

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire
B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 90 - 1971

L'oxyde azoteux dans la stratosphère

par M. NICOLET et E. VERGISON

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan
B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

" L'oxyde azoteux dans la stratosphère " a été rédigé pour la réunion "Study of Man's Impact on Climate" (SMIC) qui s'est réuni à Stockholm en juillet 1971. Ce travail a été élaboré à l'occasion du symposium de l'ESRIN à Frascati en juillet 1970 (cf M. Nicolet, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, Aeronomica Acta A n° 79, 78, 1970 et à paraître dans Mesospheric Models and Related Experiments, ed. Fiocco, Reidel Cy, Dordrecht 1971). Il avait été présenté au séminaire de l'Ionosphere Research Laboratory, University Park, Pa, en mars 1971.

VOORWOORD

" L'oxyde azoteux dans la stratosphère " is een tekst geschreven voor de bijeenkomst "Study of Man's Impact on Climate" (SMIC) in juli 1971. gehouden te Stockholm. Het werk werd aangevat tijdens het ESRIN Symposium, gehouden te Frascati, juli 1970 (cfr M. Nicolet, Aeronomic reactions of hydrogen and ozon, Aeronomica Acta n° 79, 78, 1970, welke zal verschijnen in Mesospheric Models and Related Experiments ed. Fiocco, Reidel Cy, Dordrecht 1971). Het volledige werk werd in maart 1971 medegedeeld tijdens een seminarie van The Ionospheric Research Laboratory, University Park, Pa.

FOREWORD

" L'oxyde azoteux dans la stratosphère " was written for the meeting "Study of Man's Impact on Climate" (SMIC) which was held in Stockholm, July 1971. The first indication was given during the ESRIN symposium held in Frascati, July 1970 (cf. M. Nicolet, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, Aeronomica Acta A n° 79, 78, 1970 to be published in a book Mesospheric Models and Related Experiments, ed. Fiocco, Reidel Cy, Dordrecht, 1971). The whole work was given at a seminar of the Ionosphere Research Laboratory, University Park, Pa, March 1971.

VORWORT

" L'oxyde azoteux dans la stratosphère " wurde in Stockholm im Juli 1971 an der "Study of Man's Impact on Climate" Versammlung vorgestellt. Diese Arbeit wurde zuerst vorgeschlagen während das ESRIN Symposium im Juli 1970, in Frascati (cf. M. Nicolet, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, Aeronomica Acta A, 79, 78, 1970 und veröffentlicht in "Mesospheric Models and Related Experiments" ed. Fiocco, Reidel Cy., Dordrecht, 1971). Diese Arbeit wurde auch im März 1971, im Ionospheric Research Laboratory, University Park, Pa, vorgestellt.

L'OXYDE AZOTEUX DANS LA STRATOSPHERE

par

M. NICOLET et E. VERGISON.

Résumé

La réaction de l'atome d'oxygène dans son premier état excité avec l'oxyde azoteux dans la stratosphère inférieure conduit à la formation de l'oxyde d'azote. La production totale de molécules NO dépend de la valeur du coefficient de diffusion dans la stratosphère où l'oxyde azoteux doit être apporté de la troposphère. En adoptant des valeurs qui peuvent être comprises entre 10^3 et $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ pour les coefficients de diffusion, on montre que la production naturelle de NO dans la stratosphère inférieure est équivalente à l'injection artificielle que représenterait une flotte de 500 avions supersoniques.

Samenvatting

De vorming van NO in de lagere stratosfeer is te wijten aan de reactie van N_2O met het geëxciteerde zuurstofatoom ^1D . De totale productie van NO molekulen is afhankelijk van de eddy diffusie coëfficiënt in de stratosfeer waar N_2O moet aangevoerd worden vanuit de troposfeer. Voor diffusie coëfficiënten tussen 10^3 en $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, is de grootte-orde van de natuurlijke productie van NO in de lagere stratosfeer dezelfde als deze van de kunstmatige injectie welke te wijten zou zijn aan de aanwezigheid van 500 supersonische vliegtuigen in de stratosfeer.

Abstract

The formation of nitric oxide in the lower stratosphere is due to the reaction of nitrous oxide with the excited oxygen atom 1D . The total production of NO molecules is related to the eddy diffusion coefficient in the stratosphere which is required to sustain N_2O subject to photodissociation. With eddy diffusion coefficients between 10^3 and $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, the natural production of nitric oxide molecules is of the same order of magnitude as the artificial injection in the lower stratosphere by 500 supersonic jets.

Zusammenfassung

Die Produktion des NO in der unteren Stratosphäre ist eine Konsequenz der Reaktion des N_2O mit die Sauerstoff-Atome im elektronischen Zustand 1D . Diese Produktion ist von dem Eddy-diffusion Koeffizienten in der Stratosphäre abhängig. Für Werte zwischen 10^3 und $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ dieses Koeffizienten ist die Naturproduktion des NO in der selben Grösseordnung als die künstliche Produktion dieser Molekülen, die durch 500 Überschallflugzeuge hervorkommen würde.

