

Le flux total, en un point donné de l'atmosphère, est donc la somme du flux direct à l'altitude de ce point et du flux diffusé. Le flux direct est égal au flux au-dessus de l'atmosphère atténué par l'absorption due à l'ozone et à l'oxygène et par la diffusion due aux molécules d'air et aux aérosols. Le flux diffusé est égal au flux diffusé à 10 km atténué par absorption et diffusion par ces mêmes particules. Pour des angles zénithaux supérieurs à  $88^\circ$  le flux diffusé est supposé nul. Nous avons vérifié le réalisme des résultats de ce calcul très simplifié en comparant les résultats du calcul des coefficients de photodissociation de la molécule  $\text{NO}_2$ , obtenus avec celui, beaucoup plus complexe, de Madronich et al. (1985). La figure II.9.8 montre le résultat de cette comparaison effectuée pour des altitudes de 24 et 32 km. La température de l'atmosphère, identique dans les deux calculs, est 226 K à 24 km et 237 K à 32 km. On remarque, que les résultats des deux calculs sont proches, pour  $\theta \leq 80^\circ$ , si le paramètre A est fixé à une valeur égale à l'albedo terrestre augmenté de 0.15 à 24 km et augmenté de 0.25 à 0.20 à 32 km. Pour  $\theta \geq 80^\circ$ , les deux calculs divergent beaucoup plus, surtout à 24 km. Nous tenterons à la suite de ce travail, de mettre au point un code permettant de calculer le flux diffusé de façon plus précise, principalement pour les grands angles zénithaux.

Le pas de temps d'intégration est fixé automatiquement par le programme de telle façon que celui-ci soit minimum autour des crépuscules. Les résultats présentés plus bas ont été obtenus avec un pas de 1 minute autour des crépuscules. Ce pas est accru par étapes, pour atteindre 10 minutes au cours de la nuit et de la période ensoleillée.

### II.10.2. L'ozone

Dans la moyenne et la haute stratosphère, la distribution verticale de l'ozone est dominée principalement par les phénomènes photochimiques (WMO, 1986). Il peut donc être considéré comme un constituant variable dont le rapport de mélange est fonction des constituants sources. Nous avons calculé sa distribution verticale en fixant le rapport de mélange des constituants sources  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  à des valeurs moyennes observées, indiquées dans le tableau II.10.2. Nous avons également fixé le rapport de mélange total des familles  $\text{NO}_y$ ,  $\text{Cl}_y$  et  $\text{Br}_y$  ainsi que la température et la concentration des composés majoritaires. Ces valeurs sont données dans ce même tableau II.10.2. Les calculs sont effectués entre 30 et 50 km d'altitude et les résultats sont indiqués sur la figure II.9.1. Nous montrons, sur cette même figure, les résultats obtenus par un autre modèle (Ko and Sze, 1983) et la dispersion de l'ensemble des mesures, autour de la

valeur moyenne des observations. Comme dans tous les modèles, nos résultats sont plus faibles d'environ 30 % par rapport à cette valeur moyenne, au dessus de 35 km. Ils sont cependant proches des valeurs observées les plus faibles. Ces différences peuvent être dues à des erreurs sur l'ensemble des coefficients de réactions des nombreuses réactions photochimiques qui interviennent dans l'équilibre de l'ozone. Elles peuvent être dues aussi à une ou plusieurs réactions manquantes.

Au-dessus de 38 km environ, la concentration d'ozone évolue de façon sensible au cours de la journée. Les variations calculées par notre modèle sont représentées sur la figure II.9.2. Elles sont tout à fait semblables à celles observées par d'autres modèles. Nous présenterons dans le prochain chapitre, une étude comparative de ces résultats avec des mesures effectuées à l'Observatoire de Bordeaux, par sondage micro-ondes.

### II.10.3. Les autres constituants minoritaires

Nous venons de montrer que les résultats de notre modèle sont tout à fait cohérents avec les résultats des autres modèles en ce qui concerne l'ozone. Nous allons montrer que c'est le cas, également, pour les autres constituants minoritaires. Pour effectuer ces études, nous avons fixé les rapports de mélange de l'ozone à des valeurs moyennes observées (tableau II.10.1). Sur la figure II.9.3 nous montrons la comparaison des résultats de notre modèle, concernant OH le matin, aux moyennes des résultats des autres modèles, d'après W.M.O. (1986), et aux mesures les plus récentes effectuées par lidar. On remarque que nos résultats sont proches des autres résultats théoriques mais presque deux fois plus élevés que les valeurs mesurées. Dans le cas de HO<sub>2</sub> à midi (figure II.9.4), on remarque de nouveau un bon accord entre les valeurs théoriques mais les valeurs mesurées par prélèvement cryogénique sont largement plus élevées. Il est clair que la compréhension de la partition des composés hydrogénés OH et HO<sub>2</sub> nécessitent encore des études théoriques et expérimentales. C'est le cas, également, du rapport de mélange de HNO<sub>3</sub> (figure II.9.5) pour lequel les valeurs mesurées sont plus faibles d'un facteur deux par rapport aux modèles, au dessus de 30 km. On remarque, sur cette figure, que notre modèle donne des résultats proches de ceux du modèle bi-dimensionnel de Pyle (voir W.M.O., 1986) pour des altitudes supérieures à 32 km. Nos résultats sont, cependant, plus élevés que ces derniers à 30 km. Cette différence est due au choix du rapport de mélange de NO<sub>y</sub>, fixé dans notre modèle, à des valeurs compatibles avec les mesures obtenues par l'expérience LIMS, à bord du satellite NIMBUS 7, mais plus élevées que les

résultats de tous les modèles bi-dimensionnels (W.M.O., 1986). En ce qui concerne  $N_2O_5$  (figure II.9.6), nos résultats, obtenus en fin de nuit, sont proches du modèle uni-dimensionnel de Herman (W.M.O., 1986) et, compte tenu des larges incertitudes de mesures, ils sont également proches des mesures récentes effectuées par Kunde et al. (1988). Les valeurs, légèrement plus élevées, que nous obtenons peuvent être dues au choix de la température et de la concentration d'ozone, fixés dans notre modèle, dont dépend, de façon importante, le rapport de mélange de  $N_2O_5$ . La figure II.9.7 enfin, montre les résultats concernant le composé ClO à midi. Un accord acceptable existe entre notre modèle, le modèle Ko et Sze (W.M.O., 1986) et la plupart des mesures par fluorescence.

#### II.10.4. Conclusion

Nous venons de faire la démonstration que les résultats de notre modèle sont parfaitement cohérents avec les résultats des autres modèles. Nous avons également signalé quelques exemples d'accords et de désaccords qui existent avec les mesures. La comparaison des résultats théoriques et de ces mesures n'a été faite, cependant, que de façon très grossière car les conditions particulières des expériences ne sont pas prises en compte (Température, concentration d'ozone par exemple). Dans le chapitre suivant, nous allons comparer nos résultats à des mesures pour lesquelles nous avons le maximum d'informations, sur ces conditions particulières. Ces comparaisons, dans ces conditions, sont un excellent test de notre connaissance de l'ensemble des processus photochimiques. L'étude des variations diurnes du rapport de mélange des constituants, en particulier, est un test extrêmement puissant.









Tableau II.10.2

*Concentrations des composés majoritaires, Température et  
Rapports de mélange des constituants sources et  
des familles utilisées pour valider le modèle de boîte.*

Altitude (km)	$M$ ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	T (K)	H <sub>2</sub> O (ppm)	CH <sub>4</sub> (ppm)	CO (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	NO <sub>y</sub> (ppb)	Cl <sub>y</sub> (ppb)	Br <sub>y</sub> (ppt)	O <sub>3</sub> (ppm)
30	3.79	227	4.5	1	0.05	0.5	18	2.5	20	6.65
34	2.04	234	4.75	0.875	0.05	0.5	19	2.5	20	7.75
38	1.11	245	5	0.75	0.05	0.5	18	2.5	20	7.90
42	0.62	256	5.25	0.625	0.05	0.5	14	2.5	20	6.46
46	0.35	267	5.5	0.5	0.05	0.5	12	2.5	20	4.60
50	0.21	271	6	0.25	0.05	0.5	10	2.5	20	3.12

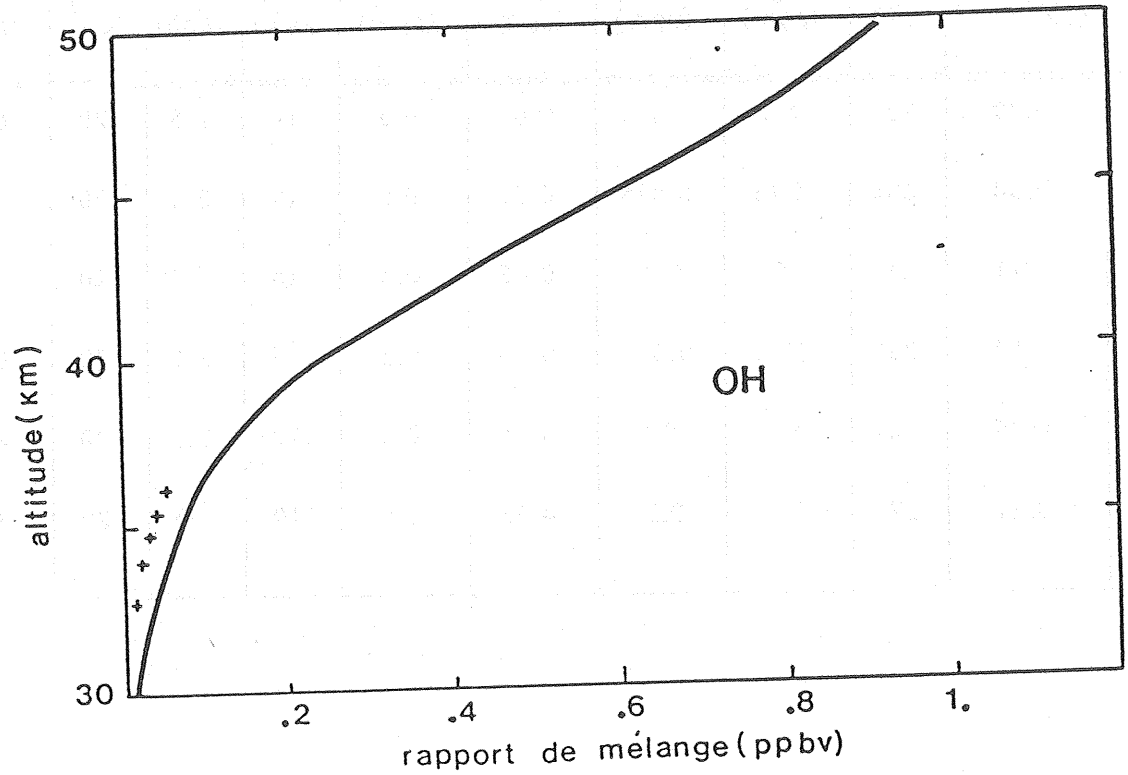
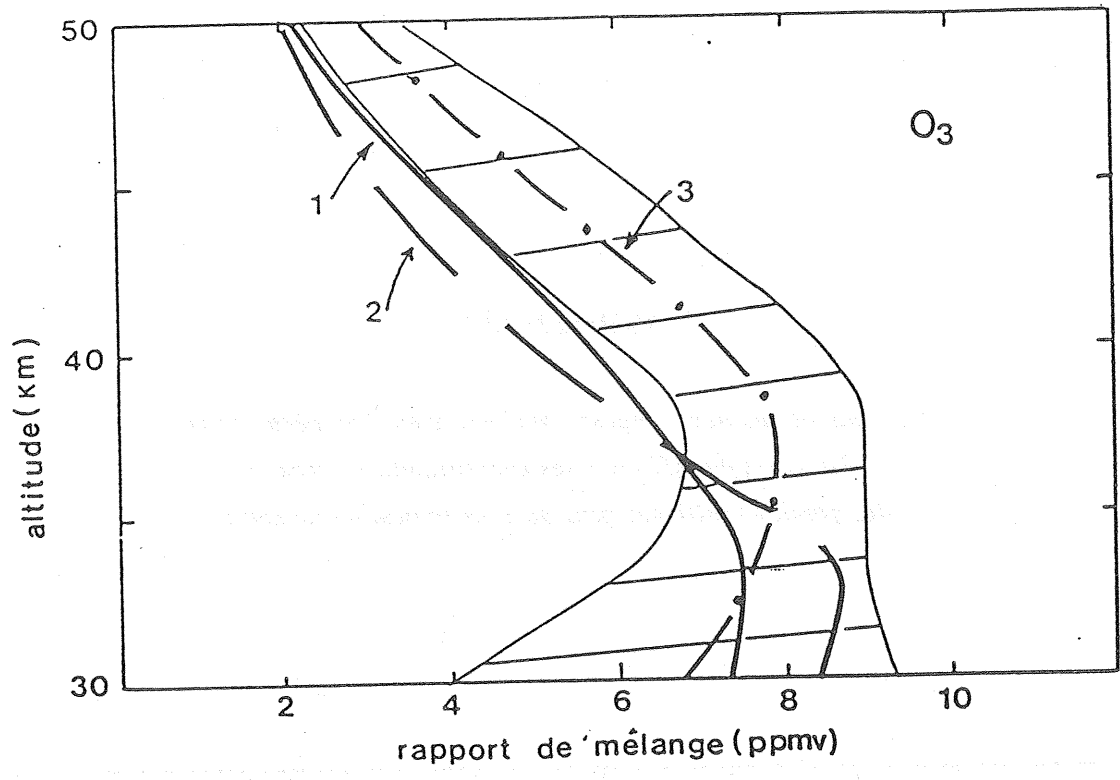


Figure II.9.1. Répartition verticale de l'ozone entre 30 et 50 km calculée par notre modèle de boîte (1) comparée à celle calculée par le modèle (2) de Ko et Sze (1983) et au profil standard (3). La zone hachurée représente l'ensemble des mesures effectuées.

Figure II.9.3. Répartition verticale de OH à 10-h 30 entre 30 et 50 km, calculée par le modèle (la moyenne des autres modèles (WMO, 1986) donne les mêmes résultats), comparée aux mesures les plus récentes (croix) effectuées par lidar embarqué (Heaps and McGee, 1985).

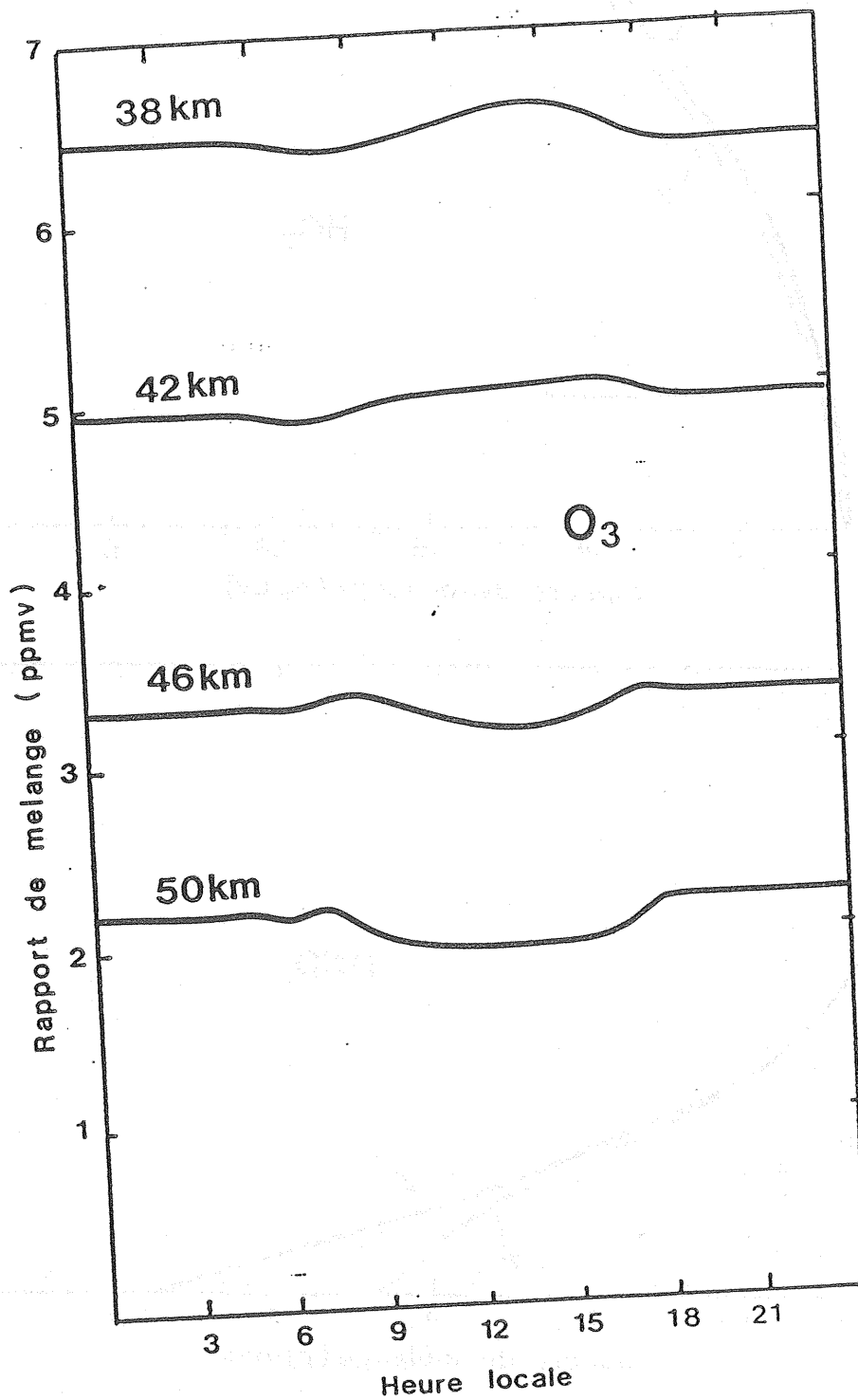


Figure II.9.2. Variations diurnes du rapport de mélange de l'ozone à 38, 42, 46 et 50 km, calculées par le modèle de boîte.

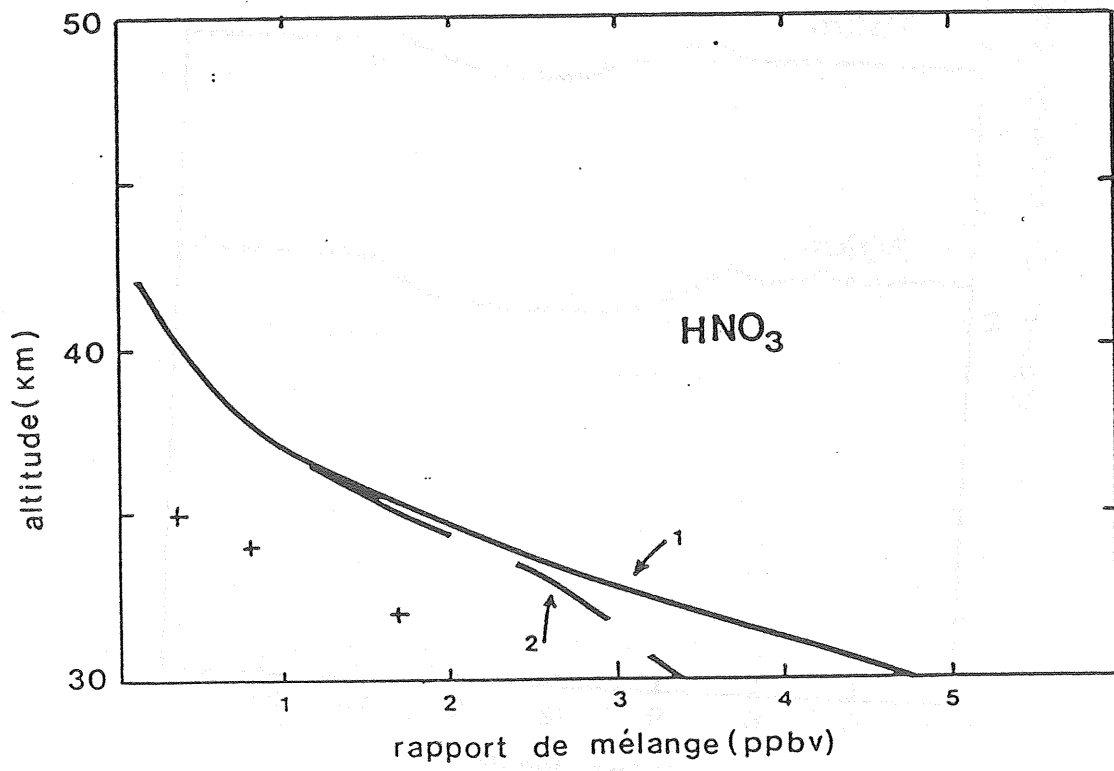
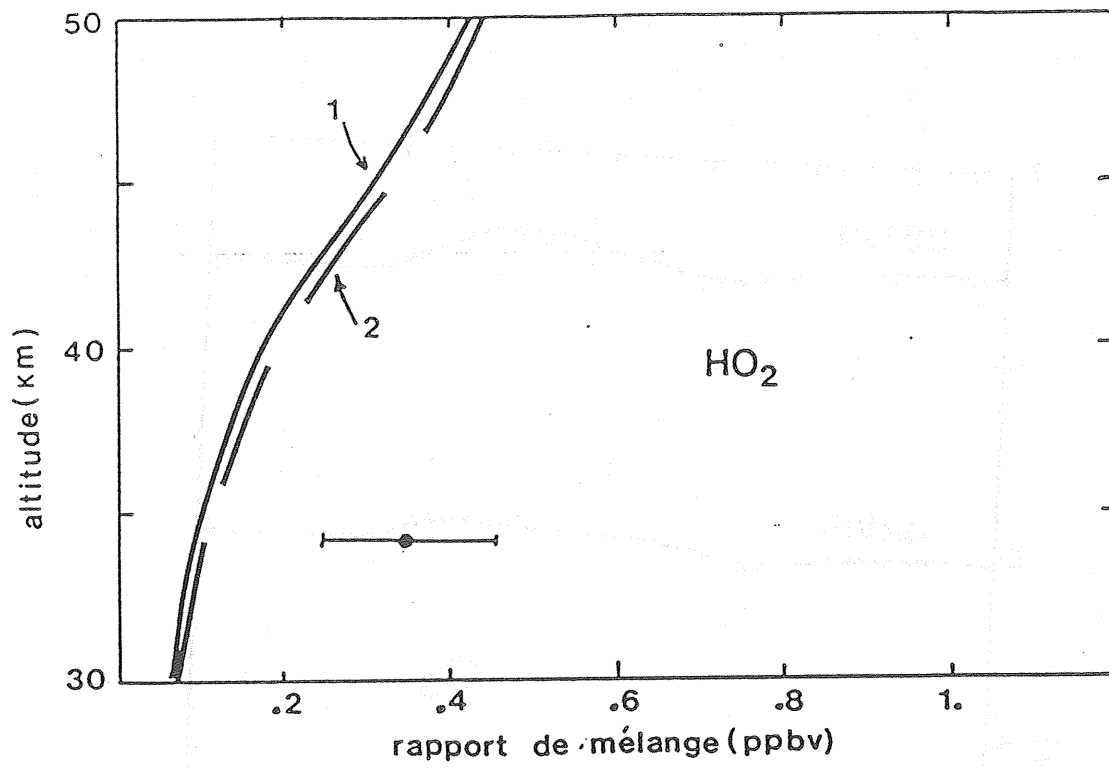


Figure II.9.4. Répartition verticale de  $\text{HO}_2$  à midi entre 30 et 50 km calculée par le modèle (1) comparée à la moyenne de celle calculée par les autres modèles (2), d'après (WMO, 1986) et à une mesure effectuée par prélèvement cryogénique le 26 septembre 1980 à Aire sur l'Adour (WMO, 1986).

