

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3, avenue Circulaire, UCCLE - BRUXELLES 18

AERONOMICA ACTA

A - N° 41 - 1965

**Les constituants minoritaires dans la stratosphère et dans la
mésosphère**

par M. NICOLET

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3, Ringlaan, UKKEL - BRUSSEL 18

AVANT-PROPOS

Un colloque sur "les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère" a été organisé à Paris du 8 au 12 mars 1965 par le Centre d'Etudes Spatiales de France (CNES) et par le Centre National de Recherches de l'Espace de Belgique (CNRE) sous la présidence de M. Nicolet. Le présent exposé, qui est une analyse de la question des constituants minoritaires, sera publié dans le livre présentant les résultats du colloque et actuellement à l'impression.

VOORWOORD

Te Parijs werd van 8 tot 12 maart 1965 een colloquium ingericht door de Centre d'Etudes Spatiales de France (CNES) en door het Belgisch Nationaal Centrum voor Ruimteonderzoek (CNRE) onder het voorzitterschap van M. Nicolet. De meteorologische vraagstukken van de stratosfeer en der mesosfeer werden er bestudeerd. Onderhavige uiteenzetting, welke het vraagstuk van de minderheidscomponenten ontleedt, zal verschijnen in een boek waarin al de resultaten van het colloquium samengebracht zijn en dat thans in druk is.

FOREWORD

A symposium on the meteorological problems in the stratosphere and mesosphere has been organized in Paris (8-12 March 1965) by the Centre d'Etudes Spatiales de France (CNES) and by the Centre National de Recherches de l'Espace de Belgique (CNRE) under the chairmanship of M. Nicolet. The present paper is an analysis of the problem of minor constituents. It will be published in the book presenting the results of the symposium. This book is now in printing.

VORWORT

Ein Kolloquium über die meteorologischen Probleme in der Stratosphäre und in der Mesosphäre wurde in Paris (8.-12. März 1965) durch das Centre d'Etudes Spatiales de France (CNES) und durch das Centre National de Recherches de l'Espace de Belgique (CNRE) unter M. Nicolet's Vorsitz organisiert. Dieser Vortrag analysiert das Problem der Minoritätsbestandteile und wird herausgegeben werden in einem Buch, worin die Resultate des Kolloquiums vorgestellt sind.

LES CONSTITUANTS MINORITAIRES DANS LA STRATOSPHERE ET DANS LA

MESOSPHERE.

par

M. NICOLET.

Résumé

Un exposé complet des réactions où intervient l'hydrogène indique comment l'ozone atmosphérique dépend de la présence de l'atome d'hydrogène H et du radical OH.

Samenvatting

Een volledige uiteenzetting van de reakties waarin de waterstof een rol speelt, toont aan hoe de atmosferische ozon afhangt van de aanwezigheid van de atomaire waterstof H en het OH ion.

Abstract

The reactions in which atomic hydrogen is involved are described. The atmospheric behavior of ozone is related to the presence of atomic hydrogen H and its radicle OH.

Zusammenfassung

Die Reaktionen, in welchen atomischer Wasserstoff eine Rolle spielt, werden vorgestellt. Das atmosphärische Betragen des Ozon ist vom atomischen Wasserstoff H und von seinem Radikal OH abhängig.

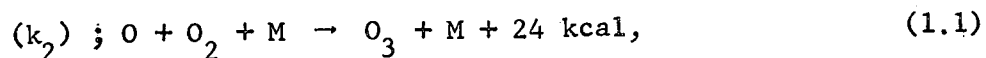
INTRODUCTION

Une analyse complète du problème des constituants minoritaires dans la stratosphère et dans la mésosphère requiert une étude très détaillée d'un ensemble de réactions où interviennent l'oxygène et l'azote sous forme atomique ou moléculaire. En effet, le cas d'un gaz noble tel que l'hélium est simple, car on peut affirmer que le transport (brassage de l'air) est suffisant pour maintenir un mélange parfait. En fait, la stratosphère et la mésosphère appartiennent à l'homosphère, c'est-à-dire à une atmosphère caractérisée par une masse moléculaire constante.

Dès qu'il s'agit de constituants moléculaires, le problème apparaît compliqué si l'on veut tenir compte a priori de toutes les réactions possibles. Il est nécessaire de déterminer quelles sont les conditions physiques à étudier afin de procéder à des simplifications. En particulier, il est possible de considérer le problème des composés de l'azote indépendamment de celui des composés de l'hydrogène. C'est d'ailleurs pourquoi nous ne discuterons pas ici le problème aéronomique des oxydes d'azote en nous référant à des publications récentes [Nicolet, 1965 a et b]. Nous nous attacherons surtout aux divers problèmes soulevés dans la stratosphère et la mésosphère par la présence de l'hydrogène. Comme il ne s'agit pas uniquement de l'hydrogène atomique et moléculaire, mais également des composés OH, HO₂, H₂O, H₂O₂, ... il est nécessaire de commencer l'examen par celui d'un constituant minoritaire, l'ozonée dont le rôle est reconnu depuis longtemps en météorologie.

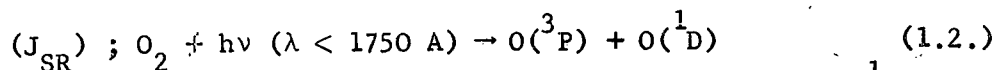
1. L'OZONE

Il est bien connu et également admis que le processus de formation de l'ozone résulte d'une collision triple,



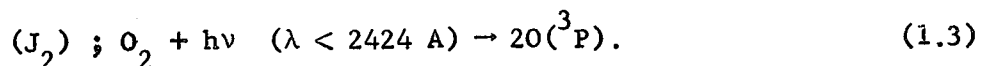
dont le coefficient de réaction k_2 mesuré encore récemment [Kaufman and Kelso, 1964 ; Clyne et al., 1964] est connu avec une précision qui n'apparaît pas suffisante pour les études aéronomiques. La possibilité existe d'une imprécision allant jusqu'à un facteur 2. Notre but n'est pas de discuter ici de la précision des données, mais il est nécessaire d'attirer l'attention sur le fait qu'une analyse théorique même dans la stratosphère dépend des valeurs admises pour les constantes de vitesse des réactions chimiques. L'analyse de Wilson (article dans ce volume) indique clairement la difficulté. En bref, une valeur de $k_2 = 7.5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$ à 300°K est une valeur maximum.

L'équation (1.1) indiquant la nécessité de la présence de l'atome d'oxygène, il est clair que la formation de l'ozone doit résulter de l'ensemble des processus de production et de perte des atomes d'oxygène. Dans la thermosphère, la production d'atomes résulte de la photodissociation directe par le rayonnement solaire de longueurs d'onde inférieures à 1750 Å. Ce domaine spectral s'appelant le continuum de Schumann - Runge donne lieu à



où un des atomes d'oxygène est dans le premier état métastable 1D . Il convient de signaler qu'une radiation solaire joue un rôle particulier dans la mésosphère. Il s'agit de la radiation Lyman- α dont la pénétration dans la mésosphère se manifeste sous divers aspects.

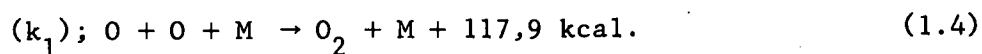
En fait, la dissociation de l'oxygène dans la stratosphère apparaît à la suite de l'absorption de la radiation solaire à des longueurs d'onde comprises entre 2424 Å (début de la dissociation de O_2) et 1750 Å, c'est-à-dire dans le continuum de Herzberg de O_2 auquel sont superposées des bandes du système Schumann-Runge, conduisant à la dissociation (1.2),



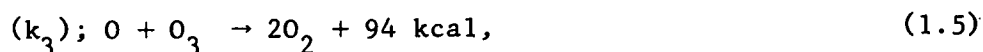
Ici l'imprécision apparaît dans la valeur du coefficient de photodissociation J_2 par suite du manque de connaissance des valeurs

exactes de la section efficace d'absorption et d'une erreur certaine dans la valeur du flux solaire.

Quant au processus de perte des atomes d'oxygène, il faut d'abord considérer la collision triple



C'est le seul processus valable aux altitudes de la thermosphère. Il ne peut toutefois être négligé complètement dans la mésosphère. A ce sujet, il suffit de se reporter à une ancienne analyse de Bates et Nicolet [1950 a, b, c]. Dans la stratosphère et dans la mésosphère, la réaction suivante joue un rôle essentiel :



une réaction dont, malgré de nombreux travaux expérimentaux, la constante de vitesse ne peut être fixée avec grande précision. L'énergie d'activation n'étant pas connue à 2 kcal près, il en résulte des erreurs considérables dans les calculs lorsque les températures sont comprises entre 150°K et 270°K.

Afin d'être complet, il faut ajouter le processus important correspondant à la photodissociation de l'ozone. L'absorption la plus importante apparaît entre 3100 et 2000 Å (Bandes de Huggins et de Hartley). Toutefois, l'absorption dans le domaine visible (Bandes de Chappuis) est loin d'être négligeable. On a, en tout cas,



En effectuant des calculs même imprécis, on peut tirer les conclusions générales suivantes :

(1) dans la thermosphère inférieure, l'atome d'oxygène devient un élément important intervenant dans la masse moléculaire moyenne. Il

s'agit donc de l'hétérosphère où l'oxygène sous forme atomique n'est pas en équilibre photochimique mais dépend des conditions atmosphériques variables entre 85 et 120 km. En effet, l'équation, (1.2 et 1.4),

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2k_1 n(M) n^2(O) = 2n(O_2) J_{SR}(O_2) \quad (1.7)$$

indique que le temps nécessaire $t(O)$ pour atteindre 50 % de la valeur d'équilibre à partir d'une concentration nulle,

$$t(O) = 0,275/[k_1 n(M) n(O_2) J_2]^{1/2}, \quad (1.8)$$

est beaucoup trop long (au delà du mois à 100 km) pour permettre l'établissement d'un équilibre photochimique.