La présence de N_2O dans l'atmosphère conduit à la formation naturelle de NO dans la stratosphère (Nicolet, 1970b) par la réaction



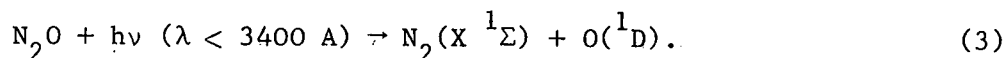
associée à



Comme la valeur du coefficient global de la réaction (1) est de l'ordre de $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (Young et al., 1968) et que celles des coefficients des réactions (1a) et (1b) sont à peu près identiques (Greenberg et Heicklen, 1970), on peut donc admettre que la production des molécules NO est donnée avec une excellente approximation par

$$+ \frac{dn(NO)}{dt} = 2 \times 10^{-10} n(N_2O) n[O(^1D)] \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (2)$$

Cette source stratosphérique de NO doit être considérée au lieu de la source par photodissociation considérée par Bates et Hays (1967). Le principal processus aéronomique de photodissociation de N_2O est le suivant :



Les courbes d'énergie potentielle (Fig.1) permettent de montrer qu'aux altitudes de la stratosphère, c'est bien le processus (3) qui domine tous les autres. En effet, l'analyse de l'absorption effectuée par Holliday et Reuben (1968) indique que la photodissociation entre 1900 A et 2500 A doit donner lieu à $N_2 + O$ et non au processus interdit par les règles du spin $N + NO$.

On ne discutera pas ici la formation de la molécule N_2O par le processus

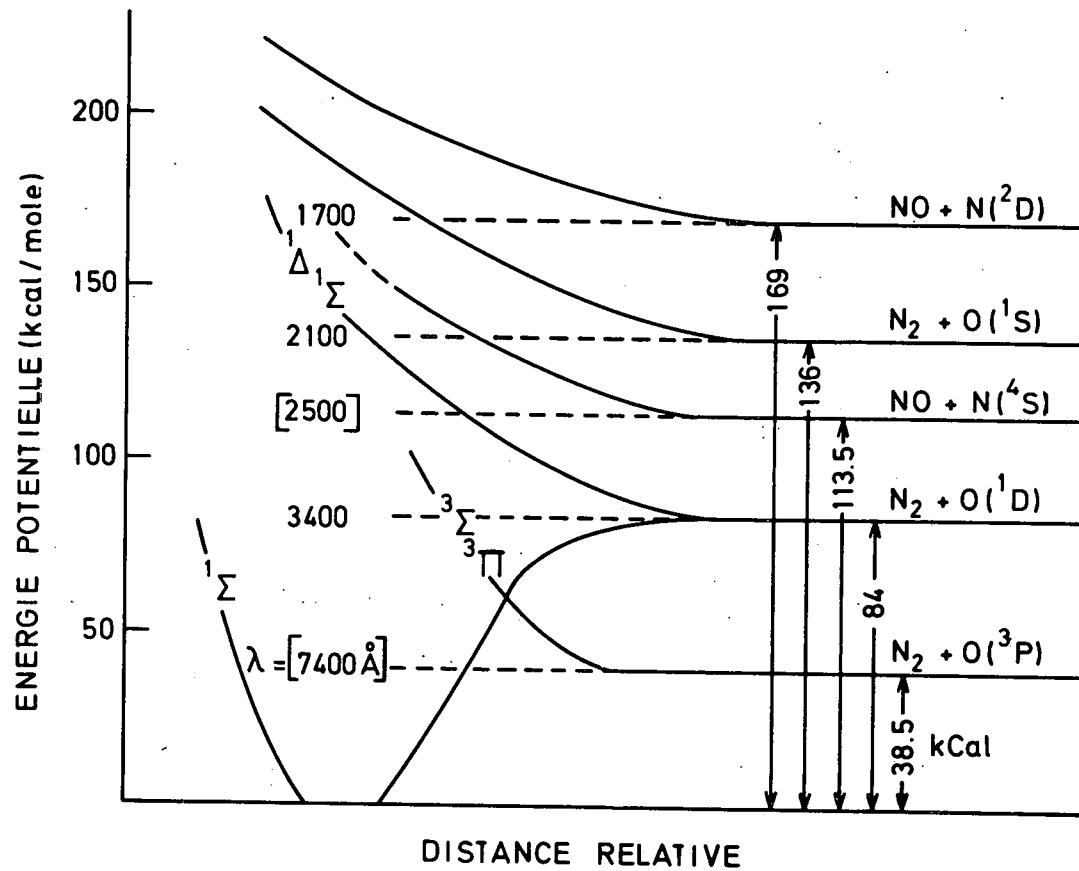


Fig. 1.- Courbes d'énergie potentielle de N₂O indiquant que la photodissociation pour $\lambda \geq 2000 \text{ \AA}$ donne lieu à N₂ + O(¹D).



Un examen détaillé a montré qu'un effet marqué d'une telle réaction ne peut apparaître dans la stratosphère que si on adopte une valeur du coefficient de réaction de (4) qui n'est pas inférieur à $5 \times 10^{-34} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$.

En considérant les données requises pour déterminer la concentration des atomes d'oxygène dans l'état excité 1D (Nicolet, 1970), on écrit

$$n[O(^1D)] = \frac{n(O_3) J_3^*(O_3)}{k_q [n(N_2) + n(O_2)]} \quad (5)$$

où $J_3^*(O_3)$ est le coefficient de photodissociation de l'ozone produisant l'atome $O(^1D)$; $k_q = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ est le coefficient moyen de désactivation que nous avons adopté d'après les mesures expérimentales (Noxon, 1970).

