

INSTITUT D'AERONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

3 - Avenue Circulaire
B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N°91 - 1971

Un regard sur la stratosphère

par M. NICOLET

BELGISCH INSTITUUT VOOR RUIMTE-AERONOMIE

3 - Ringlaan
B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

"Un regard sur la stratosphère" est le texte d'une conférence faite à Lisbonne au cours du Symposium "Sur les Services météorologiques en face du développement de la Météorologie" du 4 au 8 octobre 1971.

VOORWOORD

"Un regard sur la stratosphère" is de tekst van een voordracht gegeven tijdens het symposium "De meteorologische diensten die te maken hebben met de ontwikkeling van de Meteorologie", welke gehouden is te Lisbonne, van 4 tot 8 oktober 1971.

FOREWORD

"Un regard sur la stratosphère" was given during the Symposium "The Meteorological Services facing the progress in the field of Meteorology" held in Lisbonne, 4 to 8 October 1971.

VORWORT

"Un regard sur la stratosphère" ist der Text einer Konferenz die in Lisbonne während das Symposium "Sur les Services météorologiques en face du développement de la Météorologie", zwischen den 4ⁿ und 8ⁿ Oktober 1971, vorgelesen wurde.

UN REGARD SUR LA STRATOSPHERE

par

M. NICOLET

Résumé

Les constituants mineurs de la stratosphère qui peuvent contrôler la distribution et l'abondance de l'ozone sont introduits dans le cadre d'une étude simple. On montre que toutes les réactions font intervenir l'atome d'oxygène qui est toujours en équilibre photochimique avec l'ozone.

Dans la stratosphère inférieure (< 25 km), où il y a rupture complète des conditions d'équilibre photochimique de l'ozone, on doit introduire l'aspect dynamique.

La réaction de l'atome d'oxygène, dans son premier état excité $O(^1D)$ qui est produit par la photodissociation de O_3 , avec les molécules CH_4 et N_2O conduit à une destruction de ces deux dernières molécules tout en conduisant, respectivement à des molécules H_2O et NO .

Une comparaison a été faite entre la production stratosphérique naturelle de la vapeur d'eau et de l'oxyde d'azote et la production artificielle de ces deux molécules pouvant résulter de l'injection dans la stratosphère par une flotte de 500 avions supersoniques.

Samenvatting

De minderheidsbestanddelen die de verdeling van ozon in de stratosfeer bepalen worden besproken. In alle reacties treed atomaire zuurstof op welke in fotochemisch evenwicht is met ozon.

In de lagere stratosfeer (< 25 km) moeten dynamische aspecten ingevoerd worden aangezien er een breuk is met de voorwaarden voor het fotochemisch evenwicht.

Atomaire zuurstof in zijn eerste geëxciteerde toestand $O(^1D)$ welke bekomen wordt door fotodissociatie van O_3 , reageert met de molekulen CH_4 en N_2O en leidt tot een vernietiging van deze twee molekulen, waarbij de molekulen H_2O en NO respectievelijk geproduceerd worden.

De natuurlijke productie van waterdamp en stikstofoxyde wordt vergeleken met de kunstmatige produktie van deze twee molekulen welke zou ontstaan in de stratosfeer door de aanwezigheid van 500 supersonische vliegtuigen.

Abstract

The nature of the minor constituents which may have a controlling effect on the stratospheric ozone is discussed. It is shown that all reactions involve atomic oxygen which is in photochemical equilibrium with ozone.

In the lower stratosphere (≤ 25 km) dynamic aspects must be introduced since there is a complete departure from photochemical equilibrium conditions which require several years.

The reaction of atomic oxygen (in the electronically excited 1D state produced by the O_3 photodissociation) with methane and nitrous oxide leads to a destruction of these two molecules which corresponds to a production of stratospheric water vapor and nitric oxide, respectively.

A comparison is made between the stratospheric production of water vapor through the destruction of methane and of nitric oxide through the destruction of nitrous oxide and the injection of water vapor and of nitric oxide at stratospheric levels by 500 supersonic jets.

Zusammenfassung

Die minderwertigen Bestandteile die eine wichtige Rolle spielen in der Ozon-Dichteverteilung in der Stratosphäre, werden hier besprochen.

Es wird bewiesen dass die Sauerstoff-Atome, die auf jeden Fall in photochemischen Equilibrium mit dem Ozon-Gas liegen, in alle Reaktionen eingeschlossen sind.

In der unteren Stratosphäre (< 25 km) wo das photochemische Equilibrium des O_3 unterbrochen ist, müssen die dynamischen Effekte betrachtet werden. Die Reaktionen der Sauerstoff-Atome, die durch die photodissociation des O_3 im elektronischen Zustand $O(^1D)$ produziert sind, mit den CH_4 und N_2O Molekülen zerstören diese Moleküle und geben H_2O und NO als Reaktionsprodukte.

Die Naturproduktion in der Stratosphäre der H_2O und NO Moleküle, wird mit der künstlichen Produktion dieser Moleküle, die durch 500 Überschallflugzeuge hervorgebracht werden würde verglichen.

I. INTRODUCTION

En parcourant le domaine géographique de la tropopause, des hautes latitudes jusqu'à la zone tropicale, on constate combien les conditions sont différentes. Tout d'abord, la différence d'altitude des tropopauses polaire et équatoriale est de 10 kilomètres. D'ailleurs, il existe aux latitudes moyennes, une faille dans la tropopause qui est, la plupart du temps, feuilletée. Ensuite, on s'aperçoit, dès que l'on examine la distribution verticale de la concentration d'un constituant minoritaire comme l'ozone, que son comportement est lié aux conditions atmosphériques associées à la nature de la tropopause. En outre, la vapeur d'eau caractérise bien les différences existant entre la troposphère et la stratosphère. En effet, la concentration relative de la vapeur d'eau dans la stratosphère n'est que de quelques millièmes (3×10^{-6} , 3 ppmv) alors qu'elle n'est jamais inférieure au dix-millième dans la troposphère. Enfin, comme la stratosphère fixe les conditions aux limites supérieures des phénomènes troposphériques, il est utile d'y jeter un regard en s'attachant à l'examen du comportement de ses constituants minoritaires qui peut nous guider dans l'interprétation des phénomènes atmosphériques.

II. L'OZONE STRATOSPHERIQUE

Sous l'influence du rayonnement ultraviolet de longueurs d'onde inférieures à 2400 Å, l'oxygène moléculaire peut être dissocié en donnant naissance à deux atomes libres. A la figure 1, où nous avons représenté la distribution verticale de la photodissociation de l'oxygène moléculaire pour une hauteur du soleil de 30° au-dessus de l'horizon, on voit que le maximum de dissociation ou le maximum de production d'atomes d'oxygène apparaît dans la stratosphère. Cependant, on doit noter que la valeur absolue de la dissociation ainsi que sa distribution verticale dépendent du contenu en ozone. (La distribution verticale de l'ozone adoptée ici pour le calcul