(2) dans la mésosphère, l'atome d'oxygène domine l'ozone dans le cas d'une atmosphère soumise au rayonnement solaire. Aux altitudes de la mésosphère, la valeur du coefficient de photodissociation $J_3 = 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, c'est-à-dire une valeur très élevée conduisant automatiquement à l'équilibre photochimique. Dès lors, on a, dans la mésosphère, l'expression, (1.1, 1.5 et 1.6),

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2 n(M) n(O_2)}{J_3 + k_3 n(O)} \approx \frac{k_2 n(M) n(O_2)}{J_3} \quad (1.9)$$

De là, on utilise au lieu de (1.7), l'équation plus générale

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2k_1 n(M) \left\{ 1 + \frac{k_3 k_2 n(O_2)}{k_1 J_3} \right\} n^2(O) = 2 n(O_2) J_2 \quad (1.10)$$

où le terme entre parenthèses indique la modification essentielle.

On s'aperçoit immédiatement que le temps requis par l'équilibre photo-chimique (1.8) est également modifié par la valeur de la racine carrée de la parenthèse dans (1.10). En d'autres termes, le temps requis diminue comme la racine carrée de la concentration de l'oxygène moléculaire. Il en résulte qu'il est possible de considérer en première approximation des valeurs d'équilibre de l'atome d'oxygène dans la mésosphère. Cependant, l'imprécision du produit $k_2 k_3$ conduit à une incertitude dans la valeur absolue de la concentration de l'oxygène atomique.

Il faut ajouter que le passage des conditions de jour aux conditions de nuit change complètement l'aspect du problème. L'équation (1.9) où $J_3 = 0$ indique que l'ozone tend vers une limite. Celle-ci dépend, cependant, de la concentration crépusculaire de l'oxygène atomique qui limite l'augmentation de l'ozone.

Quelle que soit l'analyse effectuée, on se trouve en présence de difficultés dès que l'on procède à une comparaison avec des résultats d'observation. Certains auteurs ont essayé de provoquer un accord par un ajustement des constantes de réactions; mais il faut se résoudre à introduire l'effet de l'hydrogène [Bates et Nicolet, 1950 c].

(3) dans la stratosphère, on peut considérer que l'ozone domine l'oxygène atomique. Il en résulte qu'une variation de l'ozone lors du passage des conditions de jour aux conditions de nuit n'est pas à envisager. C'est au contraire l'oxygène atomique qui disparaît complètement par le processus (1.1) dès que l'atmosphère n'est plus soumise au rayonnement solaire. L'atome d'oxygène s'adapte immédiatement aux conditions d'équilibre et en tenant compte des diverses réactions, on écrit :

$$n(O) = \frac{2 n(O_2)J_2 + n(O_3)J_3}{2k_1 n(M) n(O) + k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3)} \sim \frac{2 n(O_2)J_2 + n(O_3)J_3}{k_2 n(M)n(O_2) + k_3 n(O_3)} \quad (1.11)$$

Une telle expression permet d'adopter la forme très simple pour la variation de l'ozone dans la stratosphère

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2 n^2(O_3) \left\{ \frac{J_3 k_3}{k_2 n(M) n(O_2)} \right\} = 2 n(O_2) J_2, \quad (1.12)$$

si on tient compte que $k_3 n(O_3) < k_2 n(M) n(O_2)$. L'équation (1.12) peut être considérée comme l'équation représentant les conditions photochimiques dans la stratosphère considérée comme atmosphère d'oxygène et d'azote. En appliquant encore le critère de temps nécessaire à l'équilibre t_{O_3} (de 0 à 50 %), on obtient :

$$t_{O_3} = 0.275 \left/ \left\{ \frac{k_2 n(M)}{k_3 J_2 J_3} \right\}^{1/2} \right. \quad (1.13)$$

Les valeurs numériques même approximatives montrent que, dans la partie supérieure de la stratosphère, l'équilibre photochimique est rapidement atteint. Dans la partie inférieure de la stratosphère, la diminution du produit $J_2 J_3$, malgré l'augmentation de $n(M)$, est telle qu'aucun équilibre photochimique n'est possible.

Il faut souligner que le problème de l'ozone stratosphérique ne se présente pas sous un aspect aussi simple. Lorsqu'on utilise les valeurs expérimentales des coefficients de réactions et les valeurs observées du flux solaire, il n'est pas possible d'obtenir un accord satisfaisant entre la théorie et l'observation. Il s'agit ici comme dans la mésosphère non seulement d'une difficulté dépendant de l'imprécision des mesures, mais également d'un fait physique. C'est pourquoi, il faut s'attacher à l'idée de Hampson [1964] de la dissociation indirecte de la vapeur d'eau. En d'autres termes, les composés de l'hydrogène jouent un rôle dans la stratosphère. En tout cas, les conditions stratosphériques et mésosphériques de l'ozone ne correspondent pas aux conditions

simples d'une atmosphère d'oxygène et d'azote [Bates et Nicolet 1950c]. C'est pourquoi Wilson (voir ce volume) a dû adapter à ses observations les valeurs de k_2/k_3 après avoir mesuré le flux solaire, de l'équation d'équilibre

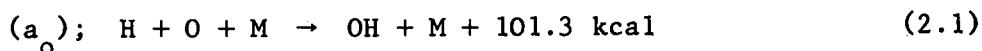
$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_3} \quad (1.14)$$

2. REACTIONS DANS UNE ATMOSPHERE D'HYDROGENE ET D'OXYGENE

La première étude aéronomique de l'hydrogène fut effectuée il y a quelque 15 ans par Bates et Nicolet [1950 c]. Un grand nombre de réactions fut examiné en vue de fixer les conditions aéronomiques dans la mésosphère où sont observées les bandes de vibration de OH émises à la suite d'une réaction de l'ozone avec l'hydrogène atomique [1950 a,b]. Diverses discussions ont eu lieu à ce sujet (par exemple, Wallace, 1962), indiquant que le mécanisme introduit par Bates et Nicolet [1950] est effectivement le processus donnant lieu à l'émission de quelque $3 \text{ ergs cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. En vue de reprendre le problème sous la forme la plus générale, il est nécessaire de décrire à nouveau les diverses réactions.

2.1. L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène existant dans la thermosphère, il n'est pas difficile d'imaginer son existence dans la mésosphère. De là, les réactions qui peuvent apparaître dans une atmosphère d'oxygène sont de divers types. Tout d'abord, la formation de OH par collision triple

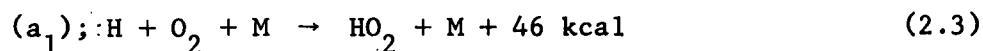


avec une énergie de dissociation de 101.3 kcal [Barrow, 1957] et un coefficient a_0 , qui n'est pas connu, pour lequel nous adoptons sans

aucune précision :

$$a_0 = 2 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.2)$$

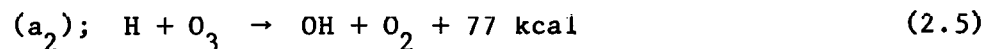
L'autre réaction triple a lieu avec l'oxygène moléculaire, qui est beaucoup plus abondant dans la mésosphère que l'atome d'oxygène,



La valeur de l'énergie de dissociation de HO_2 correspondant à 46 kcal est celle déduite des travaux de Foner et Hudson [1955, 1962 a et b, 1964]; en fait, l'imprécision est de ± 2 kcal. La valeur adoptée pour le coefficient de la réaction

$$a_1 = 3.3 \times 10^{-33} e^{800/T} n(\text{N}_2, \text{O}_2) \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}; \quad (2.4)$$

est basée sur les études expérimentales de Clyne et Thrush [1963 b] et Clyne et al. [1964] et est adaptée à une atmosphère d'azote et d'oxygène. Suivant une suggestion faite par Dixon et Mason [1963], cette réaction pourrait conduire à l'émission de bandes dégradées vers l'ultra-violet à 6853, 7149, 7562 et 8103 Å. En tout cas, cette réaction joue un rôle important par suite de la valeur relativement élevée du coefficient a_1 et par suite de l'abondance de l'oxygène moléculaire dans la mésosphère. L'autre réaction d'une extrême importance est la suivante :

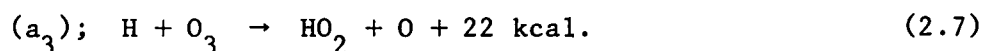


dont le coefficient est très élevé,

$$a_2 = 1.5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.6)$$

et sans énergie d'activation d'après les plus récentes mesures effectuées

au laboratoire [Philips et Schiff, 1962; Kaufman, 1964]. Les nombreuses déterminations expérimentales indiquent que le radical OH est porté au niveau $v \leq 9$ (≤ 74.9 kcal) et non à $v \geq 10$ (> 77 kcal). [McKinley et al., 1955; Garvin et McKinley, 1956; Cawthon et McKinley, 1956; Garvin, 1959; Garvin et al., 1960 et 1962; Bass et Garvin, 1962]. Une autre réaction entre l'atome d'hydrogène et l'ozone est aussi énergétiquement possible; c'est



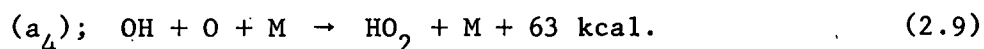
Le coefficient de cette réaction n'est pas connu et nous adoptons une valeur :

$$a_3 \cong 1.5 \times 10^{-11} T^{1/2} e^{-2000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.8)$$

nettement plus faible que celui de la réaction (2.5), de telle sorte que cette réaction n'a pas grande importance vis-à-vis des réactions (2.3) et (2.5).