Enfin, la concentration de N_2O dans la stratosphère, qui dépend surtout du processus de photodissociation (3), peut être calculée en adoptant les valeurs des coefficients d'absorption identiques à ceux de Bates et Hays (1967), les flux solaires fournis par Ackerman (1971) et la distribution d'ozone utilisée par Nicolet (1970). Le résultat est indiqué à la figure 2 qui illustre la variation du coefficient de photodissociation en fonction de la distance zénithale du soleil. On prendra ici une valeur extrême maximum, le soleil au zénith, et un cas moyen, l'état de dissociation de N_2O pour le soleil à 30° au-dessus de l'horizon ($\sec \chi = 2$).

Dans les conditions que nous venons de définir, l'équation

$$\frac{dn(N_2O)}{dt} + \text{div} (n w_{N_2O}) + n(N_2O) \left\{ J_{N_2O} + d_1 n[O(^1D)] \right\} = 0 \quad (6)$$

permet de déterminer la distribution verticale de N_2O dans la stratosphère

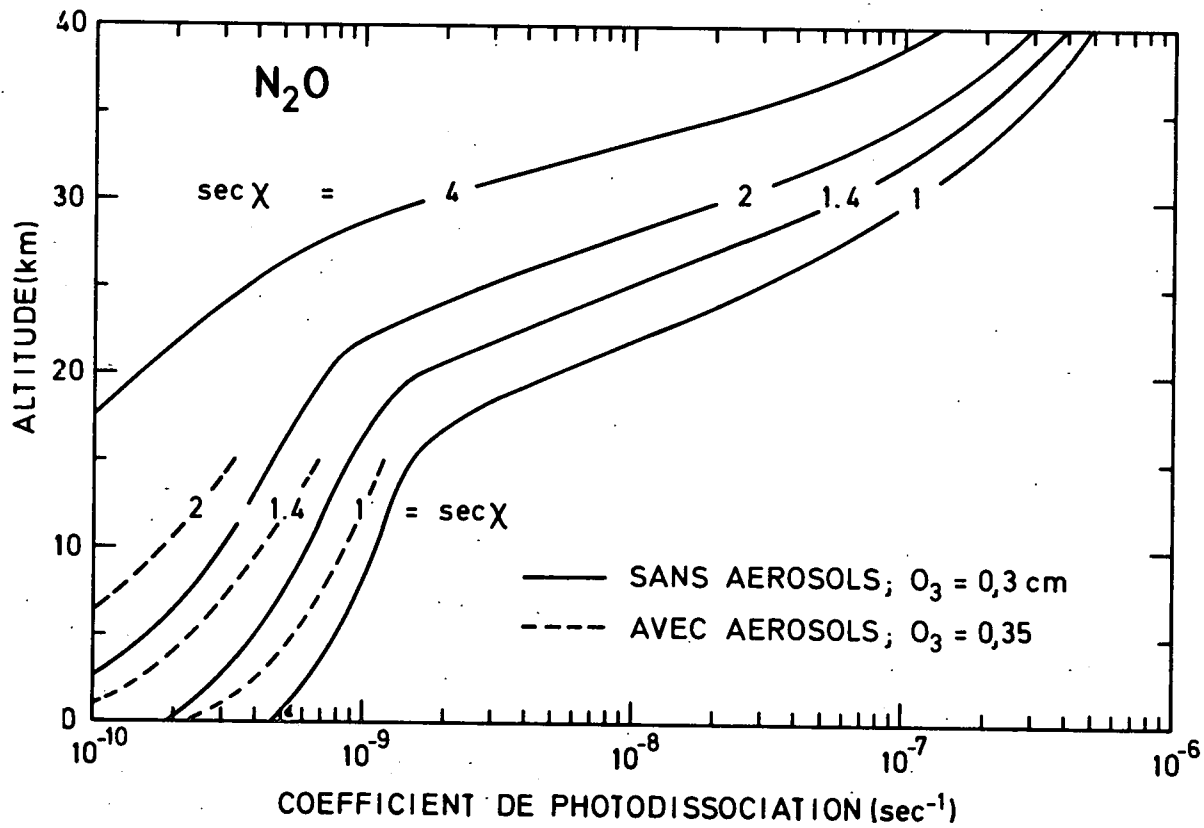


Fig. 2.- Coefficient de photodissociation de N₂O en fonction de la distance zénithale du soleil sec χ = 1, soleil au zénith.

si la vitesse w_{N_2O} de transport est connue. On a adopté pour l'effet de transport l'expression

$$n(N_2O) w_{N_2O} = n(N_2O) K \left[\frac{1}{H_{N_2O}} - \frac{1}{H_M} \right] \quad (7)$$

où w_{N_2O} est la vitesse verticale de diffusion, K , le coefficient de diffusion pour lequel nous prendrons des valeurs maximales et minimales représentées à la figure 3, tout en utilisant également des valeurs constantes $K = 10^5$, 10^4 et $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. K_{\min} fournit des valeurs s'approchant de celles de $K = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ tandis que K_{\max} n'est pas loin de $K = 10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. H_{N_2O} et H_M sont respectivement la hauteur d'échelle de N_2O et l'échelle de hauteur atmosphérique.

