

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 89 - 1971

**Photochimie de l'ozone dans la stratosphère
sous l'action des oxydes d'azote
et des composés de l'hydrogène
par M. NICOLET**

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

L'article "Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et des composés de l'hydrogène" a été rédigé à la suite des problèmes soulevés par le vol des avions supersoniques dans la stratosphère et sera publié dans les Bulletins de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences 1971.

VOORWOORD

Het artikel "Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et des composés de l'hydrogène" werd geschreven naar aanleiding van de vraagstukken die zich stellen door de vlucht van supersonische vliegtuigen in de stratosfeer. Het zal verschijnen in de Mededelingen van de Koninklijke Academie van België, Klasse der Wetenschappen, 1971.

FOREWORD

This article "Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et des composés de l'hydrogène" was written in order to consider the possible action in the stratosphere of minor constituents injected by SST and will be published in the Bulletins de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences 1971.

VORWORT

Dieses Artikel "Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et des composés de l'hydrogène" wurde geschrieben um die angängige Wirkungen der Bestandteile der Gasen die, weshalb des über Schallgeschwindigkeit Fluges der Flugzeuge, in der Stratosphäre injiziert werden, zu beschreiben. Es wird in die "Bulletins de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences, 1971", herausgegeben werden.

PHOTOCHIMIE DE L'OZONE DANS LA STRATOSPHERE SOUS L'ACTION DES OXYDES D'AZOTE ET DES COMPOSES DE L'HYDROGENE

par

M. NICOLET

Résumé

Une discussion élémentaire de l'effet possible de constituants mineurs sur l'ozone stratosphérique indique qu'il n'y a aucun effet direct sur les molécules d'ozone comme il est toujours envisagé mais sur l'atome d'oxygène.

L'action catalytique de la vapeur d'eau se manifeste, après sa destruction par l'atome d'oxygène dans l'état 1D , par la présence des radicaux OH et HO₂. Lorsque le rapport de mélange de H₂O dépasse 3×10^{-6} , une réduction de l'ozone se manifeste dans la stratosphère supérieure. L'action catalytique des oxydes d'azote requiert une concentration de molécules NO₂ supérieure à 10^9 molécules par cm³ au-dessus de 25 km.

L'injection de vapeur d'eau et d'oxyde nitrique au-dessus de la tropopause peut provoquer une réduction de la concentration dans la stratosphère supérieure si elle augmente les rapports de mélange au-delà de 3×10^{-6} et de 3×10^{-9} pour H₂O et pour NO₂.

Dans la stratosphère inférieure (< 25 km) il faut introduire les phénomènes dynamiques, car il y a rupture complète de l'équilibre photochimique de l'ozone qui requiert plusieurs années.

Samenvatting

De aard van de minderheidsbestanddelen wordt bestudeerd, die de stratosferische ozon beïnvloeden. Het resultaat van berekeningen wordt meegedeeld. Er wordt aangetoond dat de ozonmoleculen praktisch niet rechtstreeks beïnvloed worden ; dit in tegenstelling met de gangbare opinies. Alle reacties hebben betrekking op atomaire zuurstof die in fotochemisch evenwicht is met ozon.

Een katalytische vernietiging van ozon door waterdamp gebeurt door reacties met hydroxyl of hydroperoxyl radicalen die ontstaan door de oxydatie van water door aangeslagen zuurstofatomen O(1D). Wanneer de mengingsverhouding van H₂O groter wordt dan 3×10^{-6} zal de ozon afnemen in de opperstratosfeer. De katalytische vernietiging door stikstofoxydes vereist boven de 25 km hoogte een dichtheid van deze laatste die groter is dan 10^9 moleculen per cm³.

Toevoeging van waterdamp en stikstofoxyde boven de tropopause kan vermindering van de ozondichtheid veroorzaken wanneer de mengingsverhoudingen groter worden dan 3×10^{-6} en 3×10^{-9} voor H₂O en NO₂ onderscheidelijk.

In de lagere stratosfeer (< 25 km) moet men rekening houden met dynamische verschijnselen aangezien er een volledige verbreking is van het fotochemisch evenwicht van de ozon, dat slechts na verscheidene jaren bereikt wordt.

Abstract

The nature of the minor constituents which may have a controlling effect on the stratospheric ozone is discussed and the results of calculation are given. It is shown that there is practically no direct action on the ozone molecules as it is always assumed. All reactions involve atomic oxygen in photochemical equilibrium with ozone.

A catalytic destruction of ozone by water vapor occurs through reactions of hydroxyl and hydroperoxyl radicals produced in the oxidation of H_2O by excited oxygen atoms $\text{O}(^1\text{D})$. With mixing ratios greater than 3 ppmv, water vapor represents a significant ozone-destroying agent in the upper stratosphere. The catalytic destruction by nitrogen oxides requires a concentration of NO_2 molecules greater than 10^9 cm^{-3} above 25 km.

Injection of water vapor and of nitric oxide at stratospheric levels will have a controlling effect on the ozone concentration in the upper stratosphere if it leads to mixing ratios greater than 3 ppmv and 3 ppbv for H_2O and NO_2 , respectively.

In the lower stratosphere ($< 25 \text{ km}$) dynamic considerations must be introduced since there is a complete departure from photochemical equilibrium conditions which require several years.

Zusammenfassung

Eine elementare Untersuchung zeigt dass die minderweitige Bestandteile keine direkte Wirkung auf das Ozon der Stratosphäre haben zuwider was vorher gedacht wurde. Die Bestandteile wirken nur auf die Sauerstoff Atome.

Der Wasserdampf wird durch die Sauerstoff Atome in ^1D Stand zerstört und liefert OH und HO_2 Radikale. Eine Reduktion der Ozongase beginnt wenn die H_2O relative Menge 3×10^{-6} überschreitet. Die catalytische Wirkung der Stickstoff Oxyde erfordert eine Verdichtung von 10^9 NO_2 Molekullen pro cubik centimeter für Höhen grosser als 25 km.

Die Injektion Wasserdampfes und Stickstoff Oxyde über die Tropopause kann eine Reduktion der Ozondichte in der höheren Stratosphäre anfordern wenn die H_2O und NO_2 relative Mengen 3×10^{-6} und 3×10^{-9} überschreiten.

In der unteren Stratosphäre ($< 25\text{km}$) muss man den dynamische Transportmechanismus betrachten denn in diesem Höhe Bereich wird das Photochemische Equilibrium das mehre Jahre braucht um sich einzusetzen, zerstört.

INTRODUCTION

Le problème de l'ozone dans la stratosphère requiert une attention spéciale parce que les conditions photochimiques sont nettement différentes lorsqu'on passe de la stratopause (~ 50 km) à la tropopause (≤ 15 km). Tout d'abord, les conditions aéronomiques sont telles qu'il est toujours possible de considérer l'équilibre photochimique à la stratopause comme base de l'analyse alors que, dans la basse stratosphère, il faut admettre une rupture permanente de l'équilibre. Ensuite, l'introduction de constituants minoritaires dans la stratosphère inférieure conduit à des réactions chimiques plus compliquées que dans la stratosphère supérieure et dans la mésosphère. De plus, l'état de la tropopause et de là celui de la basse stratosphère ne se présentent pas avec la latitude sous la même forme que celle de la stratopause plus proche de l'équilibre photochimique. Enfin, les conditions météorologiques indiquent clairement que la stratosphère est soumise d'abord à un régime de mouvements dans le plan horizontal avant d'être liée à un transport vertical. En d'autres termes, il est nécessaire de passer à la confrontation des conditions atmosphériques avec les conditions photochimiques, car la distribution verticale de l'ozone stratosphérique dépend du rapport de leurs effets.

Comme il s'agit aujourd'hui de tenir compte également d'effets perturbateurs pouvant résulter de l'introduction artificielle de constituants minoritaires, les conditions photochimiques de la stratosphère doivent être examinées avec plus de détails qu'auparavant.

II. L'OZONE ATMOSPHERIQUE DANS UNE ATMOSPHERE D'OXYGENE

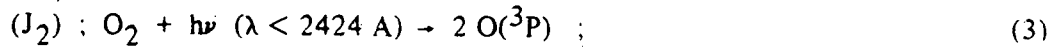
Dans la stratosphère, lorsque les conditions chimiques permettent de considérer l'équilibre, on adopte (voir par exemple, Bates et Nicolet 1950, formule 32) les formules conventionnelles suivantes, qui sont une simplification d'une formule plus générale.

$$n^2(\text{O}_3) = \frac{k_2}{k_3} n(\text{M}) n^2(\text{O}_2) \frac{J_2}{J_3} \quad (1)$$

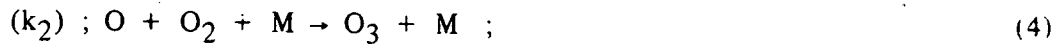
et

$$n(\text{O}_3)/n(\text{O}) = k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)/J_3 \quad (2)$$

basées sur les réactions bien connues (Chapman, 1930) : photodissociation de l'oxygène moléculaire par l'ultraviolet solaire absorbé essentiellement par l'ozone dans la stratosphère.