2.2. Le radical libre OH

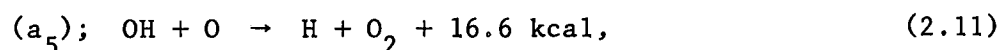
La production de OH amène tout naturellement à considérer la collision triple donnant la formation moléculaire :



Si l'on considère la valeur conventionnelle

$$a_4 = 2 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (2.10)$$

pour ce processus, on peut la comparer immédiatement avec celle résultant de la réaction rapide

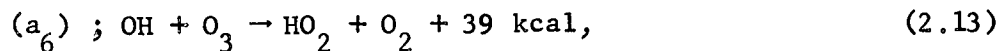


qui peut être représentée par

$$a_5 = 3 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad (2.12)$$

grâce aux déterminations expérimentales correspondantes [Clyne et Thrush, 1963a; Kaufman, 1964]. Il s'agit d'une réaction avec une très faible énergie d'activation probablement inférieure à 0.5 kcal.

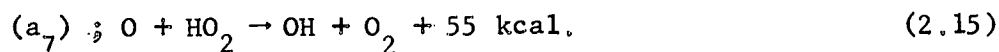
Deux autres réactions font encore intervenir le radical OH. C'est d'abord une réaction avec l'ozone



pour laquelle il n'existe aucune mesure directe. Si on admet comme limite supérieure $a_6 = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 300°K [Kaufman, 1964], on peut écrire :

$$a_6 = 1.5 \times 10^{-11} T^{1/2} e^{-2000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad (2.14)$$

en vue d'indiquer une énergie d'activation de l'ordre de 4 kcal. L'autre réaction est celle où est produit le radical OH,



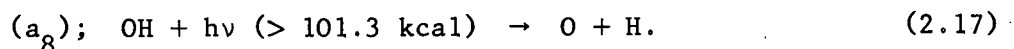
En suivant la suggestion de Kaufman [1964], on doit admettre que cette réaction est très rapide sans pratiquement aucune énergie d'activation. En conséquence, on écrit :

$$a_7 = 1.5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.16)$$

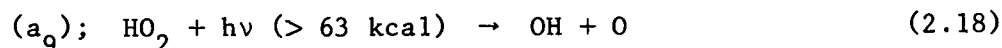
2.3. Les photodissociations

Afin d'être complet, il convient d'ajouter à ces processus par collisions doubles ou triples les résultats de la photodissociation.

On peut imaginer, par exemple,



Il apparaît, cependant, de la forme des courbes d'énergie potentielle que la photodissociation n'existe pratiquement pas et qu'on peut la négliger sans commettre d'erreur. Quant à la photodissociation de HO_2 , elle n'est pas exclue;

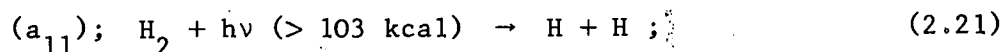


est possible. Si on adopte une valeur telle que

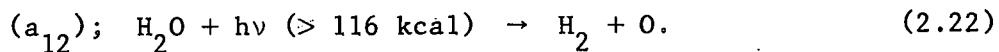
$$a_9 = J_{\text{HO}_2} = 10^{-4} \text{ sec}^{-1}, \quad (2.19)$$

l'effet de photodissociation est à mettre en parallèle avec celui de la réaction (2.15). Ainsi, il apparaît que, dans la mésosphère, l'action de (2.15) est plus importante que celle de (2.18). La valeur plus ou moins arbitraire indiquée par (2.19) pour J_{HO_2} est sans conséquence pratique. Il faudrait adopter une valeur plus élevée pour introduire l'effet direct de la photodissociation.

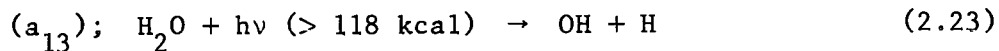
On peut également penser à la production d'atomes d'hydrogène par les photodissociations suivantes :



mais, on peut supposer sans trop de difficulté qu'elles sont négligeables. En fait, les processus de dissociation importants concernent la vapeur d'eau; on a, en effet,



et



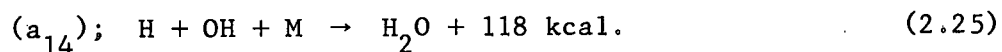
En général, c'est le processus (2.23) qui est considéré. Néanmoins, des déterminations expérimentales récentes [McNesby et al., 1962] indiquent qu'à la longueur d'onde de 1236 Å, le rapport $a_{12}/a_{13} = 1/3$. Ainsi, il faut tenir compte de la possibilité de double dissociation à Lyman- α dans la mésosphère à 1216 Å. Si on adoptait une section efficace de dissociation égale à celle correspondant à l'absorption c'est-à-dire $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ à Lyman- α , on obtiendrait, au-dessus de 75 km

$$a_{12} \equiv J_{\text{H}_2-\text{O}} = 10^{-6} \text{ sec}^{-1}, \quad (2.24)$$

quant à la dissociation représentée par $a_{13} \equiv J_{\text{OH-H}}$, il convient de la déterminer dans une atmosphère d'oxygène pour tout le domaine spectral de longueurs d'onde inférieures à 2400 Å. Une analyse spéciale est requise, car elle nécessite une étude détaillée de la pénétration de la radiation solaire dans la mésosphère.

2.4. La formation de la vapeur d'eau

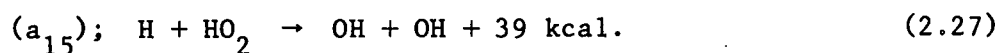
Si l'on passe maintenant à la formation de la vapeur d'eau, on doit envisager d'abord le processus de collision triple



Il apparaît que le coefficient n'est pas bien connu si on se réfère à des déterminations expérimentales [Dixon-Lewis et al., 1962; Rosenfeld et Sugden, 1964; Schott et Bird, 1964]. A des températures de l'ordre de 300°K on pourrait écrire :

$$a_{14} = 2 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.26)$$

On peut imaginer que la réaction entre H et HO₂ conduit à la formation de vapeur d'eau. En réalité, la réaction suivante est plus importante :

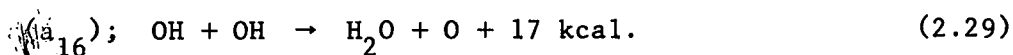


Elle a été, en fait, observée spectroscopiquement par Cashion et Polanyi [1959, 1960] grâce à l'émission de OH* (v" ≤ 4). En adoptant

$$a_{15} = 1.5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad (2.28)$$

on peut s'adapter aisément aux conditions expérimentales [Dixon-Lewis et Williams, 1962; Kaufman, 1964].

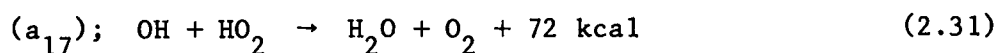
La réaction de deux radicaux OH conduit à la production de H₂O;



Cette réaction est relativement rapide et son énergie d'activation n'est pas supérieure à 2 kcal [Kaufman, 1964]. Nous pouvons donc écrire :

$$a_{16} = 5 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-1000/T}. \quad (2.30)$$

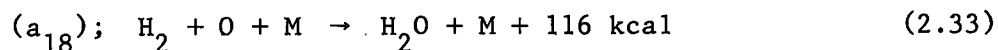
quant à la réaction de OH avec HO₂, elle doit être plus rapide que (2.29) [Kaufman, 1964]. C'est pourquoi, on peut admettre que l'énergie d'activation étant négligeable,



est représentée par un coefficient de réaction dont la valeur est de l'ordre de

$$a_{17} = 1.5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.32)$$

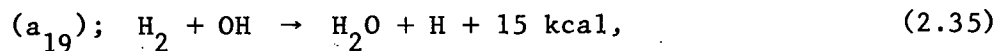
La production de vapeur d'eau par l'effet d'une collision triple :



est très limitée, car les considérations de spin doivent intervenir. Nous dirons donc que

$$a_{18} < 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.34)$$

La molécule d'hydrogène intervient, cependant, par la réaction

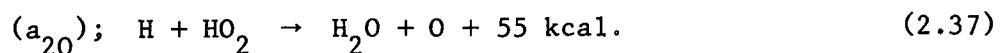


pour laquelle nous adoptons la valeur suivante du coefficient de réaction:

$$a_{19} = 1.5 \times 10^{-11} T^{1/2} e^{-3000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.36)$$

Une telle valeur résulte d'une analyse que nous avons faite de diverses déterminations expérimentales [Dixon-Lewis et Williams, 1963; Kaufman et Del Greco, 1963; Kaufman, 1964].

Enfin, on peut introduire une autre réaction conduisant à la reformation de vapeur d'eau :



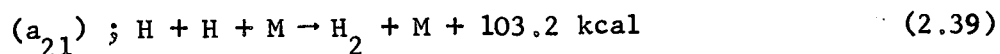
Cette réaction est moins rapide que l'importante réaction (2.27) donnant lieu à deux radicaux OH. En tenant compte de considérations expérimentales

[Kaufman, 1964], nous écrivons :

$$a_{20} = 1.50 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-2000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.38)$$

2.5. La molécule d'hydrogène

En même temps que la formation de la vapeur d'eau, il s'agit de voir comment se forme la molécule d'hydrogène. La formation de H_2 à partir de la collision triple

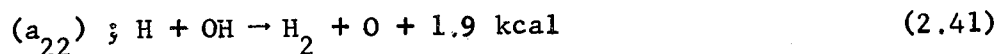


a été étudiée plusieurs fois au laboratoire depuis près de 30 ans. Néanmoins, une valeur définitive n'est pas encore certaine [Larkin et Thrush, 1964] et nous adoptons, pour des températures de l'ordre de 200°K à 300°K,

$$a_{21} = 2.5 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (2.40)$$

sans choisir de variation avec la température bien qu'elle puisse apparaître [Schott et Bird, 1964].