Avant d'appliquer les formules (6) et (7) à la détermination de la distribution verticale de N_2O , nous avons d'abord déterminé quelles sont les valeurs du coefficient de diffusion (eddy diffusion) requises pour maintenir une certaine distribution verticale de N_2O dans la stratosphère. A la figure 4, nous avons représenté de telles valeurs pour une photodissociation de N_2O correspondant au soleil situé à 30° de hauteur au-dessus de l'horizon. Le calcul est basé sur la formule suivante :

$$n(N_2O) K \left[\frac{1}{H_{N_2O}} - \frac{1}{H_M} \right] = \frac{1}{2} n(N_2O) H_{N_2O} J_{N_2O} \quad (8)$$

indiquant que la photodissociation d'une colonne verticale de N_2O est compensée par le transport vertical dû à la diffusion. On voit (fig. 4) qu'en vue de maintenir une concentration de N_2O dans la stratosphère proche de celle qui correspond au mélange normal troposphérique ($H_M = 1,1 H_{N_2O}$), il faudrait un coefficient de diffusion supérieur à $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 20 km, augmentant au-delà de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 25 km et supérieur à $10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 35 km. Une hauteur d'échelle $H_{N_2O} = 0,5 H_M$ requiert seulement une valeur de $K < 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 25 km, mais exige au moins $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ à 35 km. Il est donc clair qu'avec des valeurs des coefficients de diffusion comprises entre

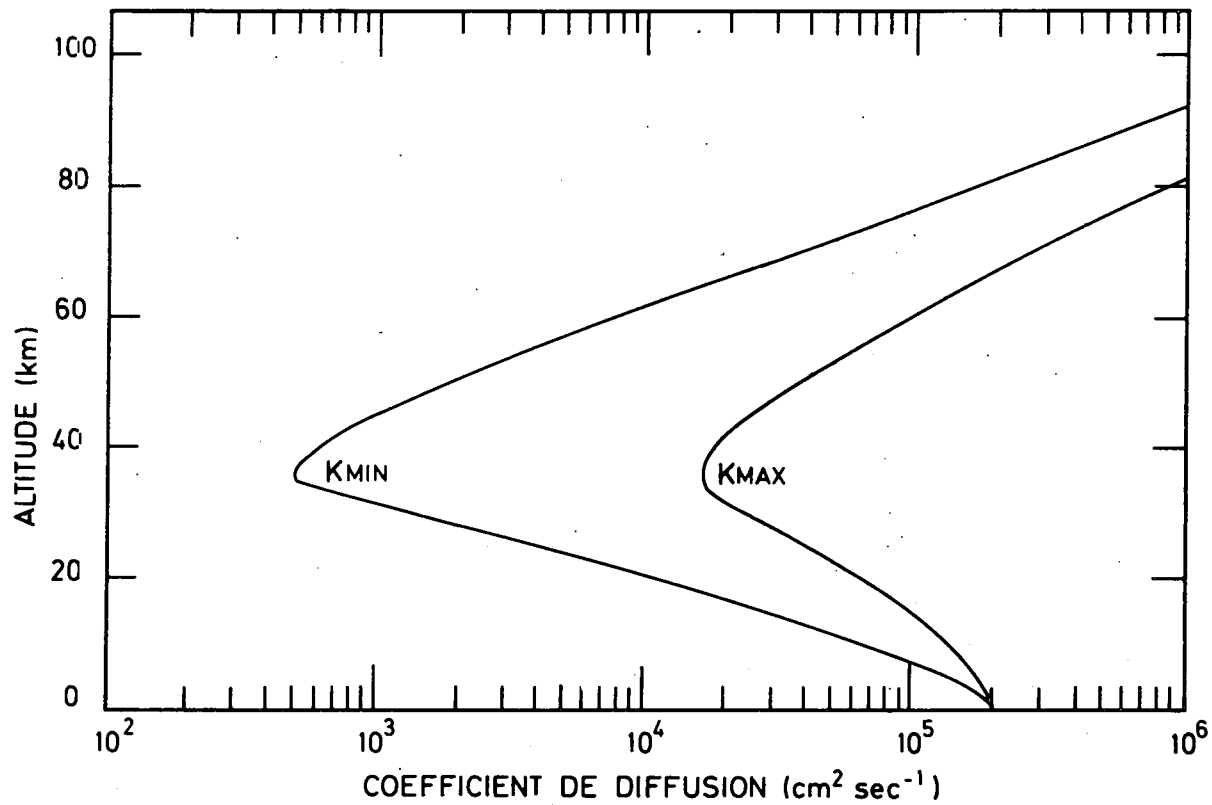


Fig. 3.- Valeurs variables avec l'altitude des coefficients de diffusion, $(K_{\text{Min}}$ et $K_{\text{Max}})$ adoptés pour le calcul en même temps que $K = 10^5$, 10^4 et 10^3 cm² sec⁻¹.

