(M)\ n^2(O) + n(O_3)\left[k_3\ n(O) + [a_2 + a_3]\ n(H) + a_6\ n(OH)\right] \\ &\quad + a_1\ n(M)\ n(O_2)\ n(H) \\ &= k_1\ n(M)\ n^2(O) + [k_3\ n(O_3) + a_5\ n(OH)]\ n(O) \\ &= k_1\ n(M)\ n^2(O) + [k_3\ n(O_3) + a_7\ n(HO_2)\ ]\ n(O) + a_2\ n(H)\ n(O_3) \end{aligned} \tag{59}$$

Ainsi, il apparaît nettement que l'atome d'oxygène est beaucoup moins abondant que dans une atmosphère d'oxygène pur et, en conséquence, l'ozone atmosphérique est réduit à une fraction très réduite de sa concentration sous l'effet de l'hydrogène.

8. LES OXYDES D'AZOTE.

Dans le cas des oxydes d'azote, il s'agit de préciser immédiatement que la situation se présente sous deux aspects différents suivant que l'on fait intervenir les réactions d'éléments neutres ou les réactions des ions. En d'autres termes, la production de NO et de N, qui peut résulter de la photo-ionisation dans l'ionosphère inférieure et moyenne, modifie les conditions simples résultant de la photodissociation.

Si l'on envisage d'abord les réactions que peuvent subir NO et NO_2, on voit que leur formation dépend des collisions triples ou doubles telles que

$$b_{1a} \; ; \; N + O + M \rightarrow NO + M + 150 \text{ kcal} \tag{60}$$

$$b_{1b} \; ; \; N + O \rightarrow NO^{*} \rightarrow NO + h\nu \tag{61}$$

et

$$b_{2a} \; ; \; O + NO + M \rightarrow NO_2 + M + 71 \text{ kcal} \tag{62}$$

$$b_{2b} \; ; \; O + NO \rightarrow NO_2^{*} \rightarrow NO_2 + h\nu \tag{63}$$

Les deux éléments intervenant sont certainement l'ozone et l'oxygène atomique

$$b_3 \; ; \; O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 + 46 \text{ kcal} \tag{64}$$

$$b_4 \; ; \; O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 + 47 \text{ kcal} \tag{65}$$

En y ajoutant la photodissociation de NO_2 avec un coefficient J_{NO_2}, on obtient les conditions d'équilibre

$$\frac{n(NO_2)}{n(NO)} = \frac{[b_{2a}\, n(M) + b_{2b}]\, n(O) + b_4\, n(O_3)}{J_{NO_2} + b_3 n(O)} \tag{66}$$

Ce rapport $n(NO_2)/n(NO)$ dépend essentiellement de l'ozone dans la stratosphère, tandis qu'il est lié à l'oxygène atomique dans la mésosphère. Dans les conditions photochimiques, ce rapport est toujours inférieur à l'unité et on peut considérer que NO représente effectivement la concentration totale. Après le crépuscule, la photodissociation n'existe plus; les conditions de nuit deviennent différentes de celles du jour. Dans la stratosphère et dans la mésosphère inférieure où l'oxygène atomique a rapidement disparu, NO est transformé rapidement en NO_2. Dans la mésosphère supérieure et dans la thermosphère où l'oxygène atomique persiste toute la nuit, le rapport $n(NO_2)/n(NO)$ reste toujours très inférieur à l'unité. Il en résulte donc que le problème essentiel est de considérer les conditions de formation et de destruction de NO indépendamment de celles s'appliquant à NO_2

en vue de fixer l'état aéronomique des oxydes d'azote.