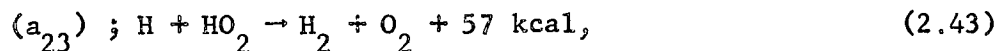
La formation de H_2 par la réaction



est exothermique. La valeur assez précise $D(OH) = 101.3 \text{ kcal}$ [Barrow, 1957] et celle très précise $D(H_2) = 103.2 \text{ kcal}$ [Herzberg et Monfils, 1960] indiquent la différence d'énergie avec une assez bonne précision. L'énergie d'activation est relativement élevée [Kaufman, 1964] et nous adoptons

$$a_{22} = 2 \times 10^{-13} T^{1/2} e^{-3400/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.42)$$

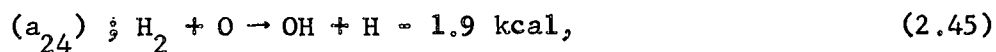
Quant à la formation de H_2 à partir de HO_2 , c'est-à-dire



elle apparaît plus rapide ; elle est intermédiaire entre (2.27) et (2.37) [Kaufman, 1964]. Ainsi, le coefficient de réaction peut être représenté par

$$a_{23} = 5 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-1000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.44)$$

Enfin, la réaction inverse de (2.41), qui est endothermique d'environ 2 kcal, doit être introduite également ; on écrit alors, avec une approximation suffisante pour



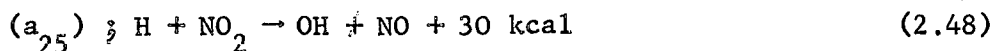
$$a_{24} = 5 \times 10^{-13} T^{1/2} e^{-4400/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.46)$$

De nombreuses discussions basées sur des déterminations expérimentales ont été publiées. Voir par exemple, Kaufman et Del Greco [1963], Clyne et Thrush [1963a], Clyne [1963], Fenimore et Jones [1964]. Le rapport a_{22}/a_{24} correspond ainsi à l'approximation

$$a_{22}/a_{24} = 0.4 e^{1000/T} \quad (2.47)$$

2.6. Les oxydes d'azote

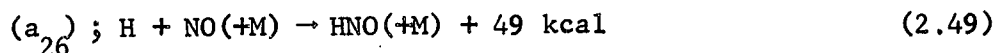
On pourrait encore penser à la disparition des atomes d'hydrogène par des réactions avec des oxydes d'azote telles que :



pour laquelle le coefficient de réaction est relativement élevé,

$$a_{25} = 2 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1},$$

ou



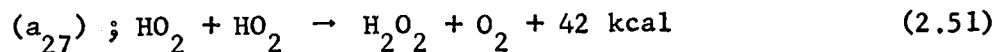
avec

$$a_{26} > 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.50)$$

Mais, on peut montrer [Nicolet, 1964] que l'atome d'hydrogène est soumis à d'autres réactions plus importantes. D'ailleurs, le problème des oxydes d'azote requiert une analyse différente [Nicolet, 1965a et b].

2.7. La molécule H_2O_2

Il reste à examiner un groupe de réactions résultant de la formation de H_2O_2 . Le processus



est suffisamment rapide aux températures normales de laboratoire [Foner et Hudson, 1962c]. Si $a_{27} = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ pour la température normale du laboratoire, on peut adopter la valeur

$$a_{27} = 5 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-1000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.52)$$

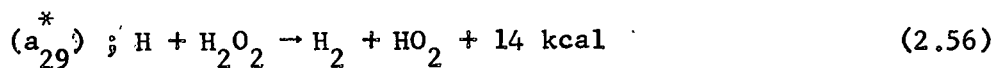
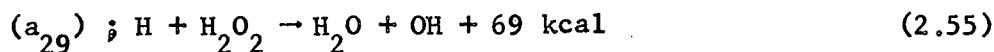
Dès lors, la décomposition de H_2O_2 par la radiation solaire est à envisager. Les conditions de photodissociation seront à déterminer en tenant compte des valeurs connues des sections efficaces. Néanmoins, on peut considérer la photodissociation



avec une valeur approximative du coefficient de dissociation

$$a_{28} \equiv J_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ sec}^{-1}. \quad (2.54)$$

La réaction de l'atome d'hydrogène avec H_2O_2 conduit à



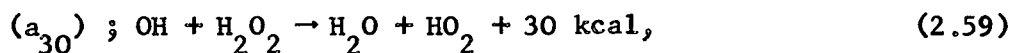
Il apparaît bien que (2.55) est plus rapide que (2.56), si on se base sur les diverses analyses expérimentales [Baldwin et Mayor, 1960 ; Baldwin et al. 1960 ; Foner et Hudson, 1962b ; Baldwin et al. 1964]. En tenant compte au mieux des divers résultats expérimentaux, nous écrivons

$$a_{29} = 5 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-3000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.57)$$

$$a_{29}^* = 5 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-4500/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2.58)$$

La réaction du radical OH avec H_2O_2 est beaucoup plus rapide que celle de l'atome d'hydrogène [Foner, 1964 ; Kaufman, 1964].

Pour

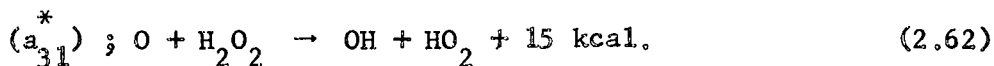
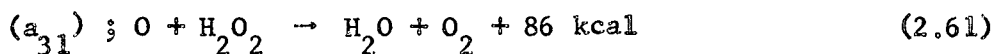


on écrira donc

$$a_{30} = 1.5 \times 10^{-12} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (2.60)$$

Une telle valeur conduit au rapport déduit par Baldwin et al. [1965] pour a_{30}/a_{19} à 773°K.

La réaction de l'atome d'oxygène avec H_2O_2 est aussi très importante par suite de l'abondance de cet atome dans la mésosphère. On a



En considérant les résultats de Foner et Hudson [1962 b], on admet que $a_{31} > a_{31}^*$. En écrivant

$$a_{31} = 1.5 \times 10^{-13} T^{1/2} e^{-2000/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad (2.63)$$

on obtient $a_{31} = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 293°K.

2.8. De cet ensemble de réactions, a_0 à a_{31} , on peut écrire l'équation générale

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{dn(H)}{dt} + \frac{dn(OH)}{dt} + \frac{dn(HO_2)}{dt} \right\} +$$

$$n(H) \left\{ a_{21} n(M) n(H) + [a_{14} n(M) + a_{22}] n(OH) + [a_{20} + a_{23}] n(HO_2) \right\}$$

$$+ a_{16} n^2(OH) + a_{17} n(OH) n(HO_2) + a_{27} n^2(HO_2) =$$

$$n(H_2O) J_{OH=H} + n(H_2O_2) [J_{H_2O_2} + a_{31}^* n(O)] + a_{24} n(O) n(H_2) \quad (2.64)$$

Tout autre type de production de H, OH, ou HO_2 peut évidemment être introduit dans cette équation. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point plus loin.

Le caractère essentiel de l'équation (2.64) est de faire apparaître les termes dépendant de l'atome d'hydrogène H et simultanément des deux oxydes OH et HO_2 . Ainsi, dans une région atmosphérique (stratosphère, par exemple) où la concentration de l'atome

d'hydrogène est négligeable par rapport à celle de OH et HO₂, on écrira avec une excellente approximation :

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{dn(\text{OH})}{dt} + \frac{dn(\text{HO}_2)}{dt} \right\} + a_{16} n^2(\text{OH}) + a_{17} n(\text{OH}) n(\text{HO}_2) + a_{27} n^2(\text{HO}_2) = P(\text{OH}) \quad (2.65)$$

où P(OH) est la moitié de la production du radical OH. D'ailleurs, dans ce cas, l'expression donnant la variation de l'hydrogène atomique s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{H})}{dt} + n(\text{H}) \left\{ a_0 n(\text{M}) n(\text{O}) + a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) + [a_2 + a_3] n(\text{O}_3) + \right. \\ \left. [a_{14} n(\text{M}) + a_{22}] n(\text{OH}) + [a_{15} + a_{20} + a_{23}] n(\text{HO}_2) + 2a_{21} n(\text{M}) n(\text{H}) + \right. \\ \left. [a_{29} + a_{29}^*] n(\text{H}_2\text{O}_2) \right\} = n(\text{H}_2\text{O}) J_{\text{OH-H}} + [a_5 n(\text{O}) + a_{19} n(\text{H}_2)] n(\text{OH}) + \\ a_{24} n(\text{H}_2) n(\text{O}). \end{aligned} \quad (2.66)$$

En ne conservant que les termes les plus importants de cette dernière équation appliquée au cas de l'équilibre, on peut écrire :

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{H})} \simeq \frac{a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) + [a_2 + a_3] n(\text{O}_3)}{a_5 n(\text{O}) + a_{19} n(\text{H}_2)} \simeq \frac{a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) + a_2 n(\text{O}_3)}{a_5 n(\text{O})} \quad (2.67)$$

Cette équation peut être utilisée dans la stratosphère lorsque l'atmosphère est soumise au rayonnement solaire. En effet, la valeur du terme $a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2)$ est très élevée ; elle atteint à peu près 10^5 sec^{-1} vers 20 km, est encore de l'ordre de 10 sec^{-1} à la stratopause

et diminue seulement jusqu'à 10^{-3} sec^{-1} au niveau de la mésopause. Il en résulte donc qu'il y a un équilibre entre H et OH pratiquement à tout instant dans la stratosphère et la mésosphère. Cependant, les conditions crépusculaire et nocturne changent cet aspect, car elles correspondent à une disparition ou à une diminution de l'atome d'oxygène. Néanmoins, il faut tenir compte que, dans la stratosphère, la valeur du terme $a_{19} n(\text{H}_2)$ est de l'ordre de 10^{-4} sec^{-1} et n'est donc pas a priori négligeable.

Il est évident que les considérations précédentes ne peuvent s'appliquer au-dessus de la mésopause. Dans la thermosphère inférieure, le terme $a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2)$ décroît très rapidement et il est nettement inférieur à 10^{-5} sec^{-1} à 100 km. De là, il n'est plus possible de considérer l'hydrogène atomique en équilibre photochimique. Sa distribution verticale doit tendre vers celle des constituants principaux de l'atmosphère. En fin de compte, il faut donc considérer que l'hydrogène atomique suit la distribution de mélange de l'atmosphère à 100 km et entre dans le cadre de l'équilibre chimique dans la mésosphère. Mais, par suite de la variation diurne de l'oxygène atomique, l'hydrogène atomique est également soumis à d'importantes variations dans la mésosphère inférieure et moyenne. Enfin, il est certain que, dans la stratosphère, son abondance est négligeable par rapport à OH et HO_2 .