Formation rapide de l'ozone par collision de trois corps où M est la 3e particule



reformation de l'oxygène moléculaire par la réaction lente



et photodissociation rapide de l'ozone par la lumière visible et ultraviolette



Dès que l'on s'éloigne de la stratopause, l'équation d'équilibre (1) doit être remplacée d'abord par l'équation différentielle

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{2k_3 J_3}{k_2 n(M) n(O_2)} n^2(O_3) = 2 n(O_2) J_2 \quad (7)$$

avec l'équation (2) et ensuite, car on doit tenir compte du transport atmosphérique, par

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + \frac{2k_3 J_3}{k_2 n(M) n(O_2)} n^2(O_3) + \text{div}[n(O_3) w(O_3)] = 2 n(O_2) J_2 \quad (8)$$

où $w(O_3)$ représente la vitesse de transport de la molécule O_3 .

Afin de fixer les idées, il convient de les baser sur des valeurs numériques qui représentent les conditions générales de la stratosphère. Au Tableau I, on présente des données de référence, depuis 15 km jusqu'à 50 km, sur la température, les concentrations, etc afin de déterminer les valeurs (Tableau II) qu'il convient de considérer pour les différents coefficients k_2 , k_3 , J_2 et J_3 qui interviennent dans les formules (1), (2) et (3) pour le calcul de la concentration de l'ozone.

TABLEAU I. Les paramètres atmosphériques adoptés dans la stratosphère.

Altitude (km)	Hauteur d'échelle (km)	Température (° K)	Pression (Torr)	Concentration totale (cm ⁻³)	Concentration O ₂ (cm ⁻³)
15	6,20	211	8,5 × 10 ¹	3,9 × 10 ¹⁸	8,1 × 10 ¹⁷
20	6,45	219	3,9 × 10 ¹	1,7 × 10 ¹⁸	3,6 × 10 ¹⁷
25	6,70	227	1,8 × 10 ¹	7,7 × 10 ¹⁷	1,6 × 10 ¹⁷
30	6,95	235	8,6	3,6 × 10 ¹⁷	7,4 × 10 ¹⁶
35	7,45	252	4,3	1,7 × 10 ¹⁷	3,5 × 10 ¹⁶
40	7,95	268	2,2	8,1 × 10 ¹⁶	1,7 × 10 ¹⁶
45	8,15	274	1,2	4,3 × 10 ¹⁶	8,9 × 10 ¹⁵
50	8,15	274	0,66	2,3 × 10 ¹⁶	4,8 × 10 ¹⁵

TABLEAU II. Coefficients de réaction

Altitude (km)	k ₂ n(M) (cm ³ sec ⁻¹)	k ₃ (cm ³ sec ⁻¹)	k ₂ n(M) n(O ₂) (sec ⁻¹)	J ₂ (zenith) (sec ⁻¹)	J ₃ (zenith) (sec ⁻¹)
15	1,2 × 10 ⁻¹⁴	3,5 × 10 ⁻¹⁶	9,5 × 10 ³	8,4 × 10 ⁻¹⁴	1,4 × 10 ⁻⁴
20	5,2 × 10 ⁻¹⁵	5,2 × 10 ⁻¹⁶	1,6 × 10 ³	2,3 × 10 ⁻¹²	1,6 × 10 ⁻⁴
25	1,7 × 10 ⁻¹⁵	7,7 × 10 ⁻¹⁶	2,7 × 10 ²	1,9 × 10 ⁻¹¹	2,1 × 10 ⁻⁴
30	6,7 × 10 ⁻¹⁶	1,1 × 10 ⁻¹⁵	5,0 × 10 ¹	8,0 × 10 ⁻¹¹	3,3 × 10 ⁻⁴
35	2,4 × 10 ⁻¹⁶	2,1 × 10 ⁻¹⁵	8,3 × 10 ⁰	2,4 × 10 ⁻¹⁰	6,3 × 10 ⁻⁴
40	9,3 × 10 ⁻¹⁷	3,8 × 10 ⁻¹⁵	1,6 × 10 ⁰	5,8 × 10 ⁻¹⁰	1,6 × 10 ⁻³
45	4,5 × 10 ⁻¹⁷	4,6 × 10 ⁻¹⁵	4,1 × 10 ⁻¹	1,0 × 10 ⁻⁹	4,3 × 10 ⁻³
50	2,4 × 10 ⁻¹⁷	4,6 × 10 ⁻¹⁵	1,2 × 10 ⁻¹	1,4 × 10 ⁻⁹	7,3 × 10 ⁻³

Afin de rester en contact avec la réalité, nous adoptons des valeurs moyennes observées de l'ozone (Tableau III) et nous en déduisons aisément, par la formule (2), la concentration de l'oxygène atomique, la production des atomes d'oxygène et également les coefficients $k_3 n(O)$ $k_3 n(O_3)$ qui permettent de juger des temps requis pour atteindre les équilibres chimiques ou photochimiques. Ainsi, en réécrivant (1), grâce à (2), sous la forme initiale

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2 k_3 n(O) n(O_3) = 2n(O_2) J_2 \quad (9)$$

on peut dire que la valeur observée de l'ozone $n_0(O_3)$ sera modifiée après un certain temps défini par

$$n_t(O_3) = n_0(O_3) e^{-2k_3 n(O) t} \quad (10)$$

TABLEAU III. Concentrations de l'ozone et de l'oxygène atomique et valeurs des réactions (Soleil au zénith)

Altitude (km)	$n(O_3)$ cm^{-3}	$n(O)$ cm^{-3}	$n(O_2) J_2$ $cm^{-3} sec^{-1}$	$k_3 n(O)$ sec^{-1}	$k_3 n(O_3)$ sec^{-1}
15	$1,1 \times 10^{12}$	$5,5 \times 10^4$	$6,8 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-11}$	$3,9 \times 10^{-4}$
20	$2,9 \times 10^{12}$	$9,4 \times 10^5$	$8,1 \times 10^5$	$4,9 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-3}$
25	$3,3 \times 10^{12}$	$6,7 \times 10^6$	$2,9 \times 10^6$	$5,2 \times 10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-3}$
30	$2,9 \times 10^{12}$	$3,9 \times 10^7$	$5,7 \times 10^6$	$4,3 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-3}$
35	$2,0 \times 10^{12}$	$2,4 \times 10^8$	$8,1 \times 10^6$	$5,0 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-3}$
40	$1,0 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^9$	$9,7 \times 10^6$	$4,5 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-3}$
45	$3,2 \times 10^{11}$	$3,7 \times 10^9$	$9,0 \times 10^6$	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$
50	$1,0 \times 10^{11}$	$6,5 \times 10^9$	$6,6 \times 10^6$	$2,9 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-4}$

En adoptant la condition e^{-1} , on écrit

$$\tau_e(O_3) = 1/2k_3 n(O) \quad (11)$$

pour indiquer qu'il y a rupture des conditions initiales en un temps $\tau_e(O_3)$. Avec les valeurs de la 5e colonne du tableau I, on peut conclure qu'à la stratopause les conditions d'équilibre peuvent s'appliquer. Dès l'altitude de 40 km (voir Figure 1), il faut plus d'un jour et à 35 km plus de 3 semaines. Aux altitudes inférieures, on doit considérer des durées de vie augmentant de plus en plus ; on a ainsi les valeurs suivantes :

Altitude	30 km	25 km	20 km
$\tau_e(O_3)$	6 mois	6 ans	60 ans

Ainsi, dans la stratosphère inférieure, la durée de vie de l'ozone soumis à la destruction par l'effet de l'atome d'oxygène est très longue. Il ne faut donc plus se référer à des conditions d'équilibre photochimique, sauf pour indiquer qu'elles sont inacceptables. En effet, il faut considérer que d'autres processus interviennent dans la destruction de l'ozone ou admettre que seuls les mouvements atmosphériques avec leurs mécanismes de transport déterminent la distribution verticale de l'ozone au-dessous de 25 km.

Afin de bien clarifier la situation, nous avons reproduit à la figure 2 le temps requis pour la production de l'ozone observé dans la stratosphère. Il s'agit du temps qui serait nécessaire par le processus de photodissociation de l'oxygène moléculaire pour produire la concentration de l'ozone existant. On voit d'abord que les temps requis sont de l'ordre de l'heure à la stratopause (50 km), inférieurs à 1 jour au-dessus de 40 km et deviennent très différents dans la basse stratosphère suivant la position du soleil. Si le soleil était constamment au zénith, il ne faudrait pas plus de 10 jours même à 25 km pour produire la quantité d'ozone observée, tandis que pour une hauteur moyenne du soleil de 30° , il ne faut pas moins de 26 mois. Finalement, aux quelque 2 mois qui sont nécessaires pour produire la quantité moyenne d'ozone existant à 20 km lorsque le soleil est au zénith, on doit faire correspondre plus de 10 ans lorsqu'il est à une hauteur de 30° . Dès lors, dans la basse stratosphère au-dessous de 25 km les temps requis étant de plusieurs années, il faut admettre que l'ozone est transporté du lieu de sa grande production au-dessus de 25 km vers la troposphère.