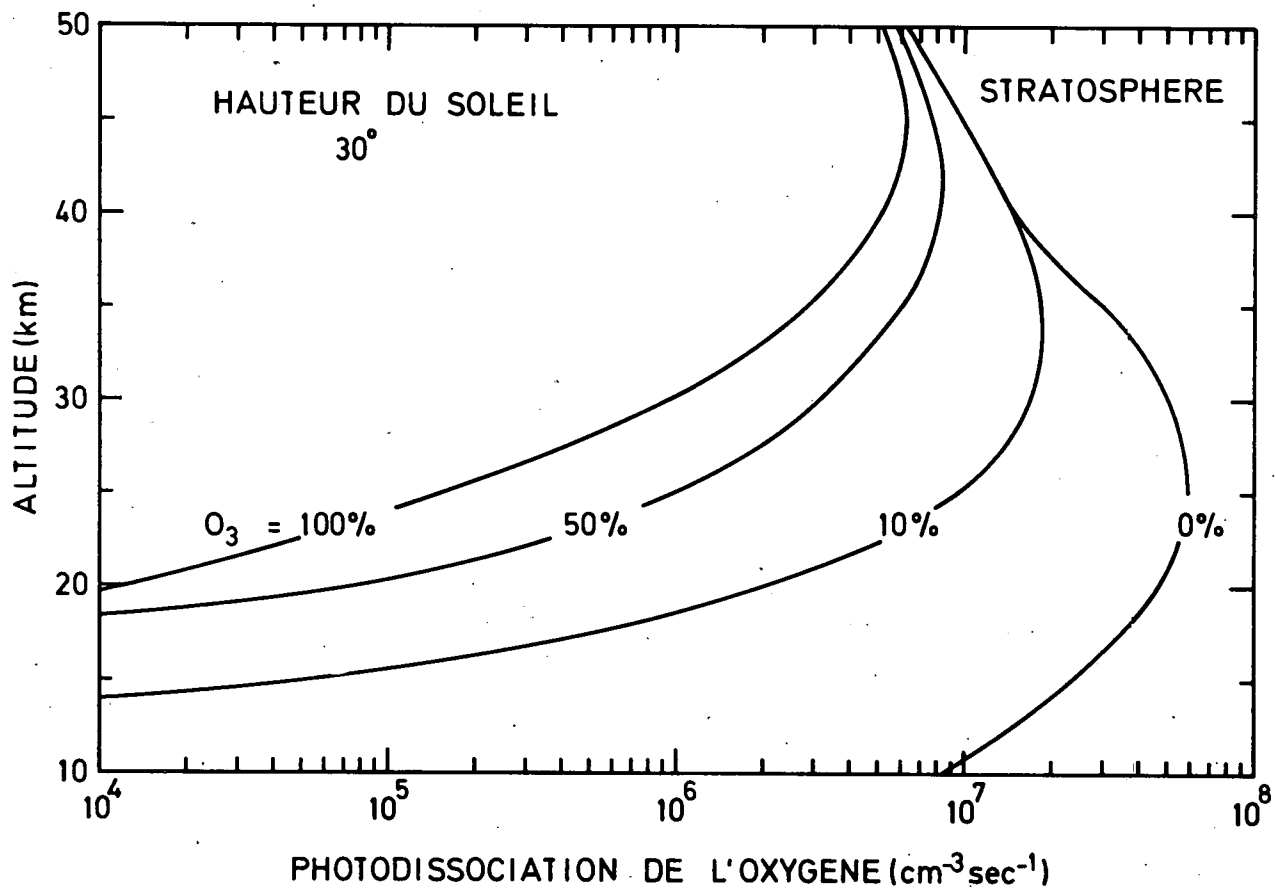


Fig. 1.- Nombre de molécules d'oxygène photodissociées par cm³ et par seconde dans la stratosphère lorsque le soleil est à une hauteur de 30° au-dessus de l'horizon pour une distribution déterminée de l'ozone et des réductions successives à 50%, 10% et 0%. Le maximum apparaît dans la stratosphère.

est donnée par Nicolet [1971]). Ceci est dû au fait que l'ozone absorbe très fortement (dans sa bande de Hartley) le rayonnement solaire de 2400 à 2000 Å qui joue un rôle déterminant dans la dissociation de l'oxygène dans la stratosphère. Enfin, on constate qu'en l'absence d'ozone, la production d'oxygène atomique (ou d'ozone) est tellement rapide qu'il faudrait à peine une heure à l'altitude de 20 km pour produire le 1/10 de la concentration observée.

Dans la stratosphère, dès qu'un atome d'oxygène apparaît, il entre immédiatement en réaction avec une molécule d'oxygène et constitue une molécule d'ozone. Cette molécule d'ozone est alors soumise à la photodissociation ou réagit avec un atome d'oxygène pour reformer l'oxygène moléculaire.

Tous ces processus sont suffisamment rapides dans la stratosphère supérieure de telle sorte qu'on peut considérer qu'il y a équilibre photochimique. On utilise les équations suivantes pour les concentrations $n(O_3)$ et $n(O)$ de l'ozone et de l'oxygène atomique :

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_3} \quad (1)$$

et

$$\frac{n(O_3)}{n(O)} = \frac{k_2 n(M) n(O_2)}{J_3} \quad (2)$$

où $n(M)$ et $n(O_2)$ sont respectivement la concentration totale et celle de l'oxygène moléculaire. Les coefficients de réaction correspondent aux processus suivants



Il n'est pas permis d'utiliser l'équation d'équilibre photochimique (1) dans toute la stratosphère. L'équation différentielle correspondant à (1)

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

indique que le temps $\tau(O_3)$ requis pour atteindre l'équilibre (en fait, de passer d'une concentration zéro à 50% de la valeur d'équilibre ou de 50% à 80%) est

$$\tau(O_3) = 0,275 n_*(O_3)/n(O_2) J_2 \quad (8)$$

où $n_*(O_3)$ est la valeur d'équilibre photochimique. Les figures 2 présentent les résultats sous forme graphique pour des conditions solaires correspondant au soleil au zénith ($\sec \chi = 1$) à 45° et 30° au-dessus de l'horizon. On voit immédiatement que si le temps requis est inférieur à 1 jour au-dessus de 45 km, donc à la stratopause, il faut plus de dix ans à 20 km et en-dessous. C'est pourquoi il est bien connu que l'ozone dans la stratosphère inférieure n'est pas en équilibre photochimique et que sa distribution verticale et horizontale dépend des conditions de transport atmosphérique. Les résultats du calcul des concentrations de l'ozone dans le cas de l'équilibre photochimique sont représentés à la figure 3 ; on voit qu'il est difficile d'obtenir un accord entre les valeurs calculées et une valeur moyenne représentant les observations. Dans la stratosphère inférieure, l'allure des courbes indique que l'équilibre photochimique ne peut représenter les conditions réelles. Mais dans la stratosphère supérieure où la décroissance de toutes les courbes est bien indiquée, il subsiste une différence qui semble indiquer que la théorie prévoit la présence de plus d'ozone que ne l'indique l'observation. Cette dernière constatation pose un problème sans réponse définitive jusqu'à présent. Si l'on admet (cf. équation 1) qu'il n'est pas possible de modifier beaucoup le rapport k_2/k_3 , car les constantes des réactions (5) et (6) semblent suffisamment bien connues par leurs déterminations