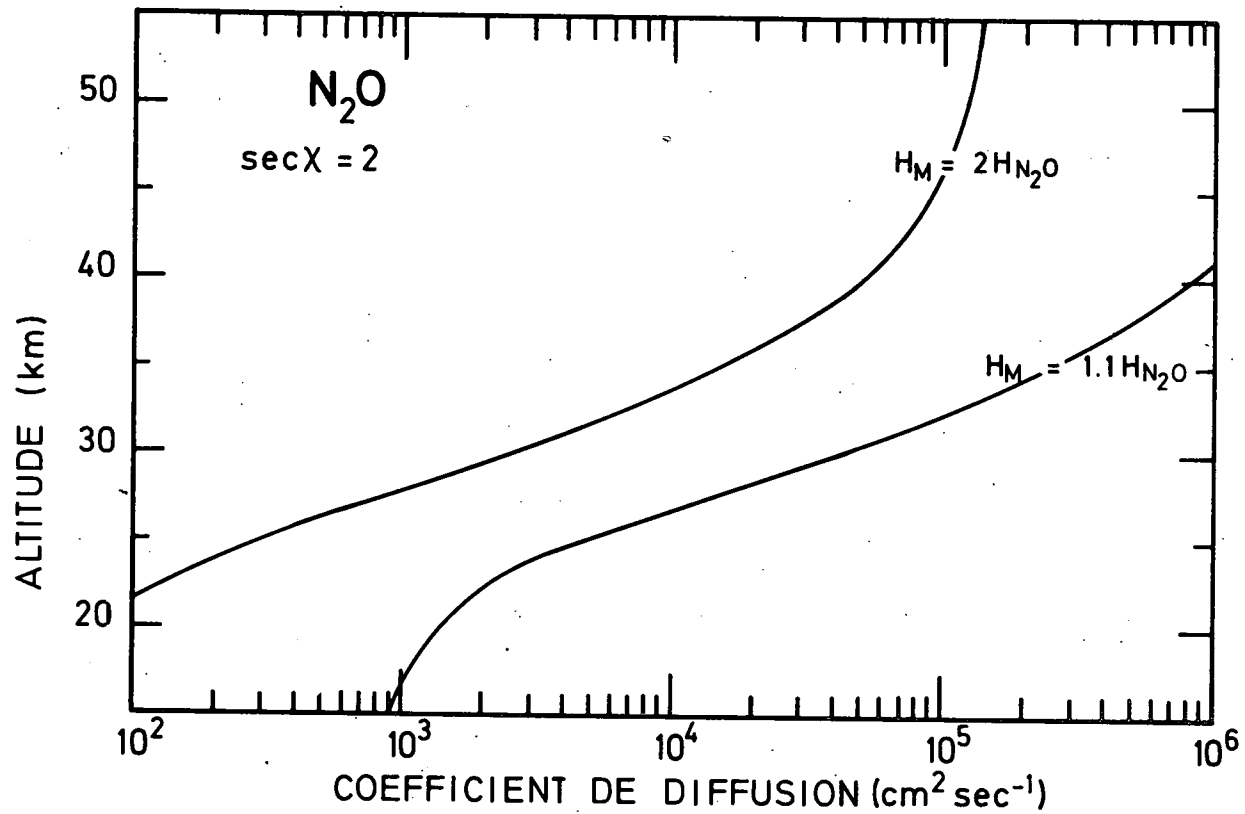


Fig. 4.- Coefficient de diffusion requis pour maintenir une distribution verticale de N_2O avec des hauteurs d'échelle H_{N_2O} égale à 0,9 et 0,5 H_M la hauteur d'échelle atmosphérique.

10^3 et $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, qui sont généralement adoptées dans la stratosphère, il n'est pas possible de maintenir une distribution verticale de N_2O suivant le mélange atmosphérique. Au-delà de 30 km, il apparaît que $H_{\text{N}_2\text{O}} < H_M$.

L'application de la formule (6) au cas stationnaire conduit aux résultats qui sont illustrés aux figures 5 et 6. Ceux-ci sont essentiellement analogues à ceux de Bates et Hays (1967). A la figure 5 correspondant au cas du soleil au zénith, on a représenté les diverses distributions verticales de N_2O que fournissent le mélange (0,25 ppmv), un maximum impossible avec $K = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et un minimum extrême avec $K = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Les deux autres cas correspondent à ceux qui sont présentés à la figure 3 avec une variation en fonction de l'altitude. Ces deux derniers cas sont également illustrés à la figure 6 où on a essayé de représenter des conditions moyennes en adoptant une hauteur de soleil de 30° .

On ne peut évidemment pas, quelles que soient les conditions moyennes adoptées, représenter tous les cas qui se présentent en fonction de la latitude et de la saison. La distribution verticale de l'ozone est soumise à de nombreuses variations dans la stratosphère inférieure en fonction de la latitude et de la saison. Néanmoins, les observations troposphériques ne semblent indiquer que de faibles variations de N_2O et les observations stratosphériques révèlent une diminution avec l'altitude (Schütz et al., 1970). C'est pourquoi les conditions aux limites appliquées pour le calcul de (6) et les déterminations présentées aux figures 5 et 6 correspondent au rapport de mélange troposphérique 0,25 ppmv à 12 km et une concentration négligeable à très haute altitude.