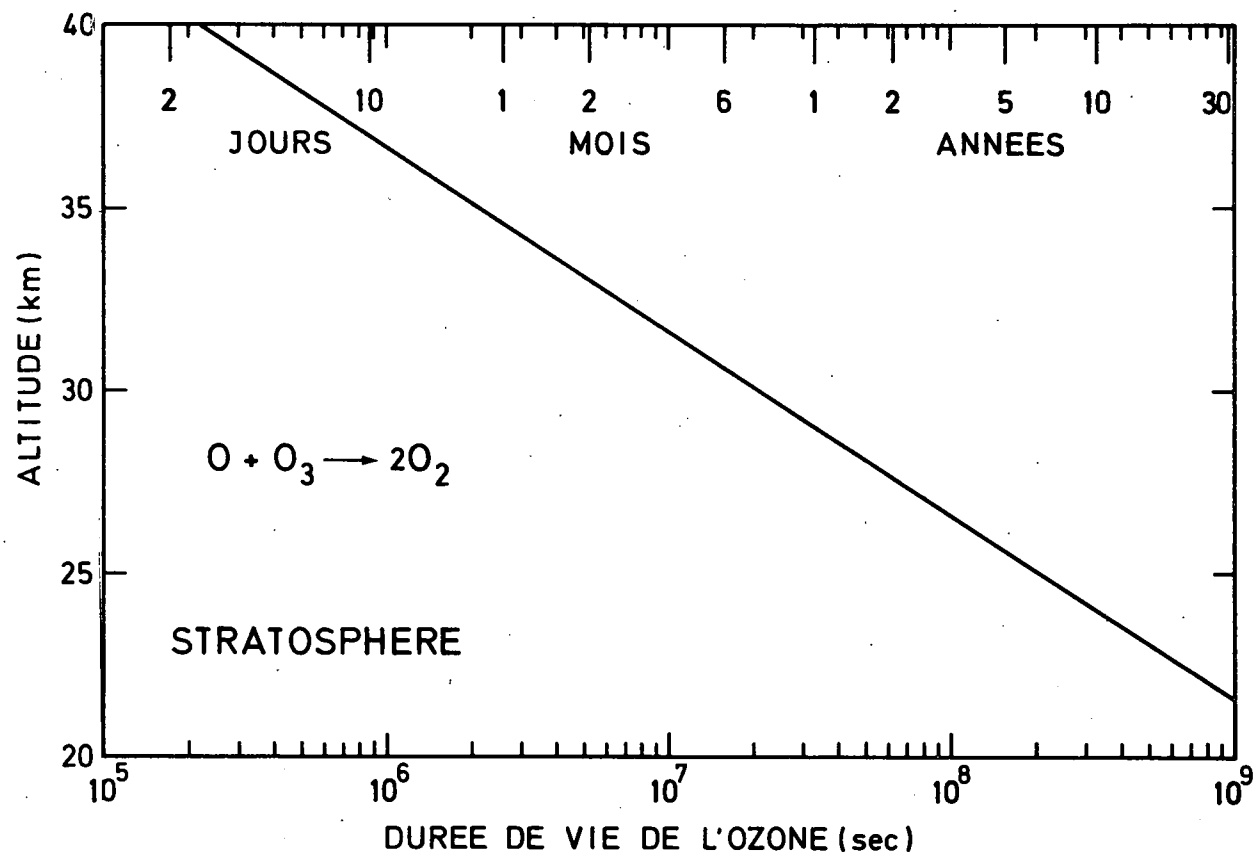


Figure 1.- Temps requis par la réaction de destruction de l'ozone $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ pour réduire la concentration observée de O_3 à 1/e de sa valeur.

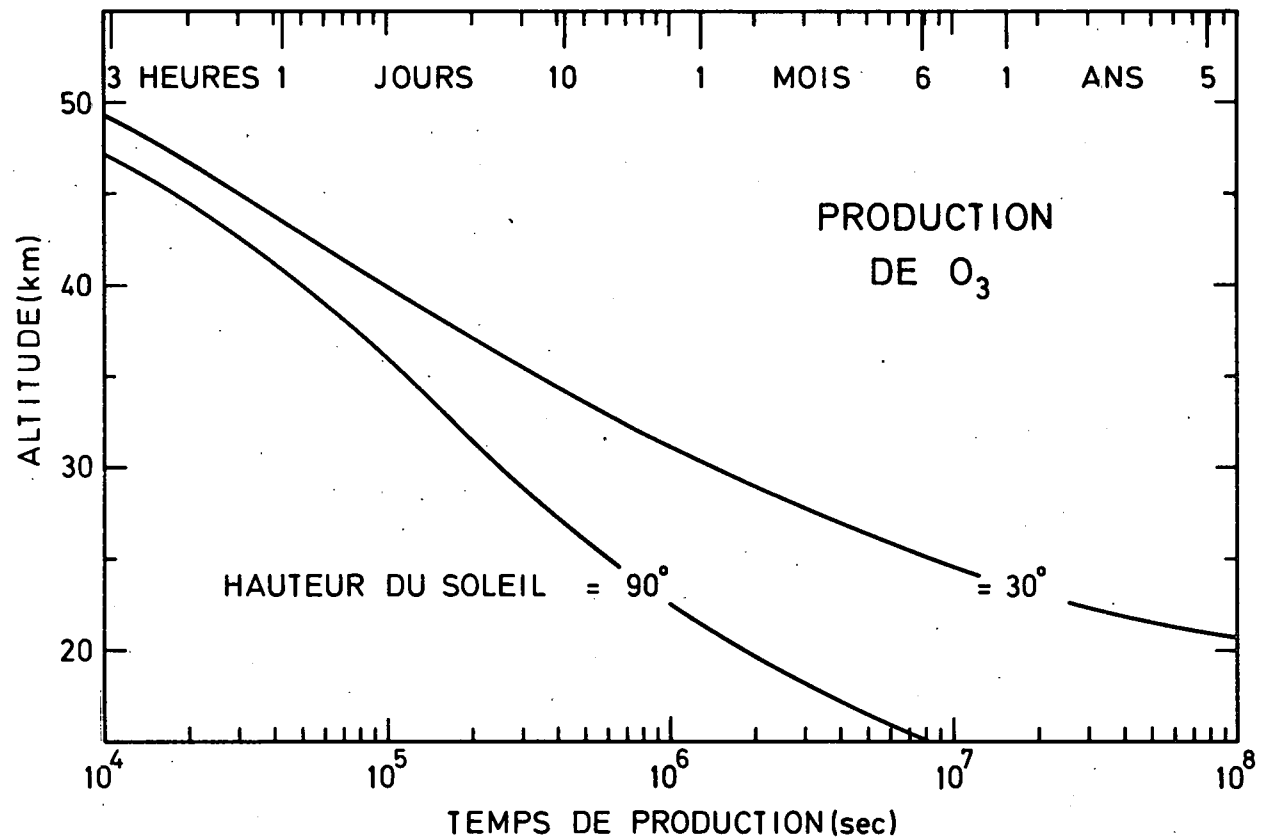
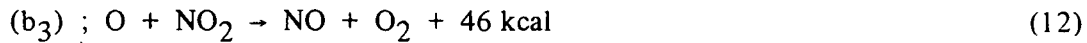


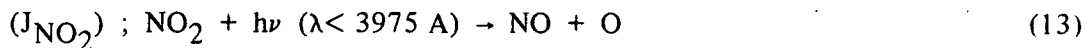
Figure 2.- Temps requis par la photodissociation de l'oxygène moléculaire pour produire la concentration observée de O_3 lorsque le soleil est au zénith (90°) ou à une hauteur de 30°

III. L'EFFET DES OXYDES D'AZOTE

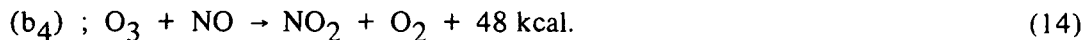
Les oxydes d'azote ont été introduits dans l'étude aéronomique il y a quelque vingt-cinq ans (Nicolet, 1945) en vue des études ionosphériques. Cependant, dans des études plus récentes (cf. Nicolet, 1965), il a été clairement indiqué quelle est la situation des oxydes d'azote dans la stratosphère avec leur disparition par l'intermédiaire de l'acide nitrique. En bref, on considère simplement que, *dans la stratosphère*,



et



sont les deux processus agissant sur NO_2 en présence de NO qui est soumis à la réaction



Comme la valeur du coefficient de photodissociation $J_{NO_2} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, on voit donc que NO_2 est en équilibre photochimique immédiat avec NO , et on écrit donc, en toute certitude.

$$\frac{n(NO_2)}{n(NO)} = \frac{b_4 n(O_3)}{J_{NO_2} + b_3 n(O)} \quad (15)$$

Si on veut tenir compte de l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone atmosphérique, on écrit, au lieu de (9),

$$\begin{aligned} \frac{dn(O_3)}{dt} + 2k_3 n(O) n(O_3) + b_4 n(NO) n(O_3) + b_3 n(NO_2) n(O) \\ = 2n(O_2) J_2 + n(NO_2) J_{NO_2} \end{aligned} \quad (16)$$

ou en tenant compte de (15) [Crutzen, 1970]

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + 2 n(O) [k_3 n(O_3) + b_3 n(NO_2)] = 2 n(O_2) J_2 \quad (17)$$