Figure II.9.5. Répartition verticale de  $\text{HNO}_3$  calculée par le modèle (1) et par celui de Pyle (WMO, 1986), comparée à la moyenne des mesures (WMO, 1986).

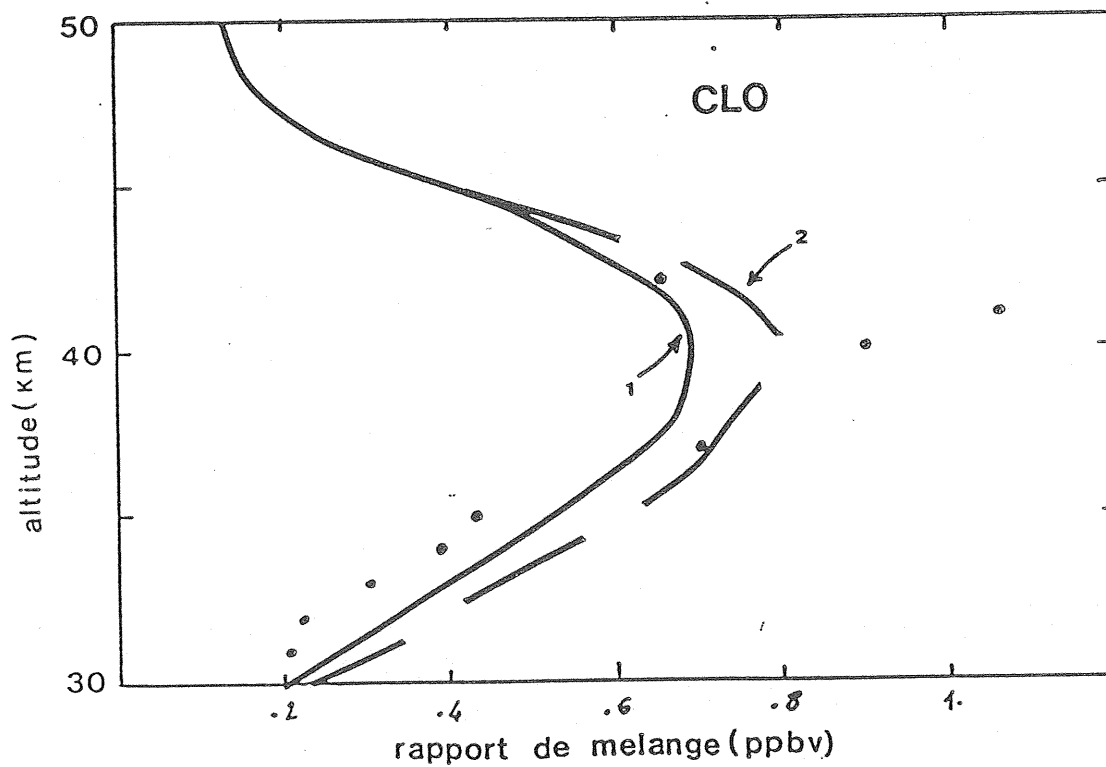
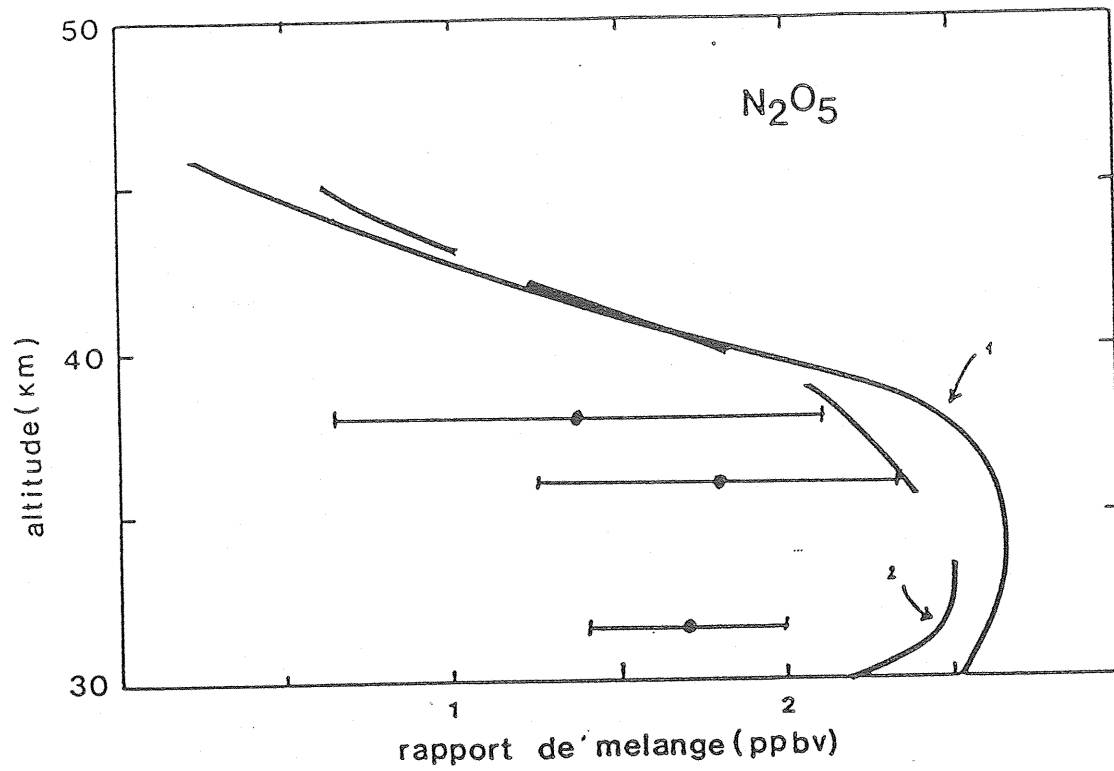


Figure II.9.6. Répartition verticale de  $N_2O_5$  en fin de nuit calculée par le modèle (1) et par celui de Herman (2) (JMO, 1986) comparée aux mesures par émission infrarouge (points) de Kunde et al., (1988).

Figure II.9.7. Répartition verticale de  $ClO$  à midi, calculée par le modèle (1) et par celui de Ko and Sze (1983) comparée aux mesures par fluorescence (points) de Weinstock et al. (1981).

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**



### CHAPITRE III

#### APPLICATION DU MODELE DE BOITE A L'ETUDE DES PROCESSUS PHOTOCHEMQUES DE L'ATMOSPHERE

##### III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons utiliser le modèle de boîte (ou modèle 0D), pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus au cours d'expériences effectuées à partir de ballons stratosphériques et à partir du sol. Il s'agit tout d'abord, des mesures de la répartition verticale de  $\text{NO}_3$  effectuée par P. Rigaud et J.P. Naudet depuis 1980, de l'ensemble des mesures de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  effectuées au cours de la campagne GLOBUS 2 en septembre et en octobre 1985, ensuite. Il s'agit enfin, des premiers résultats de mesures de la variation diurne de l'ozone, effectuées par micro-ondes, depuis le sol, à l'observatoire de Bordeaux en Avril 1984 (J. De la Noé, communication personnelle).

##### III.2. REPARTITION VERTICALE DE $\text{NO}_3$

Ce travail a été effectué en commun avec M. Pirre et J.P. Naudet. Il a fait l'objet de 2 publications (J.P. Naudet et al., 1989 ; Pirre et al., 1989). Nous intégrons la deuxième publication à ce texte. Le travail présenté dans celle-ci, utilise notre modèle 0D, contraint par les mesures d'ozone effectuées simultanément avec celles de  $\text{NO}_3$ , et par les mesures de la température effectuées au cours de la même période de temps et dans les mêmes régions. Ce travail a permis de montrer que les valeurs beaucoup plus importantes de la concentration de  $\text{NO}_3$  mesurées en septembre, sont dues aux températures plus élevées en mai qu'en septembre. Il n'a pas été nécessaire de supposer la présence d'un constituant inconnu, détruisant la molécule  $\text{NO}_3$ , pour expliquer les mesures, comme cela avait été suggéré par Norton et Noxon (1986).

6  
ALTITUDE DISTRIBUTION OF STRATOSPHERIC NO<sub>3</sub>

2 - COMPARISON OF OBSERVATIONS WITH MODEL

Michel Pirre

Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement

and Université d'Orléans

Radiela Ramaroson, Jean-Pierre Naudet and Pierre Rigaud

Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement

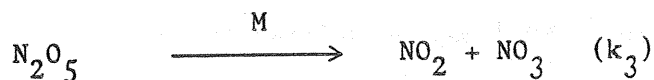
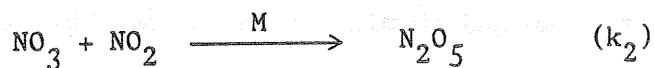
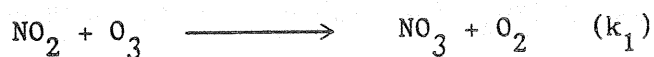
**Abstract** The theoretical calculations of the altitude distribution of |NO<sub>3</sub>|, made with a time-dependent zero-dimensional model taking into account the accepted photochemistry of the stratosphere, are compared with the measurements presented in a companion paper. The concentration of |NO<sub>3</sub>| is shown to be strongly dependent on the ozone concentration and temperature. These parameters were measured and used as fixed data in the model. The results show excellent consistency between theory and measurements.

## Introduction

Ground-based measurements of the  $\text{NO}_3$  - column content at different locations (Norton and Noxon, 1986), in some cases show large discrepancies between the measurements and the theoretical calculations assuming the recommended photochemistry for  $\text{NO}_3$ . To explain such discrepancies, the authors suggest an unknown scavenging process that would exist mainly at high latitudes in the northern hemisphere. The effects of this scavenger process should be observed at mid-latitude, especially for air parcels coming from the north. Similar discrepancies have not been observed in Antarctica (Sanders et al., 1987). As already mentioned by Naudet et al. (1981), the discrepancy was not observed either between the altitude distribution measured from a balloon platform at mid-latitude and the theoretical calculations ; nevertheless, some important changes have appeared since the publication of their paper, in both the photoabsorption cross-sections for  $\text{NO}_3$  around 662 nm and the rate constant involving  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{NO}_3$ . Naudet et al. (1988) mention that the changes in the photoabsorption cross-sections lead to a decrease of the retrieved  $\text{NO}_3$  concentrations. The aim of this paper is to reexamine the consistency between the theoretical calculations, using the rate constants of J.P.L. (1985) and the new  $\text{NO}_3$  concentrations measured during 5 stratospheric balloon flights (Naudet et al., 1988).

## Theory

The  $\text{NO}_3$  concentration at night is currently assumed to be governed by 3 reactions (Herman, 1979), the rate constants of which are  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  :



Based on JPL (85) :

$$k_1 = 1.2 \cdot 10^{-13} \exp(-2450/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^{\text{M}} = \frac{k_{20} \text{ M}}{1 + k_{20} \text{ M}/k_{2\infty}} \times 0.6 \left\{ 1 + \log |k_{20} \text{ M}/k_{2\infty}|^2 \right\}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

where :

$$k_{20} = 2.2 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-4.3} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2\infty} = 1.5 \cdot 10^{-12} (T/300)^{-0.5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3^{\text{M}} = \frac{k_2^{\text{M}}}{K}$$

where :

$$K = 1.52 \cdot 10^{-27} \exp(11153/T) \text{ cm}^3$$

T is the temperature

The  $\text{NO}_3$  time constant to reach the equilibrium, at night, is  $=1/k_2M |\text{NO}_2|$ , where  $|\text{NO}_2|$  is the concentration of the  $\text{NO}_2$  specie. Assuming realistic values of  $|\text{NO}_2|$  (see table 7 of the companion paper) and temperature measured on September 24, 1985 (see table 1 of this paper),  $\tau$  is 40 minutes at 38 km and 10 minutes at 32 km. This equilibrium is therefore reached during the night. So if  $|\text{O}_3|$ ,  $|\text{NO}_2|$  and  $|\text{N}_2\text{O}_5|$  are assumed to be constant then  $|\text{NO}_3|$  may be written as :

$$|\text{NO}_3| = \frac{k_1}{k_2M} |\text{O}_3| + \frac{k_3}{k_2} \frac{|\text{N}_2\text{O}_5|}{|\text{NO}_2|} \quad (1)$$

Full model calculations show that  $|\text{O}_3|$  is not varying during the night but that  $|\text{NO}_2|$  is slightly decreasing and that  $|\text{N}_2\text{O}_5|$  is increasing. Therefore  $|\text{NO}_3|$  does not reach a constant value and relation (1) is just an approximation. Nevertheless, this relation may be used to estimate the evolution of  $|\text{NO}_2|$  and  $|\text{N}_2\text{O}_5|$ . This evolution is governed, using (1), by :

$$\frac{d|\text{NO}_2|}{dt} = -2k_1 |\text{O}_3| |\text{NO}_2| \quad (2a)$$

$$\frac{d|\text{N}_2\text{O}_5|}{dt} = k_1 |\text{O}_3| |\text{NO}_2| \quad (2b)$$

Assuming that  $|\text{N}_2\text{O}_5|$  is negligible at the beginning of the night these equations can be easily solved, leading to  $|\text{NO}_2|$  and  $|\text{N}_2\text{O}_5|$  as a function of the time, and using (1), to  $|\text{NO}_3|$  as :

$$|\text{NO}_3| = \frac{k_1}{k_2M} |\text{O}_3| + \frac{k_3}{2k_2} \left\{ \exp [2k_1 |\text{O}_3| (t-t_0)] - 1 \right\} \quad (3)$$

where  $t_0$  is the time at sunset and  $t$  is the time of the measurement.

Compared with the results of the full photochemical model described below, the errors on the results obtained with relation (3) at 38 km are 25 % at 2100 LT and 2 % at 0300 LT. At 30 km the errors are lower than 1 % for the same times. This relation is used below to discuss the sensitivity of  $|\text{NO}_3|$  to the atmospheric parameters. Nevertheless, the full photochemical model has been used to compare the theoretical calculation and the measurements.

We can notice that  $|\text{NO}_3|$  is independent of  $|\text{NO}_2|$ , after relation (3). This is because we have assumed that  $|\text{NO}_3|$  is given by relation (1). It is clear that if  $|\text{NO}_2|$  was much lower than the values used (Table 7 of the companion paper, for example), relation (1) would be a very poor approximation and (3) would not be valid. Model calculations confirm that  $|\text{NO}_3|$  is almost independent of  $|\text{NO}_2|$ . It is shown that decreasing  $|\text{NO}_2|$  of 50 % at 38 km leads to a 28 % decrease of  $|\text{NO}_3|$  at 2100 LT but only to a 3 % decrease at 0100 LT and 1.5 % at 0300 LT. At 30 km the same decrease of  $|\text{NO}_2|$  leads to a decrease which is lower than 1 % at 2100 LT, 0100 LT and 0300 LT.

**Sensitivity of the concentration of  $\text{NO}_3$  to  
ozone concentration, temperature, and the time lapse since sunset.**

In the mid-latitude stratosphere, the argument of the exponential of (3) is always smaller than 1, so the  $\text{NO}_3$  concentration is approximately proportional to the ozone concentration. The continuous increase of  $|\text{NO}_3|$  during the night after its rapid increase at sunset (see Figure 1) is furthermore approximately proportional to the time lapse since sunset.

The  $\text{NO}_3$  concentration is also very sensitive to the temperature. Indeed, the rate constants  $k_1$  and  $k_3$  are strongly temperature-dependent. Table 2 shows that an increase of 5 K relative to the standard temperature (Nicolet, 1978) leads to an increase of 35 % to 50 %, depending on the altitude, of the  $\text{NO}_3$  concentration at 0300 LT. Since the measurements of  $|\text{NO}_3|$  from balloons are accurate to about 30 % it is clear that temperature data should be precise, to realistically compare the measurements with the model calculations.

#### The model

The model used is a time-dependent zero-dimensional model, well adapted to study the diurnal variations of the short-lived species in the photochemically-controlled part of the stratosphere (30-50 km) (Ramaroson et al., 1987). In such a model, the transport term is not taken into account in the continuity equation of each species. However, the transport is implicitly taken into account, because the concentration of the long-lived species are fixed. The values of these concentrations should be those measured at the same time and location as the concentrations of the short lived species under study. If this is not the case, the mean values available from other observations (WMO, 1985) for the corresponding season and latitude are used. The long-lived species concentrations needed are  $|\text{H}_2\text{O}|$ ,  $|\text{CH}_4|$ ,  $|\text{CO}|$ ,  $|\text{H}_2|$ ,  $|\text{NO}_y|$ ,  $|\text{Cl}_x|$ . The concentration of ozone can be assumed to be fixed or variable. In such a model the temperature must also be fixed.

The set of continuity equations is therefore solved for the short-lived species within the  $|\text{O}_x|$ ,  $|\text{NO}_y|$ ,  $|\text{Cl}_x|$  and  $|\text{HO}_x|$  families. The

method used accurately preserves the numbers of atoms ; it consists in linearizing the set of continuity equations, by writing each production or loss term as :

$$k [X] [Y] = k \left[ \epsilon [X]^t [Y]^{t+\Delta t} + (1-\epsilon) [X]^{t+\Delta t} [Y]^t \right] \quad (4)$$

where  $k$  is the rate constant of the reaction that involves the species  $X$  and  $Y$ ,  $[X]^t$  is the concentration of the  $X$  species at time  $t$ ,  $[X]^{t+\Delta t}$  is the concentration of the same species at the next time step  $t+\Delta t$ , and  $\epsilon$  is a parameter fixed between 0 and 1. Usually, a value of 0.5 optimizes the accuracy of the method, but this value must be fixed to 0 or 1 for some reactions to avoid the appearance of negative concentration values. Once the set of equations is linearized it is solved using an optimized code at each time step of the integration. This time step is 20 minutes during the day and the night and it is decreased to one minute at sunset and sunrise. The model includes a full spherical geometry, the Rayleigh scattering attenuation of the solar flux and a fixed earth albedo. The rate constants and the photodissociation cross-sections are those given in J.P.L. (1985).

In this study, the ozone concentration and the temperature have been fixed to the values measured during the experiments. For the five balloon flights in question, the ozone concentration was measured simultaneously with  $[\text{NO}_3]$  (Naudet et al., 1988) while the temperature was measured either by satellites, radiosoundings or lidar as shown in the next part. The concentration of the long-lived species has been fixed to mean values except for  $[\text{NO}_y]$  during two flights when  $[\text{NO}_2]$  was also measured (September 83 and September 85). In these cases the concentration of  $[\text{NO}_2]$



at the beginning of the night, which is approximately the  $|\text{NO}_y|$  concentration above about 33 km, can be computed using (2a). This computation is straightforward knowing  $|\text{O}_3|$  and assuming that  $|\text{NO}_2|$  is decreasing mainly due to its interaction with  $|\text{O}_3|$ .

Figure 1 shows the diurnal variations of  $|\text{NO}_3|$ ,  $|\text{N}_2\text{O}_5|$  and  $|\text{NO}_2|$  computed with our model in the conditions of the 5<sup>th</sup> flight (September 1985) at 39 km.

### The temperature

As seen above, accurate knowledge of the temperature as a function of the altitude (22-40 km), at the location and time of the  $|\text{NO}_3|$  measurements, is crucial to constrain our model.  $|\text{NO}_3|$  is measured by star occultation, therefore the concentration that is measured is mainly located close to the tangent point. This point is between 0 and 500 km distant from the balloon location, depending on the altitude of this tangent point.

The five flights studied in this paper took place during the nights of September 11-12, 1980, September 18-19, 1981, May 2-3, 1982, September 13-14, 1983, and September 23-24, 1985, in France at Aire-sur-l'Adour (43°.42' N, 0°.15'W). By means of the National Meteorological Center (N.M.C.) data, it was possible to check that in each case the temperature was not varying by more than  $\pm 2\text{K}$  around a mean value, over a large area where the tangent points are located. Since this variation is roughly equal to the statistical uncertainty of the measurements, the knowledge of the exact location of the tangent point is not necessary. For two flights (Sept. 1983 and Sept. 1985), lidar measurements of the temperature from

the Observatoire de Haute Provence are available above 30 km (Hauchecorne and Chanin, 1980). The lidar measurements, which are in the area of the tangent points, were used in the theoretical calculations for these flights. For the other cases the N.M.C. data were used. These data are given at 1200 U.T., i.e. approximately 1200 LT in the south of France. Therefore, the mean values between the measurements the day before and the day after the night of the  $|\text{NO}_3|$  measurements have been used. In one case (Sept. 18-19, 1981), the measurements are not available above 10 mb on Sept. 18 so the mean value between Sept. 17 and Sept. 19 was used. Figure 2 shows NMC data and lidar measurements. Table 1 shows the data used in the calculations ; the standard mean temperatures in September and May at  $45^\circ\text{N}$  are also shown on figure 2. It can be seen that the measured temperatures are very close to the standard values and up to 10 K higher in May than in September above 10 mb.

### Results and discussion

The results of the model calculations are shown on figures 3, 4, 5, 6 and 7, as well as the measurements for the 5 flights. Our model has been used to compute the  $|\text{NO}_3|$  concentration above 30 km. Below this altitude, full model calculations show that  $|\text{NO}_3|$  is given with a very good accuracy by the simple formula :

$$|\text{NO}_3| = \frac{k_1}{k_2M} |\text{O}_3|$$

Indeed the second term in the right hand side of (3) is negligible because the temperature is low. This simple formula has therefore been used at these altitudes.