Quant à HO_2 , il apparaît être presque partout en équilibre chimique dans le cas d'une atmosphère soumise au rayonnement solaire. On peut écrire, en effet,

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{HO}_2)}{dt} + n(\text{HO}_2) \left\{ J_{\text{HO}_2} + a_7 n(\text{O}) + [a_{15} + a_{20} + a_{23}] n(\text{H}) + \right. \\ \left. + a_{17} n(\text{OH}) + 2a_{27} n(\text{HO}_2) \right\} = [a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) + a_3 n(\text{O}_3)] n(\text{H}) + \\ + [a_4 n(\text{M}) n(\text{O}) + a_6 n(\text{O}_3)] n(\text{OH}) + [a_{29}^* n(\text{H}) + a_{30} n(\text{OH}) + a_{31}^* n(\text{O})] n(\text{H}_2\text{O}_2) \end{aligned} \quad (2.68)$$

La valeur du terme $a_7 n(O)$ est toujours supérieure à 10^{-3} sec^{-1} lorsque $n(O) \geq 10^8 \text{ cm}^{-3}$; on peut donc dire que l'équilibre est rapidement atteint partout, sauf dans la stratosphère inférieure où la concentration de l'oxygène atomique peut être relativement basse. Dès lors, dans la mésosphère où l'hydrogène atomique est suffisamment important, on a l'approximation :

$$\frac{n(\text{HO}_2)}{n(\text{H})} \simeq \frac{a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2)}{a_7 n(\text{O})} \quad (2.69)$$

Une telle relation ne peut être appliquée dans la stratosphère où on trouve, en tenant compte de (2.67), que l'approximation suivante est plus proche de la réalité pour des conditions de jour :

$$\frac{n(\text{HO}_2)}{n(\text{OH})} \simeq \frac{a_5}{a_7} \quad (2.70)$$

c'est-à-dire que OH et HO_2 ont des concentrations stratosphériques du même ordre de grandeur si l'eau oxygénée H_2O_2 ne joue pas un rôle trop important.

La présence de H_2O_2 peut s'exprimer par la relation

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} + n(\text{H}_2\text{O}_2) \left\{ J_{\text{H}_2\text{O}_2} + [a_{29} + a_{29}^*] n(\text{H}) + a_{30} n(\text{OH}) + [a_{31} + a_{31}^*] n(\text{O}) \right\} = 2a_{27} n^2(\text{HO}_2). \quad (2.71)$$

Le problème de la présence de H_2O_2 est sans grande importance dans la mésosphère, mais doit requérir une grande attention dans la stratosphère. Jusqu'à présent, aucune étude n'a encore été effectuée.

Un des aspects qu'il convient encore de discuter avant de clore cet examen des réactions où intervient l'hydrogène est la disparition finale de OH et HO₂, étant entendu que l'hydrogène atomique disparaît dans la stratosphère et dans la mésosphère sous l'une ou l'autre forme moléculaire. En reprenant l'équation (2.65) où il n'y a aucune production, on obtient l'équation :

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{dn(\text{OH})}{dt} + \frac{dn(\text{HO}_2)}{dt} \right\} = a_{16} n^2(\text{OH}) + a_{17} n(\text{OH}) n(\text{HO}_2) + a_{27} n^2(\text{HO}_2) \quad (2.72)$$

En introduisant l'approximation $a_{16} = a_{27} = \frac{1}{2} a_{17}$, ce qui est permis par suite de l'imprécision des coefficients de réaction, on obtient pour la valeur des concentrations $n(\text{OH})$ et $n(\text{HO}_2)$ à un certain instant t , lorsque les concentrations au départ sont $n_0(\text{OH})$ et $n_0(\text{HO}_2)$,

$$n(\text{OH}) + n(\text{HO}_2) = 1 / \left\{ \frac{1}{n_0(\text{OH}) + n_0(\text{HO}_2)} + (7.5 \pm 2.5) \times 10^{-12} t \right\}, \quad (2.73)$$

où les valeurs numériques correspondent aux conditions atmosphériques. Après un intervalle de temps de 4×10^4 sec, c'est-à-dire de l'ordre d'une nuit, la concentration totale n'est certainement pas plus élevée que

$$n(\text{OH}) + n(\text{HO}_2) = (3.5 \pm 1.0) \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \quad (2.74)$$

En d'autres termes, toute la production de OH et de HO₂ dans l'atmosphère éclairée par le soleil est réduite au cours de la nuit.

Finalement, si nous considérons la production, c'est-à-dire l'équation (2.65), nous pouvons obtenir des indications sur la production de OH et de HO₂ dans la stratosphère. En adoptant une concentration relative de 3×10^{-6} pour la vapeur d'eau, les temps requis pour atteindre 50% de l'équilibre photochimique sont les suivants :

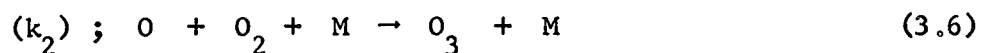
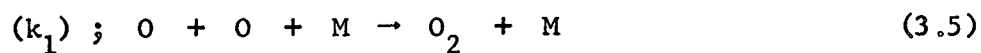
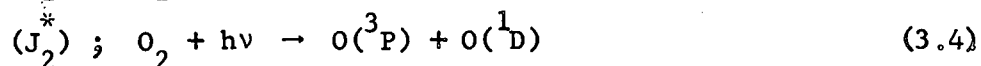
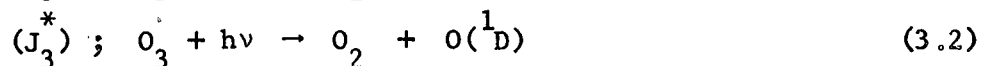
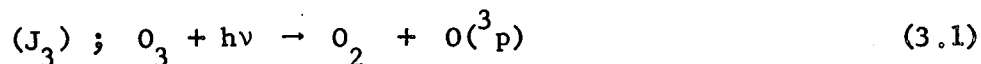
50 km	40 km	30 km	20 km
$1/2 J^{1/2}$	$1/4 J^{1/2}$	$1/8 J^{1/2}$	$1/16 J^{1/2}$

où J est le coefficient (sec^{-1}) de dissociation de H_2O . On voit ainsi que pour atteindre un maximum de concentration de OH et HO_2 au cours de la journée, il faut que J soit très élevé conduisant à 10^4 et 10^5 processus de dissociation par cm^3 . C'est pourquoi, le processus de dissociation de la vapeur d'eau dans la stratosphère et dans la mésosphère doit être connu avec une très grande précision avant de pouvoir être assuré des conditions physiques exactes. Nous reprenons d'ailleurs l'ensemble du problème dans ce qui suit en essayant d'introduire les meilleures approximations.

3. EFFET DES DIFFERENTS COMPOSES DE L'HYDROGENE DANS LA STRATOSPHERE

Il convient tout d'abord de simplifier les données du problème en rappelant que l'ozone est plus abondant que l'oxygène dans la stratosphère tandis que, pendant le jour, la mésosphère est caractérisée par une plus grande abondance d'atomes d'oxygène comparée à celle des molécules d'ozone. Ceci permet de traiter le problème stratosphérique avec l'oxygène atomique en équilibre ; dans la mésosphère, la photodissociation rapide de l'ozone permet de considérer l'équilibre photochimique pendant le jour.

Si nous reprenons les diverses réactions photochimiques et chimiques discutées dans la première et la seconde partie, on obtient donc l'ensemble suivant :



Il y a sans aucun doute d'autres réactions de l'ozone et de l'atome d'oxygène, en particulier celles avec les oxydes d'azote ou avec le méthane. Mais, nous considérons les 12 réactions précédentes comme celles qui doivent d'abord être introduites dans une analyse des conditions stratosphériques et mésosphériques. C'est pourquoi, on écrit sous une forme générale dans la stratosphère

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n(O_3) \left\{ J_3 + k_3 n(O) + a_6 n(OH) + [a_2 + a_3] n(H) \right\} =$$

$$k_2 n(M) n(O_2) n(O) \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn(O)}{dt} + n(O) [k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)] = \\ = 2 n(O_2) J_2 + n(O_3) J_3 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dans la stratosphère, on a les conditions d'équilibre donnant :

$$n(O) = \frac{2 n(O_2) J_2 + n(O_3) J_3}{k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)} \quad (3.15)$$

Si cette dernière valeur de la concentration d'oxygène atomique est introduite dans (3.13), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{n^2(O_3) k_3}{D} \left\{ 2J_3 + a_6 n(OH) + [a_2 + a_3] n(H) \right\} + \\ + \frac{n(O_3)}{D} \left\{ J_3 + a_6 n(OH) + [a_2 + a_3] n(H) \right\} \left\{ k_2 n(M) n(O_2) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2) - \right. \\ \left. - J_3 k_2 n(M) n(O_2) \right\} = \frac{2n(O_2) J_2}{D} \left\{ k_2 n(M) n(O_2) - k_3 n(O_3) \right\} \end{aligned} \quad (3.16)$$

où $D = k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)$ est le dénominateur de (3.15)

Deux simplifications s'imposent afin de permettre la comparaison avec les conditions stratosphériques définies par une atmosphère d'oxygène sans hydrogène (équations 1.12 et 1.14). La première simplification est de considérer l'inégalité

$$k_2 n(M) n(O_2) > k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2), \quad (3.17)$$

qui se justifie aisément, car $n(O_3)$ n'atteint jamais sa valeur limite et la valeur de $k_2 n(M) n(O_2)$ est supérieure à 10^{-2} sec^{-1} . L'autre simplification doit résulter de l'inégalité :

$$J_3 > a_6 n(\text{OH}) + [a_2 + a_3] n(\text{H}). \quad (3.18)$$

Une telle inégalité peut-être acceptée, car $n(\text{H})$ est négligeable, en tout cas, dans la stratosphère. Quant à $a_6 n(\text{OH})$, il n'est pas exclu a priori que sa valeur soit relativement élevée ; cependant, avec la valeur que nous avons acceptée pour a_6 , on peut utiliser l'inégalité (3.18).