9. LES REACTIONS DE L'OXYDE D'AZOTE.

La présence d'un atome d'azote peut changer la situation. En effet, on a

$$b_5 \; ; \; N + NO_2 \rightarrow NO + NO \text{ ou } O + N_2O \text{ ou } N_2 + O_2 \tag{67}$$

Cependant, l'expression (66) subsiste, car la réaction de NO_2 avec l'atome d'oxygène est beaucoup plus importante en aéronomie.
La réaction suivante

$$b_6 \; ; \; N + NO \rightarrow N_2 + O + 75 \text{ kcal} \tag{68}$$

est d'une extrême importance, car elle correspond à la destruction finale de NO et à la reformation définitive de la molécule d'azote. Il faut, toutefois, y associer une autre réaction de l'atome d'azote

$$b_7 \; ; \; N + O_2 \rightarrow NO + O + 32 \text{ kcal} \tag{69}$$

Cette réaction avec la molécule et l'atome d'oxygène détermine, en fait, la production de NO. En considérant à priori qu'il y a une production suffisante d'atomes d'azote, on a donc la valeur d'équilibre $n^*(NO)$

$$n^*(NO) = \frac{b_7}{b_6} n(O_2) + \frac{b_1}{b_6} n(O) \tag{70}$$

En introduisant les valeurs numériques dans (70), on voit que le 2e terme du 2e membre est important au niveau du maximum de concentration de l'atome d'oxygène, c'est-à-dire vers 100 km.

Le rapport b_1/b_6 étant égal à 5×10^{-7}, on voit qu'une concentration $n(O) = 2 \times 10^{12}$ cm^{-3} conduit à $n(NO) = 10^6$ cm^{-3}. Le rapport b_7/b_6 dépend fortement de la température; à 300°K, $n(NO)/n(O_2) = 5 \times 10^{-8}$ tandis qu'à 1000°K, on obtient $n(NO)/n(O_2) = 5 \times 10^{-3}$.

Dans la mésosphère et a fortiori dans la stratosphère, la production d'atomes d'azote est relativement faible. C'est pourquoi (70) ne représente pas les conditions réelles. On doit tenir compte des processus de perte de NO sous l'effet de la photodissociation et de l'ionisation.

$$J_{NO} \; ; \; NO + h\nu \rightarrow N + O \tag{71}$$

$$I_{NO} \; ; \; NO + h\nu \rightarrow NO^{+} + e \tag{72}$$

Au lieu de (70), on écrit alors :

$$\frac{n(NO)}{n(N)} = \frac{b_1 \; n(O) + b_7 \; n(O_2)}{J_{NO} + I_{NO} + b_6 \; n(N)} \tag{73}$$

en vue d'indiquer que, dans la mésosphère, il n'est pas possible d'atteindre la valeur d'équilibre représentée par (70). L'oxyde d'azote n'atteint les régions inférieures à partir de la thermosphère inférieure que par transport par diffusion. La photodissociation étant très lente et n'existant pas dans la stratosphère, l'oxyde d'azote a une durée de vie très longue. Celle-ci est suffisante pour permettre une distribution verticale suivant celle des autres constituants, la valeur absolue étant fixée par les conditions photochimiques à la mésopause. Ainsi, l'accumulation de NO est limitée par suite de sa dissociation dans la thermosphère.

Dans la thermosphère, les conditions chimiques sont cependant modifiées par suite de l'effet de réactions ionosphériques. Mais, avant de passer à leur examen, il est nécessaire de discuter le problème de la production des atomes d'azote.

10. LA PRODUCTION DE L'ATOME D'AZOTE.

L'origine des atomes d'azote résulte évidemment de la dissociation de la molécule N_2. Celle-ci peut provenir soit de la dissociation directe ou soit de réactions d'ions avec N_2 en tenant compte de celles dissociant NO. On a ainsi à partir de N_2

$$\frac{dn(N)}{dt} = n(N_2)\left[2J_{N_2} + 2\gamma_1\, n^+(O) + \gamma_7\, n^+(O_2)\right] + 2\alpha_{N_2}\, n^+(N_2)\, n_e \qquad (74)$$

correspondant aux processus

$$J_{N_2} \;;\; N_2 + h\nu \rightarrow N + N \qquad (75)$$

$$\gamma_1 \;;\; O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N + 25 \text{ kcal} \qquad (76)$$