Le coefficient de réaction b_3 est connu avec une précision suffisante (Phillips and Schiff, 1962 ; Klein and Herron, 1964 ; Smith, 1968 ; Westenberg and deHaas, 1969) pour pouvoir utiliser dans la basse stratosphère la valeur suivante :

$$b_3 = (3 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (18)$$

On voit, en prenant les valeurs du coefficient $k_3 n(\text{O}_3) \text{ sec}^{-1}$ dans la dernière colonne du tableau III, qu'il suffit d'une concentration de NO_2 de l'ordre de 10^9 cm^{-3} pour obtenir un effet équivalent des oxydes d'azote dans l'équation photochimique (17) déterminant la valeur de la concentration de l'ozone. Néanmoins, comme nous l'avons signalé plus haut, il faut examiner les conditions en dehors de tout équilibre photochimique. Ceci apparaît clairement, si au lieu de (17) nous écrivons grâce à (2)

$$\begin{aligned} \frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + 2n(\text{O}_3) \left[k_3 n(\text{O}) + \left\{ b_3 J_3 / k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2) \right\} n(\text{NO}_2) \right] \\ = 2n(\text{O}_2) J_2 \end{aligned} \quad (19)$$

ou

$$\frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + 2n(\text{O}_3) \left[k_3 n(\text{O}) + b_3^e n(\text{NO}_2) \right] = 2n(\text{O}_2) J_2 \quad (20)$$

où on a posé, en définissant b_3^e comme coefficient effectif de réaction,

$$b_3^e n(\text{NO}_2) = \left\{ b_3 J_3 / k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2) \right\} n(\text{NO}_2) \quad (21)$$

en vue de le comparer à $k_3 n(\text{O})$ dans la stratosphère inférieure. Il faut noter que c'est l'action de NO_2 sur O qui se manifeste et non celle de NO . Il en résulte donc que le rapport $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ diminuant avec l'altitude (Nicolet, 1965) que l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone doit se manifester a priori dans la stratosphère inférieure et doit être faible à la stratopause. Il est clair (figure 3) que le coefficient effectif b_3^e varie approximativement d'un facteur 10^4 de 35 km à 15 km, c'est-à-dire décroît d'environ $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 35 km, à environ $10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 15 km. Des valeurs aussi faibles indiquent que l'effet des oxydes d'azote sur le contenu en ozone dans la basse stratosphère sera extrêmement lent, à moins que des concentrations excessives ne soient introduites dans la basse stratosphère. Néanmoins, en admettant la valeur préliminaire du rapport de mélange 3×10^{-8} déduite d'observation d'absorption dans l'infrarouge vers $3 \mu \text{ m}$ par

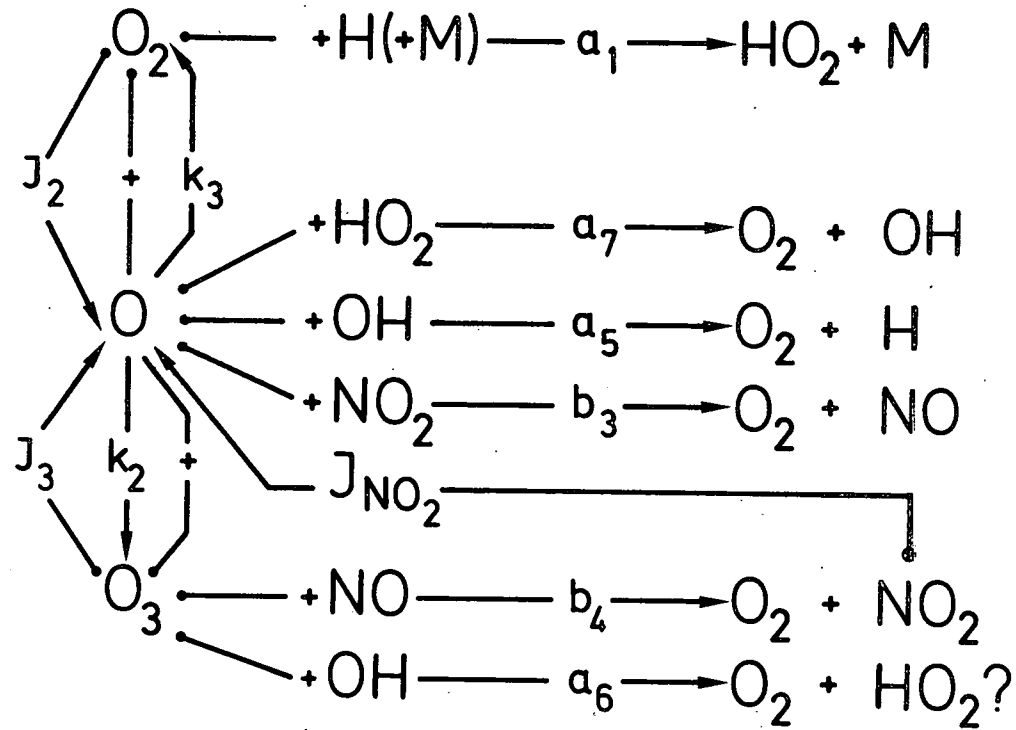


Figure 3.- Coefficient effectif des réactions de destruction de O_3 soit par action directe de O et indirecte de NO_2 et de OH .

Ackerman et Frimout (1969), on constate immédiatement qu'à 20 km, les temps requis pour influencer la concentration d'ozone sont inférieurs à 1 an. Afin de préciser quelles sont les conditions dans lesquelles leur action peut se manifester, nous considérons une durée de deux ans, afin d'être certainement dans les normes requises par les temps de résidence que l'on adopte généralement dans la stratosphère inférieure et nous déterminons par une formule équivalente à (10),

$$n_t(O_3) = n_0(O_3) e^{-2b_3^e n(NO_2) t} = n_0(O_3) e^{-1} \quad (22)$$

les valeurs de $n(NO_2)$ qui sont requises. Les valeurs suivantes sont obtenues

Altitude	15 km	20 km	25 km
$J_3/k_2 n(M) n(O_2)$	5×10^{-8}	3×10^{-7}	2×10^{-6}
$2b_3^e$	$4,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$	$2,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$	$1,6 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$
$n(NO_2)$	$8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$1,3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$

Il résulte des données de ce tableau qu'il faut des valeurs relativement élevées de concentrations *permanentes* de NO_2 afin d'influencer la distribution verticale de l'ozone dans la stratosphère inférieure. En fait, comme le temps utilisé pour l'altitude de 15 km est de deux ans alors qu'une durée de six mois serait plus proche de la réalité, on doit donc reconnaître qu'il faut nettement plus de 10^{11} molécules NO_2 par cm^3 à 15 km, plus de 10^{10} cm^{-3} à 20 km et plus de 10^9 cm^{-3} à 25 km afin de réduire la concentration d'ozone à 1/3 environ de sa valeur initiale. Entretemps, le transport de la stratosphère supérieure vers la stratosphère inférieure se manifeste. D'ailleurs, déjà à l'altitude de 25 km, la production d'ozone qui est de 3×10^5 molécules par seconde lorsque le soleil est à une hauteur de 30° ne requiert pas un an pour produire toute la quantité d'ozone observée à cette altitude. Donc, l'action de 2×10^9 molécules NO_2 exigeant deux ans pour attaquer l'ozone avec un effet marqué n'est pas encore suffisante pour modifier la concentration d'ozone.

Des applications récentes par Crutzen (1970) et par Johnston (1971) de l'effet des oxydes d'azote sur l'ozone atmosphérique sont basées exclusivement sur des considérations d'équilibre photochimique. Ces auteurs considèrent les concentrations d'oxyde d'azote requises pour ajuster les valeurs de la concentration d'ozone en équilibre photochimique dans une atmosphère d'oxygène à celles de la concentration d'ozone observée. Leurs rapports de mélange augmentent avec l'altitude ; ils sont respectivement

Altitude	15 km	20	25	30	35	45	50
Crutzen	3×10^{-9}	1×10^{-8}	$2,5 \times 10^{-8}$	4×10^{-8}	7×10^{-8}	.	$1,0 \times 10^{-7}$
Johnston	1×10^{-9}	1×10^{-9}	$3,2 \times 10^{-9}$	$3,2 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$7,3 \times 10^{-8}$.

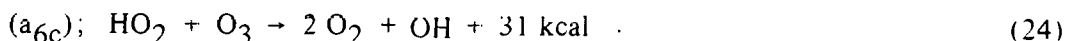
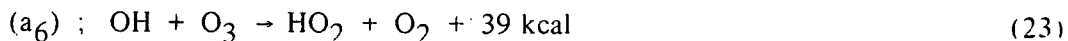
Un tel accroissement du rapport de mélange doit être justifié, car il y a près d'un facteur 100 d'augmentation de la tropopause à la stratopause. Si les sources des oxydes d'azote dans la stratosphère sont considérées, on peut d'abord admettre une source pouvant venir de la troposphère qui donnerait lieu à un rapport de mélange moyen de l'ordre de 3×10^{-9} à la tropopause. Un accroissement du rapport de mélange avec l'altitude ne pourrait résulter que d'un transport de NO venant de l'ionosphère au travers de la mésosphère (Nicolet 1970a) à condition de ne pas être photodissocié. En outre, il faut ajouter (Nicolet, 1970c) la formation stratosphérique de NO par réaction entre N_2O et les atomes excités $O(^1D)$ indiquant une source locale comme addition aux deux sources extérieures à la stratosphère et la possibilité d'une distribution verticale différent de celle d'un mélange.

On voit donc qu'il existe des possibilités d'action des oxydes d'azote sur l'ozone, mais que la distribution verticale requise, qui a été adoptée par Crutzen (1970) et par Johnston (1971), est arbitraire, car elle ne tient pas compte du fait que dans la stratosphère inférieure il y a une rupture complète de l'équilibre photochimique. Néanmoins, si des valeurs du rapport de mélange aussi élevées que les observations de Ackerman et Frimout (1969) semblent le suggérer sont confirmées, il faudra admettre un effet direct des oxydes d'azote. Ainsi, la valeur du rapport de mélange 3×10^{-8} de la stratosphère s'opposerait à la valeur moyenne du rapport 3×10^{-9} dans la troposphère. Avec ce dernier rapport, on voit que le temps requis (e^{-1}) pour détruire l'ozone est de l'ordre de 5 ans à 20 km et dépasse 10 ans à 15 km. Mais, avec le rapport 3×10^{-8} , le temps nécessaire serait réduit à un dixième de ces valeurs et deviendrait très court bien que les mouvements atmosphériques puissent encore intervenir.