Ainsi, il apparaît que la photodissociation de N_2O au-dessus de 12 km correspond pour les conditions moyennes que nous venons de définir à $(2 \pm 1) \times 10^9 \text{ molécules cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$; en d'autres termes, c'est l'injection de N_2O dans la stratosphère à partir de la troposphère qui est requise pour maintenir la présence de cette molécule dans la stratosphère inférieure. La destruction de N_2O par la réaction (1) n'est qu'une fraction de celle correspondant

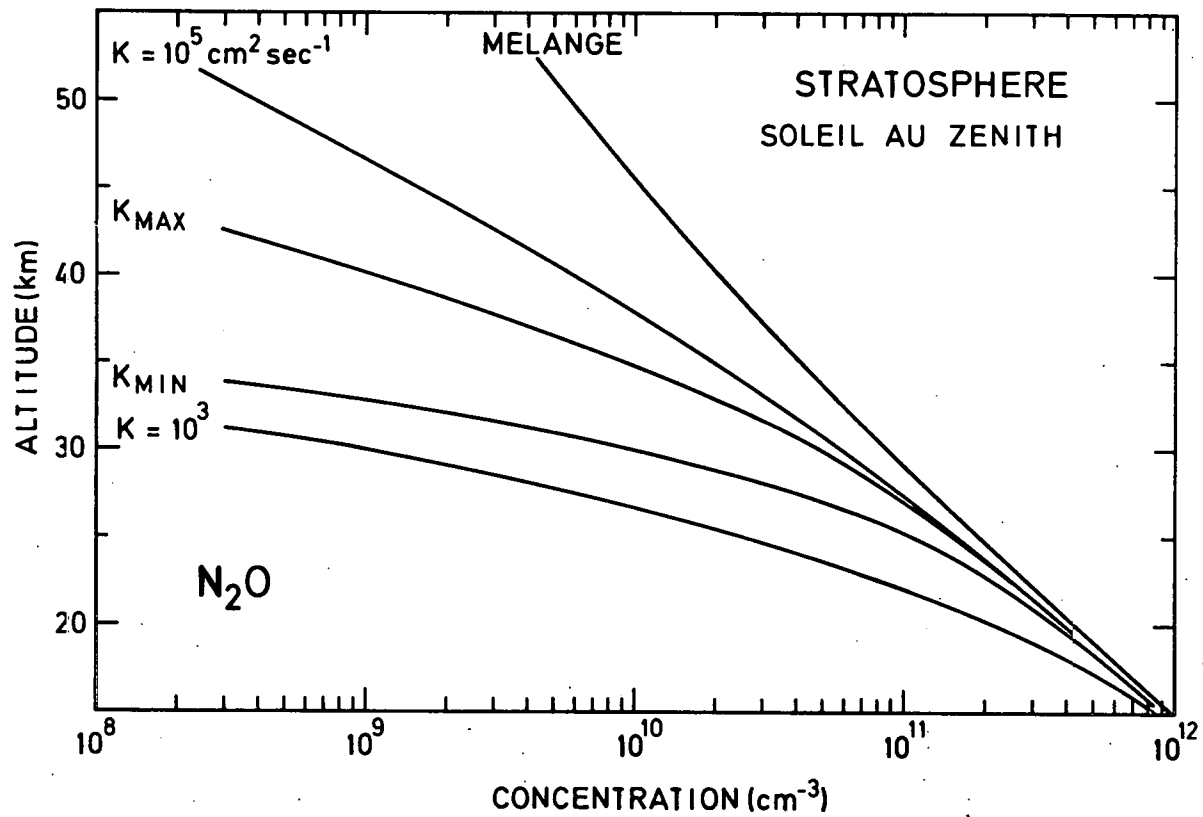


Fig. 5.- Pour un soleil situé au zénith, distributions verticales de N_2O dans la stratosphère. Mélange, et diverses valeurs du coefficient de diffusion.