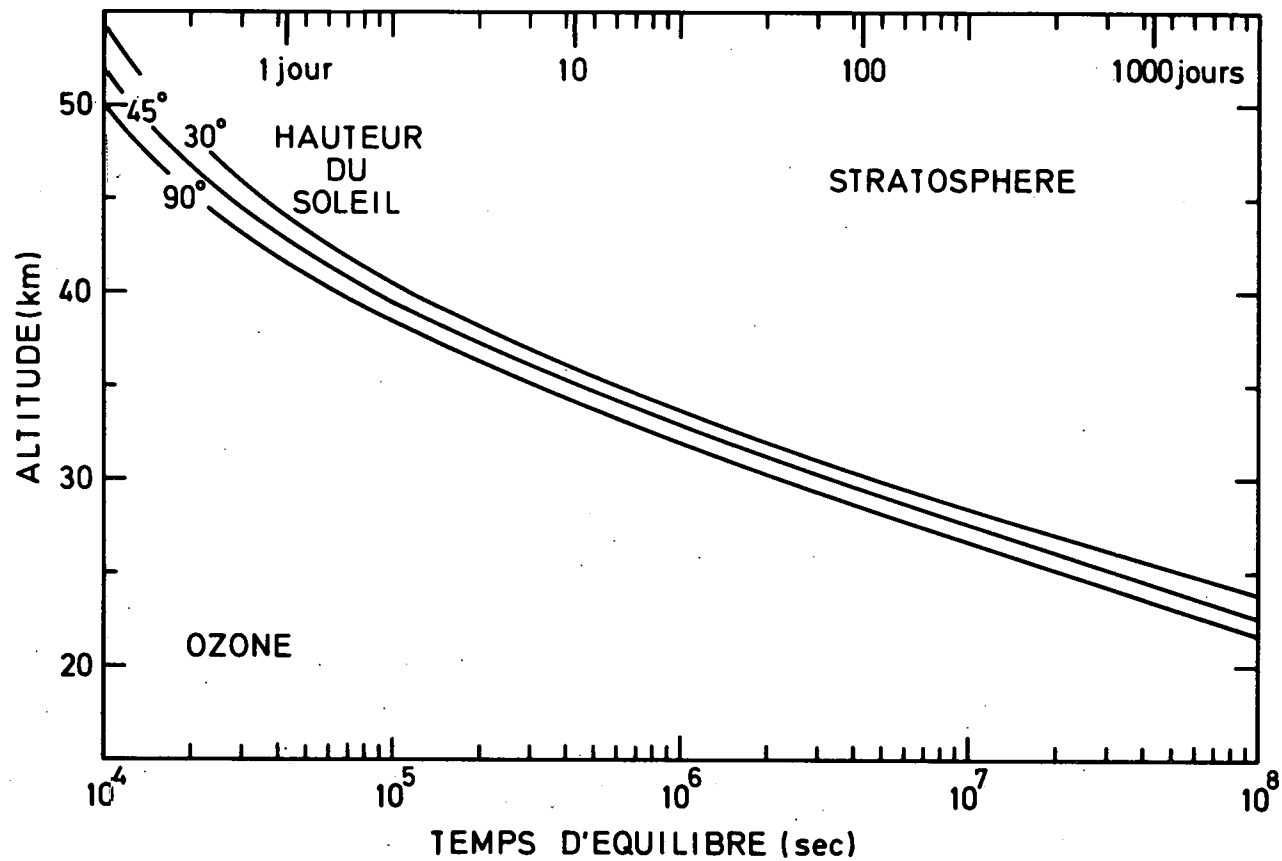


Fig. 2a.- Temps requis pour obtenir à partir de zéro une concentration d'ozone égale à 50% de la valeur d'équilibre photochimique ou pour passer de 50% à 80%. Moins d'un jour au-dessus de 45 km, plus d'un an au-dessous de 25 km.

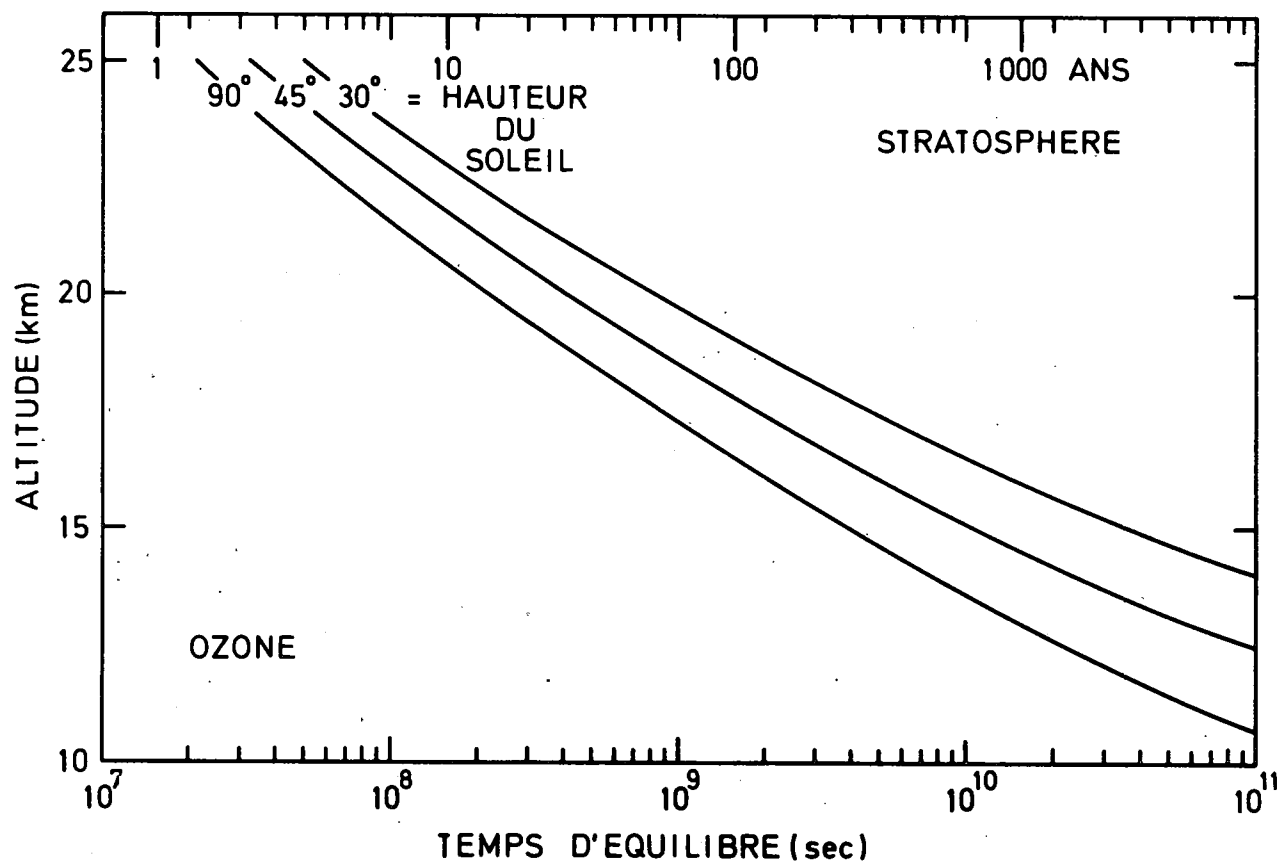


Fig. 25.- Temps requis pour obtenir à partir de zéro une concentration d'ozone égale à 50% de la valeur d'équilibre photochimique ou pour passer de 50% à 80%. Plus de 10 ans à 20 km et en-dessous.