The uncertainties on the measurements are discussed in the companion paper. The error bars in the model calculation are computed assuming an uncertainty of  $\pm 2$  K on the temperature and an uncertainty of  $\pm 10$  % on the ozone concentration. The minimum theoretical values shown on figures 3, 4, 5, 6 and 7 are obtained when temperature and ozone concentration are respectively fixed in the model to the measured temperature  $T$  (table 1) minus 2K and to the measured ozone concentration  $|O_3|$  (table 3 to 7 of the companion paper) minus 10 %. To obtain the maximum theoretical values the temperature and the ozone concentration are fixed respectively to  $T + 2K$  and  $|O_3| + 10$  %.

The calculations and the measurements are generally in very good agreement. In particular the large values measured in May 1982 (Figure 5) are explained by higher temperatures in May than in September (Figure 2). However, a discrepancy with calculations exists in September 1980 between 24 and 28 km (Figure 3) which is not explained and could be due to the scavenging process pointed out by Norton and Noxon (1986). Note that this discrepancy cannot be explained by a dynamical disturbance affecting  $|O_3|$  or  $|NO_y|$  because  $|O_3|$  is fixed, in the model, to the measured value and because  $|NO_3|$  is independent on  $|NO_y|$  at these altitudes. According to Norton and Noxon (1986) the effect of the scavenger would be the most important when the air parcels had reached the highest latitudes a few days before arriving at mid-latitude. This assumption is not confirmed by our results. Indeed, the air parcels had reached 55 N in September 1980 and 65 N in September 1981 (Norton and Noxon, 1986). In this latter case, the discrepancy would have been therefore more important than in September 1980. As shown in Figure 4, this is not the case, at least above 30 km. In other respects it is clear from our results that the large reductions of

$|\text{NO}_3|$ , observed occasionally by Norton and Noxon (1986), were not observed during the 5 balloon flights. This may be explained by the different experimental conditions and because only a limited range of geophysical conditions were covered by our observations. More balloon flights are therefore needed, especially at higher latitudes, to try to confirm this effect of  $|\text{NO}_3|$  reduction.

Ravishankara and Mauldin (1986) and Sander (1986) claim that the  $\text{NO}_3$  absorption cross sections are temperature dependent. Such a dependence is not confirmed by Cantrell et al. (1987). The experimental results given by Naudet et al. (1988) (Figures 3,4,5,6 and 7) have been obtained using the temperature independent cross sections suggested by Cantrell et al. (1987). The same figures also show the experimental results obtained with the cross-sections given by Ravishankara and Mauldin (1986) and Ravishankara (private communication, 1987). On these figures the experimental results were recalculated to correct the results given by Naudet et al. (1988). The correction is crude, assuming that  $|\text{NO}_3|$  is simply proportional to the inverse of the absorption cross-sections available at the tangent point. A complete retrieval of the concentrations would be necessary to compute accurately the concentrations, since temperature changes along the optical paths. Nevertheless, the results are good approximations of these concentrations because most of the absorption takes place close to this tangent point. The calculations and the measurements are still in good agreement. Therefore, nothing may be drawn from our measurements concerning the temperature dependence of the  $|\text{NO}_3|$  absorption cross section.

## Conclusion

The measurements of the vertical  $|\text{NO}_3|$  profile made by balloon above Aire-sur-l'Adour in the south of France, between 1980 and 1985 have been compared with the results of a zero-dimensional model constrained by the ozone concentrations observed simultaneously with  $|\text{NO}_3|$  and by the temperature measured during the same period and at the same location. The main conclusion is that model and observations are in good agreement and in particular that the large concentrations observed in May are explained by the higher temperature measured in May than in September. No conclusion may be drawn from our measurements concerning the temperature dependence of the  $\text{NO}_3$  absorption cross section. Our results do not need the existence of a large scavenging process of  $\text{NO}_3$  as reported by Norton and Noxon (1986) to be explained. Nevertheless this does not deny the Norton and Noxon's mechanism because the conditions of the experiments were not the same and because only a limited range of geophysical conditions was covered by our observations. Further balloon-flight measurements are required, especially at higher latitudes and other seasons where the scavenger effect was found to be the strongest.

Acknowledgments. Two of us (M. Pirre and R. Ramaroson) are very grateful to D. Cariolle for fruitful discussion concerning the model used in the calculations, which were made on the CIRCE at Orsay (France). We also thank R. Jenne, D. Joseph and C. Craig from NCAR, who provided us with the NMC temperature data, as well as J.C. Gille and G. Brasseur for helpful discussions.

## References

- Cantrell, C.A., J.A. Davidson, R.E. Schetter, B.A. Anderson and J.G. Calvert, The temperature invariance of the  $\text{NO}_3$  absorption cross section in the 662 nm region, J. Phys. Chem., 91, 5858, 1987.
- Hauchecorne A. and M.L. Chanin, Density and temperature profiles obtained by lidar between 30 and 80 km, Geophys. Res. Lett., 7, 565, 1980.
- Herman, J.R., The problem of nighttime stratospheric  $\text{NO}_3$ , J. Geophys. Res., 84, 6336, 1979.
- Jet Propulsion Laboratory, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL 83-62, 1983.
- Jet Propulsion Laboratory, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL 85-37, 1985.
- Naudet, J.P., D. Huguenin, P. Rigaud and D. Cariolle, Stratospheric observations of  $\text{NO}_3$  and its experimental and theoretical distribution between 20 and 40 km, Planet. Space Sci., 29, 707, 1981.
- Naudet, J.P., P. Rigaud, M. Pirre and D. Huguenin, Altitude distribution of stratospheric  $\text{NO}_3$ . 1. Observations of  $\text{NO}_3$  and related species. J. Geophys. Res., this issue.

Nicolet, M., Etude des reactions chimiques de l'ozone dans la stratosphere, Institut Royal Meteorologique de Belgique, 536 pp. Bruxelles, 1978.

Norton, R.B., and J.F. Noxon, Dependence of stratospheric  $\text{NO}_3$  upon latitude and season, J. Geophys. Res., 91, 5323, 1986.

Ramaroson, R., M. Pirre and D. Cariolle, A method adapted to the new generation of supercomputers to model the diurnal variations of the constituents in the middle atmosphere, Terra Cognita, 7, 560, 1987.

Ravishankara, A.R., and R.L. Mauldin III, Temperature dependence of the  $\text{NO}_3$  cross section in the 662 nm region, J. Geophys. Res., 91, 8709, 1986.

Sander, S.P., Temperature dependence of the  $\text{NO}_3$  absorption spectrum, J. Phys. Chem., 90, 4135, 1986.

Sanders R.W., S. Solomon, G.H. Mount, M.W. Bates, and A.L. Schmeltekopf, Visible spectroscopy at Mc Murdo Station, Antarctica, J. Geophys. Res., 92, 8339, 1987.

W.M.O., Atmospheric Ozone 1985, Report n° 16, 1985.

Table 1 : Temperature used in the calculations

Pressure (Hpa)	Approximate Altitude (km)	Temperature (K) 9/12/1980	Temperature (K) 9/18/1981	Temperature (K) 5/3/1982	Temperature (K) 9/14/1983	Temperature (K) 9/24/1985
40	22	220	/	220	219	/
25	25	224	/	222	222	220
16	28	227	/	225	225	226
12	30	231	/	230	228	230
9	32	234	232	236	230	232
6.6	34	237	239	246	235	237
5	36	241	245	254	238	242
3.8	38	245	250	259	241	248



Table 2 : Increase of the  $\text{NO}_3$  concentration at 0300 LT as a function of the temperature and of the altitude in equinox conditions

Altitude (km)	$ \text{NO}_3 $ (mean temperature) ( $10^7 \text{cm}^{-3}$ )	$ \text{NO}_3 $ (mean temperature + 5K) ( $10^7 \text{cm}^{-3}$ )	$ \text{NO}_3 $ ( $10^7 \text{cm}^{-3}$ )	$\Delta \text{NO}_3 / \text{NO}_3 $ (%)
32	0.95	1.28	0.33	35
34	1.23	1.68	0.45	37
36	1.51	2.12	0.61	40
38	1.68	2.83	0.95	51

### Figure Captions

Figure 1 Diurnal variations of the mixing ratio of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{NO}_3$  computed with the zero-dimensional model described in the text for September 24, 1985 at 39 km.

Figure 2 Mean temperatures derived from the N.M.C. data, as indicated in the text, for the nights of Sept. 11-12, 1980, Sept. 18-19, 1981, May 2-3, 1982, Sept. 13-14, 1983 and Sept. 23-24, 1985 and measured temperature by lidar at l'Observatoire de Haute Provence on the nights of Sept. 13-14, 1983, and Sept. 23-24, 1985, as a function of the pressure P or the approximate altitude h.

Also shown are the standard zonal mean temperatures for September (full line) and May (dashed line).

The approximate altitudes are computed by assuming the standard zonal mean temperatures for May or September. Note that, although the temperatures are very different above 10 mb, the approximate altitudes are very close for these two months (the differences are smaller than 200 m).

Figure 3 Measurements of the  $\text{NO}_3$  concentration including uncertainties, as a function of the altitude, after Naudet et al. (1988) indicated by the hatched area bounded by full lines and results of the theoretical calculations indicated by stars with errors bars discussed in the text, for September 12, 1980 at 0150 LT. Also shown are the measurements

81

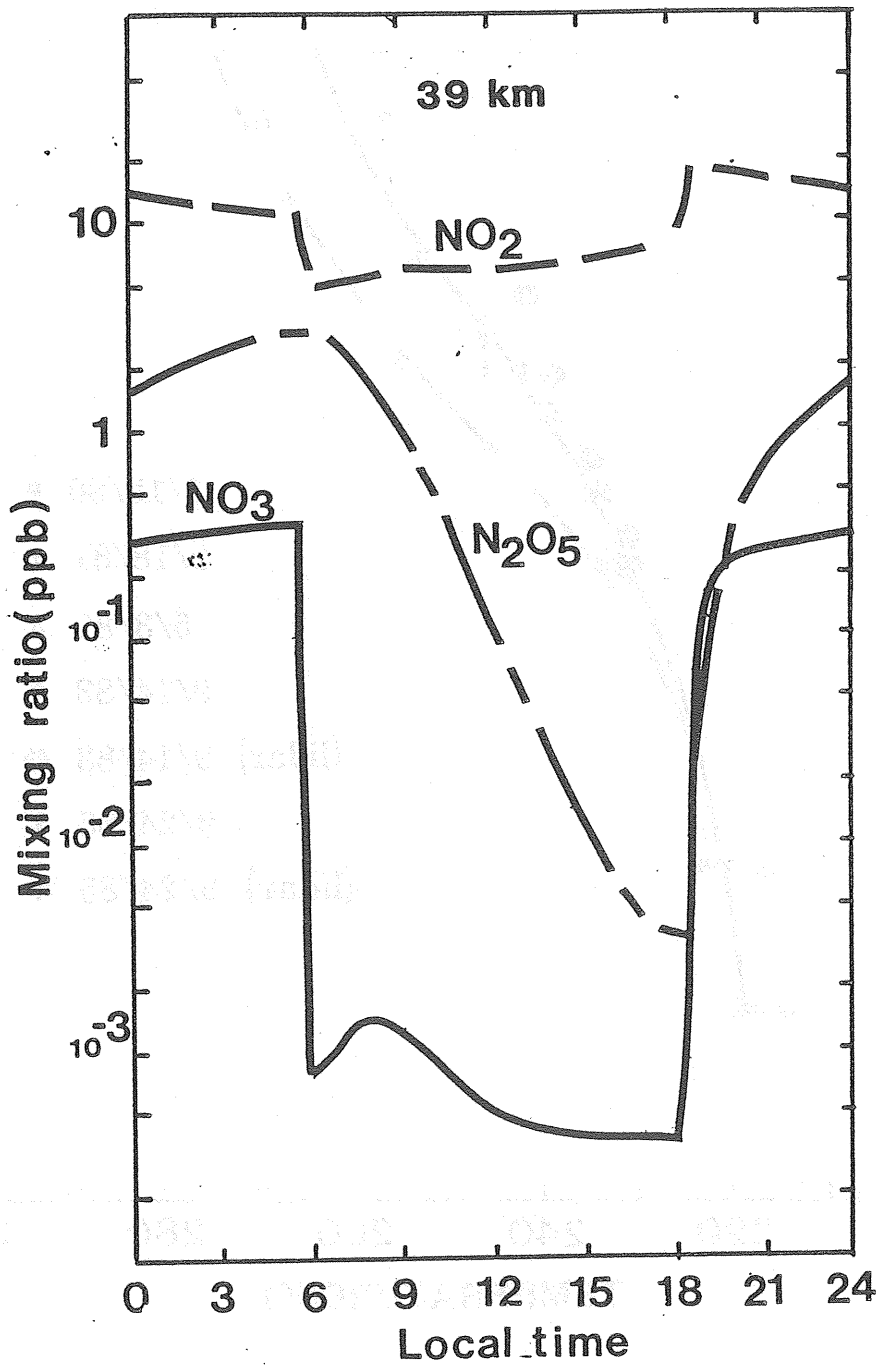
corrected in taking into account the dependence on the temperature of the  $|\text{NO}_3|$  absorption cross section as discussed further in the text and indicated by the area bounded by dashed lines.

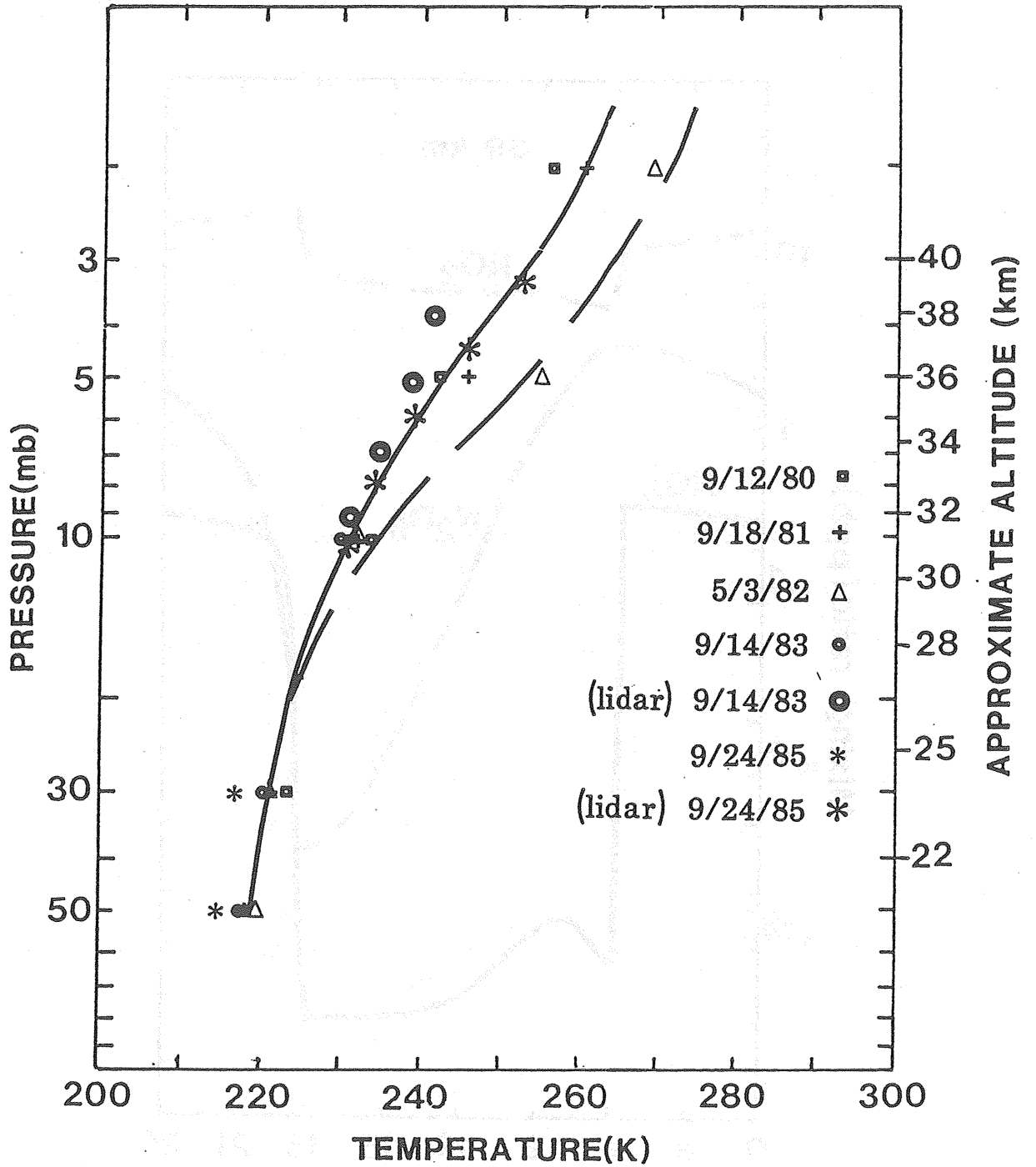
Figure 4 The same as Figure 3 for September 18, 1981, at 2140 LT.

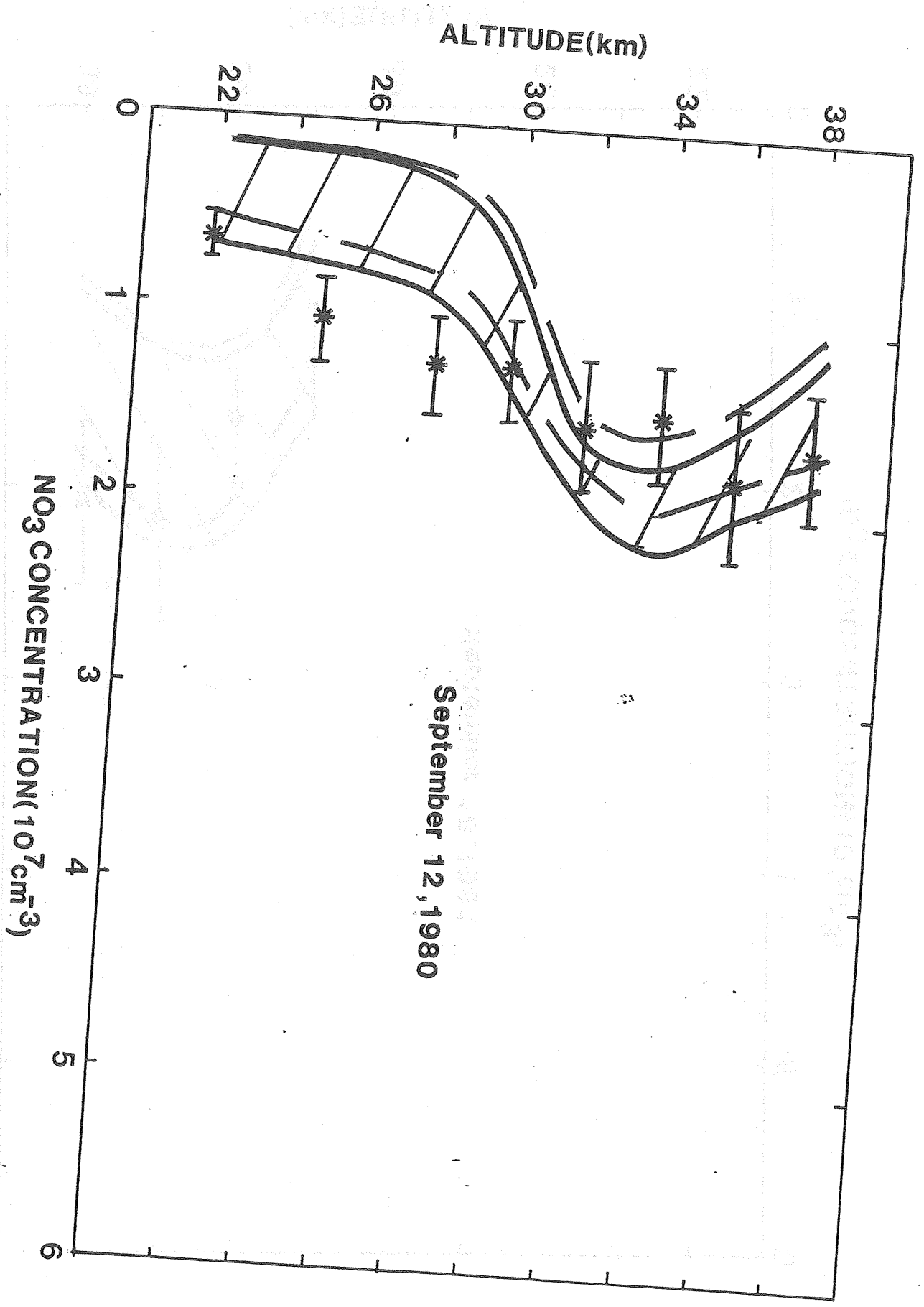
Figure 5 The same as Figure 3 for May 3, 1982, at 0330 LT.

Figure 6 The same as Figure 3 for September 14, 1983, at 0330 LT.