En appliquant les conditions (3.17) et (3.18) dans (3.16) en vue d'assurer la plus grande simplification, on obtient :

$$\frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + 2n^2(\text{O}_3) \frac{J_3 k_3}{k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)} + n(\text{O}_3) \frac{J_3 [a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2)]}{k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)} = 2n(\text{O}_2) J_2. \quad (3.19)$$

Dans le cas de l'équilibre photochimique, on a

$$n^2(\text{O}_3) = \frac{k_2}{k_3} n(\text{M}) n^2(\text{O}_2) \frac{J_2}{J_3} \frac{1}{1 + [a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2)]/2k_3 n(\text{O}_3)} \quad (3.20)$$

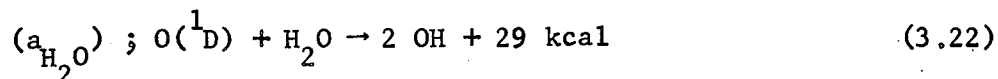
Ainsi, tout se passe comme si la photodissociation de l'ozone était augmentée. En effet, on peut écrire

$$(J_3)_{\text{effectif}} = J_3 \left\{ 1 + \frac{a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2)}{2k_3 n(\text{O}_3)} \right\} \quad (3.21)$$

Il apparaît donc clairement que, dans la stratosphère, la concentration d'ozone peut être influencée comme si le coefficient de photodissociation J_3 était augmenté. En d'autres termes, la concentration d'ozone stratosphérique peut être diminuée par l'effet de OH et HO₂.

Il a été démontré à suffisance dans la deuxième section que la recombinaison nocturne est telle que la concentration de OH et HO₂ est réduite à une valeur relativement basse qui ne peut avoir un effet

sur celle de l'ozone. Il est donc nécessaire pour qu'un effet se manifeste, comme Hampson l'a suggéré, que la production stratosphérique de OH et HO₂ soit relativement élevée. Il ne peut être évidemment question d'une photodissociation directe de H₂O, mais on peut reprendre le processus si souvent utilisé :



en considérant que les atomes O(¹D) proviennent de la photodissociation (3.2.).

Nous ne reprendrons pas ici toutes les possibilités, car il faut se rendre compte que les données d'observation, en même temps que les valeurs expérimentales ne présentent pas le caractère de précision requis pour une détermination aéronomique. L'équation (2.65) peut néanmoins être utilisée en considérant que P(OH) correspond à (3.22). En adoptant des conditions d'équilibre pour des raisons de simplification dans l'analyse du problème, [voir également (2.72)], nous écrivons :

$$a_{16} [n(\text{OH}) + n(\text{HO}_2)]^2 = n(\text{H}_2\text{O}) a_{\text{H}_2\text{O}} n[\text{O}(\text{}^1\text{D})] \quad (3.23)$$

Le nombre d'atomes O(¹D) dépend essentiellement de sa disparition par collision avec O₂ et N₂ et on écrit alors, sous la forme la plus simple,

$$n[\text{O}(\text{}^1\text{D})] = n(\text{O}_3) J_3^* / a_{\text{N}_2, \text{O}_2} n(\text{N}_2, \text{O}_2), \quad (3.24)$$

où $a_{\text{N}_2, \text{O}_2}$ est à comparer à $a_{\text{H}_2\text{O}}$ de (3.23). On a, en effet, (3.23 et 24),

$$[n(\text{OH}) + n(\text{HO}_2)]^2 = \frac{n(\text{H}_2\text{O}) a_{\text{H}_2\text{O}} n(\text{O}_3) J_3^*}{n(\text{N}_2, \text{O}_2) a_{\text{N}_2, \text{O}_2} a_{16}} \quad (3.25)$$

On ne connaît pas la valeur des coefficients a_{H_2O} et a_{N_2, O_2} . En admettant des sections efficaces analogues à celles d'une collision cinétique, on adopte les conditions optima pour l'effet de OH et HO₂. C'est pourquoi il est assez tentant de considérer l'expression suivante en vue de représenter les conditions physiques sous leur forme la plus simple :

$$n(OH) + n(HO_2) = [f(H_2O) n(O_3) J_3^* / a_{16}]^{1/2} \quad (3.26)$$

où $f(H_2O)$ est le rapport de mélange de la vapeur d'eau. En utilisant l'expression (3.26) dans l'équation (3.21) on obtient, avec $a_5 \simeq a_7$

$$(J_3)_{\text{effectif}} = J_3 \left\{ 1 + \frac{a_5}{2k_3} \left[\frac{f(H_2O) J_3^*}{n(O_3) a_{16}} \right]^{1/2} \right\} \quad (3.27)$$

La valeur du terme de correction dépend donc bien de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère comme Hampson l'a suggéré. Le calcul exact de l'effet ne peut être fait. Il requiert en particulier une connaissance précise des coefficients a_5 , a_{16} , k_3 , a_{H_2O} et a_{N_2, O_2} .

De plus, il dépend de conditions physiques ne correspondant pas à l'équilibre photochimique des constituants OH et HO₂. Néanmoins, il convient d'écrire l'équation utilisée dans la stratosphère (3.20) sous la forme suivante extrêmement simplifiée en utilisant (3.27), afin d'indiquer clairement quelles sont les modifications essentielles par rapport à l'équation utilisée dans toutes les études de l'ozone stratosphérique;

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_3} \frac{1}{1 + \frac{a_5}{2k_3} \left[\frac{f(H_2O) J_3^*}{n(O_3) a_{16}} \right]}$$

En utilisant des valeurs numériques même approximatives, on peut se rendre compte qu'un effet de correction est possible même dans

le cas d'une stratosphère à faible contenu en vapeur d'eau (voir ce volume, Houghton). Néanmoins, l'incertitude dans les valeurs de la plupart des coefficients est telle qu'il est préférable de ne pas tenter pour le moment des déterminations numériques. En tout cas, toutes les variations dépendent des valeurs respectives des deux coefficients $2k_3 n(O_3)$ et $a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)$ dans la stratosphère.

4. EFFET DE L'HYDROGENE ATOMIQUE DANS LA MESOSPHERE.

Les diverses réactions (3.1) à (3.12) et l'équation (3.13) constituent également la base d'une étude de l'effet de l'hydrogène atomique dans la mésosphère. Cependant, au lieu de l'équation (3.14), on utilise l'équation suivante où on tient compte de la recombinaison des atomes, (3.5),

$$\begin{aligned} \frac{dn(O)}{dt} + 2k_1 n(M) n^2(O) + [k_2 n(M) n(O_2) + k_3 n(O_3) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)]n(O) = \\ = 2 n(O_2) J_2 + n(O_3) J_3 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dans une atmosphère éclairée par le soleil, l'ozone est en équilibre photochimique, car $J_3^{-1} = 100$ sec. Donc, (3.13) s'écrit

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2 n(M) n(O_2)}{J_3 + k_3 n(O) + [a_2 + a_3] n(H) + a_6 n(OH)} \equiv \frac{k_2 n(M) n(O_2)}{J_{3a}} \quad (4.2)$$

qui peut être comparée à (1.9) où l'hydrogène n'intervient pas.

Puisque OH et HO₂ seront en équilibre dans une atmosphère où l'atome d'hydrogène l'emporte, on peut écrire avec une approximation suffisante, (2.67 et 69),

$$[a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2)]n(\text{O}) = 2a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) n(\text{H}) + [a_2 + a_3] n(\text{O}_3) n(\text{H}) + a_6 n(\text{O}_3) n(\text{OH}). \quad (4.3)$$

En utilisant (4.2.) et (4.3) dans l'expression (4.1), on obtient

$$\frac{dn(\text{O})}{dt} + 2k_1 n(\text{M}) n^2(\text{O}) + 2n(\text{O}_3) \left\{ k_3 n(\text{O}) + [a_2 + a_3] n(\text{H}) + a_6 n(\text{OH}) \right\} = 2n(\text{O}_2)J_2 - 2a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) n(\text{H}) \quad (4.4)$$

On voit immédiatement que la valeur du rapport $k_3 n(\text{O}) / [a_2 + a_3] n(\text{H})$ va déterminer les propriétés mésosphériques de l'atome d'oxygène et, par conséquent, de l'ozone. Au surplus, l'effet de soustraction du 2e terme du second membre de (4.4) peut également intervenir si la valeur de $n(\text{H})$ est suffisamment élevée.

En remplaçant $n(\text{O}_3)$ dans (4.4) par sa valeur (4.2), on obtient

$$\frac{dn(\text{O})}{dt} + n^2(\text{O}) 2k_1 n(\text{M}) \left\{ 1 + \frac{k_2 k_3 n(\text{O}_2)}{k_1 J_{3a}} \right\} + n(\text{O}) \frac{2k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)}{J_{3a}} \left\{ [a_2 + a_3] n(\text{H}) + a_6 n(\text{OH}) \right\} = 2n(\text{O}_2)J_2 - 2a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) n(\text{H}). \quad (4.5)$$

Cette dernière équation diffère de (1.10), où l'hydrogène n'intervient pas, par divers aspects. La valeur de J_{3a} peut être différente de celle de J_3 (voir équation 4.2) si $a_2 n(\text{H})$ tend vers 10^{-2} sec^{-1} . Une valeur de $n(\text{H}) = 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ correspond, en effet, à 10^{-2} sec^{-1} . En outre, le coefficient de $n(\text{O})$ est bien lié au rapport $k_3 n(\text{O}) / a_2 n(\text{H})$. Enfin, la production est réduite si $n(\text{H})$ atteint une valeur de l'ordre de 10^8 cm^{-3} . Il est donc clair que l'ozone mésosphérique

dépend de l'hydrogène atomique. Le fait que l'atome d'oxygène est éliminé continuellement par l'hydrogène change complètement les conditions simples d'une atmosphère d'oxygène et d'azote. C'est pourquoi, en réécrivant (4.5) sous la forme

$$\frac{dn(O)}{dt} + n^2(O) 2k_1 n(M) \left\{ 1 + \frac{k_2 k_3 n(O)}{k_1 J_{3a}} \left[1 + \frac{a_2 n(H)}{k_3 n(O)} \right] \right\} = 2n(O_2)J_2 - 2a_1 n(M) n(O_2) n(H), \quad (4.6)$$

on fait apparaître l'importance des termes où intervient l'hydrogène atomique. C'est pourquoi la distribution verticale de l'atome d'hydrogène doit être déterminée avec précision. En reprenant les valeurs des rapports (2.67) et (2.69) correspondant respectivement à $n(OH)/n(H)$ et $n(HO_2)/n(H)$, on s'aperçoit qu'ils sont inférieurs à l'unité au-dessus de 60 km (où $a_1 n(M) n(O_2) \leq 1$) dès que la concentration de l'oxygène atomique dépasse $10^{11.2} \text{ cm}^{-3}$. A 70 km, le rapport est inférieur à l'unité si $n(O) \geq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Au niveau de la mésopause où $a_1 n(M) n(O_2)$ est de l'ordre de 10^{-3} sec^{-1} , il est clair que $n(H) > n(OH) + n(HO_2)$, car la concentration d'atomes d'oxygène requise ($\geq 10^8 \text{ cm}^{-3}$) est toujours atteinte quelles que soient les conditions physiques.