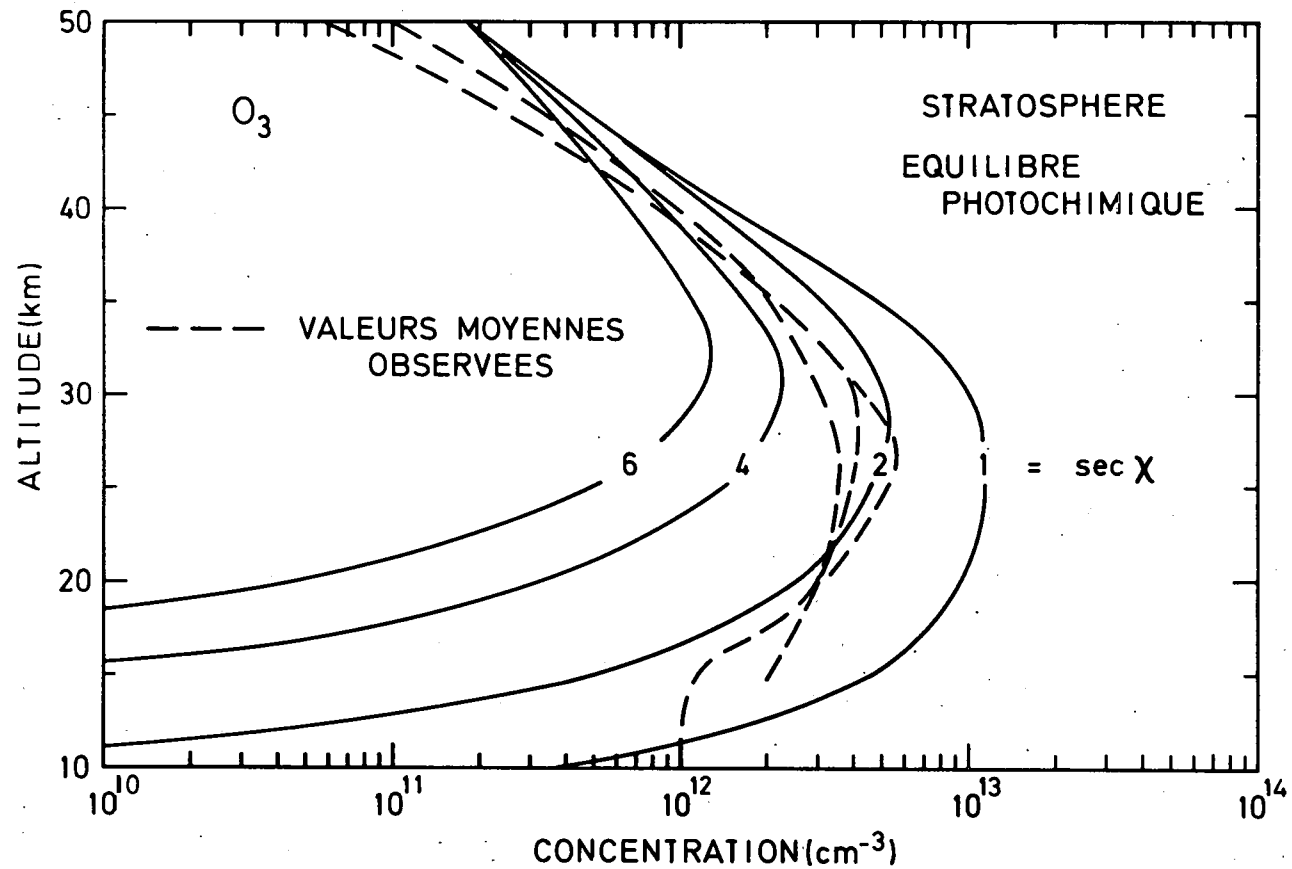


Fig. 3.- Concentration de l'ozone en équilibre photochimique pour diverses distances zénithales du soleil. Différences avec l'observation.

expérimentales, il ne subsiste que la possibilité de diminution du rapport des coefficients de photodissociation J_2/J_3 . Une diminution dans la valeur de J_2 n'est pas exclue si le flux solaire dans l'ultraviolet a été sur-estimé. Si une tendance se manifeste dans le sens d'une diminution (Ackerman, 1971), il n'est pas certain que l'effet soit suffisant pour influencer la détermination de la concentration de l'ozone stratosphérique. L'accroissement de J_3 n'est pas possible, sauf par un effet indirect, c'est-à-dire par des réactions amenant à la destruction de l'ozone par destruction des atomes d'oxygène.

III. L'EFFET DE LA VAPEUR D'EAU

La vapeur d'eau, après sa dissociation, peut par ses radicaux OH et HO₂ réduire la concentration d'ozone (Bates et Nicolet, 1950). Cet effet a été développé par plusieurs auteurs par exemple par Hampson (1966), Hesstvedt (1968), Hunt (1966), Leovy (1970) et Nicolet (1970). Il s'agit des réactions



et non pas comme généralement utilisé (voir Nicolet, 1971 a,b),

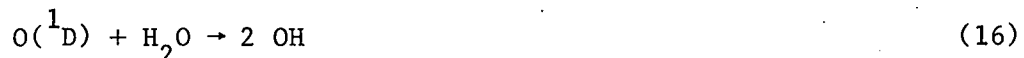


Dans la stratosphère moyenne, le rapport $n(OH)/n(HO_2)$ est déterminé par

$$n(OH)/n(HO_2) = a_7/a_5 \quad (15)$$

et ainsi les atomes d'oxygène sont captés à la fois par OH et HO₂ en presque égales proportions. Comme l'atome d'oxygène est en équilibre avec l'ozone (cf équation 2), toute perte d'atomes O correspond automatiquement à une perte de molécules O₃.

Si, dans la mésosphère, la photodissociation de la vapeur d'eau peut être maintenant bien déterminée (Nicolet, 1971a ; Kockarts, 1971), il faut cependant envisager un autre processus dans la stratosphère où la pénétration de la radiation ultraviolette susceptible de dissocier la vapeur d'eau n'est pas suffisante. Il s'agit de la réaction de l'atome d'oxygène dans l'état excité ¹D avec la vapeur d'eau (Cadle, 1964 ; Hampson, 1966).
On a

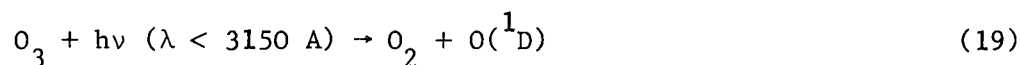


qui produit deux radicaux OH avec très grande rapidité. Le coefficient de cette réaction est de l'ordre de $(3 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ tout comme d'ailleurs ceux des réactions suivantes avec le méthane et l'hydrogène moléculaire (Paraskevopoulos et Cvetanovic, 1971 ; Heicklen et al., 1971)



Comme le rapport de mélange du méthane est de $1,5 \times 10^{-6}$, on voit que sa production de radicaux OH serait identique à celle de la vapeur d'eau stratosphérique.

Il s'agit donc de déterminer si la production d'atomes O(¹D) est suffisante dans la stratosphère. En fait, celle-ci résulte de la photodissociation de l'ozone par les radiations ultraviolettes. Suivant les résultats expérimentaux (DeMore and Raper, 1966 ; Jones et Wayne, 1970), on peut écrire