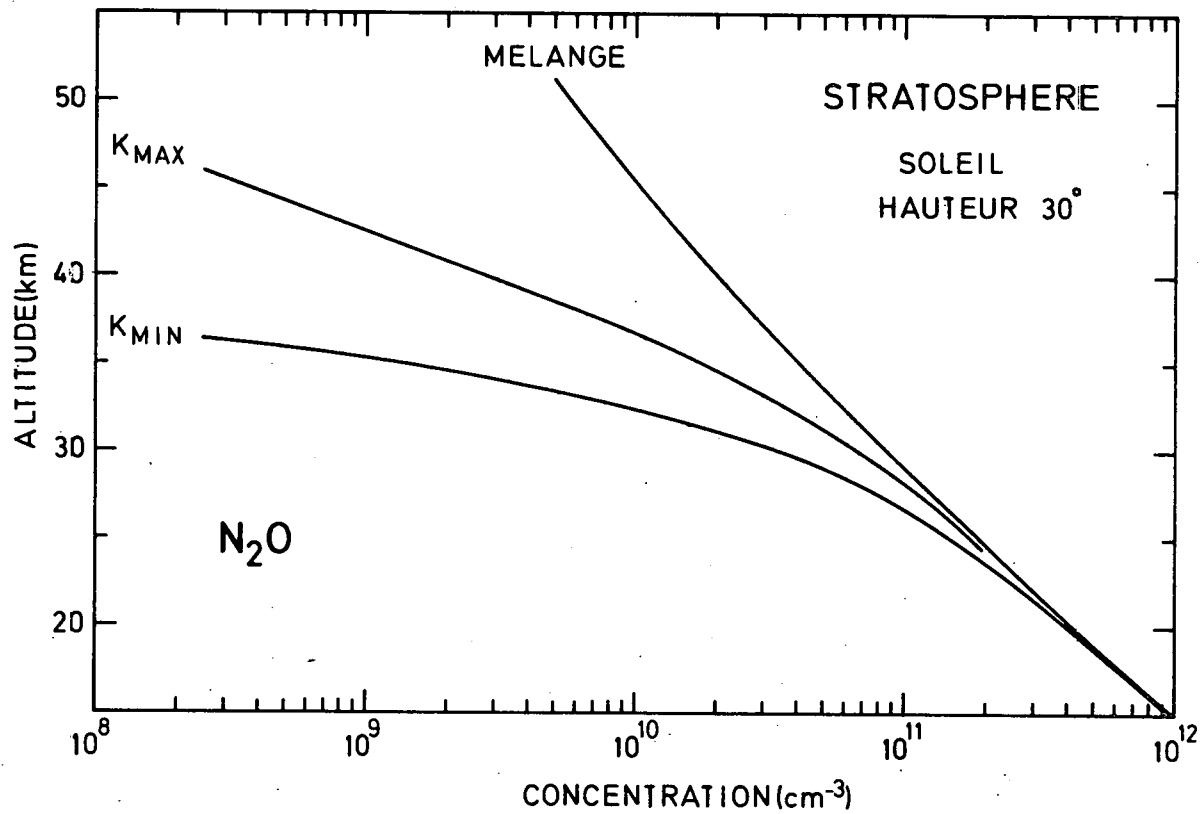


Fig. 6.- Pour une hauteur du soleil = 30° , distribution verticale de N_2O pour trois conditions différentes. Mélanges et coefficients de diffusion minimum et maximum.

à la photodissociation, mais elle présente une importance propre puisqu'elle conduit à la formation directe de NO dans la stratosphère. Une détermination précise de cette formation est liée à une connaissance de la distribution de la production des atomes $O(^1D)$ dans le processus de photodissociation de l'ozone. Nous avons dans nos calculs adopté deux valeurs extrêmes basées sur les résultats expérimentaux de DeMore et Raper (1966). La valeur minimum correspond à une production d'atomes $O(^1D)$ sous l'effet de toutes les radiations de longueurs d'onde inférieures à 3050 Å et la valeur maximum ajoute à la valeur précédente l'effet possible de 50 % du rayonnement solaire jusqu'à 3100 Å. Le tableau I indique quelles peuvent être les différences. A l'altitude de la stratopause,

TABLEAU I : Concentration des atomes $O(^1D)$; (cm^{-3})

Altitude (km)	Soleil au zénith		Soleil à 30° de hauteur	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
10	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
15	$8,5 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-2}$
20	$8,8 \times 10^{-1}$	2,7	$8,2 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-1}$
25	5,0	$1,1 \times 10^1$	$7,7 \times 10^{-1}$	4,0
30	$2,5 \times 10^1$	$4,0 \times 10^1$	6,2	$1,6 \times 10^1$
50	$6,2 \times 10^2$	$6,3 \times 10^2$	$4,7 \times 10^2$	$4,8 \times 10^2$

il n'y a pratiquement pas des différences alors qu'au niveau de 20 km, les différences sont importantes et dépendent du choix des données de base pour le calcul. Un exemple est donné à la figure 7 où on voit comment les différences peuvent apparaître. C'est pourquoi il faut être très prudent dans le choix des différentes possibilités. De là, on admettra que la production stratosphérique $P_n(NO)$ de molécules NO par la réaction (1a) est de l'ordre de

$$P_n(NO) = (1,5 \pm 1) \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (9)$$

dans la stratosphère si la tropopause est fixée à 12 km. Une telle production doit être comparée avec l'injection de NO par une flotte d'avions supersoniques.