$$\gamma_7 \;;\; O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO + 16 \text{ kcal} \qquad (77)$$

$$\alpha_{N_2} \;;\; N_2^+ + e \rightarrow N + N \qquad (78)$$

A partir de NO, on a les réactions ionosphériques

$$\gamma_3 \;;\; O^+ + NO \rightarrow NO^+ + O + 100 \text{ kcal} \qquad (79)$$

$$\gamma_4 \;;\; O^+ + NO \rightarrow O_2^+ + N + 4 \text{ kcal} \qquad (80)$$

$$\gamma_5 \;;\; O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2 + 45 \text{ kcal} \qquad (81)$$

L'ensemble de ces réactions ioniques et les réactions chimiques précédentes permettent d'écrire dans le cas stationnaire

$$n(N)\,[b_1\,n(O) + b_6\,n(NO) + b_7\,n(O_2)] =$$

$$= n(NO)\left[J_{NO} + I_{NO} + [\gamma_3 + \gamma_4]\,n^+(O) + \gamma_5\,n^+(O_2)\right] +$$

$$+ n(N_2)\,[2J_{N_2} + 2\gamma_1\,n^+(O) + \gamma_7\,n^+(O_2)] + 2\alpha_{N_2}\,n^+(N_2)\,n_e \qquad (82)$$

et

$$b_6\,n(NO)\,n(N) = n(N_2)\,[J_{N_2} + \gamma_7\,n^+(O_2) + \gamma_1\,n^+(O)] + \alpha_{N_2}\,n^+(N_2)\,n_e \qquad (83)$$

Si la production directe d'atomes d'azote est suffisante, on peut écrire, (70), (82) et (83),

$$n(NO) = n^*(NO)\left[1 + \frac{\gamma_7\,n^+(O_2)}{J_2 + \gamma_1\,n^+(O)}\right] \qquad (84)$$

c'est-à-dire une concentration supérieure à celle de l'équilibre chimique. Ce cas s'applique à la thermosphere inférieure. Lorsque l'altitude augmente la valeur limite est $n(NO) = n^*(NO)$.

Dans la mésosphère où $n(N_2)\,J_{N_2}$ devient très faible, on obtient

$$n^2(NO)\,n^*(NO)\,\frac{n(N_2)\,\gamma_7\,n^+(O_2)}{I_{NO} + J_{NO} + \gamma_5\,n^+(O_2)} \qquad (85)$$

c'est-à-dire une diminution de la concentration n(NO). La concentration de l'azote atomique est alors

$$n(N) = \frac{I_{NO} + J_{NO}}{b_6\,n^*(NO)}\,n(NO) \qquad (86)$$

c'est-à-dire inférieure à celle de NO.

11. L'OXYDE D'AZOTE DE LA STRATOSPHERE A LA THERMOSPHERE.

On peut dire que la concentration maximum de NO apparaîtra dans la thermosphère inférieure (cf équation 84) et que les conditions d'équilibre chimique et ionique peuvent être appliquées. Au niveau de la mésopause, les conditions changent par suite de la diminution de la production d'atomes d'azote (cf équation 86). De là, n(NO) est normalement inférieur à la concentration résultant d'un équilibre. On écrit la relation approchée

$$\frac{dn(NO)}{dt} + 2b_6\, n^2(NO) = 2P(N) \tag{87}$$

où P(N) représente le nombre de molécules d'azote dissociées par cm^3 sec.

Ainsi, le temps requis pour atteindre une fraction de 50 °/₀ de n(NO) serait t_{NO}

$$t_{NO} = 0{,}275 \Big/ \left[b_6\, P(N)\right]^{1/2} \tag{88}$$

Si $b_6 = 2.5 \times 10^{-11}\ cm^3 sec^{-1}$, on obtient

$$t_{NO} = 5.5 \times 10^4 \Big/ \left[P(N)\right]^{1/2}\ sec \tag{89}$$

c'est-à-dire une durée supérieure à un jour lorsque $P(N) < 1$.