On arrive ainsi à la conclusion que si l'atome d'hydrogène suit une distribution verticale de mélange dans la thermosphère inférieure, [Kockarts et Nicolet, 1962 et 1963], il n'y a aucune difficulté à admettre la même distribution au niveau de la mésopause. Ainsi, si la concentration des atomes d'hydrogène est 10^7 cm^{-3} à 100 km, on atteint au niveau de la mésopause une concentration de l'ordre de 10^8 cm^{-3} . De là, les conditions à la mésopause indiquent que $a_2 n(H) \simeq 2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ doit être supérieur à $k_3 n(O)$, particulièrement lorsque la température est très basse. En outre, le 2e terme du second membre de (4.6) est de

l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$, c'est-à-dire diminue la production réelle $2n(\text{O}_2)J_2 \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ d'une certaine valeur. En d'autres termes, il est clair que l'atome d'hydrogène intervient dans la distribution mésosphérique de l'ozone. En conséquence, il faut reprendre tout le problème de la stratosphère, où ce sont les composés (OH , HO_2 , H_2O_2 , ...) qui interviennent, jusqu'au sommet de la mésosphère où l'hydrogène atomique est la catalyseur. Il convient, toutefois, de rappeler que la région de transition des composés à l'atome d'hydrogène n'est pas une région que l'on peut considérer comme étant parfaitement définie en tout temps. Les conditions de jour et de nuit modifient profondément les effets de l'oxygène atomique et il a été démontré à suffisance (équations 2.72 et suivantes) que les conditions d'équilibre ne peuvent être utilisées partout dans la stratosphère et dans la mésosphère. Il existe une telle variation entre le jour et la nuit que l'on peut prévoir des différences dues aux saisons et aux effets de latitude. En tout cas, il convient d'être très prudent avant de tirer des conclusions de caractère dynamique ou même énergétique des observations de l'ozone atmosphérique dans la stratosphère et dans la mésosphère, en particulier en essayant d'apporter des conclusions météorologiques alors qu'il s'agit d'abord d'une transformation chimique.

5. L'ORIGINE DE L'HYDROGENE ATOMIQUE ET CONCLUSIONS.

Il n'est pas difficile d'imaginer que la dissociation de la vapeur d'eau est à la base de la présence d'atomes d'hydrogène dans la mésosphère et dans la thermosphère. Le problème thermosphérique de l'hydrogène atomique (voir Bates et Patterson, 1961 ; Kockarts et Nicolet, 1962 et 1963) indique qu'une libération continue $F_E(\text{H})$ d'hydrogène atomique existe. Elle correspond à un flux de diffusion $F_D(\text{H})$ qui est de l'ordre de quelque $3 \times 10^7 \text{ atomes cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Si on admet qu'un tel flux est compensé par celui de la vapeur d'eau

$F_D(\text{H}_2\text{O}) = 1.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, on obtient pour valeur du rapport de mélange vapeur d'eau - air, environ 3×10^{-6} qui correspond donc à une stratosphère sèche telle qu'elle est décrite par Houghton dans ce volume.

En continuant l'analyse, on voit que le rapport [Nicolet, 1964] $n(\text{CH}_4)/n(\text{M}) = 1.5 \times 10^{-6}$ et que le flux de diffusion $F_D(\text{CH}_4) = 7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. En conséquence, la comparaison des flux de diffusion CH_4 , H_2O et H indique la possibilité que la diffusion moléculaire (non-turbulente) dans la stratosphère est suffisante pour maintenir le flux de libération de l'hydrogène atomique. Néanmoins, Bates et Nicolet [1965] ont attiré récemment l'attention sur le fait que des réactions inattendues pourraient éventuellement modifier des conclusions aussi simples que celles qui précèdent. De même, il faut bien admettre que la diffusion turbulente au niveau de la mésopause modifie une distribution d'équilibre telle que celle de la vapeur d'eau. Cependant, quels que soient les divers types de production d'atomes d'hydrogène ou de OH , H_2 , HO_2 , H_2O_2 et H_2O , il n'en résulte pas moins qu'il faut tenir compte : (1) de l'oxydation du méthane par les atomes d'oxygène dès la stratosphère soumise au rayonnement solaire et de la production simultanée de la vapeur d'eau ; (2) d'un transport vers la troposphère de cette vapeur d'eau ; (3) d'une dissociation de H_2O correspondant à la photodissociation aux plus hautes altitudes et à des processus secondaires à l'altitude de la stratosphère inférieure et (4) à une différence définitive entre les problèmes stratosphériques et mésosphériques.

En terminant, il convient peut-être de dire encore que des déterminations expérimentales des coefficients de réaction et des sections efficaces d'absorption sont nécessaires, car leur imprécision est trop manifeste. De même, les observations stratosphériques et mésosphériques doivent être répétées afin d'élever le niveau de précision. En particulier, il conviendrait d'être assuré en même temps d'une valeur précise de la radiation ultraviolette solaire et de valeurs absolues

certaines de l'ozone atmosphérique. Enfin, il faut souligner qu'une connaissance élémentaire des processus physiques dans la stratosphère et dans la mésosphère est requise avant de passer à l'extrapolation explicative de la très haute atmosphère de la Terre et surtout celle des autres planètes.

BIBLIOGRAPHIE

Il n'est pas possible de reprendre ici tous les travaux concernant l'ozone atmosphérique. Il faut tenir compte des divers exposés publiés dans ce volume ; il en est d'ailleurs de même de ceux concernant la vapeur d'eau et divers types de réaction. En conséquence, les références suivantes rappellent l'un ou l'autre travail de base ou des publications se situant en dehors du cadre météorologique.

BIBLIOGRAPHIE

- ASHMORE, P.G. and LEVITT, B.P., Further studies of induction periods in mixtures of H₂, O₂ and CO₂., p. 45, in : 7th Symposium, on Combustion, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
- ASHMORE, P.G. and TYLER, B.J., Reaction of hydrogen atoms with nitrogen dioxide, Trans. Faraday Soc., 58, 1108, 1962.
- BALDWIN, R.R. and GOWE, D.W., The inhibition of the hydrogen + oxygen reaction by formaldehyde, Trans. Faraday Soc., 58, 1788, 1962.
- BALDWIN, R.R., JACKSON, D., WALKER, R.W. and WEBSTER, S.J., The use of the hydrogen-oxygen reaction in evaluating velocity constants, in : 10th Symposium on Combustion, 1965.
- BALDWIN, R.R. and MAYOR, L., The mechanism of the hydrogen + oxygen reaction in aged boric-acid-coated vessels, Trans. Faraday Soc., 56, 103, 1960.
- BALDWIN, R.R., MAYOR, L. and DORAN, P., The second limit of the hydrogen + oxygen reaction in boric-acid-coated vessels, Trans. Faraday Soc., 56, 93, 1960.
- BARROW, R.F., The B²Σ⁺ - A²Σ⁺ band systems of OH and OD, Ark. Fys., 11, 281, 1957.
- BARTH, C.A., Three-body reactions, Ann. Géophys., 20, 182, 1964.
- BASS, A.M. and GARVIN, D., Analysis of the hydroxyl radical vibration rotation spectrum between 3900 A and 11500 A, J. Molecular Spectrosc., 9, 114, 1962.
- BATES, D.R. et NICOLET, M., Théorie de l'émission du spectre de la molécule OH dans le spectre du ciel nocturne, Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 230, 1943, 1950a.
- BATES, D.R. and NICOLET, M., Atmospheric hydrogen, Pub. Astronom. Soc. Pacific, 62, 106, 1950b.
- BATES, D.R. and NICOLET, M., The photochemistry of atmospheric water vapor, J. Geophys. Res., 55, 301, 1950c.