De là, $O(^1D)$ entre en collision avec les molécules N_2 et O_2 et est dé-excité, c'est-à-dire



avec un coefficient de l'ordre de $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (Noxon, 1970), presque dix fois plus faible que les coefficients des réactions (16), (17) et (18). En fin de compte, le nombre d'atomes d'oxygène excités dans l'état $O(^1D)$ bien que relativement faible de l'ordre de 10^{-1} cm^{-3} entre 10 et 15 km pour une concentration d'ozone de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} augmente jusqu'à quelque 500 atomes au voisinage de la stratopause où la concentration est maximum (voir Fig. 4). Si on effectue le calcul avec de telles concentrations et un rapport de mélange $n(OH)/n(M) = 3 \times 10^{-6}$, on obtient des valeurs telles que celles qui sont indiquées à la figure 5 pour la production de radicaux OH. On voit que la production même dans la stratosphère inférieure n'est pas inférieure à $10^3 \text{ molécules OH cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ et dépasse $10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ au-dessus de 30 km pour un soleil de hauteur supérieure à 30° . Une telle production conduit à des concentrations pendant le jour comprises entre 10^7 et 10^8 cm^{-3} pour OH et HO_2 dans toute la stratosphère. Il en résulte qu'un effet de ces radicaux ne peut se manifester avec de telles concentrations dans la basse stratosphère. En effet, l'action du processus

$$2 a_5 n(OH) n(O) = - 2 \frac{dn(O)}{dt} \quad (21)$$

requiert plus de 100 ans et de 10 ans respectivement à 15 km et à 20 km pour réduire l'ozone à la moitié de sa concentration. Mais, dans la stratosphère supérieure, l'effet peut se manifester ; il conduit à la réduction de la concentration d'ozone par rapport à celle correspondant à un équilibre photochimique dans une atmosphère d'oxygène sans vapeur d'eau. Il en résulte que la quantité totale d'ozone dont la majeure partie est située au-dessous de 35 km n'est pas trop influencée par l'effet des radicaux OH et HO_2 dans

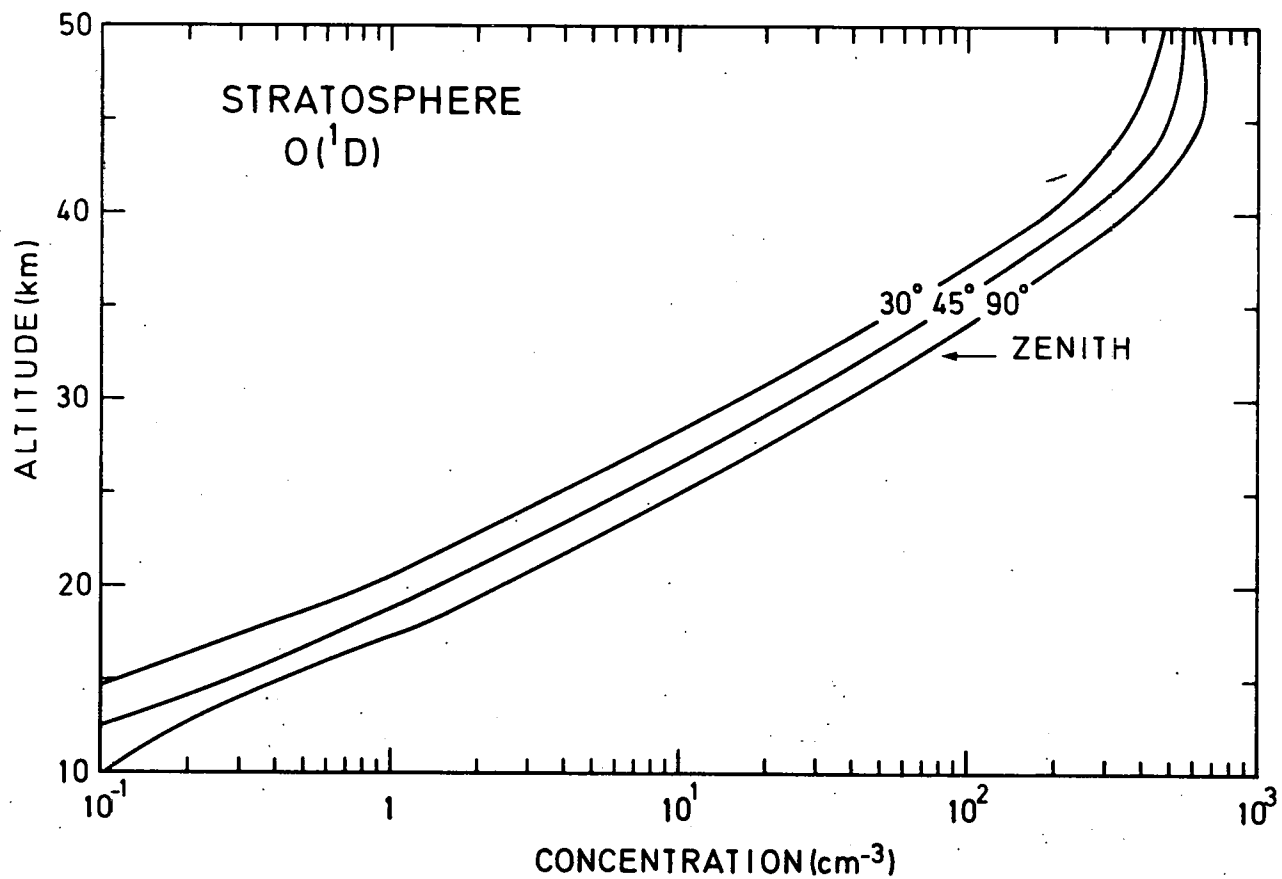


Fig. 4. - Concentration de l'atome d'oxygène dans l'état excité ¹D produit par la photodissociation de l'ozone. La variation indiquée avec la hauteur du soleil correspond à la même concentration d'ozone.