Sans production d'atomes d'azote, on obtient

$$t_{NO} = 10^6\, \frac{n^*(NO)}{n_o(NO)}\ sec \tag{90}$$

comme temps nécessaire pour réduire à 50 °/₀ de sa valeur la concentration initiale $n_o(NO)$. On voit donc qu'au moins dix jours sont nécessaires pour

provoquer une modification de la concentration de NO. Il en résulte la possibilité de maintenir l'oxyde d'azote dans la mésosphère et la stratosphère après transport par diffusion à partir de la mésopause.

12. REMARQUES FINALES.

L'analyse théorique indique qu'il faut distinguer les conditions se présentant dans la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère inférieure. Cette distinction résulte essentiellement du comportement de l'atome d'oxygène. Il est en équilibre photochimique avec l'ozone dans la stratosphère; il devient plus abondant que l'ozone dans la mésosphère et il est en rupture d'équilibre dans la thermosphère inférieure. De là, on peut dire qu'il n'existe pas de variation diurne de la quantité totale d'ozone dans la stratosphère, mais qu'elle est importante dans la mésosphère. Le caractère de l'ozone dans la mésosphère dépend de la présence de l'atome d'hydrogène et de ses principaux composés; sa concentration réelle diminue fortement par rapport à celle qui résulterait d'une atmosphère sans hydrogène.

Le problème de l'hydrogène dans la mésosphère est lié à celui de la vapeur d'eau lequel dépend d'ailleurs des propriétés du méthane. Alors que le méthane conduit à la formation de la vapeur d'eau à partir de la tropopause, la vapeur d'eau conduit à la formation d'hydrogène dans la mésosphère. Le flux de diffusion de CH_4 à la tropopause correspond au flux de diffusion des atomes d'hydrogène dans la thermosphère inférieure et ainsi à la libération de l'hydrogène au sein de l'exosphère.

Quant aux oxydes d'azote, il sont formés dans la thermosphère inférieure grâce non seulement à la dissociation directe de l'azote moléculaire, mais également à la suite de réactions ioniques dans l'ionosphère. La pénétration de NO dans la mésosphère et la stratosphère résulte d'un mouvement descendant de ces molécules dont la durée de vie est suffisamment longue. Il est possible à partir de la mésopause d'envisager un processus

de diffusion en vue de maintenir une distribution verticale de NO (et NO_2) suivant celle des principaux constituants stratosphériques et mésosphériques.

En vue d'obtenir les conditions aéronomiques représentant l'état réel dans la stratosphère et la mésosphère, il est nécessaire de posséder des valeurs exactes des divers paramètres physiques. En premier lieu, le spectre solaire de longueurs d'ondes inférieures à 2400 A devrait être connu avec plus de précision. Ensuite, les coefficients de réaction entre l'ozone et l'oxygène atomique devraient être déterminés avec une précision nettement plus grande que celle résultant des mesures expérimentales. De plus, les sections efficaces d'absorption aux longueurs d'onde supérieures à 1750 A sont loin d'être déterminées avec la précision désirable pour des recherches aéronomiques.

Il ne faut donc pas s'étonner que des conclusions divergentes soient encore émises dans le cadre des problèmes stratosphériques et mésosphériques tant que les paramètres fondamentaux ne sont pas mieux connus. Néanmoins, les conditions de départ sont actuellement déterminées et il convient d'attendre les améliorations nécessaires dans les données expérimentales et observationnelles afin d'arriver à une analyse quantitative des processus physiques apparaissant dans la stratosphère et la mésosphère.

BIBLIOGRAPHIE.

Voir les publications suivantes et les références :

M. NICOLET, Introduction to chemical Aeronomy, Discussions of the Faraday Society, 37, 7-20, 1964.

M. NICOLET, Nitrogen oxides in the chemosphere, J. Geophys. Res., 70, ,1965

M. NICOLET, Ionospheric processes and nitric oxide, J. Geophys. Res. 70, ,1965