Si dans la stratosphère supérieure la concentration de NO_2 diminue considérablement par rapport à celle de NO (Nicolet, 1965) dans le cas où l'atmosphère est éclairée, et par conséquent a une action moindre sur le contenu en ozone, il faut ajouter que dans la stratosphère inférieure la formation de l'acide nitrique (HNO_3) intervient (Nicolet, 1965). La détection par spectroscopie infrarouge dans la stratosphère (Murcray *et al.*, 1969 ; Rhine *et al.*, 1969) de HNO_3 avec un rapport de mélange vers 20 km compris entre 1×10^{-9} et 5×10^{-9} indique combien il faut s'attaquer à de nouveaux problèmes lorsqu'on examine les conditions aéronomiques de la basse stratosphère que l'on peut aisément polluer.

IV. LES COMPOSES DE L'HYDROGENE

Dans le cas des composés de l'hydrogène, il faut immédiatement souligner qu'une erreur générale a été d'introduire une chaîne catalytique en vue de réduire la quantité d'ozone par les réactions



qui furent introduites par McGrath and Norrish (1960). A la suite de Hampson (1966) et de Hunt (1966), la plupart des auteurs, en particulier Hesstvedt (1968), Brewer et Wilson (1968), Dütsch (1968), Loevy (1969), Crutzen (1969), ont considéré les valeurs élevées de ces réactions . par exemple,

$$a_6 = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (25)$$

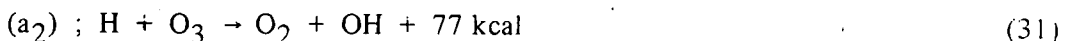
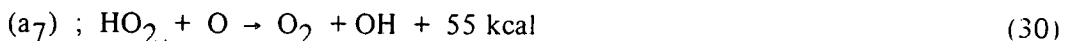
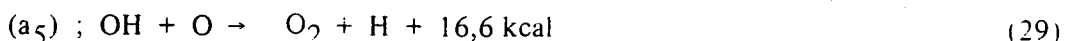
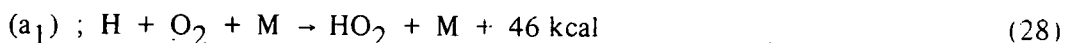
et

$$a_{6c} = 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (26)$$

qui fournissent un rapport

$$n(\text{OH})/n(\text{HO}_2) = 1/50 \quad (27)$$

Une telle chaîne ne doit pas être considérée (Nicolet, 1966, 1970) car les résultats du laboratoire (Kaufman, 1964 ; DeMore, 1967 ; Langley and McGrath, 1971) indiquent que ces réactions sont extrêmement lentes. Suivant les dernières données, $a_6 < 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 300° K, et a_{6c} , par suite de la rupture nécessitée des deux molécules pour une telle réaction, devrait encore être moins rapide. C'est en fait un système de réactions apparaissant dans la mésosphère qui doit être également utilisé dans la stratosphère (Figure 3),



A la figure 4, on a représenté quelques coefficients afin d'indiquer que l'effet de l'atome d'oxygène est très rapide jusqu'à 20 km, mais que les temps requis en-dessous sont supérieurs à la journée. Dans une étude détaillée, il y a donc lieu de tenir compte des retards à l'équilibre dans la couche atmosphérique située entre la tropopause et 20 km.

Donc, nous considérons comme auparavant (Nicolet 1966, 1970) que l'action de OH et HO₂ se manifeste par une réaction avec l'atome d'oxygène et non avec l'ozone. Ainsi l'équation (19) devient sans négliger aucun terme

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n(O_3) \left[2 k_3 n(O) + a_2 n(H) + a_6 n(OH) + a_{6c} n(HO_2) + \frac{J_3}{k_2 n(M) n(O_2)} \left\{ 2 b_3 n(NO_2) + a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2) \right\} \right] = 2 n(O_2) J_2 . \quad (32)$$

Tout d'abord, nous négligerons le terme $a_2 n(H)$ dans la stratosphère, car la concentration d'hydrogène atomique peut être négligée. Ensuite, nous rejetterons les réactions a_6 et a_{6c} ainsi que nous l'avons dit plus haut car elles sont trop lentes par rapport à celles où intervient l'atome d'oxygène. Enfin, on pose, en définissant des coefficients effectifs de réaction (voir figure 3)

$$a_5^e n(OH) = \left\{ a_5 J_3 / k_2 n(M) n(O_2) \right\} n(OH) \quad (33)$$

et

$$a_7^e n(HO_2) = \left\{ a_7 J_3 / k_2 n(M) n(O_2) \right\} n(HO_2) . \quad (34)$$

Avec ces conditions, (32) s'écrit simplement pour les conditions photochimiques stratosphériques (voir figure 5)

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n(O_3) \left[2 k_3 n(O) + 2 b_3^e n(NO_2) + a_5^e n(OH) + a_7^e n(HO_2) \right] = 2 n(O_2) J_2 . \quad (35)$$

La difficulté qui se présente est la détermination exacte du rapport $n(OH)/n(HO_2)$. Au niveau de la stratopause, la solution est simple ; les réactions (28) à (31) permettent d'écrire

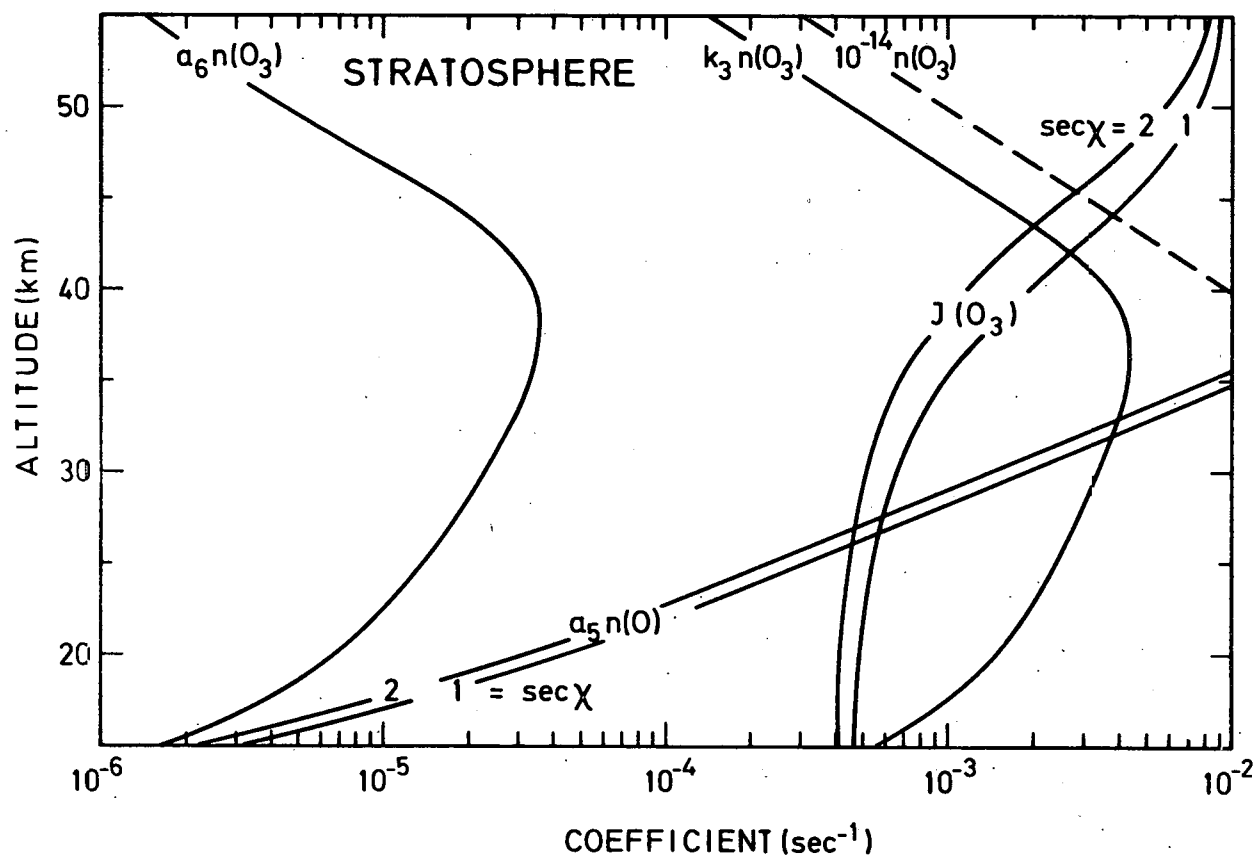


Figure 4.- Coefficients indiquant que dans la stratosphère l'atome d'oxygène est en équilibre photochimique, que les réactions de OH et HO₂ sont rapides sauf dans la stratosphère inférieure et que les réactions de OH et HO₂ avec O₃ doivent être négligées.