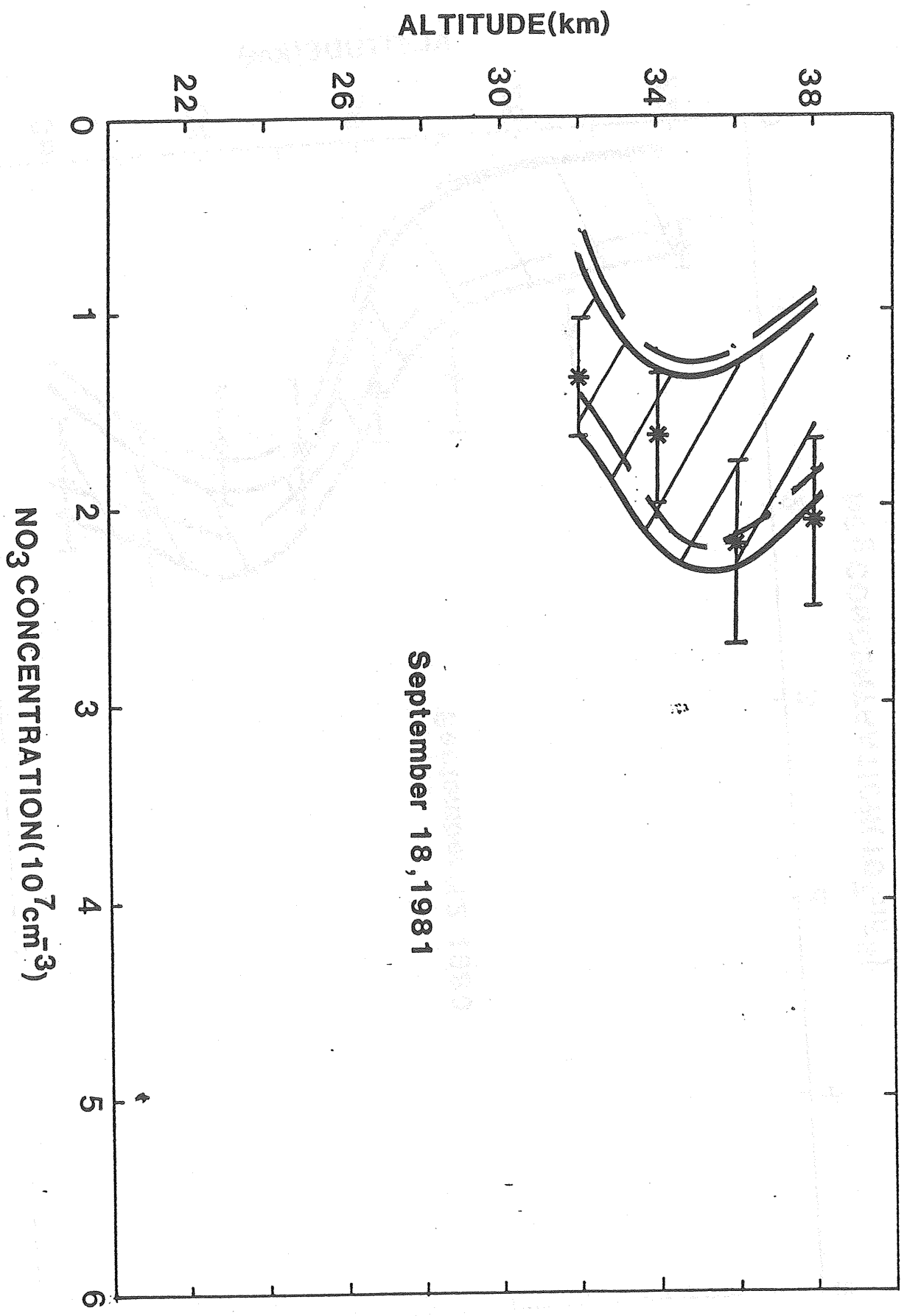
Figure 7 The same as Figure 3 for September 24, 1985, at 0315 LT.

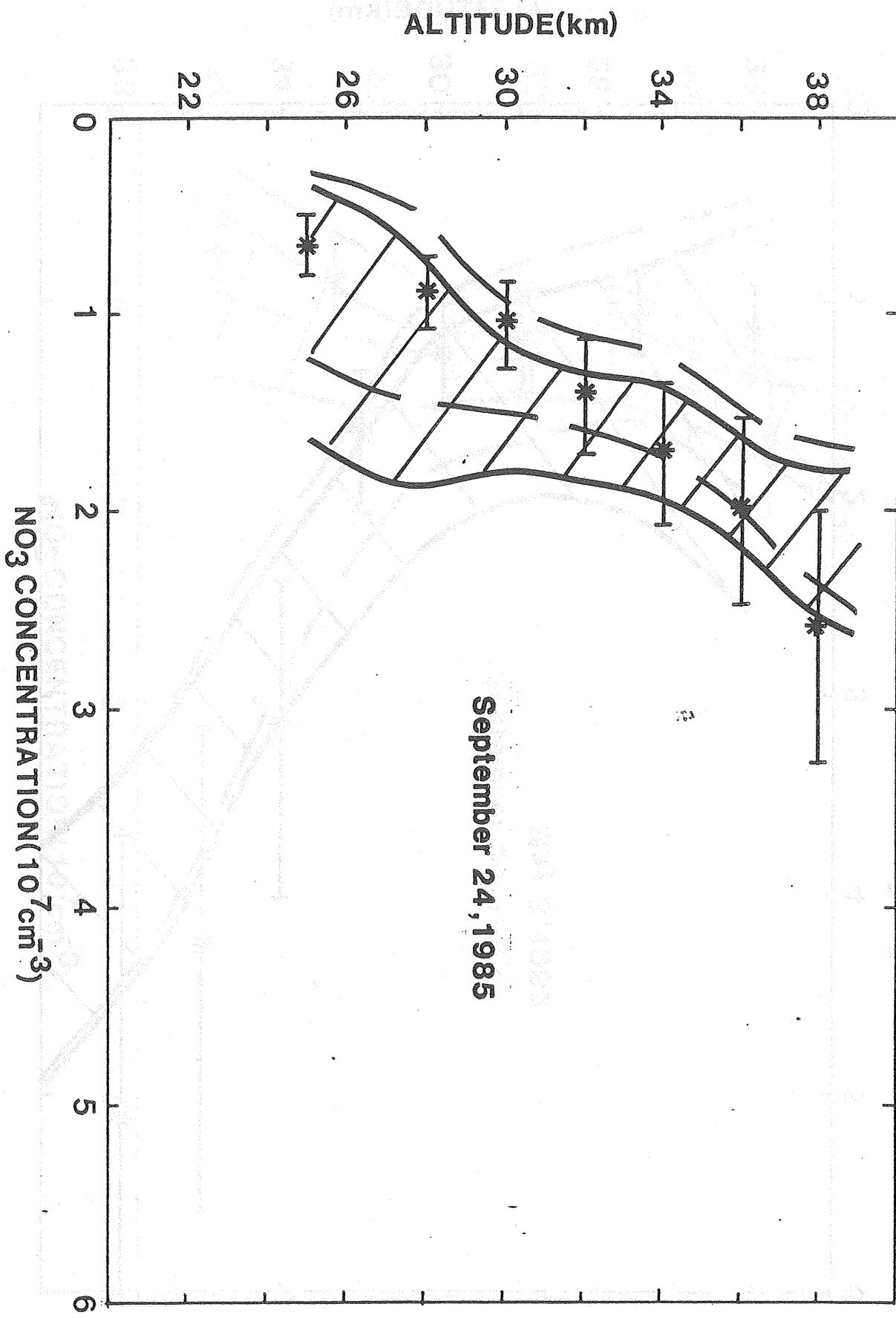






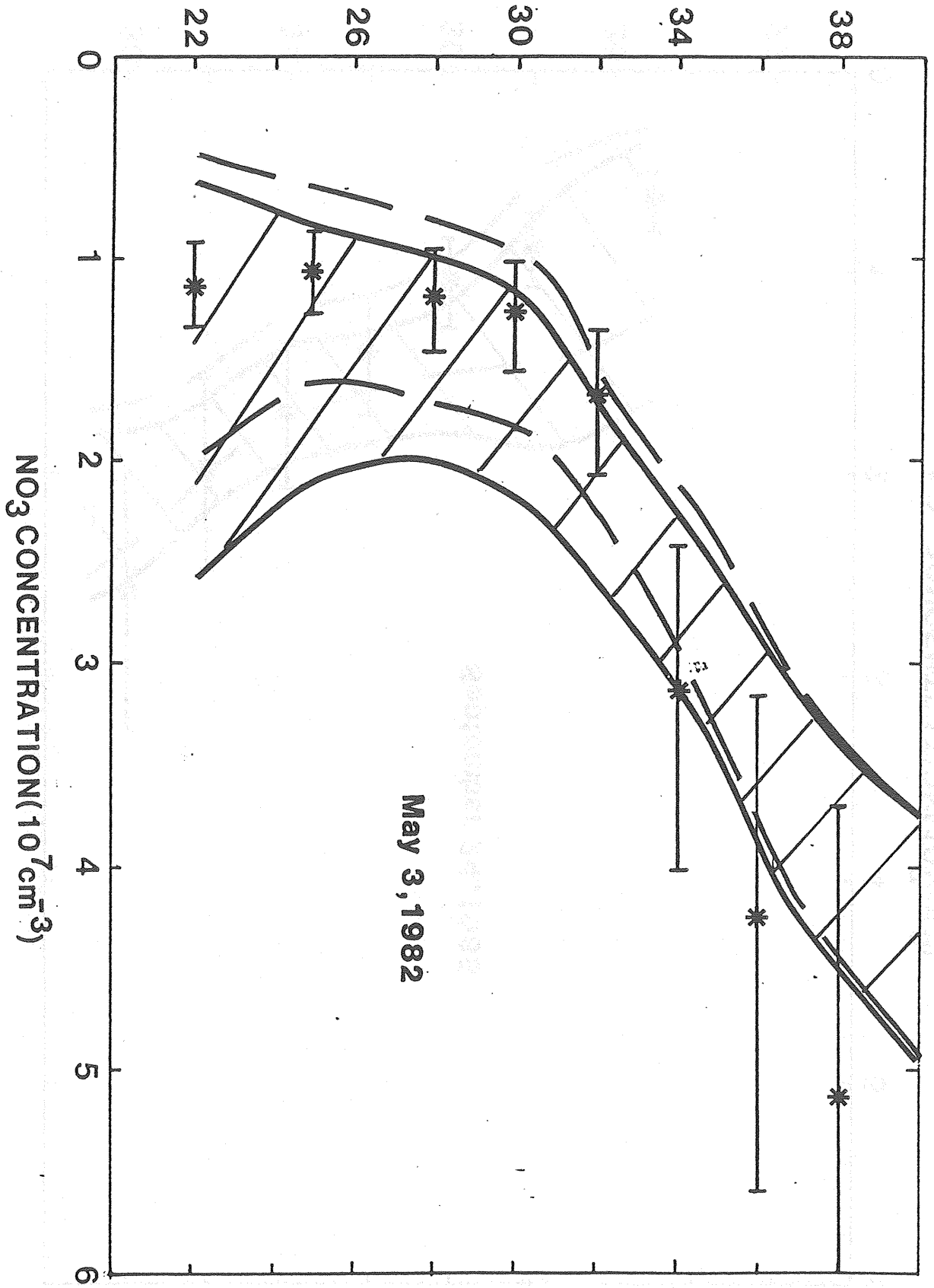
12

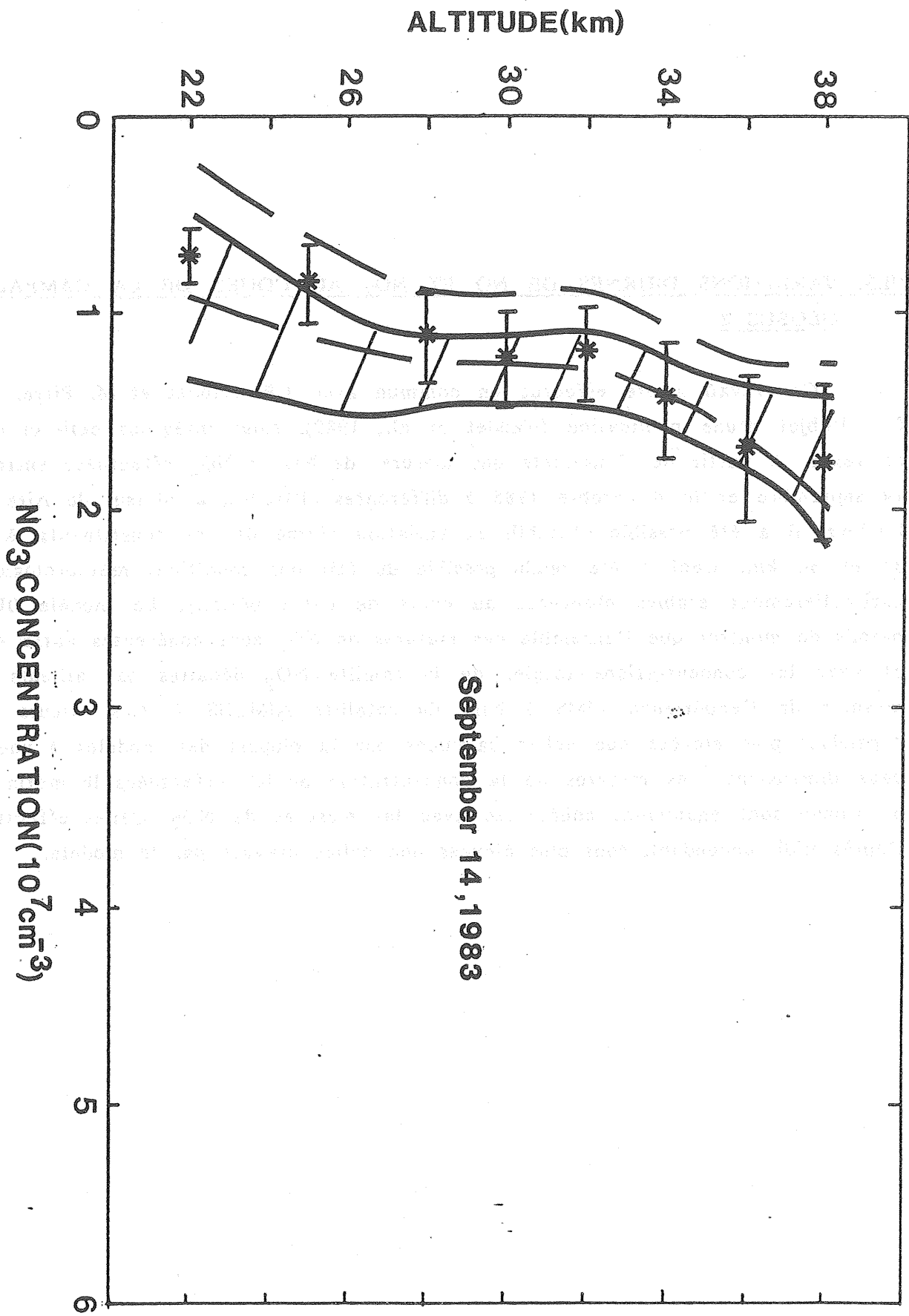






ALTITUDE(km)





**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

### III.3. VARIATIONS DIURNES DE NO ET NO<sub>2</sub> AU COURS DE LA CAMPAGNE GLOBUS 2

Ce travail a été effectué en commun avec J.P. Naudet et M. Pirre. Il a fait l'objet d'une publication (Naudet et al., 1989). Nous intégrons celle-ci dans ce texte. A partir de l'ensemble des mesures de NO et NO<sub>2</sub> effectuées entre le 14 septembre et le 4 octobre 1985 à différentes altitudes, au dessus de Aire sur l'Adour, il a été possible d'établir la variation diurne de ces constituants, à 27, 31 et 34 km. Ceci a été rendu possible du fait des conditions météorologiques particulièrement stables observées au cours de cette période. Le modèle 0D a permis de montrer que l'ensemble des mesures de NO<sub>2</sub> sont cohérentes entre elles et avec les concentrations totales de la famille NO<sub>y</sub> déduites par ailleurs des mesures de l'expérience LIMS à bord du satellite NIMBUS 7. Ces valeurs sont cependant plus élevées que celles calculées par la plupart des modèles à une ou deux dimensions. Les mesures de la concentration de NO effectuées le matin par Y. Kondo sont également cohérentes avec les mesures de NO<sub>2</sub>. Celles effectuées l'après-midi, cependant, sont plus élevées que celles prévues par le modèle.

## DIURNAL VARIATION OF STRATOSPHERIC NO AND NO<sub>2</sub> FROM MAP/GLOBUS 1985

J.P. NAUDET, M. PIRRE, R. RAMAROSON, P. RIGAUD  
Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement, CNRS, 45071 Orléans, France.

P. FABIAN  
Max-Planck-Institut für Aeronomie, 32411 Lindau, FRG.

H. HELTEN  
Institut für Chemie, Julich GmbH, 5170 Julich, FRG.

N. IWAGAMI, K. SHIBASAKI, T. OGAWA  
University of Tokyo, Geophysical Research Laboratory, Tokyo, Japan.

Y. KONDO  
Research Institut of Atmospheric, Nagoya University, Toyokawa, Japan.

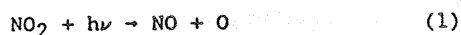
W.A. MATTHEWS  
DSIR, PEL Lauder, Central Otago, New Zealand.

J.P. POMMEREAU, F. GOUTAIL  
Service d'Aeronomie, CNRS, 91371 Verrières le Buisson, France.

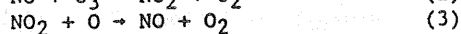
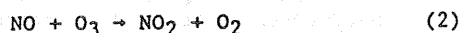
P.C. SIMON, W. PEETERMANS  
Institut d'Aeronomie Spatiale, Bruxelles, Belgium

### 1. INTRODUCTION

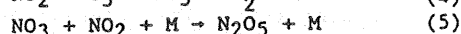
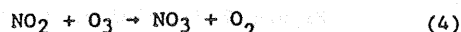
The sum NO + NO<sub>2</sub> represents the major fraction of odd nitrogen in the mid-latitude stratosphere. The partitioning between NO and NO<sub>2</sub> is mainly determined by the photodissociation of NO<sub>2</sub> at wavelengths shorter than 405 nm:



and by the catalytic cycle of ozone destruction:



Therefore, both species undergo large diurnal variations. At sunset, NO is rapidly converted into NO<sub>2</sub> as solar radiation is fading. During the night, NO<sub>2</sub> is partly converted into a reservoir species believed to be N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, through the reactions :



where M represents a third body. At sunrise, NO is rapidly re-formed from the photolysis of NO<sub>2</sub> and then, both NO and NO<sub>2</sub> slowly increases during the day because of the photodissociation of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

This chemical scheme shows that NO, NO<sub>2</sub> and ozone are partners in very powerful temperature dependent photochemical reactions. Therefore, as pointed out by several authors (e.g. Roscoe et al., 1986; Solomon et al., 1986; McFarland et

al., 1986; Webster and May, 1987), the measurement of these species through a diurnal cycle is of particular importance in testing photochemical models.

A large set of data including NO, NO<sub>2</sub>, ozone and temperature vertical profiles was obtained by various techniques from balloons, from satellites and from ground during the MAP/GLOBUS NO<sub>x</sub> campaign of September 1985. The observations were performed at different local times in order to examine the diurnal cycle of NO and NO<sub>2</sub> in the stratosphere.

In this paper, a subset of MAP/GLOBUS NO and NO<sub>2</sub> data taken at pressure levels of 18.1, 10.3 and 7.5 mb from balloons is compared to the predicted diurnal variation. The calculation is made with a time dependent zero dimensional model taking into account the current photochemistry. The model used observed ozone and temperature as fixed parameters.

### 2. OBSERVATIONS

The experimental NO and NO<sub>2</sub> data used in this work were obtained by different balloon borne instruments. All balloons were launched from the French Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) base of Aire-sur-l'Adour (43°42'N, 0°15'W). Table 1 summarizes the characteristics of each flight. Most of the experiments are described in earlier literature. The solar occultation technique at sunset (Pommereau et al., 1987) and the star occultation technique at night (Naudet et al., 1984) were used, in the visible spectral range, to obtain the vertical profile of NO<sub>2</sub>. Note that

three solar occultation instruments were set-up in the same gondola. Other instruments operated in the in situ mode. A matrix isolation cryosampler (Helten et al., 1984) was used to measure NO<sub>2</sub> during the day, and two chemiluminescent sondes (Fabian et al., 1987; Kondo et al., 1988) measured the mixing ratio of NO and its variation at sunrise and sunset.

Table 1 - Flight characteristics

DATE	TECHNIQUE	EXPERIMENTERS
9/19	NO chemiluminescence	Y. Kondo W.A. Matthews
9/19	NO <sub>2</sub> visible solar occultation	J.P. Pommereau F. Goutail
	NO <sub>2</sub> visible solar occultation	P. Simon W. Peetermans
	NO <sub>2</sub> visible solar occultation	N. Iwagami K. Shibasaki T. Ogawa
9/20	NO chemiluminescence	P. Fabian
9/24	NO <sub>2</sub> visible star occultation	J.P. Naudet P. Rigaud
9/25	NO <sub>2</sub> matrix isolation	H. Helten
10/4	NO chemiluminescence	Y. Kondo W.A. Matthews

Ozone and temperature data are needed for model calculations. The vertical profile of ozone was measured during most of the flights listed in table 1. Additional ozone observations were made by satellite and ground-based experiments. Temperature profiles were derived from meteorological radiosondes, from lidar, from SSU measurements and from measurements made on certain scientific balloon gondolas.

### 3. MODEL

The calculation presented in this work were made using a time-dependent zero dimensional model (Ramaroson et al., 1987; Pirre et al., 1988) which is well adapted to study the diurnal variation of short lived species such as NO and NO<sub>2</sub>. This model neglects dynamics and, therefore, the concentration of the long lived species must be fixed. Also the model includes full spherical geometry, Rayleigh scattering attenuation and mean albedo. The concentration of NO and NO<sub>2</sub> over a 24 hour cycle is calculated at each pressure level and for given ozone and temperature.

The long-lived species are H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, and the total amount of nitrogen species NO<sub>y</sub> and chlorine species Cl<sub>y</sub>. As these were not measured during the MAP/GLOBUS campaign, the mean values available from other observations (WMO, 1985)

Table 2 - Input for model calculations

PRESSURE (mb)	7.5	10.3	18.1
Tmax (K)	238.7	233.4	225.7
Tmin (K)	232.2	226.8	219.0
O <sub>3</sub> max (ppm)	8.6	8.1	6.9
O <sub>3</sub> min (ppm)	7.1	6.5	5.4
NO <sub>y</sub> (ppb)	21.5	19.0	16.0

were used, except for NO<sub>y</sub> that controls NO and NO<sub>2</sub> in the stratosphere. The amount of NO<sub>y</sub> was selected within the range of observations available from WMO (1985) so as to obtain the best agreement between the MAP/GLOBUS observations of NO<sub>2</sub> and the model. However, NO<sub>y</sub> may change from day to day because of horizontal transport mechanisms. Therefore, it should be kept in mind that the model represents average conditions of NO<sub>y</sub> while the observations may reflect sporadic dynamic effects.

Calculations were made at three pressure levels: 7.5, 10.3 and 18.1 mb that were selected as the best compromise between the number of available observations and the application range of the model. All available MAP/GLOBUS NO and NO<sub>2</sub> data taken at these levels within an interval of ± 0.5 mb are used in this work. Also for each level, maximum and minimum values of ozone and temperature as reported by Robbins (private communication, 1988) and Roscoe (private communication, 1988), respectively, were used in the calculations, in order to take into account the temporal variation of ozone and temperature during the MAP/GLOBUS campaign (Table 2).