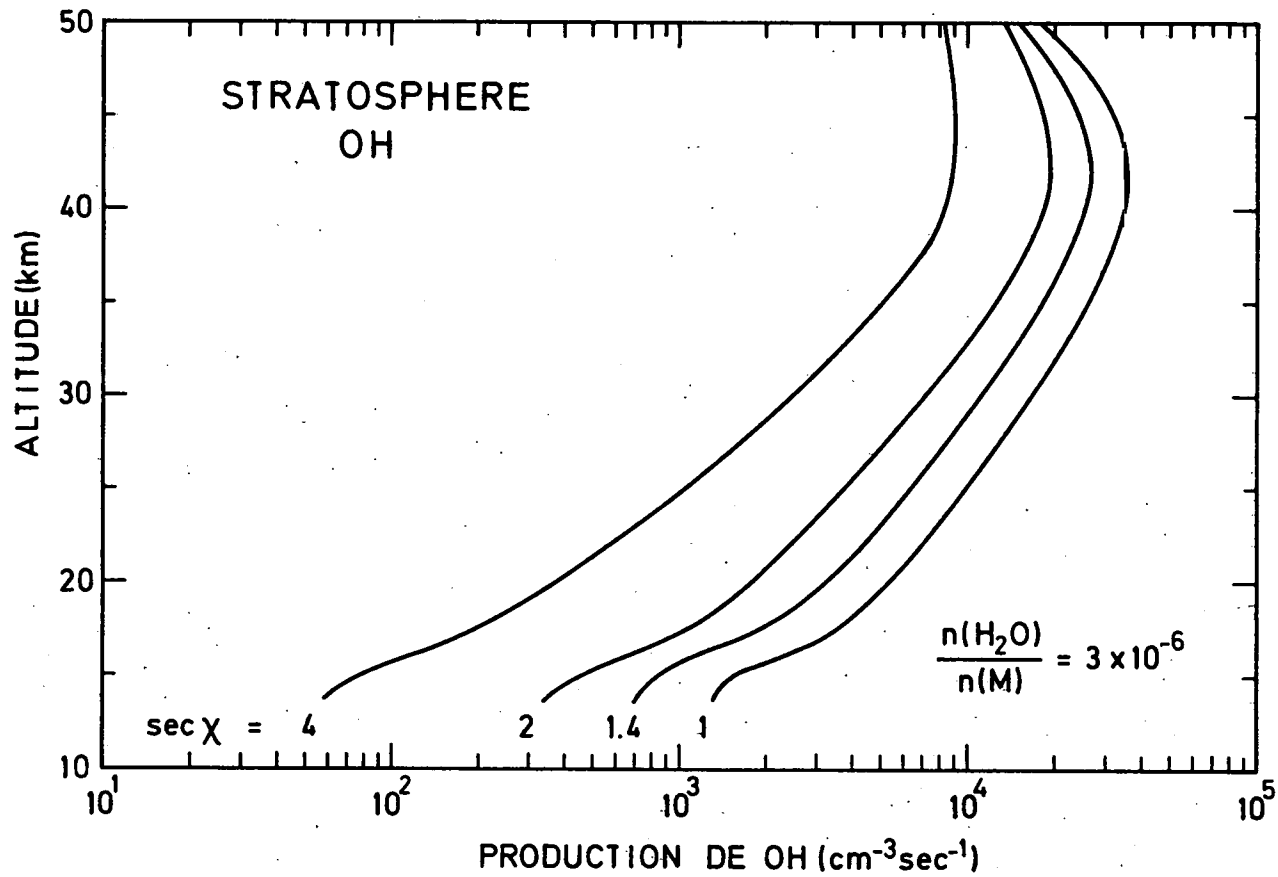


Fig. 5.- Production des radicaux OH pour des conditions solaires différentes de $\sec \chi = 1$ (zénith) à $\sec \chi = 4$. Le coefficient de la réaction (16) a été pris égal à $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$; avec la valeur $4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ toutes les valeurs doivent être doublées.

la stratosphère supérieure. Il n'en est pas de même dans la mésosphère où l'effet est très marqué et conduit à une réduction d'un facteur 100 de la concentration d'ozone au niveau de la mésopause.

Donc, il est nécessaire d'étudier avec la plus grande précision l'effet de la dissociation de la vapeur d'eau au niveau de la stratopause et dans la stratosphère supérieure afin d'avoir une idée exacte de la réduction de la concentration d'ozone par suite de l'effet des radicaux OH et HO₂. L'équation d'équilibre (1) doit s'écrire

$$n^2(O_3) = \frac{k_2}{k_3} n(M) n^2(O_2) \frac{J_2}{J_3(1+A)} \quad (22)$$

où le terme de correction

$$A = \frac{a_5 n(OH) + a_7 n(HO_2)}{2k_3 n(O_3)} \quad (23)$$

Pour $A \geq 1$, on doit envisager des concentrations $n(OH) \geq 10^7 \text{ cm}^{-3}$ à 50 km, ce qui est facile. A 35 km et 40 km, il faut que $n(OH) \geq 10^8$, ce qui semble être à la limite des possibilités.

On peut dès lors se poser la question de savoir si l'introduction de constituants tels que le méthane par voie naturelle ou la vapeur d'eau par avions supersoniques ne vapas modifier les conditions normales que représente une stratosphère sèche avec un rapport de mélange de vapeur d'eau de 3 ppmv.

Comme le méthane a un rapport de mélange au voisinage de la tropopause de 1,5 ppmv, il est clair que sa dissociation conduit à un rapport de mélange de radicaux OH égal à celui qui provient directement de la vapeur d'eau stratosphérique. En considérant les flux de CH₄ dans la stratosphère venant de la troposphère (Bainbridge et Heidt, 1966) de l'ordre de $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ conduisant à des concentrations inférieures à 0,05 ppmv

à la stratopause (Scholz et al., 1970) on trouve que l'équivalent qui fournit 10^{10} molécules $\text{H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ est produit par la réaction (17) dans une stratosphère où le soleil est à 45° au-dessus de l'horizon et où le coefficient moyen de diffusion est de l'ordre de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Mais, il faut tenir compte que suivant les conditions au voisinage de la tropopause, le flux des molécules de méthane dans la stratosphère peut varier et être de l'ordre $(5 \pm 4) \times 10^9$ molécules $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. En tout cas, en considérant la valeur moyenne, l'introduction du méthane pendant deux ans intervient pour une addition d'environ 1,3 ppmv de vapeur d'eau, c'est-à-dire plus du tiers de la quantité moyenne observée dans la stratosphère.

Quant à l'introduction de vapeur d'eau par les avions supersoniques, elle ne peut être déterminée qu'en posant des conditions de nombre d'avions et de vol. En considérant 500 avions supersoniques* volant au-dessus de 15 km, c'est-à-dire 334 avions à quatre moteurs et 166 à deux moteurs volant pendant 7 heures par jour et pendant deux ans, on considère des conditions conventionnelles. En admettant une production de 5,2 kg d'eau par moteur et par seconde, l'accroissement moyen en vapeur d'eau de la stratosphère par les avions supersoniques serait de l'ordre de 1 ppmv, c'est-à-dire de l'ordre de l'effet que peut avoir le méthane. On arrive ainsi avec de telles valeurs conventionnelles d'introduction de vapeur d'eau à un apport artificiel non négligeable, mais qui ne pourrait pas produire d'effet important sur le contenu global de l'ozone stratosphérique ; il modifierait la concentration de l'ozone mésosphérique et par là augmentera l'hydrogène atomique dans l'hétérosphère et l'exosphère. Cependant, en vue d'obtenir la précision requise pour une solution exacte de tels problèmes, il faut, aussi bien dans le cas de la dissociation du méthane stratosphérique

* Report of the Study of Critical Environmental Problems (SCEP) MIT Press, Cambridge, Mass. 1970.

que dans celui de l'injection de la vapeur d'eau par les avions supersoniques. déterminer dans le détail la distribution verticale dans toute la stratosphère des composants minoritaires tout en examinant la nature du transport vertical et horizontal.

En conclusion, il apparaît que la production moyenne de vapeur d'eau résultant de la dissociation du méthane dans la stratosphère c'est-à-dire $(10 \pm 5) \times 10^9$ molécules $\text{H}_2\text{O cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ n'est pas très différent d'une flotte de 500 avions supersoniques qui introduirait quelque $1,5 \times 10^{10}$ molécules $\text{H}_2\text{O cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$. Il faut donc conclure que l'observation tant de la vapeur d'eau que des constituants hydrogénés doit se faire dans toute la stratosphère. Nous ne discuterons pas ici le problème de la molécule H_2 , car il exigerait de trop longs développements qui ont surtout trait au problème mésosphérique.

IV. L'EFFET DES OXYDES D'AZOTE

Il est bien connu (Nicolet, 1965) que si les oxydes d'azote sont présents dans la stratosphère, le rapport des concentrations $n(\text{NO}_2)/n(\text{NO})$ n'est pas loin de l'unité, sauf dans la stratosphère supérieure où la décroissance de NO_2 est très rapide par rapport à celle de NO .