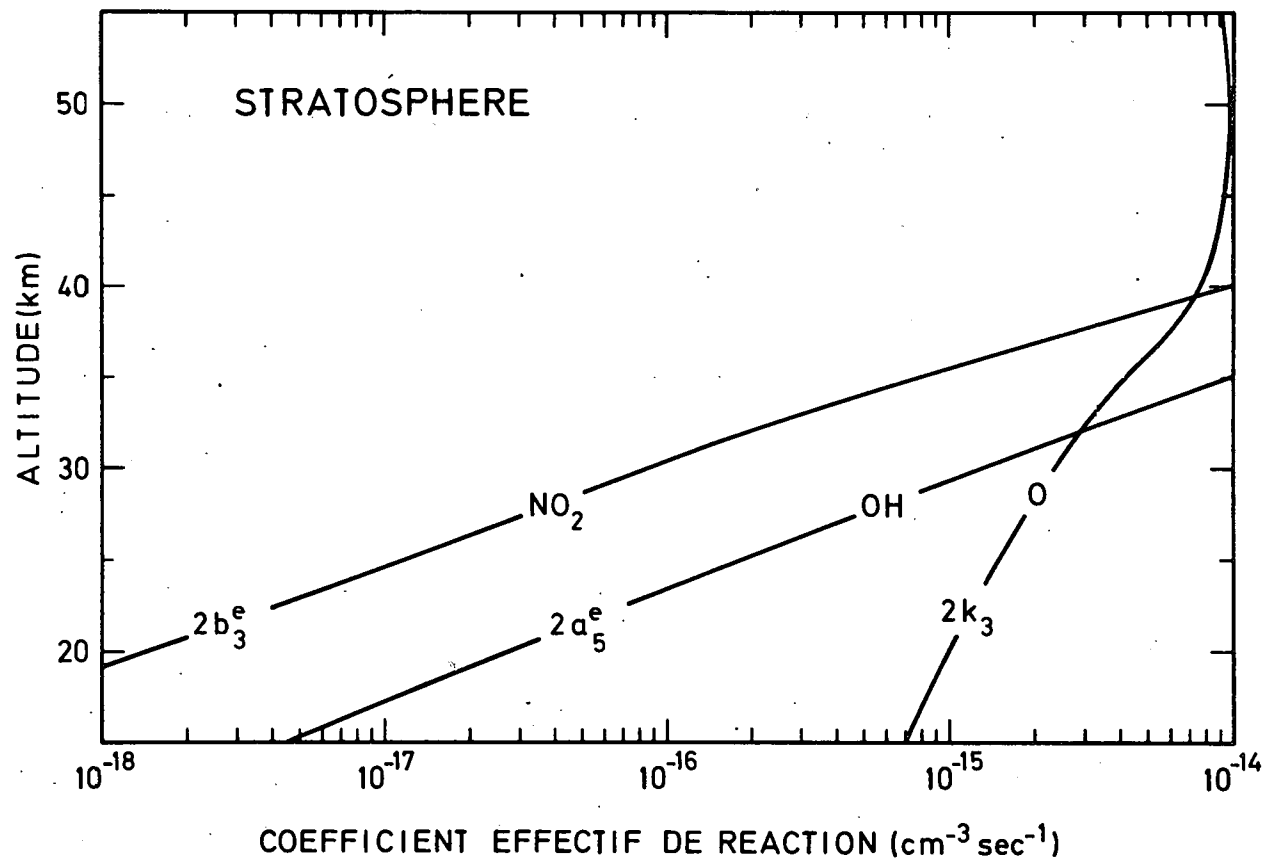


Figure 5.- Schéma des réactions essentielles entre O et O₃, avec les effets des composés de l'hydrogène et des oxydes d'azote.

$$\frac{a_5 n(\text{OH})}{a_7 n(\text{HO}_2)} = \frac{a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2) + a_2 n(\text{O}_3)}{a_1 n(\text{M}) n(\text{O}_2)} \quad (36)$$

qui devient à 35 km

$$a_5 n(\text{OH})/a_7 n(\text{HO}_2) = 1 \quad (37)$$

Cette dernière condition permet d'écrire (35) pour l'altitude de 35 km

$$\frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + 2 n(\text{O}_3) \left[k_3 n(\text{O}) + b_3^e n(\text{NO}_2) + a_5^e n(\text{OH}) \right] = 2n(\text{O}_2) J_2 \quad (38)$$

En adoptant (voir Tableau III)

$$k_3 n(\text{O}) = 5 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1},$$

on voit que pour

$$a_5^e = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1},$$

il faut 10^8 molécules OH cm^{-3} pour obtenir une valeur équivalente. A 50 km, (figure 6) il suffit de 10^7 molécules cm^{-3} pour obtenir un effet marqué. Dans le cas de NO_2 , à l'altitude de 35 km, pour une valeur de b_3^e de l'ordre de $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, il faut 10^9 molécules $\text{NO}_2 \text{ cm}^{-3}$ pour obtenir un effet égal à celui de $k_3 n(\text{O})$ et à 50 km le même effet serait atteint avec à peine 10^8 molécules $\text{NO}_2 \text{ cm}^{-3}$. Mais, au voisinage de la stratopause, le dioxyde d'azote disparaît en faveur de NO (Nicolet, 1965). Il en résulte donc que l'effet de NO_2 peut se manifester (voir figure 6) si sa concentration est supérieure à 10^9 cm^{-3} dans la stratosphère moyenne. Quant à OH , il est certain que son effet est marqué à la stratopause lorsque sa concentration atteint 10^7 cm^{-3} . Dans la stratosphère moyenne les valeurs requises sont comprises entre $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ et 10^8 cm^{-3} pour intervenir dans un effet de réduction de l'ozone. Quant aux conditions au-dessous de 25 km, elles doivent être discutées dans le cadre des transports atmosphériques et dans celui d'autres réactions.

Dans la stratosphère inférieure, il faut, en effet, tenir compte que d'autres réactions peuvent intervenir et modifier le rapport $n(\text{OH})/n(\text{HO}_2)$ obtenu par le seul effet de l'atome d'oxygène. On peut citer, (Nicolet, 1970c) :

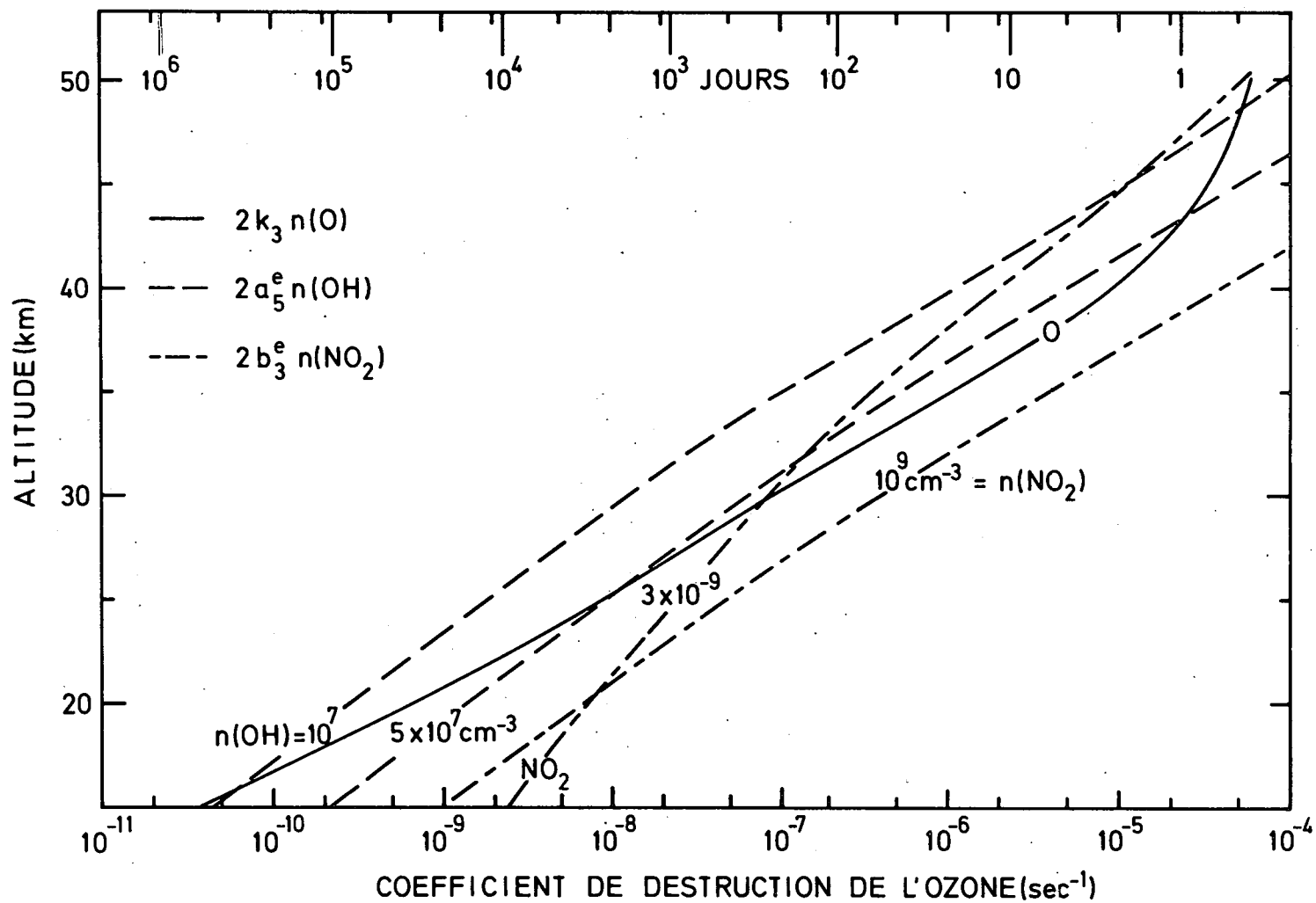
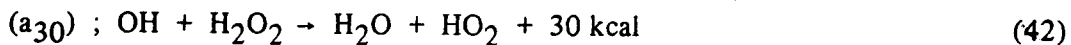
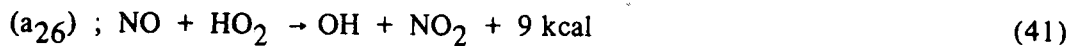
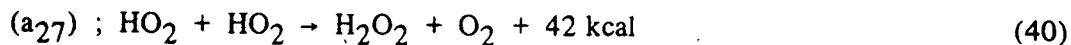
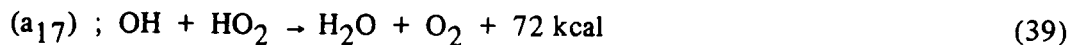