### 4. COMPARISON

Figure 1 compares the mixing ratio of NO<sub>2</sub> observed at 7.5, 10.3 and 18.1 mb during MAP/GLOBUS with the corresponding modelled diurnal variation. The model calculations were performed for NO<sub>y</sub> and both ozone and temperature values given in table 2, and for an albedo of 0.3. The solar occultation data result from the average of three observations made during the same flight (Table 1). Model and observations agree within error range, apart from the in situ observation made by Helten at 7.5 mb which is about a factor of three lower than the model.

Figure 2 is similar to Figure 1 but for NO mixing ratio. The accuracy of NO measurements is about 15 % (Fabian et al., 1987; Kondo et al., 1988). The values observed by Kondo in the morning at 18.1 and 10.3 mb compare favorably with the model. Other observations indicate that the mixing ratio of NO is larger than that predicted by the model. Also note that the discrepancy, between the model and the observations increases with altitude, and that the increase of NO observed during the day is larger than in the model.

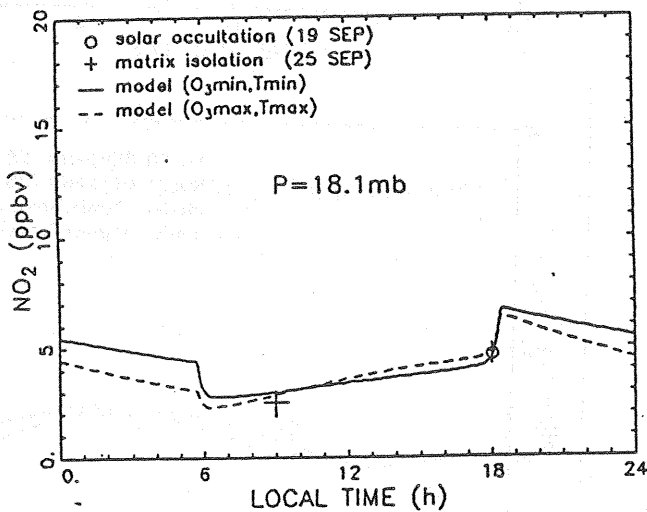
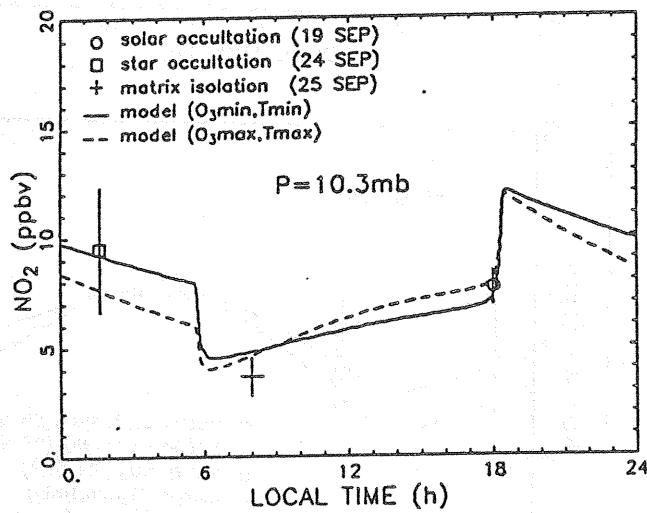
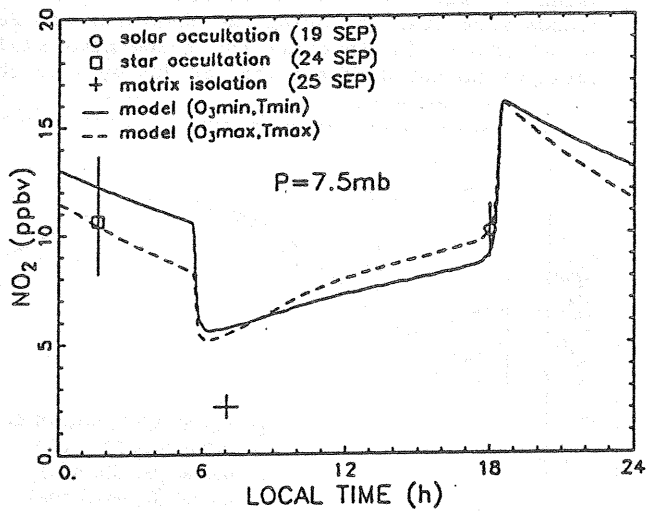


Fig. 1 : MAP/GLOBUS  $\text{NO}_2$  mixing ratio compared to the diurnal variation calculated at 7.5, 10.3 and 18.1 mb using  $\text{NO}_y$ , ozone and temperature from table 2.

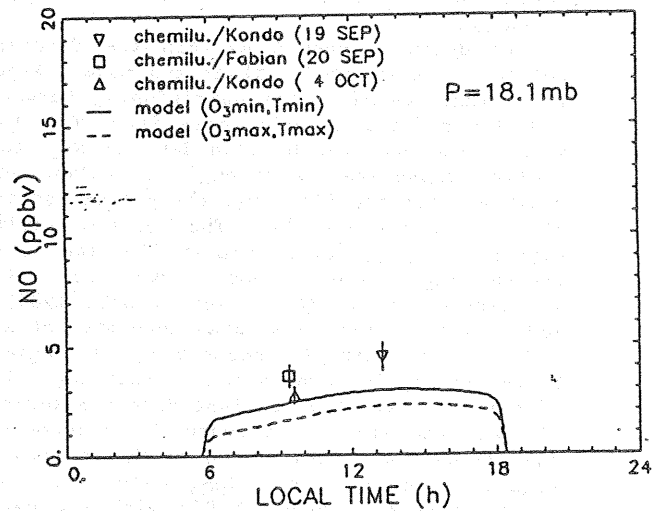
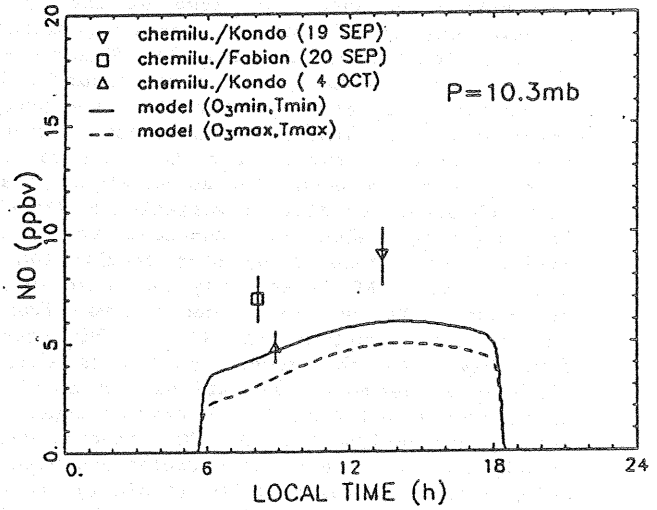
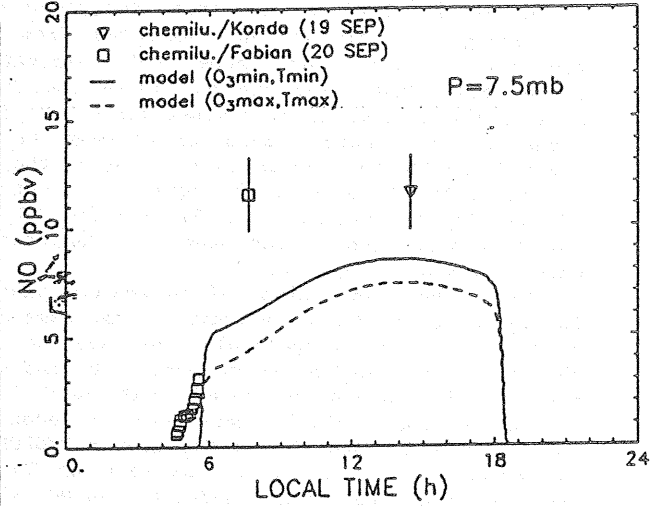


Fig. 2 : Similar to Fig. 1 but for NO.

Model calculations show that, for given  $\text{NO}_y$ , the changes in NO and  $\text{NO}_2$  expected from the temporal variation of ozone and temperature during MAP/GLOBUS 1985 are not large enough to explain the daytime in situ observations. Minimum ozone and temperature lead to maximum  $\text{NO}_2$  at night (reaction 4), and maximum NO during the day (reaction 2). Because of the equilibrium between NO and  $\text{NO}_2$  (reactions 1 to 3), daytime  $\text{NO}_2$  is not very sensitive to the ozone and temperature changes given in table 2.

Since the observations of NO and  $\text{NO}_2$  plotted in figures 1 and 2 were not made on the same day, dynamics may be responsible for day to day changes in  $\text{NO}_y$  leading to changes in NO and  $\text{NO}_2$ . However, it should be noted that very large changes in  $\text{NO}_y$  would be necessary to reconcile the model with both NO and  $\text{NO}_2$  from MAP/GLOBUS. For example, a value of  $\text{NO}_y$  as high as 30 ppb would be needed to fit the model to the NO values observed at 7.5 mb in the afternoon. It is also interesting to note that some of the in situ observations of NO and  $\text{NO}_2$  can be compared in terms of local time. For example, NO and  $\text{NO}_2$  was measured at 7.30 am by Fabian and around 7.00 am by Helten, respectively, for the same pressure level of 7.5 mb. Similar examples can be found at other pressure levels, and the sum of these observations has been plotted on Figure 3 along with the predicted diurnal variation of NO +  $\text{NO}_2$ . The nighttime value is identical to the  $\text{NO}_2$  mixing ratio measured by star occultation (see fig. 1), since NO is entirely converted into  $\text{NO}_2$  at sunset. The daytime values derived from the in situ observations of NO and  $\text{NO}_2$  compare favorably with the model. Also note that the differences between observations and model seen in Figures 1 and 2 at 7.5 mb tend to cancel each other. Considering that NO +  $\text{NO}_2$  directly depends on  $\text{NO}_y$  and that the model calculations were made using a constant value of  $\text{NO}_y$  (table 2), the good agreement seen in Figure 3 suggests that no large variation in  $\text{NO}_y$  occurred during the MAP/GLOBUS campaign.

If dynamics cannot explain the discrepancy between in situ observations and model, Figure 1 to 3 indicate that the partitioning between NO and  $\text{NO}_2$  differs significantly from that in the model. The balance between NO and  $\text{NO}_2$  in the sunlit atmosphere is strongly dependent on the visible radiation field via the photodissociation of  $\text{NO}_2$  (equation 1). The photodissociation coefficient  $J_{\text{NO}_2}$  is a complex function of solar zenith angle and albedo, involving multiple scattering effects (Madronich et al., 1985). The model used in this work takes into account albedo effects but multiple scattering is neglected. Therefore, it is interesting to test the validity of this approximation against direct observations of  $J_{\text{NO}_2}$ , and also to evaluate the sensitivity of the calculated ratio  $\text{NO}/\text{NO}_2$  to change in albedo. Figure 4 compares the  $J_{\text{NO}_2}$  calculated by the model using an albedo of 0.3 with the measurements from Madronich et al. (1985). The good agreement seen on this figure, indicates that the model uses realistic values of  $J_{\text{NO}_2}$ . An average albedo of 0.3 was selected for the present work, because all balloon flights were made over land during clear sky periods. However the diurnal variation of NO and  $\text{NO}_2$  has been re-calculated

using a value of 0.6 an overestimate since no clouds were present during the observations. Such an albedo would increase the calculated mixing ratio of NO and decrease that of  $\text{NO}_2$  by less than

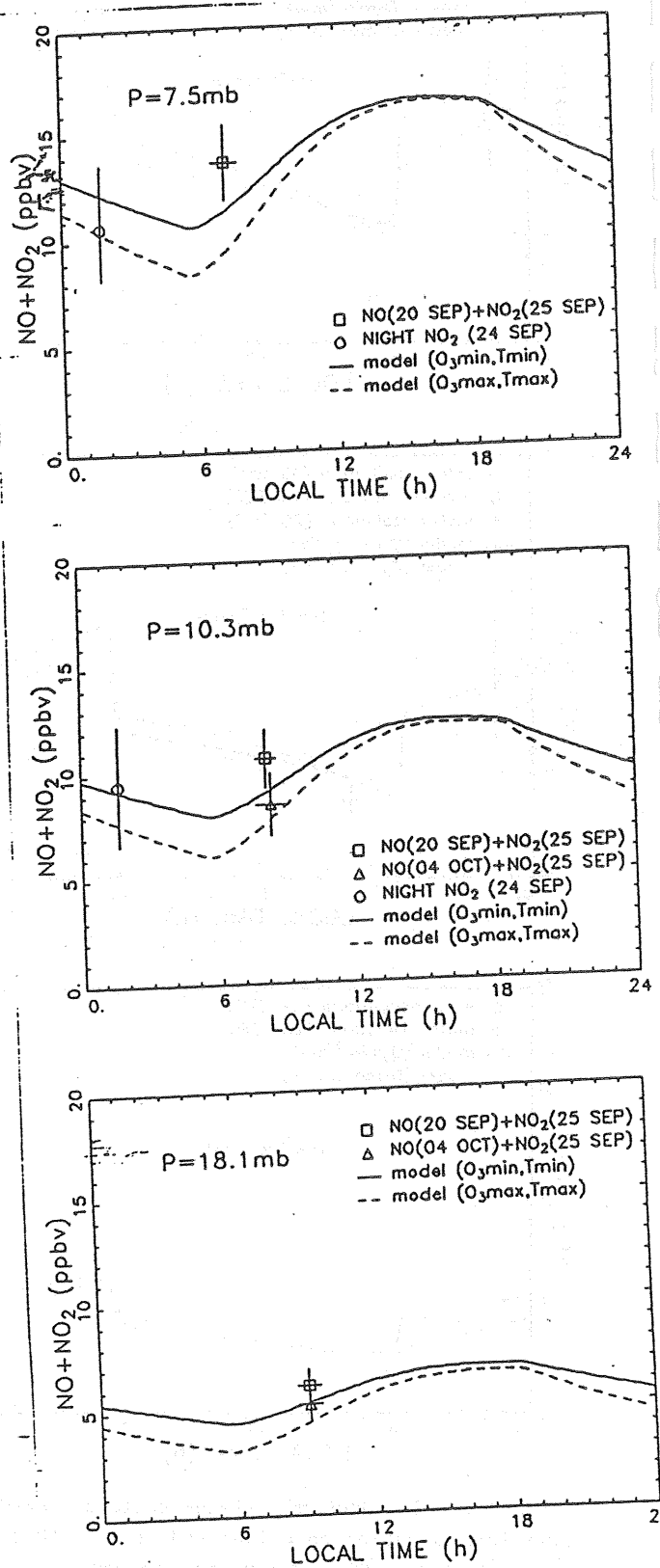


Fig. 3 : Similar to Fig. 1 but for NO +  $\text{NO}_2$ .



11. Therefore changes in albedo cannot explain the difference seen in Figure 1 and 2 between model and in situ observations.

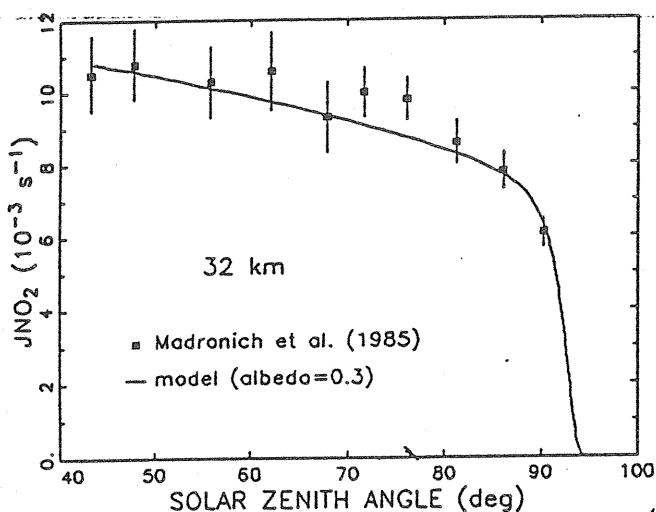


Fig. 4 : Photodissociation coefficient of  $\text{NO}_2$  versus solar zenith angle, as observed at 32 km by Madronich et al. (1985) and as calculated by the model using an albedo of 0.3.

Kondo et al. (1988) measured the decay of NO toward sunset during the flight of September 19. They compared the relative variation of NO as a function of solar zenith angle with a simplified calculation based on the photochemical equilibrium between NO and  $\text{NO}_2$ . Good agreement was found between calculation and observations, but the comparison was limited to solar zenith angles smaller than  $90^\circ$ . Figure 5 extends the comparison toward larger zenith angles using the model of Pirre and Ramaroson. Observations were taken at about 31 km, and the reference value NO day corresponds to that measured at the beginning of the afternoon (Kondo et al., 1988). Model calculations were made for 10.3 mb ( $\approx 31$  km) using  $\text{NO}_y$ , ozone and temperature from table 2. The model generally agrees with the observations. In particular, the model shows the decrease of NO observed during the afternoon. However, a small

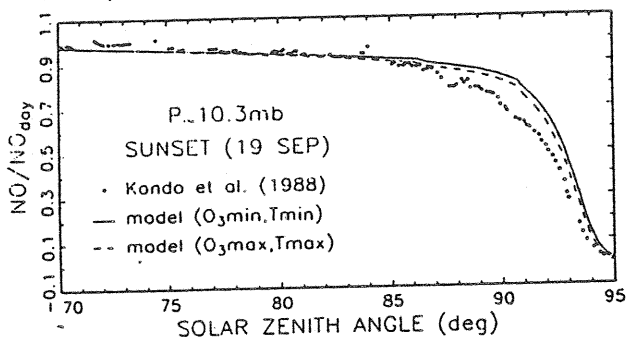


Fig. 5 : NO mixing ratio relative to its daytime value ( $\text{NO}_{\text{day}}$ ) versus solar zenith angle, as observed at sunset by Kondo et al. (1988), compared to model calculations using  $\text{NO}_y$ , ozone and temperature from table 2.

difference between observed and calculated values appears at a zenith angle of  $85^\circ$ , reaching a maximum of 35 % at  $91^\circ$  and then decreasing for larger zenith angles. This suggests that the sunset conversion of NO into  $\text{NO}_2$  begins earlier than predicted by the model. Similarly, by using LIMS  $\text{NO}_2$  data, Solomon et al. (1986) have shown that, below 5 mb, the buildup of  $\text{NO}_2$  at sunset begins earlier than  $90^\circ$ . These authors have concluded that models should take into account multiple scattering processes to fit the observations better. Therefore, as multiple scattering is neglected in the present work, the slight disagreement seen in Figure 5 may partly reflect the solar zenith angle dependence of multiple scattering processes.

## 5. CONCLUSION

The diurnal variation of NO and  $\text{NO}_2$  at 18.1, 10.3 and 7.5 mb have been derived from MAP/GLOBUS data, and compared with a time-dependent zero dimensional model. The model agrees with the observations of  $\text{NO}_2$  apart from the in situ observation at 7.5 mb which is lower than the model. The model also agrees with the observations of NO made by Kondo in the morning, but yields lower values than those observed by Fabian in the morning, and by Kondo in the afternoon. These differences between the model and the daytime in situ observations of NO and  $\text{NO}_2$  indicates that the calculated partitioning between NO and  $\text{NO}_2$  differs from that observed. The examination of the sum  $\text{NO} + \text{NO}_2$  suggests that no large variation of the total amount of nitrogen species occurred at 18.1 mb and above during the MAP/GLOBUS campaign and, therefore, that the comparison presented in this paper is not strongly affected by dynamical processes. It is also shown that the relative variation of NO through sunset favorably compares with the model. Further model calculations should include multiple scattering processes. Also other MAP/GLOBUS observations that are not yet available, such as, for example, the daytime observations of  $\text{NO}_2$  by SME would further refine this work.

## 6. REFERENCES

- Fabian, P., G. Flentje and W.A. Matthews, Stratospheric NO profiles measured simultaneously using two chemiluminescent balloon-borne sondes, *Planet Space Science*, **35**, 609, 1987.
- Helten, M., W. Patz, D.H. Ehhalt, and E.P. Röth, Measurements of nighttime  $\text{NO}_3$  and  $\text{NO}_2$  in the stratosphere by matrix isolation and ESR spectroscopy, in *Atmospheric Ozone*, (Ed. Zerefos C.S. and A. Ghazi), D. Reidel, Dordrecht, 196, 1985.
- Kondo, Y., W.A. Matthews, P. Aumedieu and D.E. Robbins, Diurnal variation of nitric oxide at 32 km : measurements and interpretation, *J. Geophys. Res.*, **93**, 2451, 1988.
- Madronich, S., D.R. Hastie, H.I. Schiff and B.A. Ridley, Measurement of the photodissociation coefficient of  $\text{NO}_2$  in the atmosphere : II, Stratospheric measurements, *J. Atm. Chem.*, **3**, 233, 1985.

- 32
- McFarland, M., B.A. Ridley, M.H. Proffitt, D.L. Albritton, T.L. Thompson, W.J. Harrop, R.H. Winkler and A.L. Schmeltekopf, Simultaneous in situ measurements of nitrogen dioxide, nitric oxide, and ozone between 20 and 31 km, J. Geophys. Res., 91, 5421, 1986.
- Naudet, J.P., P. Rigaud and D. Huguenin, Stratospheric NO<sub>2</sub> at night from balloons, J. Geophys. Res., 89, 2583, 1984.
- Pirre, M., R. Ramaroson, J.P. Naudet and P. Rigaud, Altitude distribution of stratospheric NO<sub>3</sub>, 2-comparison of observation with model, submitted to J. Geophys. Res., 1988.
- Pommereau, J.P. and 19 coauthors, Intercomparison of stratospheric NO<sub>2</sub> measurements during MAP/GLOBUS 1983, Planet Sp. Sc., 35, 615, 1987.
- Ramaroson, R., M. Pirre and D. Cariolle, A method adapted to the new generation of supercomputers to model the diurnal variations of the constituents in the middle atmosphere, Terra Cognita, 7, 560, 1987.
- Roscoe, H.K., B.J. Kerridge, L.J. Gray, R.J. Wells and J.A. Pyle, Simultaneous measurements of stratospheric NO and NO<sub>2</sub> and their comparison with model predictions, J. Geophys. Res., 91, 5405, 1986.
- Solomon, S., J.M. Russell III, and L.L. Gordey, Observations of the diurnal variations of nitrogen dioxide in the stratosphere, J. Geophys. Res., 91, 5455, 1986.
- Webster, C.R. and R.D. May, Simultaneous in situ measurements and diurnal variations of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, jNO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in the 40- to 26- km region using an open path tunable diode laser spectrometer, J. Geophys. Res., 92, 11931.
- WMO, Atmospheric ozone 1985, report n° 16, world Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 1985.