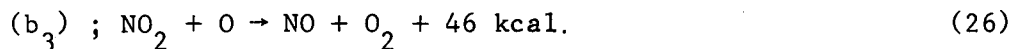
L'équilibre photochimique est la règle, car la photodissociation de NO_2 est très rapide. Sous l'influence du rayonnement solaire de longueurs d'onde inférieures à 4000 Å le dioxyde d'azote est dissocié



avec un coefficient de dissociation moyen dans la stratosphère

$$J_{\text{NO}_2} = (3,5 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \quad (25)$$

La molécule NO_2 réagit avec l'atome d'oxygène pour donner également NO



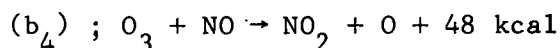
Cette réaction est assez rapide car son énergie d'activation est relativement basse et inférieure à 1 kcal (Schiff, 1964 ; Klein et Herron, 1964 ; Westenberg et de Haas, 1969). Sa valeur n'est cependant pas bien définie particulièrement aux basses températures. On choisit difficilement entre les deux extrêmes (2 et $7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ à 200°K) donnés par

$$b_{3a} = 5 \times 10^{-13} T^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (27)$$

et

$$b_{3b} = 1 \times 10^{-12} T^{1/2} e^{-350/T} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad (28)$$

La formation de NO_2 résulte de la réaction avec l'ozone



dont le coefficient de réaction déterminé au laboratoire (Johnston et Crossly, 1957 ; Clyne, Thrush et Wayne, 1964) peut s'écrire

$$b_4 = 1 \times 10^{-12} e^{-1250/T} \quad (29)$$

L'ensemble de ces réactions permet d'écrire

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{b_4 n(\text{O}_3)}{J_{\text{NO}_2} + b_3 n(\text{O})} \quad (30)$$

Ainsi, l'équation générale (7) devient avec l'effet des oxydes d'azote

$$\frac{dn(\text{O}_3)}{dt} + \frac{2 J_3 n(\text{O}_3)}{k_2 n(\text{M}) n(\text{O}_2)} [k_3 n(\text{O}_3) + b_3 n(\text{NO}_2)] = 2n(\text{O}_2) J_2 \quad (31)$$

Ainsi, le terme de correction A donné par (23) devient

$$A = \frac{a_5 n(\text{OH}) + a_7 n(\text{HO}_2) + 2 b_3 n(\text{NO}_2)}{2 k_3 n(\text{O}_3)} \quad (32)$$

L'effet des oxydes d'azote a été introduit par Crutzen (1970) et par Johnston (1971) afin de mettre en accord les valeurs calculées de l'ozone dans la région de 30 km avec celles qui sont observées. En d'autres termes, ils introduisent les quantités d'oxyde d'azote requises pour que les valeurs théoriques et observées soient identiques. Ceci conduit à des valeurs du rapport de mélange des oxydes d'azote de l'ordre de 3×10^{-8} à 30 km. En outre, le rapport de mélange croît de la tropopause vers la stratopause. Une telle distribution pose évidemment le problème de l'origine des oxydes d'azote et l'obligation d'un flux de la mésosphère vers la stratosphère. Si la photodissociation de NO dans la mésosphère n'est pas trop importante, ce transport est possible (Strobel, 1971). Cependant, il convient de considérer la source de NO dans la stratosphère provenant de la production (Nicolet, 1971a) par la réaction de N_2O avec les atomes d'oxygène excités dans l'état $\text{O}({}^1\text{D})$. On a, en effet,



avec une importance égale (Greenberg et Heicklen, 1970) pour ces deux réactions et une valeur totale du coefficient de réaction de l'ordre $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ (Young et al., 1968).

Si on admet qu'il n'y a pratiquement pas de production de molécules N_2O dans la stratosphère, c'est-à-dire si on considère que le processus



est insignifiant (par exemple, coefficient de réaction inférieur à $5 \times 10^{-36} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1}$), on doit considérer N_2O soumis à la photodissociation

et au transport à partir de la tropopause. En considérant les conditions extrêmes suivantes : soleil au zénith et $\sec \chi = 2$ avec coefficient moyen de diffusion compris entre $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et $10^4 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, on obtient la production suivante P(NO) de molécule NO :

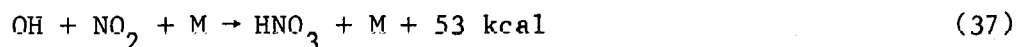
$$P(\text{NO}) = (1.5 \pm 1) \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \quad (36)$$

dans la stratosphère au-dessus de 12 km.

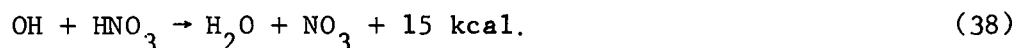
Si nous reprenons les mêmes données conventionnelles (500 avions volant au-dessus de 15 km, c'est-à-dire 334 avions à 4 moteurs et 166 à 2 moteurs volant pendant 7 heures par jour et pendant 2 ans) pour l'émission de NO par les avions supersoniques comme pour H_2O , on obtient une production d'oxyde d'azote de 43,75 par seconde. Une flotte d'avions supersoniques introduirait dans la stratosphère, si on admet une répartition uniforme, $8,5 \times 10^7$ molécules $\text{NO cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, c'est-à-dire encore une fois une quantité du même ordre de grandeur que celle que la transformation naturelle de N_2O en NO fournit. Comme le N_2O atmosphérique n'est pas associé à la pollution (Schutz et al., 1971), on doit ainsi considérer qu'il y a toujours une source naturelle de NO dans la stratosphère.

Une telle injection de NO par l'intermédiaire de la dissociation indirecte de N_2O peut conduire, après une période de deux ans, à des rapports de mélange non inférieurs à 2×10^{-9} pour les oxydes d'azote dans la basse stratosphère. Il faut encore ajouter qu'il peut y avoir un apport troposphérique direct. Si un rapport moyen de 3×10^{-9} est admis pour le rapport de mélange des oxydes d'azote (NO , NO_2) au niveau de la tropopause, on voit que l'injection dans la stratosphère ne serait pas inférieure à 10^8 molécules $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ si on considère que le coefficient de diffusion est au moins égal à $10^3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ et que le rapport de la hauteur d'échelle de l'oxyde d'azote atteint 50% de la hauteur d'échelle atmosphérique.

Cependant, on ne peut admettre simplement qu'il y a une injection des oxydes d'azote sans considérer leur disparition. Une des causes de la perte des oxydes d'azote est certainement la formation de l'acide nitrique (Nicolet 1965, 1971 ; Crutzen, 1970 ; Johnston, 1971). HNO_3 est certainement formé par la réaction



tout comme il est détruit par



La photodissociation pourrait peut-être également jouer un rôle, mais il apparaît que la réaction (Morris and Niki, 1971) avec l'atome d'oxygène n'est pas rapide ($< 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$). Ainsi, il apparaît bien que HNO_3 déjà observé dans la stratosphère (Murcray et al., 1969), comme d'ailleurs NO_2 (Ackerman et Frimout, 1969), est formé dans la stratosphère inférieure où il doit être à l'origine de l'élimination des oxydes d'azote.

V. CONCLUSIONS

En ce rapide examen des conditions stratosphériques basées sur le comportement minoritaire tels que CH_4 , H_2O et N_2O , on découvre immédiatement comment l'ozone, produisant des atomes d'oxygène excités $\text{O}(^1\text{D})$, peut conduire à sa propre destruction en produisant à la fois des radicaux OH et HO_2 et les molécules NO (Figure 6). Il faut également reconnaître que les productions naturelles de constituants minoritaires dans la stratosphère apparaissent être du même ordre de grandeur que les productions artificielles que pourrait introduire une flotte de 500 avions supersoniques injectant, entre autres choses, de la vapeur d'eau et des oxydes d'azote. C'est pourquoi, il faut, le plus rapidement possible, déterminer les effets de transport des différents