Figure 6.- Les différents coefficients de destruction de l'ozone jouent un rôle suivant les valeurs des concentrations de la molécule NO_2 et du radical OH. Dans la basse stratosphère, on note que les temps requis sont très longs.



sans oublier la photodissociation de HO_2 qui peut jouer un rôle dans la basse stratosphère. Ainsi, des valeurs de $n(\text{OH})$ et $n(\text{HO}_2)$ de l'ordre de 10^6 molécules cm^{-3} à 15 km et de l'ordre de 10^7 cm^{-3} à 20 km ne sont pas des valeurs négligeables. En outre, des valeurs allant de $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ à 15 km à $n(\text{H}_2\text{O}) = 10^8 \text{ cm}^{-3}$ à 20 km sont également à considérer. Enfin, l'effet de NO sur HO_2 doit certainement être introduit dans la basse stratosphère. Des valeurs du coefficient a_{26} supérieures à $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ indiquent que la réaction joue un rôle dans la détermination du rapport $n(\text{OH})/n(\text{HO}_2)$. Nous écrivons donc pour un rapport d'équilibre

$$\frac{n(\text{OH})}{n(\text{HO}_2)} = \frac{a_7 n(\text{O}) + J\text{HO}_2 + a_{17} n(\text{OH}) + 2 a_{27} n(\text{HO}_2) + a_{26} n(\text{NO})}{a_5 n(\text{O}) + a_6 n(\text{O}_3) + a_{30} n(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (43)$$

qui doit être introduit pour les conditions stratosphériques au-dessous de 25 km. La simplification de l'expression (43) est extrêmement difficile et requiert trop d'hypothèses artificielles. Toute valeur des termes supérieure à 10^{-6} à 15 km et à 10^{-5} à 20 km est à retenir dans le calcul du rapport $n(\text{OH})/n(\text{HO}_2)$. Entre 25 et 35 km, la valeur fixée par (37) peut être acceptée.

V. LA PRODUCTION DES RADICAUX HYDROGENES ET DES OXYDES D'AZOTE

Il a été déjà dit précédemment comment il faut concevoir l'apport des oxydes d'azote dans la stratosphère et leur départ par leur transformation en acide nitrique vers la troposphère. Il n'y a aucun moyen de faire une estimation valable de l'injection des oxydes d'azote à partir de la troposphère. Le rapport de mélange 3×10^{-9} que nous avons suggéré (Nicolet, 1965) est simplement lié à des conditions moyennes dans la tropopause. De telles concentrations dans la stratosphère ne seraient pas inférieures à celles qui résulteraient de l'injection de l'oxyde d'azote dans la stratosphère par 500 avions supersoniques (cf. Man's Impact of the Global Environment*, page

* Report of the Study of Critical Environmental Problems (SCEP), MIT Press, Cambridge, Mass.

72, 1970). En considérant qu'un moteur d'avion supersonique produit en une heure 25% des 1400 livres de NO indiquées au tableau 1.4, page 72 du rapport, le nombre de molécules est donc de $3,15 \times 10^{27}$ molécules NO par moteur et par heure de vol. En adoptant le nombre de 500 avions supersoniques dont 334 à 4 moteurs et 166 à deux moteurs, on arrive avec 7 heures de vol par jour à une injection totale dans la stratosphère de $3,7 \times 10^{31}$ molécules d'oxyde d'azote. Il s'agit donc d'une injection totale pendant deux ans, si une telle durée est admise comme temps de résidence dans la stratosphère, de $2,7 \times 10^{34}$ molécules NO qui devraient être considérées comme réparties dans les deux hémisphères. Dans ce cas, les rapports de mélange à 15 km et à 20 km seraient respectivement 2×10^{-9} et 5×10^{-9} si les oxydes d'azote étaient distribués en parfait mélange dans la stratosphère à partir de ces deux altitudes.

Il a déjà été souligné (Nicolet, 1970c) que le phénomène de photodissociation de N_2O dans la stratosphère est accompagné non seulement d'une production de cette molécule résultant de la présence des atomes excités $O(^1D)$, mais également d'une destruction par la réaction $O(^1D) + N_2O \rightarrow 2 NO$ qui conduit à une production stratosphérique des oxydes d'azote. Une telle production conduit également à des rapports de mélange voisins de 10^{-9} et 2×10^{-9} respectivement à 15 km et 20 km comme niveau de distribution de mélange. Enfin, il conviendrait de déterminer le transport à partir de l'ionosphère en tenant compte exactement de la photodissociation de NO dans la mésosphère. Nous ne reviendrons pas ici sur le problème de la formation d'acide nitrique qui fera l'objet d'une recherche plus détaillée, mais nous considérons plutôt la production du radical OH qui joue un rôle essentiel.

Les réactions dans lesquelles l'atome $O(^1D)$ est impliqué conduisent aux résultats suivants :

(1) avec les constituants atmosphériques principaux :



dé-excitation avec un coefficient moyen de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (Noxon, 1970 ; Young *et al.*, 1968 ; Paraskevopoulos and Cvetanovic, 1969 ; De More, 1970)

(2) réactions avec H_2O , CH_4 et H_2 très rapides ($3 \pm 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$)





avec un coefficient de réaction qui n'est pas inférieur à $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, c'est-à-dire au moins 4 fois supérieur à celui où N_2 et O_2 sont impliqués (Donovan *et al.*, 1970 ; Paraskevopoulos et Cvetanovic, 1971 ; Heicklen *et al.*, 1971). La production des radicaux OH est ainsi de 2 à 4 fois supérieure à celle que nous avons utilisée précédemment (Nicolet, 1970) et de l'ordre 10 fois supérieure aux valeurs utilisées par d'autres auteurs. Les résultats que l'on obtient sont indiqués sous une forme concise au Tableau IV. On voit immédiatement que l'effet de ces radicaux OH et HO_2 se manifeste sur la distribution de l'ozone en particulier dans la stratosphère supérieure.

TABLEAU IV. Concentrations moyennes du radical OH (cm^{-3}) en équilibre photochimique $1/2 [n(\text{OH}) + n(\text{HO}_2)]$ ou $[n(\text{OH}) \times n(\text{HO}_2)]^{1/2}$

Altitude (km)	Soleil au zénith 90°	30°	15°
15	1.5×10^7	4.0×10^6	3.5×10^5
20	3.0×10^7	9.2×10^6	1.2×10^6
25	4.6×10^7	1.8×10^7	3.8×10^6
30	6.9×10^7	3.3×10^7	1.1×10^7
35	8.9×10^7	5.0×10^7	2.5×10^7
40	1.0×10^8	6.6×10^7	4.2×10^7
45	1.0×10^8	6.8×10^7	4.6×10^7
50	8.3×10^7	6.1×10^7	4.8×10^7

Donc, tout accroissement du contenu en vapeur d'eau de la stratosphère augmentera l'effet des radicaux OH et HO_2 sur la concentration de l'ozone particulièrement dans la stratosphère supérieure.

En calculant, dans les mêmes conditions que celles qui ont été envisagées pour NO, l'injection de vapeur d'eau émise par 500 avions supersoniques, on trouve, pour une production de 5,2 kg de vapeur d'eau par moteur et par seconde, une augmentation du rapport de mélange de

H₂O. L'injection pour une période de deux ans serait en partant de 15 ou de 20 km, de 0,4 ou 1 ppmv alors que le rapport moyen observé est de l'ordre de 3 ppmv (3×10^{-6}).

Dans la stratosphère inférieure, les valeurs du Tableau III ne doivent être acceptées que comme des indications car, comme nous l'avons suffisamment souligné auparavant, les concentrations de OH et HO₂, tout comme leur rapport, dépendent de nombreux facteurs qui ne permettent pas d'effectuer un calcul définitif.

En tout cas, par suite de la rupture permanente de l'équilibre photochimique dans la stratosphère inférieure, les conditions aéronomiques sont telles qu'elles ne peuvent être assimilées à un état stationnaire. Les mouvements atmosphériques intervenant sous diverses formes, il est nécessaire de procéder à des observations précises des composants minoritaires de la stratosphère inférieure.