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

### III.4. VARIATIONS DIURNES DE L'OZONE MESOSPHERIQUE

#### III.4.1. Introduction

La compréhension de la chimie de l'ozone mésosphérique est un moyen nécessaire pour une meilleure compréhension du comportement de l'ozone stratosphérique. En effet, certaines réactions chimiques rencontrées dans la mésosphère qui influent sur le comportement de celui-ci sont aussi rencontrées dans les systèmes chimiques complexes de destruction catalytique de l'ozone stratosphérique (Allen et al., 1984).

Ainsi que nous l'avons signalé précédemment, la concentration d'ozone varie au cours de la journée. Dans la stratosphère, ces variations sont faibles et sont principalement dues à l'influence des différents cycles catalytiques de destruction de l'ozone. Il s'agit principalement de ceux qui font intervenir les composés des familles  $\text{NO}_x$  et  $\text{HO}_x$ . Dans la mésosphère, les variations diurnes sont plus importantes et sont dues principalement à la photodissociation de l'ozone qui conduit à la création de l'oxygène atomique en quantité importante, du même ordre de grandeur que l'ozone. Le cycle catalytique de l'ozone faisant intervenir la famille  $\text{HO}_x$  conserve cependant son importance ainsi que nous le verrons plus loin.

Les mesures de la variation diurne de l'ozone sont extrêmement délicates à effectuer dans la stratosphère à partir de ballons plafonnant à 40 km. Les variations prévues par les modèles ne sont en effet que de quelques pour-cent. Rigaud (1974) et Aïmedieu et al. (1981) ont étudié ce problème. Des différences importantes par rapport aux résultats des modèles ont été observées. Ces différences n'ont cependant pas été confirmées lors d'un vol récent.

Les mesures de ces variations dans la mésosphère peuvent être effectuées à partir du sol par mesures micro-ondes. Elles sont une opportunité pour permettre une estimation du rapport des concentrations de l'oxygène atomique et de l'ozone. Ce rapport n'a en effet été mesuré que dans de rares occasions. Il a pourtant une grande importance dans la photochimie de l'atmosphère. Il détermine en effet le coefficient de perte des oxygènes impairs et les rapports  $\text{NO}/\text{NO}_2$  et  $\text{Cl}/\text{ClO}$ .

### III.4.2. Le modèle photochimique (50-75 km)

Le modèle utilisé est le modèle de boîte décrit dans le chapitre précédent. Sauf dans la haute mésosphère en effet, la concentration d'ozone est principalement régie par la photochimie (Prather, 1981 ; WMO, 1986). Il est donc possible d'utiliser ce type de modèle contraint par la donnée des constituants sources. Dans la mésosphère le constituant important qu'il est nécessaire de fixer est la vapeur d'eau. La table III.4.1 donne la liste de toutes les espèces et réactions utilisées dans ce modèle. On remarque, par rapport au système précédent que la chimie du méthane est fortement simplifiée. Les coefficients de photodissociation sont calculés à partir du même flux solaire et avec les mêmes sections efficaces que précédemment. En particulier, l'absorption par la raie Lyman-alpha est prise en compte en ce qui concerne la photolyse des composés :  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ .

### III.4.3. Résultats. Comparaison avec les mesures

Les résultats des calculs représentés sur les figures III.4.1 à III.4.7 ont été obtenus en fixant le rapport de mélange de la vapeur d'eau à 4.5 ppmv à tous les niveaux,  $NO_y$  à 10 ppb et  $Cl_y$  à 1 ppb. Cette valeur est une valeur moyenne admise dans la plupart des modèles. Le profil de température n'a pas été mesuré en même temps que l'ozone. Nous avons donc imposé un profil moyen (Figure III.4.8). La quantité intégrée d'ozone est calculée à chaque pas de temps, en utilisant les concentrations d'ozone calculées par le modèle au pas précédent, tous les kilomètres, de 40 à 79 km. Au dessus de 80 km, un modèle moyen de jour est adopté.

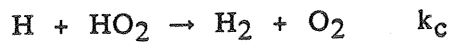
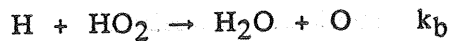
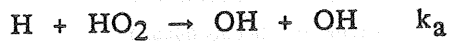
La figure III.4.1 représente la répartition verticale calculée à midi et à minuit, comparée à la répartition mesurée en avril 1984. A basse altitude on retrouve la différence généralement observée entre les modèles et les mesures. Les mesures sont, en effet, plus élevées que les résultats du modèle. A haute altitude, ceci reste vrai pour les mesures de jour. A minuit cependant, le modèle donne des valeurs plus élevées que les mesures. Les valeurs calculées sont en fait, fonctions du rapport de mélange de la vapeur d'eau imposé dans le modèle, mais aussi, à haute altitude, de l'importance relative des chemins possibles de la réaction :











Soit  $k = k_a + k_b + k_c$

Les calculs sont effectués avec les valeurs fournies par Sridharan et al., (1982), soit :

$$k = 8.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

et  $k_a/k = 0.87$  ,  $k_b/k = 0.04$  ,  $k_c/k = 0.09$

Des rapports différents ont été obtenus par d'autres auteurs. Hack et al., (1978), par exemple, ont obtenu :

$$k_a/k = 0.69 \quad ; \quad k_b/k = 0.02 \quad ; \quad k_c/k = 0.29$$

Dans le deuxième cas, la troisième réaction, qui conduit à des pertes de constituants de la famille  $\text{HO}_x$ , est beaucoup plus importante que dans le premier cas, ce qui doit donc entraîner une augmentation de la concentration d'ozone calculée à haute altitude où la concentration d'hydrogène atomique devient importante relativement à OH (figure III.4.9).

La table III.4.2 donne les variations de la concentration d'ozone à minuit si :

- le rapport de mélange de la vapeur d'eau est augmenté de 2 ppmv
- les résultats de Hack et al. (1978) sont utilisés au lieu de ceux de Sridharan et al. (1982)

Les figures III.4.2 à III.4.7 représentent les variations diurnes de l'ozone mesuré à 50, 55, 60, 70 et 75 km, normalisées à la concentration mesurée à minuit, comparées aux valeurs calculées normalisées de la même façon.

Ainsi que nous le signalons plus haut, les variations les plus importantes obtenues par le modèle sont dues à la photodissociation de l'ozone qui libère de grandes quantités d'ozone atomique au lever du soleil. Au coucher du soleil l'oxygène se recombine pour reformer l'ozone. On remarque cependant des variations, qui ne sont pas explicables par le mécanisme précédent, au début du jour, à 50 km et au dessus de 65 km. A 50 km (figure III.4.2), on observe, après

le lever du soleil, une faible diminution de O<sub>3</sub> suivi d'une faible augmentation puis de nouveau d'une diminution. La première diminution correspond au démarrage du mécanisme de destruction de l'ozone par les oxydes d'azote (Rigaud, 1974) qui s'effectue plus tôt que le mécanisme de création de l'ozone par photodissociation de O<sub>2</sub>. L'augmentation qui suit la diminution de O<sub>3</sub> correspond au démarrage de ce dernier mécanisme.

Un phénomène à peu près semblable se produit au dessus de 65 km (figures III.4.5, III.4.6, III.4.7). Dans ce cas la forte diminution de O<sub>3</sub> au lever du soleil est due à la photodissociation de l'ozone. L'augmentation qui suit est due à la création d'ozone due à la photodissociation de O<sub>2</sub>, qui n'est pas encore contrebalancée par le mécanisme de destruction par OH (Vaughan, 1984). En effet, OH est principalement créée par la réaction :



La concentration de O(<sup>1</sup>D) diminue fortement avec l'altitude, ce qui a pour effet d'augmenter la constante de temps de la réaction précédente. La diminution de l'ozone se produit quand des radicaux OH ont pu être créés en quantité suffisante.

Ce phénomène de diminution de l'ozone suivie d'une augmentation, semble observé sur les mesures, quoique de façon non certaine à cause du bruit. Il est cependant observé à toute les altitudes ce qui ne correspond pas aux résultats du modèle.

En ce qui concerne le phénomène principal de la variation de l'ozone entre le jour et la nuit, on observe des différences relativement importantes entre les mesures et le modèle. A basse altitude, les variations jour-nuit du modèle sont plus faibles que les variations mesurées. A 60 et 65 km il y a un bon accord. A haute altitude, les variations jour-nuit du modèle sont plus élevées que les variations mesurées.

#### III.4.4. Discussion des résultats

La valeur absolue de la concentration d'ozone dépend du rapport de mélange de la vapeur d'eau et de l'importance relative des chemins de la réaction entre l'hydrogène atomique et le radical HO<sub>2</sub>. Ces grandeurs doivent donc être connues avec le maximum de précision pour comparer les valeurs

calculées et les valeurs mesurées. Nous avons pu vérifier, cependant, que ces grandeurs influent peu sur les variations jour-nuit.

Les différences observées entre ces variations mesurées et les résultats du modèle (figures III.4.1 à III.4.7) peuvent s'expliquer de plusieurs façons parmi lesquelles on peut citer :

- le profil de température imposé dans le modèle est trop éloigné du profil existant le jour de la mesure. Nos calculs ont montré, cependant, que l'influence de celle-ci est relativement faible.
- la quantité intégrée d'ozone calculée par le modèle n'est pas la quantité réellement présente, ce qui entraîne des erreurs sur le coefficient de photodissociation de l'ozone.
- les mesures sont affectées d'erreurs systématiques.
- le rapport  $O/O_3$  mesuré ne serait pas celui prévu par les modèles.

L'Observatoire de Bordeaux analyse actuellement, de nouveau, ses données. Nous prévoyons donc, dans un proche avenir, de comparer nos résultats théoriques avec ces nouvelles données et avec de nouvelles mesures effectuées en différentes saisons. Il serait souhaitable que ces nouvelles mesures soient effectuées en même temps que des mesures de température et de quantité intégrée d'ozone effectuées au même endroit.

Altitude (km)		Ecarts relatifs pour une variation de 2 ppm de l'eau	Ecarts relatifs par rapport à la version utilisant les constantes de Hack et al.
50	nuit jour	} 8 %	< 5 %
55	nuit jour	} 9 %	
60	nuit jour	} 1 %	< 10 %
65	nuit jour	} 14 %	
70	nuit jour	} 24 %	10 %
75	nuit jour	- -	25 % 40 à 50 %

Table III.4.2

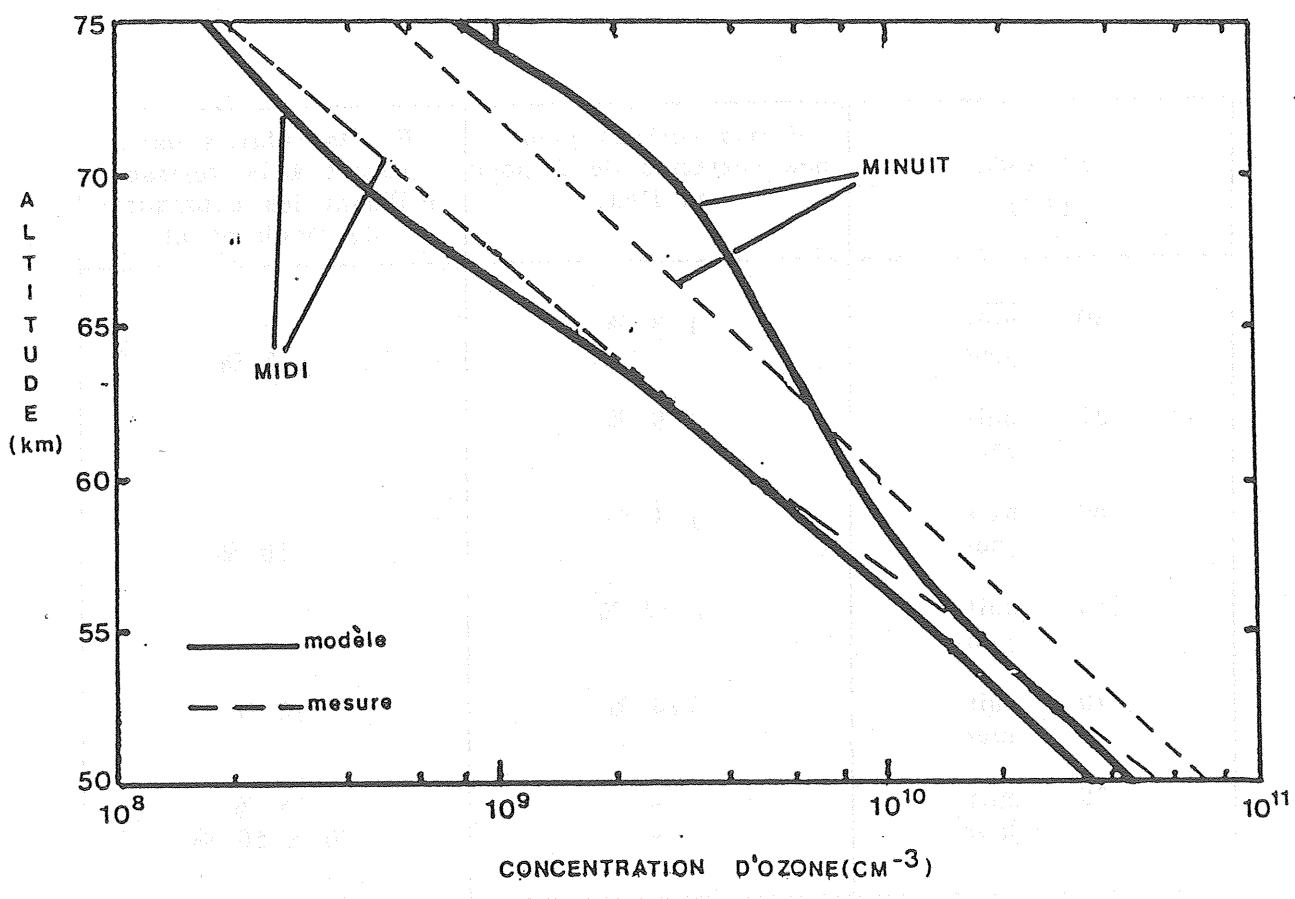


Figure III.4.1. Profils mesurés par micro-ondes et calculés par le modèle photochimique, de l'ozone à midi et à minuit (50 à 75 km).

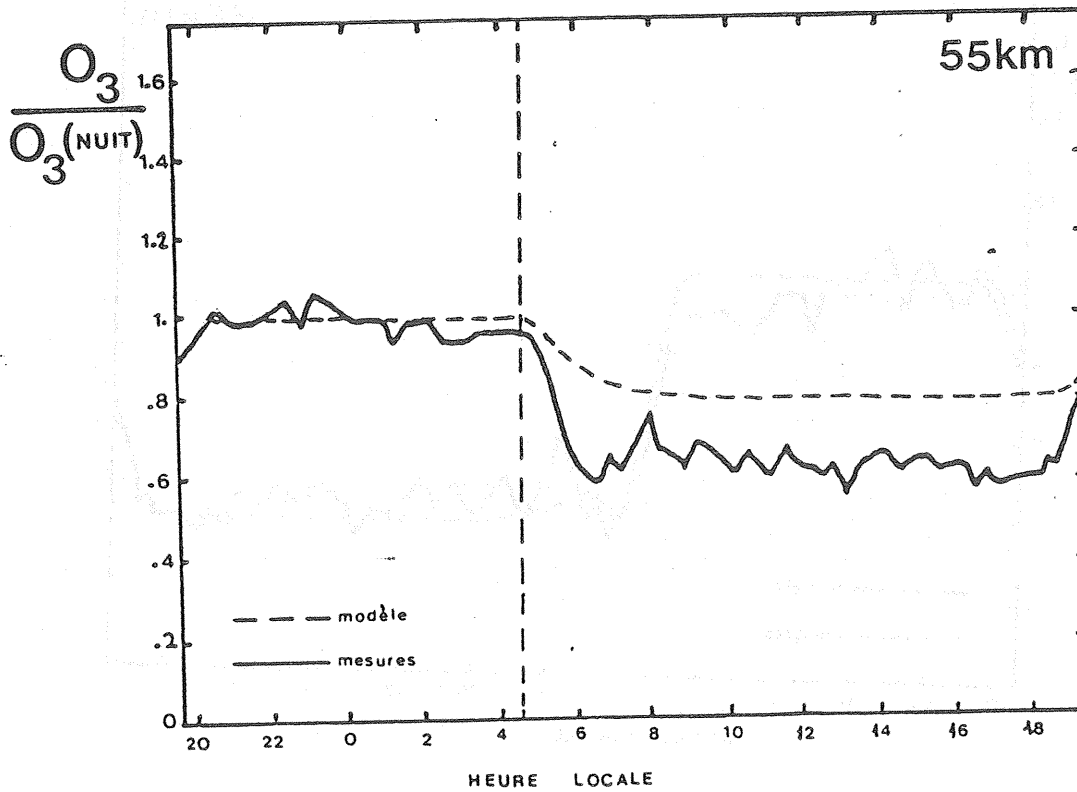
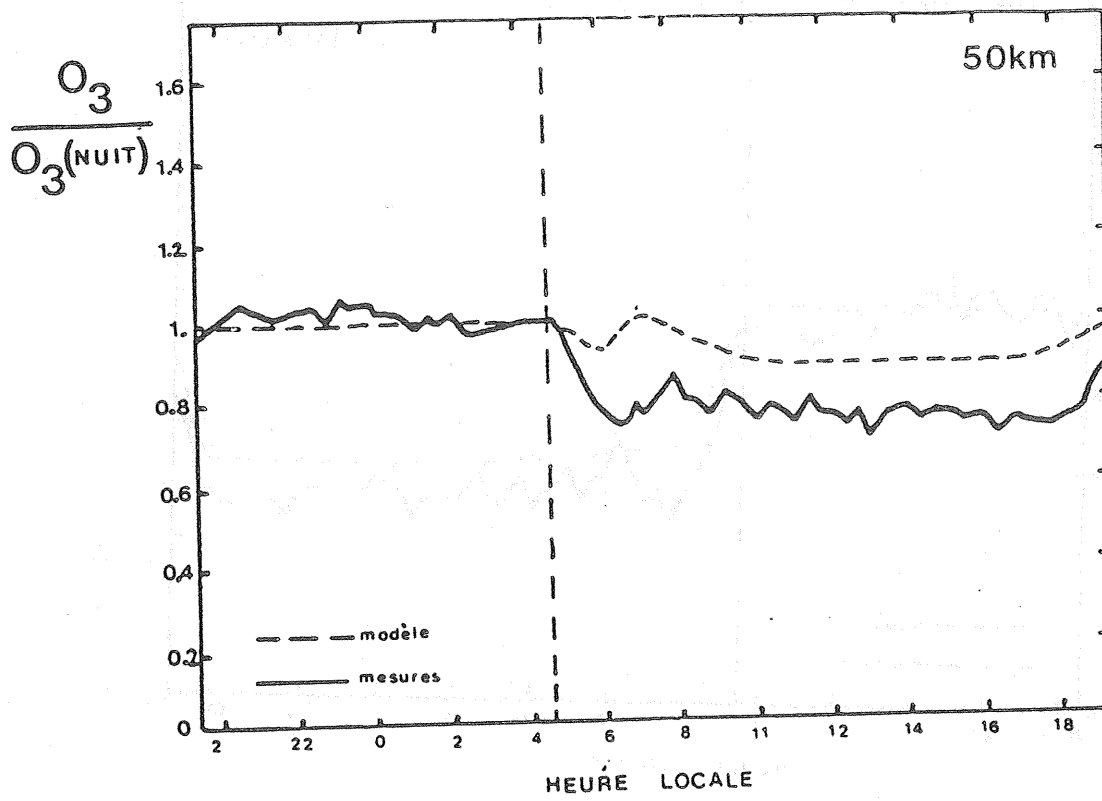


Figure III.4.2. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 50 km.

Figure III.4.3. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 55 km.