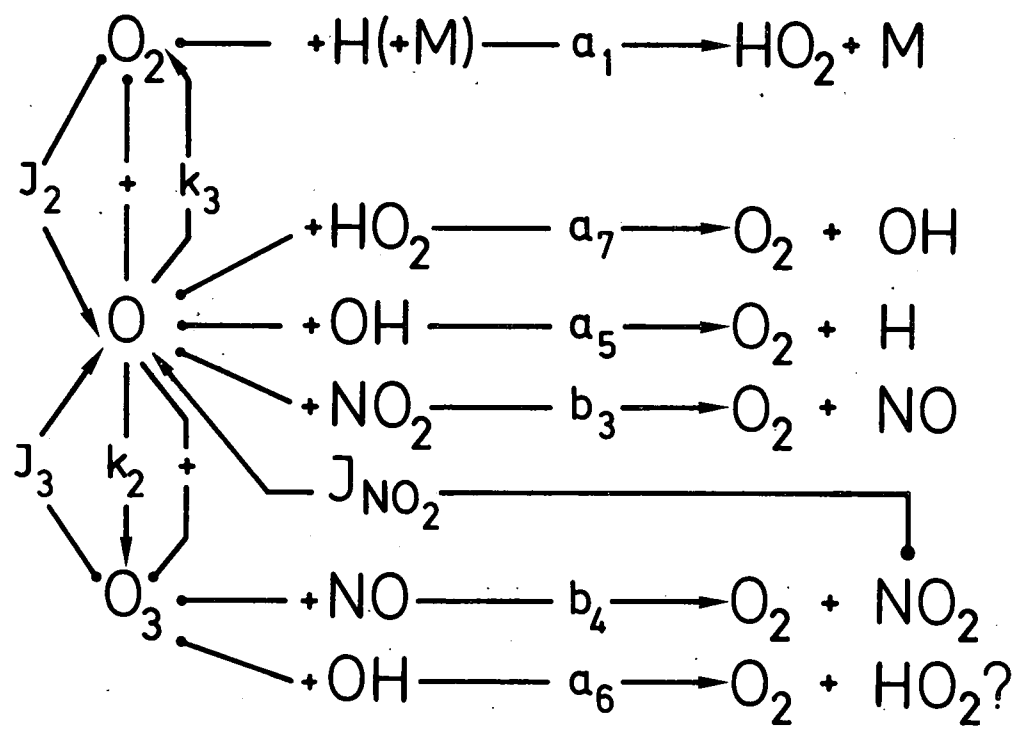


Fig. 6.- Schéma des principales réactions intervenant dans la formation et la destruction de l'ozone.

gaz dans la stratosphère avec plus de précision que l'on ne les connaît jusqu'à présent. Il apparaît nécessaire de mieux connaître les processus de passage de la troposphère à la stratosphère et vice-versa aussi bien que dans les régions polaires qu'aux moyennes et aux basses latitudes.

Enfin, le comportement d'autres éléments minoritaires dans la stratosphère dont il n'a pas été question ici par manque de temps pour le décrire, devrait être recherché par des observations détaillées. A titre d'exemple, on peut signaler la molécule CO qui réagit avec OH pour former CO₂. Le monoxyde de carbone résulte à la fois de la destruction de CH₄ dans la stratosphère et de sa production directe par photodissociation de CO₂ dans la mésosphère. En bref, on peut multiplier les exemples qui indiquent comment l'analyse de tous les éléments minoritaires permet de jeter un regard profond dans la stratosphère.

REFERENCES

- M. ACKERMAN, Ultraviolet solar radiation related to mesospheric processes, in Mesospheric Models and Related Experiments, Ed. Fiocco, p. 149, Reidel Cy, Dordrecht 1971.
- M. ACKERMAN et D. FRIMOUT, Mesure de l'absorption stratosphérique du rayonnement solaire de 3,05 à 3,70 microns, Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc., 55, 948, 1969.
- A.E. BAINBRIDGE and L.E. HEIDT, Measurements of methane in the troposphere and lower stratosphere, Tellus, 18, 221, 1966.
- D. BATES and M. NICOLET, The photochemistry of the atmospheric water vapour, J. Geophys. Res., 55, 301, 1950.
- R.D. CADLE, Daytime atmospheric $O(^1D)$, Disc. Faraday Soc. 37, 66, 1964.
- M-A.A. CLYNE, B.A. THRUSH and R.P. WAYNE, Kinetics of the chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone, Trans. Faraday Soc., 60, 359, 1964.
- P.J. CRUTZEN, The influence of nitrogen oxides of the atmospheric ozone content, Quart. J.R. Met. Soc., 96, 320, 1970.
- W.B. DEMORE and 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.
- J. HAMPSON, Chemiluminescent emissions observed in the stratosphere and mesosphere, in Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère, ed. Nicolet, p. 393, Press. Univ. Paris, 1966.
- J. HEICKLEN, P. SIMONAITIS, R. GREENBERG, D. KREZENSKI, C. GOLDMAN, E. LISSI, Reactions of oxygen atoms, to be published.
- E. HESSTVEDT, On the photochemistry of ozone in the ozone layer, Geofys. Publik., 10, n° 10, 1968.
- H.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.
- H.S. JOHNSTON and H.J. CROSSBY, Kinetics of the fast gas phase reaction between ozone and nitric oxide, J. Chem. Phys., 22, 689, 1954.
- I.T.N. JONES and R.P. WAYNE, Photolysis of ozone by 254-313-, and 334- nm radiation, J. Chem. Phys., 51, 3617, 1969.
- 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.
- G. KOCKARTS, Penetration of solar radiation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen, in Mesospheric Models and Related Experiments, Ed. Fiocco p. 160, Reidel Cy., Dordrecht, 1971.
- C.B. LEOVY, Atmospheric ozone : An analytic model for photochemistry in the presence of water vapor, J. Geophys. Res., 74, 417, 1969.
- E.D. MORRIS and H. NIKI, Mass spectrometric study of the reactions of nitric acid with O atoms and H atoms, J. Phys. Chem., 75, 3193, 1971.
- 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, Nitrogen oxides in the chemosphere, J. Geophys. Res., 70, 679, 1965.
- M. NICOLET, Ozone and hydrogen reactions, Annales Géophys., 26, 531, 1970.
- M. NICOLET, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone in Mesospheric Models and Related Experiments, Ed. Fiocco, p. 1, Reidel Cy, Dordrecht, 1971a.
- M. NICOLET, Photochimie de l'ozone dans la stratosphère sous l'action des oxydes d'azote et les composés de l'hydrogène, Bull. Ac. Roy. Belgique, Cl. Sc., 57, 935, 1971b.
- J.F. NOXON, Optical emission from O(¹D) and O₂(b¹Σ_g) in ultraviolet photolysis of O₂ and CO₂, J. Chem. Phys., 52, 1852, 1970.
- G. PARASKEVOPOULOS and R.J. CVETANOVIC, Relative rate of reaction of O(¹D₂) with H₂O, Chem. Phys. Letters, 9, 603, 1971.
- H.I. SCHIFF, Reactions involving nitrogen and oxygen, Annales Géophys., 20, 115, 1964.

- T.G. SCHOLZ, D.H. EHHALT, L.E. HEIDT and E.A. MARTELL, Water vapor, molecular hydrogen, methane, and tritium concentrations near the stratopause, J. Geophys. Res., 75, 3049, 1970.
- K. SCHUTZ, C. JUNGE, R. BECK and B. ALBRECHT, Studies of atmospheric N₂O, J. Geophys. Res., 75, 2230, 1970.
- D.F. STROBEL, Diurnal variation of nitric oxide in the upper atmosphere, J. Geophys. Res., 76, 2441, 1971.
- A.A. WESTENBERG and N. de HAAS, Atom-molecule kinetics using ESR detection. V. Results for O + OCS, O + CS₂, O + NO₂ + H + C₂H₄, 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.