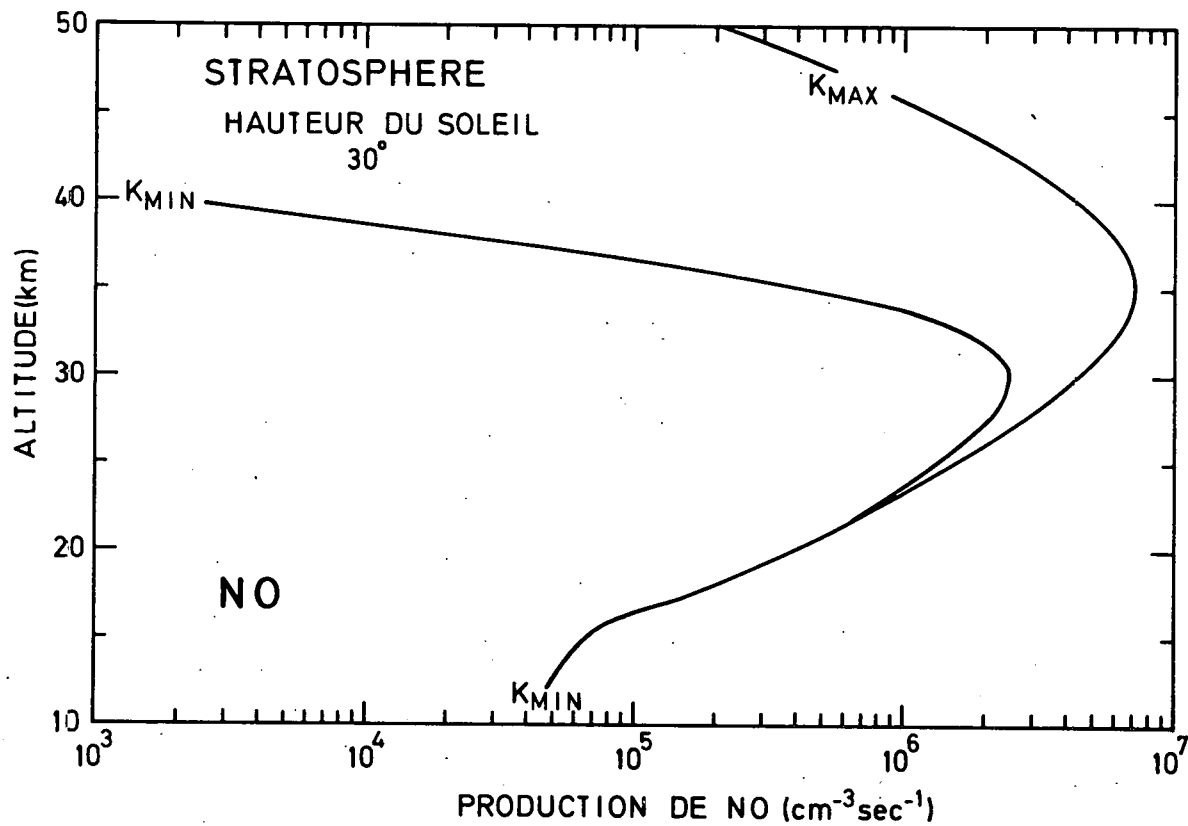


Fig. 7.- Exemple de production de NO dans la stratosphère. Concentration minimum de O(¹D) ; hauteur du soleil = 30° et deux valeurs extrêmes du coefficient de diffusion.

Si on considère le nombre conventionnel d'une flotte de 500 avions supersoniques civils (cf. Man's Impact on the Global Environment, Report of the Study of Critical Environmental Problems (SCEP), The MIT Press, Cambridge, Mass, 1970) pouvant comprendre 334 avions américains à quatre moteurs et 166 européens, types Concorde et Tupolev, à deux moteurs volant 7 heures par jour, on peut obtenir un bilan de l'injection de NO dans la stratosphère inférieure.

En adoptant une valeur de 350 livres de NO au lieu des 1400 livres indiquées dans SCEP (pages 71 et seq.), c'est-à-dire 25 % de la production indiquée, on obtient une production totale journalière de 1800 tonnes par jour. Ensuite, en considérant que la durée d'accumulation de l'oxyde d'azote peut atteindre deux ans (durée conventionnelle adoptée dans SCEP) et que simultanément la distribution stratosphérique autour de la Terre devient uniforme, la production artificielle $P_a(\text{NO})$ de molécules NO est

$$P_a(\text{NO}) = 5 \times 10^{15} \text{ molécules cm}^{-2} (2 \text{ ans})^{-1} \quad (10)$$

qui est du même ordre de grandeur que la production naturelle $P_n(\text{NO})$ donnée par (9)

$$P_n(\text{NO}) = (5 \pm 3) \times 10^{15} \text{ molécules cm}^{-2} (2 \text{ ans})^{-1} \quad (11)$$

En conclusion, on voit, même s'il n'existe pas de source de N_2O dans la stratosphère, que l'injection à partir de la troposphère de N_2O conduit à une production in situ dans la stratosphère inférieure de molécules NO qui est indépendante de tout problème de pollution. En effet, l'oxyde azoteux troposphérique ne semble pas provenir de sources anthropogéniques (Schütz et al., 1970), mais est liée à des sources au niveau du sol dont il convient de rechercher la distribution à la surface de la Terre.

REFERENCES

- M. ACKERMAN, Ultraviolet solar radiation related to mesospheric processes, Aeronomica Acta A, n° 77, 1970 ; in Mesospheric Models and Related Experiments, Ed. Fiocco, Reidel Cy, Dordrecht, 1971.
- D.R. BATES and P.B. HAYS, Atmospheric nitrous oxide, Plan. Space Sc., 15, 189, 1967.
- W.B. DEMORE et O.F. RAPER, Primary processes in ozone photolysis, J. Chem. Phys., 44, 1780, 1966.
- R.I. GREENBERG and J. HEICKLEN, Reaction of $O(^1D)$ with N_2O , Int. J. Chem. Phys., 2, 185, 1970.
- M.G. HOLLIDAY and B.G. REUBEN, Temperature dependence of the absorption of nitrous oxide in the quartz ultraviolet, Trans. Faraday Soc., 64, 1735, 1968.
- M. NICOLET, Ozone and hydrogen reactions, Annales Géophys., 26, 531, 1970a.
- M. NICOLET, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, Aeronomica Acta A, n° 79, 1970b ; in Mesospheric Models and Related Experiments, Ed. Fiocco, Reidel Cy, Dordrecht, 1971.
- 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.
- K. SCHÜTZ, C. JUNGE, R. BECK and B. ALBRECHT, Studies of N_2O , J. Geophys. Res., 75, 2230, 1970.
- R.A. YOUNG, G. BLACK and T.G. SLANGER, Reaction and deactivation of $O(^1D)$, J. Chem. Phys., 49, 4758, 1968.