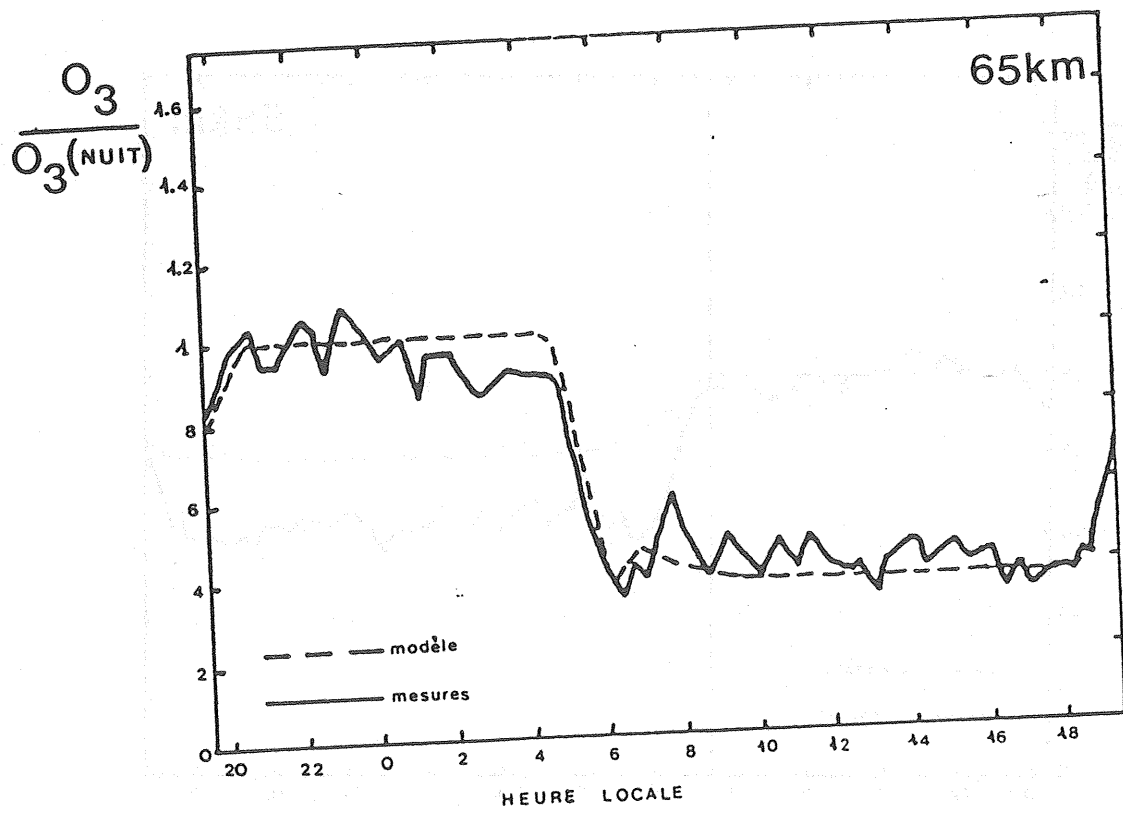
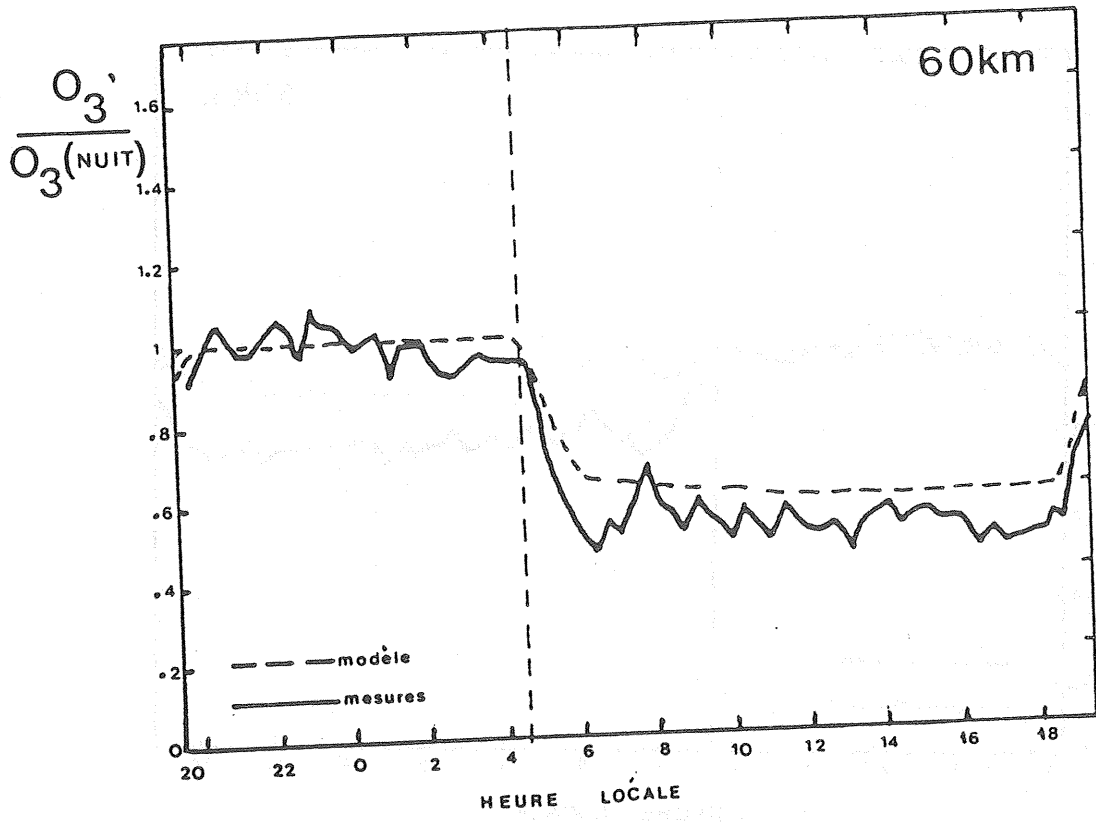


Figure III.4.4. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 60 km.

Figure III.4.5. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 65 km.

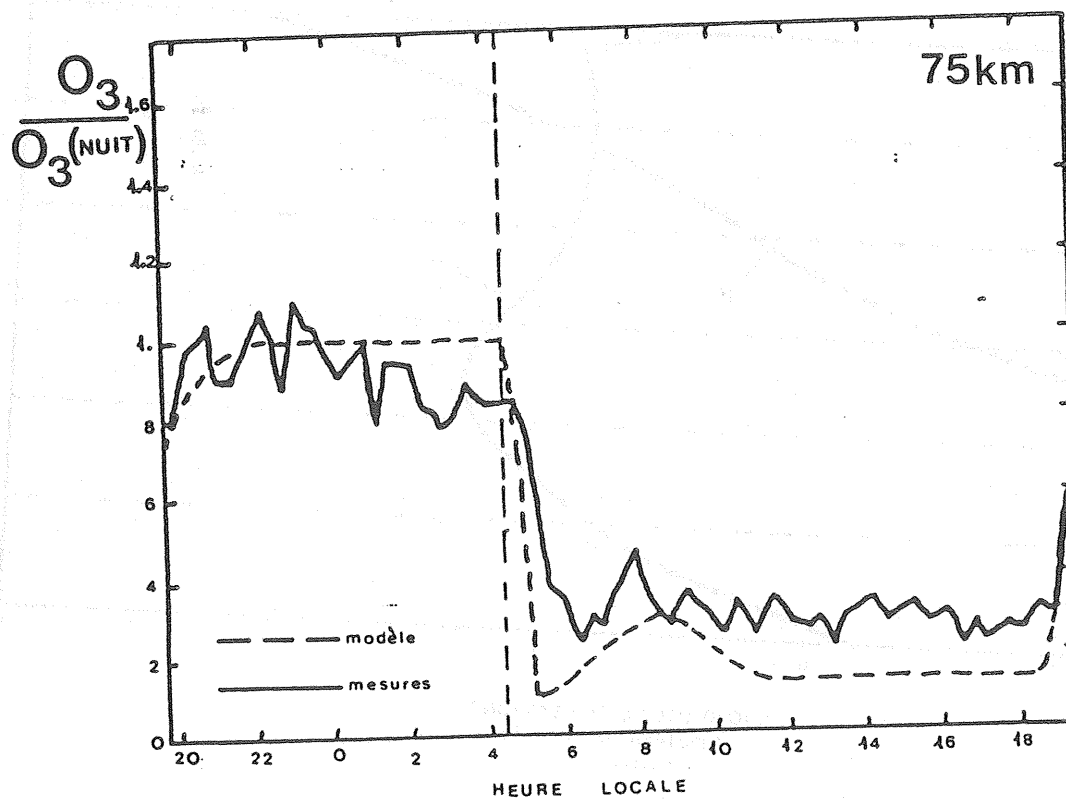
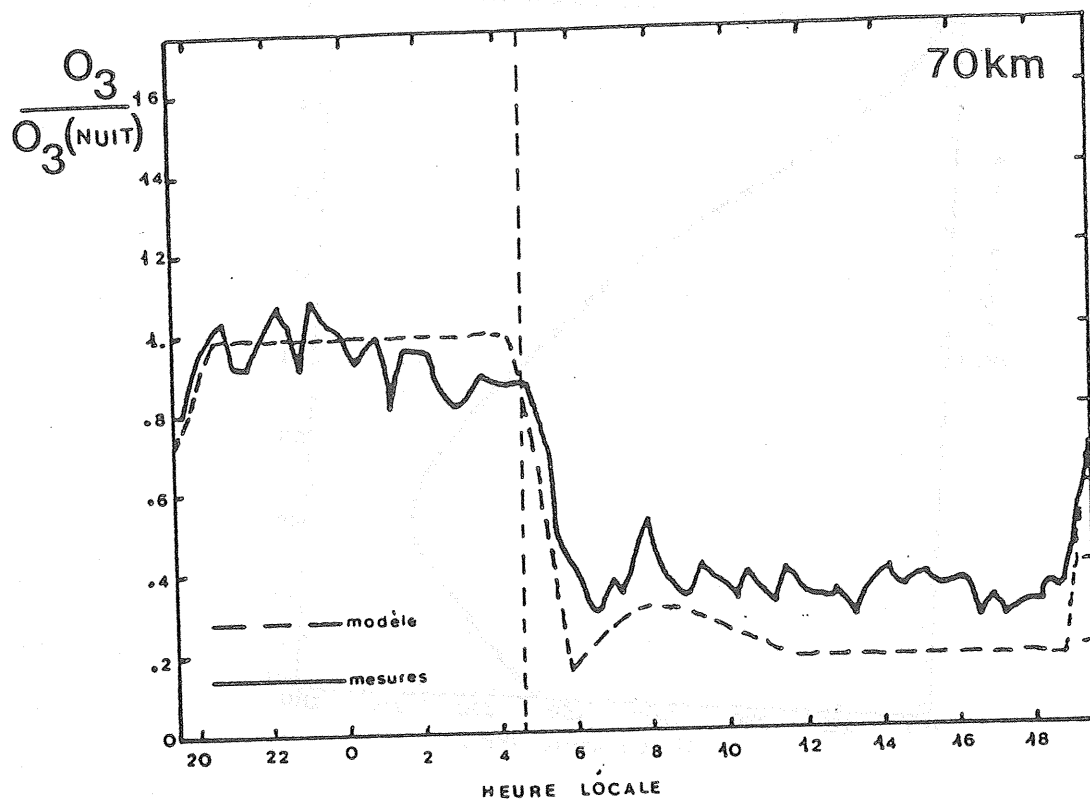


Figure III.4.6. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 70 km.

Figure III.4.7. Variations diurnes de l'ozone normalisées à la valeur de nuit à 75 km.



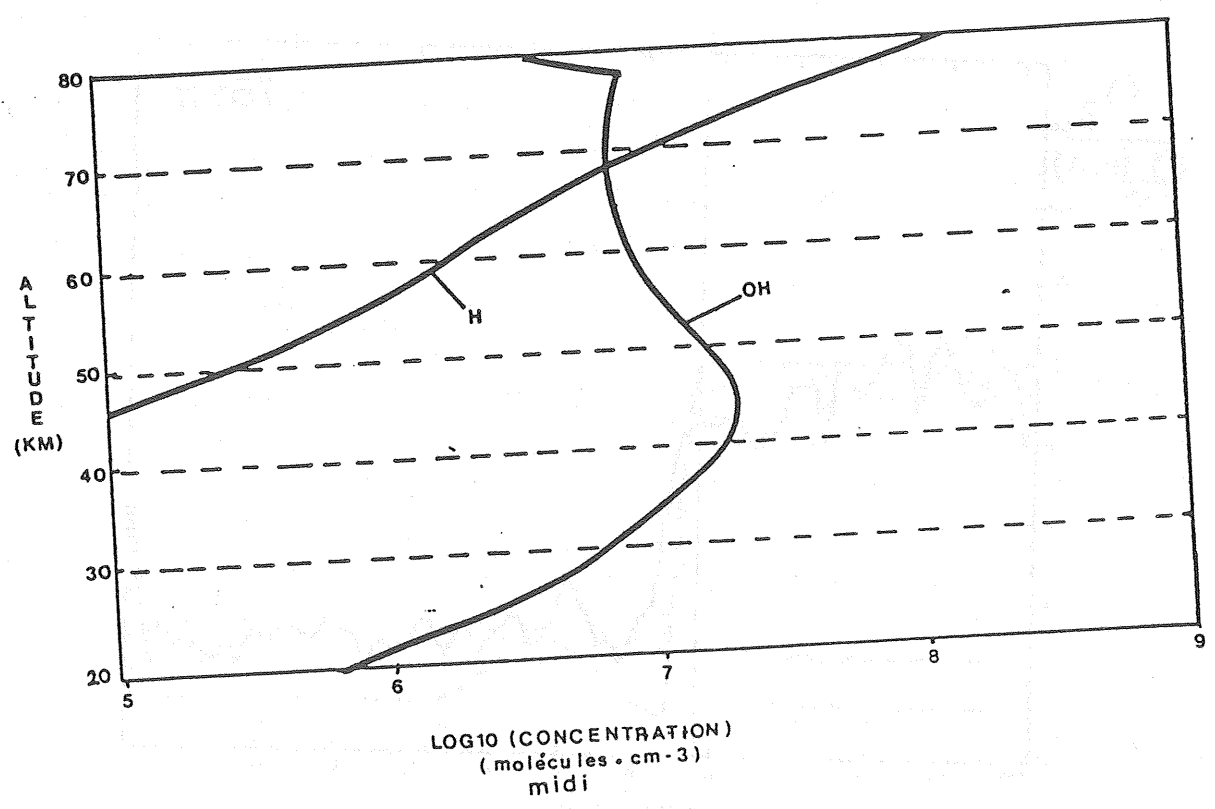
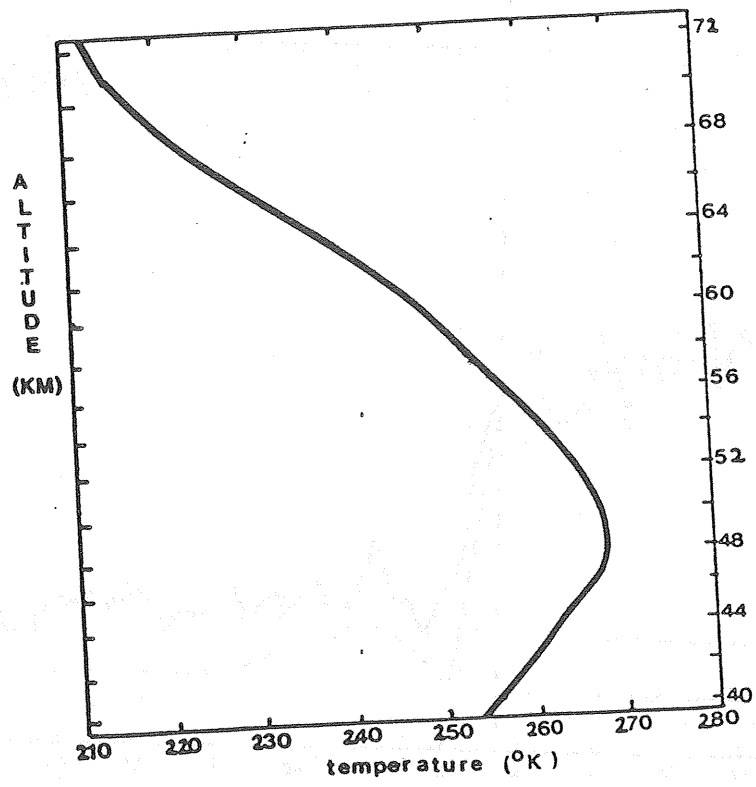


Figure III.4.8. Profil moyen de température utilisé dans le modèle de boîte et dans le modèle unidimensionnel.

Figure III.4.9. Profils calculés de OH et  $O_3$  à midi par la version 1 utilisant les constantes cinétiques de Sridharan et al., 1982.

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

## CHAPITRE IV

### LE MODELE UNIDIMENSIONNEL

#### IV.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons montré, sur plusieurs exemples, que l'utilisation de notre modèle photochimique seul (sans transport explicite) a de grands avantages. Ce type de modèle peut, en effet, être contraint aisément par des valeurs mesurées et permet ainsi des comparaisons très précises entre les résultats théoriques et les mesures. Il n'est pas possible, cependant, d'utiliser ce type de modèle pour étudier, par exemple, l'influence d'une réaction particulière, mesurée en laboratoire, sur la concentration d'ozone à basse altitude. Il y a, en effet, dans ce cas obligatoirement couplage entre la photochimie et la dynamique. Notre modèle de boîte a été conçu pour, dans ces cas, être intégré à un code qui traite le transport. Nous avons vu, dans le premier chapitre, que l'équation de transport est alors résolue par la méthode du "time splitting". Le code qui traite le transport peut être à une, deux ou trois dimensions. Dans ce chapitre, nous allons montrer un exemple d'intégration de notre modèle de boîte à un modèle unidimensionnel. Nous rechercherons, dans ce modèle, à obtenir un équilibre cyclique (diurne) des différentes espèces en fixant les flux ou les concentrations des espèces sources au sol. Pour obtenir cet équilibre il est possible, soit d'intégrer les équations de continuité sur plusieurs années, soit de rechercher directement l'équilibre. C'est cette dernière méthode, beaucoup moins coûteuse en temps de calcul, que nous avons choisie d'utiliser ici. Nous prévoyons à la suite de cette thèse d'établir un modèle évolutif sur plusieurs années, intégrant notre modèle de boîte. Nous allons, maintenant, rappeler les caractéristiques principales d'un modèle unidimensionnel.

#### IV.2. L'EQUATION DE CONTINUITÉ DANS UN MODELE UNIDIMENSIONNEL

Rappelons que l'expression de l'équation de continuité d'un constituant quelconque est obtenu en effectuant une moyenne zonale et en latitude de l'équation I.2.1. écrite au chapitre I. Soit  $\bar{n}_i$  la concentration moyenne du constituant d'indice  $i$ ,  $\bar{P}_i$  le terme de production photochimique de ce constituant et  $\bar{L}_i$  son terme de perte. Si  $n_i^*$  et  $W_i^*$  sont les écarts à la moyenne de la

concentration du constituant et de la vitesse verticale des masses d'air cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial \underline{n}_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\underline{n}_i^* W_i^*) = \underline{P}_i - \underline{L}_i \quad (\text{IV.2.1})$$

L'ensemble des processus dynamiques est rassemblé dans le deuxième terme de l'expression ci-dessus. Dans l'homosphère ce terme est écrit sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial z} (\underline{n}_i^* W_i^*) = - \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_z(z) M(z) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\underline{n}_i(z)}{M(z)} \right) \right] \quad (\text{IV.2.2})$$

Le paramètre  $K_z$  est déterminé expérimentalement (voir figure IV.2.1) en étudiant la répartition verticale de constituants, tel que  $N_2O$ , fortement dépendant de la dynamique et qui possèdent des termes de production et de pertes photochimiques simples.  $M$  est la concentration totale à l'altitude  $z$ .

### IV.3. RESOLUTION DU SYSTEME D'EQUATIONS DE CONTINUTE

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le principe d'utilisation du modèle de boîte sans transport explicite, est de fixer la concentration de constituants sources à des valeurs mesurées ou calculées par des modèles intégrant le transport par "time splitting". La concentration des autres constituants (constituants variables) s'établit, alors, en fonction de ces derniers. Nous allons conserver ce principe pour établir le modèle unidimensionnel. La partie dynamique de celui-ci consistera donc à rechercher la concentration à l'équilibre de ces constituants sources soit :  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$  déjà indiqués dans le chapitre précédent, mais aussi  $N_2O$ , source de la famille des  $NO_y$  ;  $CH_3Cl$ ,  $CH_3CCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  et  $CCl_4$ , sources de la famille des  $Cl_y$ . Il est nécessaire également de rechercher l'équilibre à basse altitude, de la moyenne sur 24 heures de constituants qui se comportent différemment à basses et à hautes altitudes. Il s'agit de la famille  $O_x=O_3+O+O(1D)$ , de  $HNO_3$ ,  $N_2O_5$  et  $ClONO_2$  dont la concentration, à basse altitude, ne s'établit pas uniquement en fonction de celles des constituants sources mais aussi de leur propre répartition spatiale et donc du transport. Nous appellerons l'ensemble de ces constituants : les constituants transportés.  $O_x$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$  et  $ClONO_2$  seront des constituants transportés à basse altitude et des constituants variables à haute altitude.

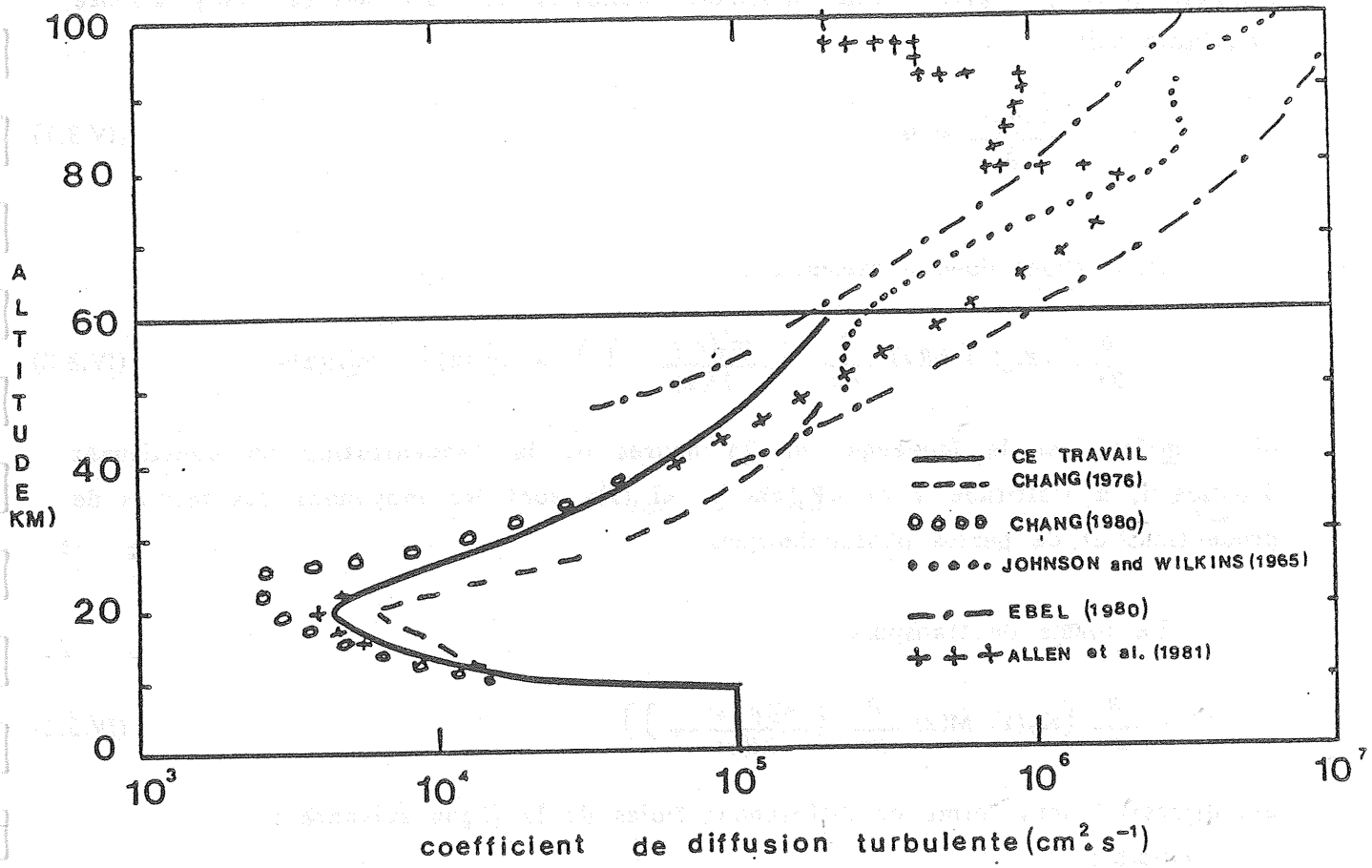


Figure IV.2.1. Différents profils de  $K(z)$  mesurés et profil de  $K(z)$  utilisé dans le modèle unidimensionnel.