- BATES, D.R. and NICOLET, M., Atmospheric hydrogen, Planet. Sp. Sci., 13, 905, 1965.
- BATES, D.R. and PATTERSON, T.N.L., Hydrogen atoms and ions in the thermosphere and exosphere, Planet. Sp. Sci., 5, 257, 1961.
- BENSON, S.W., The foundations of chemical kinetics, 703 pp., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960.
- BENSON, S.W. and AXWORTHY, A.E., Jr., Mechanism of the gas phase, thermal decomposition of ozone, J. Chem. Phys., 26, 1718, 1957.
- BULEWICZ, E.M. and SUGDEN, T.M., The catalyzed recombination of atomic hydrogen and hydroxyl radicals, Proc. Roy. Soc., A 277, 143, 1964.
- CASHION, J.K. and POLANYI, J.C., Infrared chemiluminescence from the gaseous reactions atomic H plus O₂, J. Chem. Phys., 30, 316, 1959.
- CASTELLANO, E. und SCHUMACHER, H.J., Die Kinetik des photochemischen Zerfalles von Ozon in rot-gelbem Licht, Zeit. Phys. Chem., 34, 198, 1962.
- CAWTON, T.M. and MCKINLEY, J.D., Near infrared emission spectrum of the H, O₃ reaction, J. Chem. Phys., 24, 585, 1956.
- CHARTES, P.E. and POLANYI, J.C., An improved technique for the observation of infrared chemiluminescence : resolved infrared emission of OH arising from the system H+O₂, Canad. J. Chem., 38, 1742, 1960.
- CLYNE, M.A.A., Rates of some atomic reactions involving hydrogen and oxygen, pp. 211-218, in : Ninth Symposium on Combustion, Academic Press, New York, 1963.
- CLYNE, M.A.A. and THRUSH, B.A., Reaction of oxygen atoms with hydrogen, Nature, 189, 135, 1961.
- CLYNE, M.A.A. and THRUSH, B.A., Rates of elementary processes in the chain reaction between hydrogen and oxygen. I. Reactions of oxygen atom., Proc. Roy. Soc., A275, 544, 1963a.

- CLYNE, M.A.A. and THRUSH, B.A., Rates of elementary processes in the chain reaction between hydrogen and oxygen. II. Kinetics of the reaction of hydrogen atoms with molecular oxygen, Proc. Roy. Soc., A275, 559, 1963b.
- CONNES, J. et GUSH, H.P., Etude du ciel nocturne dans le proche infrarouge, J. Phys. Rad., 21, 645, 1960.
- DIXON, R.N. and MASON, B.F., Luminescence from the H-O₂ reaction, Nature, 197, 1198, 1963.
- DIXON-LEWIS, G., SUTTON, M.M. and WILLIAMS, A., The kinetics of hydrogen atom recombination, Disc. Faraday Soc., 33, 205, 1962.
- DIXON-LEWIS, G., SUTTON, M.M. and WILLIAMS, A., Some reactions of hydrogen atoms and simple radical at high temperatures, in : 10th Symposium on Combustion, 1965.
- DIXON-LEWIS, G. and WILLIAMS, A., Role of hydroperoxyl in hydrogen-oxygen flames, Nature, 196, 1309, 1962.
- DIXON-LEWIS, G. and WILLIAMS, A., Methods of studying chemical kinetics in flames, Quart. Revs., London, 17, 243, 1963.
- ENGLEMAN, R., Jr., The vibrational state of hydroxyl radicals produced by flash photolysis of a water-ozone-argon mixture, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4193, 1965.
- EUCKEN, A. and PATAT, T., Die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonbildung, Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 62 (Suppl. 45) and Zeit. Phys. Chemie, B 33, 459, 1936.
- FALLON, R.J. TOBIAS, I. and VANDERSLICE, J.T., Potential energy curves for OH, J. Chem. Phys., 34, 167, 1961.
- FENIMORE, C.P. and JONES, G.W., Rate of reaction, O + H₂ → OH + H, in flames, J. Phys. Chem., 65, 993, 1964.
- FENIMORE, C.P. and JONES, G.W., Radical recombination and heat evolution in H₂ - O₂ flames, in : 10th Symposium on Combustion, 1965.
- FONER, S.N., Free radicals and unstable molecules, Science, 143, 441, 1964.

- FONER, S.N. and HUDSON, R.L., Ionization potential of the free HO₂ radical and the H - O₂ band dissociation energy, J. Chem. Phys., 23, 1364, 1955.
- FONER, S.N. and HUDSON, R.L., Mass spectrometry of inorganic free radicals, Advances in Chemistry, 36, 34, 1962a.
- FONER, S.N. and HUDSON, R.L., Ionization and dissociation of hydrogen peroxide by electron impact, J. Chem. Phys., 36, 2676, 1962b.
- FONER, S.N. and HUDSON, R.L., Mass spectrometry of the HO₂ free radical, J. Chem. Phys., 36, 2681, 1962c.
- FORBES, G.S. and HEIDT, L.J., The influence of water upon the photolysis of ozone at $\lambda\lambda$ 280, 254 and 210 m μ , J. Amer. Chem. Soc., 56, 1671, 1934.
- FRISTROM, R.M., Radical concentrations and reactions in a methane-oxygen flame, pp. 560-572, in : Ninth Symposium on Combustion, Academic Press, New York, 1963.
- GARVIN, D., Chemically induced vibrational excitation : A study of hydroxyl radicals formed in the H + O₃ atomic flame, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3173, 1959.
- GARVIN, D., BROIDA, H.P. and KOSTOWSKI, H.J., Chemically induced vibrational excitation : hydroxyl radical emission in the 1-3 micron region produced by the H + O₃ atomic flame, J. Chem. Phys., 32, 880, 1960 and 37, 193, 1962.
- GARVIN, D. and MCKINLEY, J.D., Rate of the reaction : H + O₃ \rightarrow OH + O₂. An analysis of a product emitter flame, J. Chem. Phys., 24, 1256, 1956.
- GIGUERE, P.A., Revised values of the O-O and O-H bond dissociation energies, J. Chem. Phys., 30, 322, 1959.
- HAMPSON, J., Photochemical behavior of the ozone layer, CARDE Technical Note, July 1964.
- HEIDT, L.J. and FORBES, G.S., The photolysis of dry ozone at λ 208, at λ 254 and at λ 280 m μ , J. Amer. Chem. Soc., 56, 2365, 1934.
- HERZBERG, G. and MONFELS, A., The dissociation energies of the H₂, HD and D₂ molecules, J. Molecular Spectrosc., 5, 482, 1960.

- JONES, W.M. and DAVIDSON, N., The thermal decomposition of ozone in a shock tube, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2868, 1962.
- KAUFMAN, F., Aeronomic reactions involving hydrogen. A review of recent laboratory studies, Ann. Géophys., 20, 106, 1964.
- KAUFMAN, F. and DEL GRECO, F.P., Fast reactions of OH radicals, pp. 659-666, in : Ninth Symposium on Combustion, Academic Press, New York, 1963.
- KAUFMAN, F. and KELSO, J.R., Rate constant of the reaction $O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$ J. Chem. Phys., 40, 1162, 1964, and Disc. Faraday Soc., 37, 26, 1964.
- KOCKARTS, G. et NICOLET, M., Le problème aéronomique de l'hélium et de l'hydrogène neutres, Ann. Géophys., 18, 269, 1962.
- KOCKARTS, G. et NICOLET, M., L'hélium et l'hydrogène atomique au cours d'un minimum d'activité solaire, Ann. Géophys., 19, 370, 1963.
- KRETSCHMER, C.B. and PETERSEN, H.L., Kinetics of three-body atom recombination, J. Chem. Phys., 39, 1772, 1963.
- LARKIN, F.S and THRUSH, B.A., Recombination of hydrogen atoms in the presence of atmospheric gases, Disc. Faraday Soc., 37, 112, 1964.
- LARKIN, F.S. and THRUSH, B.A., The kinetics of hydrogen-atom recombination, in : 10th Symposium on Combustion, 1965.
- MARSHALL, T.C., Studies of atomic recombination of N, H, and O by paramagnetic resonance, Phys. Fluids, 5, 743, 1962.
- MATHIAS, A. and SCHIFF, H.I., Role of excited molecules in a stream of electrically discharged oxygen, J. Chem. Phys., 40, 3118, 1964a.
- MATHIAS, A. and SCHIFF, H.I., Mass spectrometric studies of atom reactions, Part 4 - Kinetics of O_3 formation in a stream of electrically discharged O_2 , Disc. Faraday Soc., 37, 38, 1964b.

- MCKINLEY, J.D., Jr., GARVIN, D. and BOUDART, M.J., Production of excited hydroxyl radicals in the hydrogen atom-ozone reaction, J. Chem. Phys., 23, 784, 1955.
- McNESBY, J.R., TANAKA, I. and OKABE, H., Primary processes in the vacuum ultraviolet photolysis of water and ammonia, J. Chem. Phys., 36, 605, 1962.
- MORGAN, J.E. and SCHIFF, H.I., Recombination of oxygen atoms in the presence of inert gases, J. Chem. Phys., 38, 1495, 1963.
- NICOLET, M., Introduction to chemical aeronomy, Disc. Faraday Soc., 37, 7, 1964.
- NICOLET, M., Nitrogen oxides in the chemosphere, J. Geophys. Res., 70, 679-689, 1965a.
- NICOLET, M., Ionospheric processes and nitric oxide, J. Geophys. Res., 70, 691-701, 1965b.
- NICOLET, M., Le problème physique de la stratosphère à la mésosphère, Proc. Roy. Soc., 1965, to be published.
- PHILLIPS, L.F. and SCHIFF, H.I., Reactions of hydrogen atoms with nitrogen di-oxide and with ozone, J. Chem. Phys., 37, 1233, 1962.
- RONEY, P.L., On the influence of water vapour on the distribution of stratospheric ozone, CARDE Technical Report, 527, May 1965.
- ROSENFELD, J.L.J. and SUGDEN, T.M., Burning velocity and free radical recombination rates in low temperature hydrogen flames. II. Rate constants for recombination reactions, Combustion and Flame, 8, 44, 1964.
- SCHOTT, G.L. and BIRD, P.F., Kinetic studies of hydroxyl radicals in shock waves. IV. Recombination rates in rich hydrogen-oxygen mixtures, J. Chem. Phys., 41, 2869, 1964.
- STEACIE, E.R.W., Atomic and free radical reactions, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.
- WALLACE, L., The OH nightglow emission, J. Atm. Sci., 19, 1, 1962.

- WONG, E.L. and POTTER, A.E., Jr., Reaction rates of hydrogen, ammonia, and methane with mixtures of atomic and molecular oxygen, J. Chem. Phys., 39, 2211, 1963.
- ZASLOWSKY, J.A., URBACH, H.B., LEIGHTON, F., WNUK, R.J. and WOJTOWICZ, J.A., The kinetics of the homogeneous gas phase thermal decomposition of ozone, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2682, 1960.