CONCLUSIONS

Le comportement de l'ozone dans la stratosphère doit être examiné dans le cadre d'une rupture des conditions d'équilibre photochimique. L'équation générale peut être représentée sous la forme suivante :

$$\frac{\partial n(\text{O}_3)}{\partial n} + 2 n(\text{O}_3) \left[k_3 n(\text{O}) + b_3^e n(\text{NO}_2) + a_5^e n(\text{OH}) \right] + \text{div} \left[n(\text{O}_3) w(\text{O}_3) \right] = 2 n(\text{O}_2) J_2 \quad (49)$$

où à la fois l'action chimique de l'atome d'oxygène, des oxydes d'azote et de la vapeur d'eau et l'action du transport atmosphérique doivent être envisagées. A l'altitude de la stratopause, les conditions d'équilibre photochimique peuvent être appliquées en faisant intervenir l'effet de la vapeur d'eau. Il est clair qu'avec des coefficients de réaction de l'ordre de $(3 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ pour la réaction de O(¹D) avec H₂O, l'effet de dissociation est important dans la stratosphère supérieure. Cet effet est d'autant plus important que l'équilibre photochimique peut être admis également pour le radical OH.

Dans ce cas, (voir Nicolet 1970 b et c) la correction à apporter à l'équation conventionnelle (1) est équivalente à un accroissement du coefficient J₃ de photodissociation de l'ozone. On écrit simplement

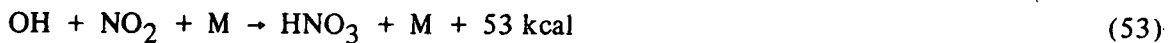
$$n^2(\text{O}_3) = \frac{k_2}{k_3} n(\text{M}) n^2(\text{O}_2) \frac{J_2}{J_{3A}} \quad (50)$$

où

$$J_{3A} = J_3 \left\{ 1 + \frac{b_3 n(\text{NO}_2) + a_5 n(\text{OH})}{k_3 n(\text{O}_3)} \right\} \quad (51)$$

Au niveau de la tropopause et dans la stratosphère inférieure, les conditions aéronomiques sont beaucoup plus difficiles à définir. Il s'agit, en effet, de tenir compte d'un ensemble de réactions très lentes dans le cadre de mouvements atmosphériques mal définis. En tout cas, il ne faut pratiquement pas tenir compte des réactions s'attaquant directement à l'ozone, comme cela se fait généralement, mais il faut envisager l'action sur l'atome d'oxygène de composés hydrogénés ou des oxydes d'azote qui, par leur effet catalytique, peuvent jouer un rôle. Néanmoins, une limite peut être apportée à leur action par le transport atmosphérique de la stratosphère inférieure vers la troposphère.

Enfin, il faut considérer (Nicolet 1965, 1970) que l'acide nitrique résulte d'abord de la présence simultanée du radical OH et de la molécule NO₂ (et peut-être du radical HO₂ et de la molécule NO); HNO₃ est formé par la réaction



avec un coefficient probablement supérieur à 10⁻³² cm⁶ sec⁻¹. Le processus de photodissociation de HNO₃ ne doit pas être très important dans la basse stratosphère car l'ozone absorbe dans le domaine spectral du continuum de photodissociation. De là le processus où intervient OH



doit être le mécanisme essentiel de destruction qui probablement a le moins d'importance dans la basse stratosphère.

Ainsi, il apparaît que HNO₃ déjà observé dans la stratosphère inférieure (Murcray et al, 1969) comme d'ailleurs NO₂ (Ackerman et Frimout, 1969) est formé, non pas comme l'indique Johnston (1971) dans la partie supérieure de la stratosphère, mais dans la stratosphère inférieure où il doit être à l'origine de l'élimination lente des oxydes d'azote.

REFERENCES

- M. ACKERMAN et D. FRIMOUT, Mesure de l'absorption stratosphérique du rayonnement solaire de 3,05 à 3,70 microns, *Bul. Acad. Roy. Belgique, Cl.Sc.*, **55**, 948, 1969.
- D.R. BATES and M. NICOLET, The photochemistry of the atmospheric water vapour, *J. Geophys. Res.*, **55**, 301, 1950.
- A.W. BREWER and A.W. WILSON, The regions of formation of atmospheric ozone, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **94**, 249, 1968.
- S. CHAPMAN, A theory of upper-atmospheric ozone, *Mem. Roy. Met. Soc.*, **3**, 103, 1930.
- P.J. CRUTZEN, Determination of parameters appearing in the "dry" and "wet" photochemical theories for ozone in the stratosphere, *Tellus*, **21**, 368, 1969.
- W.D. DEMORE, New mechanism for OH - catalyzed chain decomposition of ozone, *J. Chem. Phys.*, **46**, 813, 1967.
- W.D. DEMORE, O(¹D) quenching efficiency of O₂ relative to other gases, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4309, 1970.
- R.J. DONOVAN, D. HUSAIN and L.J. KIRSCH, Reactions of oxygen atoms, Part II. Relative rate data for the quenching of O(2 ¹D₂) using the OH radical as a spectroscopic marker, *Chem. Phys. Letters*, **6**, 488, 1970.
- H.U. DUTSCH, The photochemistry of stratospheric ozone, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **94**, 483, 1968.
- R.I. GREENBERG and J. HEICKLEN, Reaction of O(¹D) with N₂O, *Int. J. Chem. Phys.*, **2**, 185, 1970.
- J. HAMPSON, Chemiluminescent emissions observed in the stratosphere and mesosphere, pp. 393-440 in *Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère*, Ed. M. Nicolet, Presses Universitaires, Paris, 1966.
- J. HEICKLEN, P. SIMONAITIS, R. GREENBERG, D. KREZENSKI, C. GOLDMAN, E. LISSI, Reaction of oxygen atoms, to be published.
- E. HESSTVEDT, On the photochemistry of ozone in the ozone layer, *Publ. University of Oslo*, 1968.

- B.G. HUNT, Photochemistry of ozone in a moist atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **71**, 1385, 1966.
- H. JOHNSTON, Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from SST Exhaust. *Science*, **173**, 517, 1971.
- F. KAUFMAN, Aeronomic reactions involving hydrogen, *Ann. Géophys.*, **20**, 106, 1964.
- F.S. KLEIN and J.T. HERRON, Mass-spectrometric study of the reactions of O atoms with NO and NO₂, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1285, 1964.
- K.F. LANGLEY and W.D. McGRATH, The ultraviolet photolysis of ozone in the presence of water vapor, *Pla. Space Sci.*, **19**, 413, 1971.
- C.B. LEOVY, Atmospheric ozone : An analytic model for photochemistry in the presence of water vapor, *J. Geophys. Res.*, **74**, 717, 1969.
- W.D. McGRATH and R.G.W. NORRISH, Studies of the reactions of excited oxygen atoms and molecules produced in the flash photolysis of ozone, *Proc. Roy. Soc.*, **A 254**, 317, 1960.
- D.R. MURCRAY, T.G. KYLE, F.H. MURCRAY and W.J. WILLIAMS, Presence of HNO₃ in the upper atmosphere, *J. Opt. Soc. Amer.*, **59**, 1131, 1969.
- M. NICOLET, Contribution à l'étude de la structure de l'ionosphère, *Inst. Roy. Mét. Belgique. Mém.*, **19**, 162, 1945.
- M. NICOLET, Nitrogen oxides in the chemosphere, *J. Geophys. Res.*, **70**, 679, 1965.
- M. NICOLET, Les constituants minoritaires dans la stratosphère et la mésosphère, pp. 442 à 472 dans *Les Problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère*, Ed. M. Nicolet, Presses Universitaires, Paris, 1966.
- M. NICOLET, The origin of nitric oxide in the terrestrial atmosphere, *Pla. Space Sc.*, **18**, 1111, 1970a.
- M. NICOLET, Ozone and hydrogen reactions, *Ann. Géophys.*, **26**, 531, 1970b.
- M. NICOLET, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, *Aeronomica Acta, Inst. Aéronomie Sp. Belgique*, **A, No 79**, 1970c.

- J.F. NOXON, Optical emission from $O(^1D)$ and $O_2(b^1\Sigma_g)$ in ultraviolet photolysis of O_2 and CO_2 , *J. Chem. Phys.*, **52**, 1852, 1970.
- G. PARASKEVOPOULOS and R.J. CVETANOVIC, Competitive reactions of the excited oxygen atoms, $O(^1D)$, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 7572, 1969.
- G. PARASKEVOPOULOS and R.J. CVETANOVIC, Relative rate of reaction of $O(^1D_2)$ with H_2O , *Chem. Phys. Letters*, **9**, 603, 1971.
- L.F. PHILIPS and H.I. SCHIFF, Reactions in the atomic nitrogen-ozone systems, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1509, 1962.
- P.E. RHINE, L.D. TUBBS and D. WILLIAMS, Nitric acid vapor above 19 km in the earth's atmosphere, *Applied Optics*, **8**, 1500, 1969.
- I.W.M., SMITH, Rate parameters for reactions of $O(2^3P)$ with CS_2 , NO_2 and Olefins, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 378, 1968.
- A.A. WESTENBERG and N. deHAAS, Atom-molecule kinetics using ESR detection. V. Results for $O + OCS$, $O + CS_2$, $O + NO_2$, and $H + C_2H_4$, *J. Chem. Phys.*, **50**, 707, 1969.
- R.A. YOUNG, G. BLACK and T.G. SLANGER, Reaction and deactivation of $O(^1D)$, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4758, 1968.