### IV.3.1. Recherche à l'équilibre, de la concentration des constituants transportés

Il s'agit de résoudre le système d'équations de continuité, données par la relation (IV.2.1), après avoir moyenné celles-ci sur 24 heures, puis imposé l'équilibre soit :

$$\frac{\partial \langle \underline{n}_i \rangle}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.3.1})$$

Nous avons donc à résoudre :

$$- \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_z(z) M(z) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\langle \underline{n}_i(z) \rangle}{M(z)} \right) \right] = \langle \underline{P}_i(z) \rangle - \langle \underline{L}_i(z) \rangle \quad (\text{IV.3.2})$$

où :  $\langle \underline{n}_i(z) \rangle$  est la moyenne sur 24 heures de la concentration du constituant d'indice  $i$ , à l'altitude  $z$  et  $\langle \underline{P}_i(z) \rangle$  et  $\langle \underline{L}_i(z) \rangle$  sont les moyennes des termes de productions et de pertes photochimiques.

Le terme de transport :

$$- \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_z(z) M(z) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\langle \underline{n}_i(z) \rangle}{M(z)} \right) \right] \quad (\text{IV.3.3})$$

est discretisé sous forme de différences finies de la façon suivante :

Soit :

$$\phi_i(z) = - K_z(z) M(z) \frac{\partial}{\partial z} (\langle \underline{\mu}_i(z) \rangle) \quad (\text{IV.3.4})$$

où :

$$\langle \underline{\mu}_i(z) \rangle = \frac{\langle \underline{n}_i(z) \rangle}{M(z)}$$

est le rapport de mélange du constituant d'indice  $i$

Le terme de transport s'écrit :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial z} (\phi_i(z)) \right]_z = \frac{\phi_i(z + \frac{\Delta z}{2}) - \phi_i(z - \frac{\Delta z}{2})}{\Delta z} \quad (\text{IV.3.5})$$

où :

$$\phi_i \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) = K \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial z} \langle \underline{\mu}_i(z) \rangle \right]_{z + \frac{\Delta z}{2}} \quad (\text{IV.3.6})$$

$$\phi_i \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right) = K \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right) \left[ \frac{\partial}{\partial z} \langle \underline{\mu}_i(z) \rangle \right]_{z - \frac{\Delta z}{2}}$$

$\Delta z$  est le pas d'intégration suivant la verticale.

Enfin :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial z} \langle \underline{\mu}_i(z) \rangle \right]_{z + \frac{\Delta z}{2}} = \frac{\langle \underline{\mu}_i(z + \Delta z) \rangle - \langle \underline{\mu}_i(z) \rangle}{\Delta z}$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial z} \langle \underline{\mu}_i(z) \rangle \right]_{z - \frac{\Delta z}{2}} = \frac{\langle \underline{\mu}_i(z) \rangle - \langle \underline{\mu}_i(z - \Delta z) \rangle}{\Delta z} \quad (\text{IV.3.7})$$

L'équation IV.3.2 s'écrit alors :

$$A(z) \langle \underline{n}_i(z + \Delta z) \rangle + B(z) \langle \underline{n}_i(z) \rangle + C(z) \langle \underline{n}_i(z - \Delta z) \rangle = \langle P_i(z) \rangle - \langle L_i(z) \rangle \quad (\text{IV.3.8})$$

où :

$$A(z) = \frac{K_z \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right)}{\Delta z^2 M(z + \Delta z)}$$

$$B(z) = - \frac{K_z \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z + \frac{\Delta z}{2} \right) + K_z \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right)}{\Delta z^2 M(z)} \quad (\text{IV.3.9})$$

$$C(z) = \frac{K_z \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right) M \left( z - \frac{\Delta z}{2} \right)}{\Delta z^2 M(z - \Delta z)}$$

Après avoir découpé l'atmosphère de 0 à 61 km, en 62 niveaux distants de 1 km, l'équation IV.3.8 est écrite sur 60 niveaux (du niveau 1 au niveau 60). On obtient, ainsi un système de 60 équations, pour chaque constituant transporté. Ce système n'est pas fermé, il faut donc lui adjoindre des conditions aux limites au niveau inférieur et au niveau supérieur. Les termes de productions et de pertes dépendent de la concentration des autres constituants transportés mais aussi de la concentration de tous les autres constituants. Nous allons indiquer, dans le prochain paragraphe, la façon de fixer les conditions aux limites. Nous présenterons, dans le paragraphe suivant, le calcul des termes de pertes et productions.

#### IV.3.2. Conditions aux limites

##### a) Conditions aux limites inférieures

Schématisons l'explication par la figure suivante :

	.
	.
	.
	- z=2 km
Limite inférieur du modèle	- z=1 km
niveau fictif	- z=0 km

Pour raison de simplification d'écriture, associons aux niveaux :

$z + \Delta z$  l'indice  $k + 1$

$z + \frac{\Delta z}{2}$  l'indice  $k + \frac{1}{2}$

$z$  l'indice  $k$

$z - \frac{\Delta z}{2}$  l'indice  $k - \frac{1}{2}$

$z - \Delta z$  l'indice  $k - 1$



L'équation 4.10 devient :

$$A(k) \langle \underline{n}_i(k+1) \rangle + B(k) \langle \underline{n}_i(k) \rangle + C(k) \langle \underline{n}_i(k-1) \rangle = \langle P_i(k) \rangle - \langle L_i(k) \rangle \quad (IV.3.8a)$$

En écrivant (IV.3.8a) pour le niveau  $z=1$  km soit l'indice 1 on obtient :

$$A(1) \langle \underline{n}_i(2) \rangle + B(1) \langle \underline{n}_i(1) \rangle + C(1) \langle \underline{n}_i(0) \rangle = \langle P_i(1) \rangle - \langle L_i(1) \rangle \quad (IV.3.10)$$

Il est donc nécessaire de rajouter aux 60 niveaux le niveau  $z=0$  km où la concentration  $\langle \underline{n}_i(0) \rangle$  est :

- soit fixée tel que  $\underline{n}_i(0) = \text{constante}$
- soit variable, dans ce cas on impose l'existence d'un flux fixe au niveau d'indice  $k=1$ , le flux donné par l'équation IV.3.4 s'écrit donc :

$$\Phi_i(1) = - K_z(1) M(1) \left[ \frac{\partial}{\partial z} \langle \underline{\mu}_i(1) \rangle \right]_{z=1\text{km}}$$

En différentiant  $\frac{\partial}{\partial z}$  par différence centrée, le flux  $\phi_i(1)$  devient :

$$\phi_i(1) = - \frac{K_z(1) M(1)}{2\Delta z} \left[ \frac{\underline{n}_i(2)}{M(2)} - \frac{\underline{n}_i(0)}{M(0)} \right]$$

Pour le constituant d'indice  $i$ , si on impose un flux fixe  $\phi_i(1) = \phi_{i0}$ , on en déduirait la concentration  $\underline{n}_i(0)$  comme étant :

$$\underline{n}_i(0) = \underline{n}_i(2) \frac{M(0)}{M(1)} + \frac{2 * \Delta z * \phi_{i0}}{K_z(1)} * \frac{M(0)}{M(1)} \quad (IV.3.11)$$

Elle est variable par le biais de  $\underline{n}_i(2)$ .

#### b) Conditions aux limites supérieures

Le niveau maximal du modèle est l'altitude  $z=60$  km suivant le schéma suivant :

- |                             |                                              |
|-----------------------------|----------------------------------------------|
| niveau fictif supérieur     | - $z=61$ km correspondant à l'indice $k=H+1$ |
| limite supérieure du modèle | - $z=60$ km correspondant à l'indice $k=H$   |
|                             | - $z=59$ km correspondant à l'indice $k=H-1$ |

L'équation IV.3.8a. écrite pour le niveau supérieur  $k=H$  du modèle entraîne :

$$A(H) \langle \underline{n}_i(H+1) \rangle + B(H) \langle \underline{n}_i(H) \rangle + C(H) \langle \underline{n}_i(H-1) \rangle = \langle P_i(H) \rangle - \langle L_i(H) \rangle \quad (IV.3.12)$$

De façon analogue aux calculs précédents on peut :

- soit fixer  $n_i(H+1)$

- soit la faire varier mais dans ce cas on impose un flux fixe  $\phi_i(H)=\phi_{iH}$

où d'après (IV.3.4) et par différence centrée :

$$\phi_{iH} = \frac{-K_z(H) M(H)}{2 * \Delta z} \left[ \frac{\underline{n}_i(H+1)}{M(H+1)} - \frac{\underline{n}_i(H-1)}{M(H-1)} \right]$$

d'où :

$$\underline{n}_i(H+1) = \underline{n}_i(H-1) * \frac{M(H+1)}{M(H-1)} - \frac{2 * \Delta z}{K_z(H)} * \phi_{iH} * \frac{M(H+1)}{M(H)} \quad (IV.3.13)$$

Dans ce cas  $\underline{n}_i(H+1)$  varie par le biais de  $\underline{n}_i(H-1)$

Le système d'équations (IV.3.8a) auquel on adjoint les équations à la limite inférieure (IV.3.10) et à la limite supérieure (IV.3.12) est donc fermé.

#### IV.3.3. Calcul des termes de pertes et productions

Dans l'équation de continuité d'un constituant d'indice  $i$ , le terme de perte  $L_i$  contient obligatoirement la concentration  $n_i$  de ce constituant. Nous écrivons donc :

$$\langle \underline{L}_i \rangle = \langle \underline{n}_i \rangle * \langle \underline{L}'_i \rangle \quad (IV.3.14)$$

Pour écrire cette relation ainsi, on fait cependant deux hypothèses : on néglige la moyenne du produit des écarts à la moyenne spatiale :

$$\underline{n}_i^* \cdot \underline{L}'_i^* \quad \text{où} \quad \begin{aligned} n_i^* &= n_i - \underline{n}_i \\ L'_i^* &= L'_i - \underline{L}'_i \end{aligned}$$

et on admet que la variation diurne du constituant d'indice  $i$  est peu importante. Cette dernière hypothèse est tout à fait valable pour les constituants transportés. La première hypothèse est effectuée dans tous les modèles unidimensionnels.

Les termes  $\langle \underline{P}_i \rangle$  et  $\langle \underline{L}'_i \rangle$  sont de la forme :

$$\begin{aligned} \langle \underline{P}_i \rangle &= K_{jk} \langle \underline{n}_j \underline{n}_k \rangle \quad \text{ou} \quad \langle \underline{P}_i \rangle = \langle J_j \underline{n}_j \rangle \\ \langle \underline{L}'_i \rangle &= K_{ij} \langle \underline{n}_j \rangle \quad \text{ou} \quad \langle \underline{L}'_i \rangle = \langle J_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.3.15})$$

Remarquons que, comme précédemment, on néglige la moyenne du produit des écarts à la moyenne spatiale dans l'écriture de ces termes. Cependant, nous allons calculer exactement les moyennes sur 24 heures de ceux-ci.

Pour cela, nous commençons par résoudre les équations de continuité complètes (équation IV.2.1) de tous les constituants, de façon évolutive, à partir de conditions initiales a priori quelconques, mais qu'il est préférable de choisir pas trop éloignées de la réalité, pour accélérer la convergence vers l'équilibre cyclique. Nous commençons cette intégration à 0 heure locale et nous la terminons 24 heures plus tard. Ainsi qu'il est précisé précédemment, cette intégration est effectuée par la méthode du "time splitting". A chaque pas de temps, nous calculons donc tout d'abord l'évolution de la concentration des constituants, en ne tenant compte que des phénomènes dynamiques. Il s'agit donc de résoudre l'équation suivante :

$$\frac{\partial \underline{n}_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_z(z) M(z) \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\underline{n}_i(z)}{M(z)} \right) \right] = 0 \quad (\text{IV.3.16})$$

Le terme de transport est discrétisé de la même façon que précédemment (équations IV.3.3 à IV.3.7) de façon implicite on écrit de plus :

$$\frac{\partial \underline{n}_i}{\partial t} = \frac{\underline{n}_i^{t+\Delta t} - \underline{n}_i^t}{\Delta t} \quad (\text{IV.3.17})$$

L'équation IV.3.16 s'écrit alors :

$$A'(z) \langle \underline{n}_i(z+\Delta z) \rangle^{t+\Delta t} + B'(z) \langle \underline{n}_i(z) \rangle^{t+\Delta t} + C'(z) \langle \underline{n}_i(z-\Delta z) \rangle^{t+\Delta t} = \underline{n}_i^t(z) \quad (\text{IV.3.18})$$

$$\begin{cases} A'(z) = A(z) \Delta t \\ B'(z) = 1 - B(z) \Delta t \\ C'(z) = C(z) \Delta t \end{cases} \quad (\text{IV.3.19})$$

A(z), B(z) et C(z) sont définis par les relations 4IV.3.9.

Nous pouvons remarquer que cette équation est du même type que IV.3.8. Nous verrons comment résoudre ces équations dans le prochain paragraphe.

A partir des concentrations de l'ensemble des constituants, ainsi obtenues, au temps  $t+\Delta t$ , avec la dynamique seule, nous résolvons alors le système photochimique, en utilisant notre modèle de boîte. Nous obtenons ainsi l'ensemble des concentrations au temps  $t+\Delta t$ , tenant compte de la dynamique et de la photochimie.

La suite du calcul, consiste à effectuer la moyenne sur 24 heures de tous les termes de pertes et de productions nécessaires à la résolution des équations IV.3.8, à partir des concentrations obtenues en fonction du temps. On garde en mémoire, de plus, les grandeurs suivantes, obtenues à 24 heures.

$$\frac{N_2O_5}{\langle N_2O_5 \rangle}, \quad \frac{ClONO_2}{\langle ClONO_2 \rangle}, \quad \frac{HNO_3}{\langle HNO_3 \rangle}$$

$$\frac{N}{\langle NO_x \rangle}, \quad \frac{NO}{\langle NO_x \rangle}, \quad \frac{NO_3}{\langle NO_x \rangle}, \quad \frac{HO_2NO_2}{\langle NO_x \rangle}, \quad \frac{NO_2}{\langle NO_x \rangle} \quad (IV.3.20)$$

$$\text{où } \langle NO_x \rangle = NO_y - 2\langle N_2O_5 \rangle - \langle ClONO_2 \rangle - \langle HNO_3 \rangle$$

$$\left( \frac{O}{O_x}, \quad \frac{O_3}{O_x}, \quad \frac{O(1D)}{O_x} \right)$$

$$\frac{Cl}{\langle Cl_x \rangle}, \quad \frac{ClO}{\langle Cl_x \rangle}, \quad \frac{HOCl}{\langle Cl_x \rangle}, \quad \frac{HCl}{\langle Cl_x \rangle}$$

$$\text{où } \langle Cl_x \rangle = Cl_y - \langle ClONO_2 \rangle$$

$$\text{On rappelle : } NO_y = N + NO + NO_2 + NO_3 + 2N_2O_5 + HNO_3 + HO_2NO_2 + ClONO_2$$

$$Cl_y = Cl + ClO + HOCl + HCl + ClONO_2$$

$$O_x = O_3 + O + O(1D)$$

Il est alors possible de résoudre les équations IV.3.8, afin de rechercher un premier état d'équilibre compte tenu des termes de pertes et de productions que l'on vient de calculer. Nous présentons plus loin, la méthode de résolution de ces équations, qui rappelons-le permet aussi de résoudre l'équation IV.3.18.

Il est clair que ces termes de pertes et productions dépendent de la concentration à l'équilibre des constituants transportés, il est donc nécessaire d'effectuer à nouveau le calcul de ces termes en tenant compte de ces nouvelles concentrations. Ce calcul s'effectue comme précédemment. Il est nécessaire, cependant, avant de faire évoluer la concentration de l'ensemble des constituants sur 24 heures, de modifier la valeur initiale de la concentration des constituants variables, pour tenir compte de la nouvelle valeur à l'équilibre de la concentration de chaque famille. On admet pour cela que les rapports définis en IV.3.20 se conservent. Un nouvel équilibre des concentrations des constituants transportés est alors recherché. Ces calculs : calcul des termes de pertes et productions suivi de la recherche de l'équilibre sont effectués jusqu'à ce que les concentrations des constituants transportés, à l'équilibre, soient les mêmes d'un calcul sur l'autre. Les figures IV.3.1 : a,b,c montrent l'évolution des répartitions verticales de quelques constituants transportés après chaque recherche de l'équilibre. On remarque que la convergence est obtenue après 7 itérations environ.

#### IV.3.4. Méthode numérique de résolution des équations de continuité

Rappelons qu'il s'agit de résoudre les équations du type IV.3.8a et du type IV.3.18, ce dernier pouvant encore s'écrire en changeant d'indice comme dans IV.3.8a :

$$\begin{aligned} & A' (k) < \underline{n}_i (k+1) >^{t+\Delta t} \\ + & B' (k) < \underline{n}_i (k) >^{t+\Delta t} \\ + & C' (k) < \underline{n}_i (k-1) >^{t+\Delta t} = \underline{n}_i^t (k) \end{aligned} \quad (IV.3.19)$$

où

$$\begin{aligned} A' (k) &= A (k) \Delta t \\ B' (k) &= 1 - B (k) \Delta t \\ C' (k) &= C (k) \Delta t \end{aligned}$$

A(k), B(k) et C(k) sont définis par les relations IV.3.9. Pour chaque constituant d'indice i on résout à chaque pas de temps et pour les niveaux dont les indices varient de 1 à H = IHMAX un système algébrique du type :

$$Ax = b$$

où A est une matrice tridiagonale d'ordre IHMAX

x un vecteur dont les composantes sont composées des concentrations  $\underline{n}_i(k)$ ,

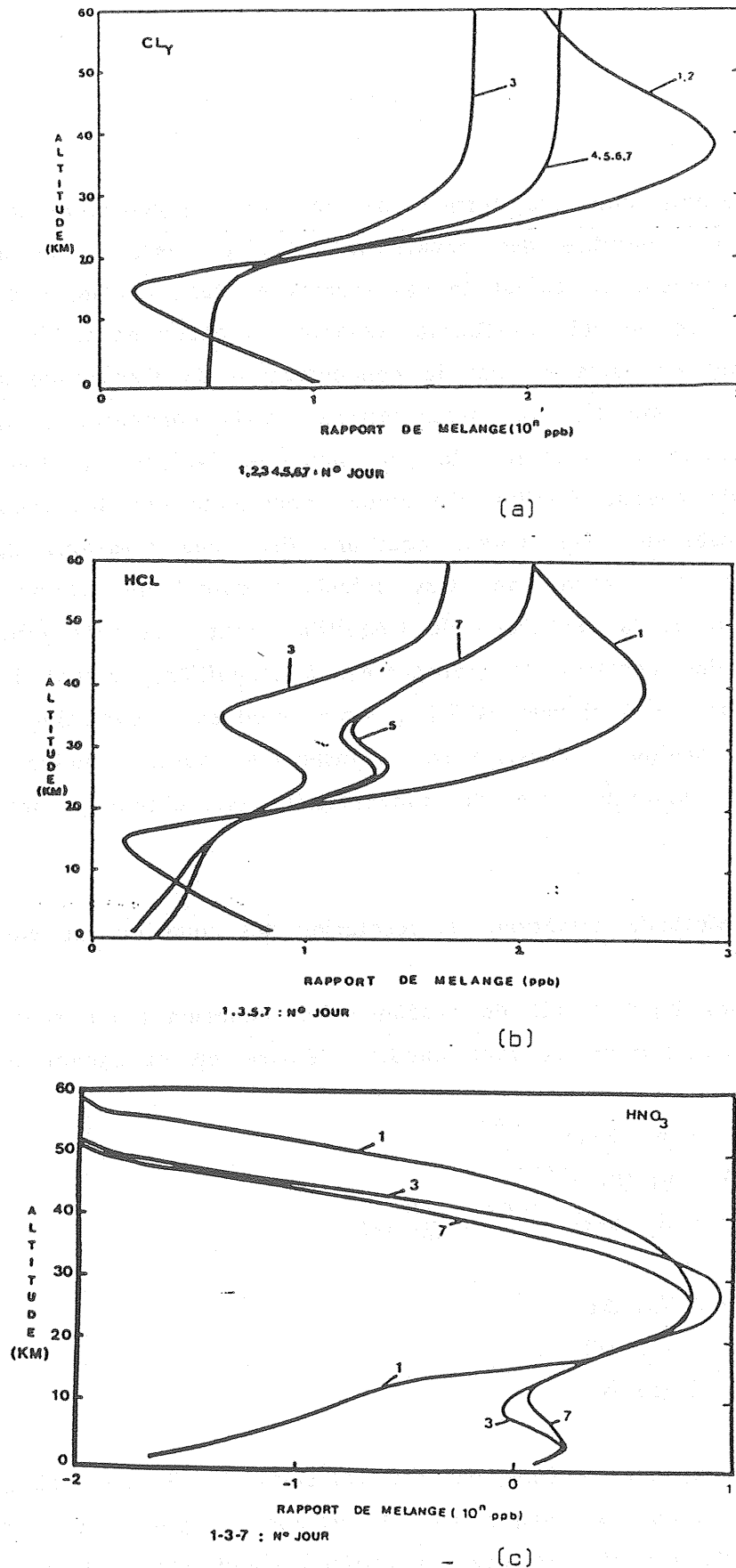


Figure IV.3.1 Variations des profils de Cly (a), HCl (b), HNO<sub>3</sub> (c) en fonction du numéro du jour d'intégration (1 à 7) calculées par le modèle d'état d'équilibre couplé au modèle photochimique.

$k=1,2, \dots$  IHMAX

b le second membre de chacun des systèmes (modèle évolutif ou modèle d'état d'équilibre).

La résolution de tels systèmes est très rapide (Golub et Meurant, 1983).

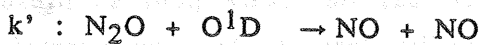
### Cas des familles

Les familles définies précédemment telles que :

$\text{NO}_y$ ,  $\text{Cl}_y$  et  $\text{O}_x$  sont aussi simulées par le modèle d'état d'équilibre et se comportent comme les constituants transportés. Ces familles possèdent chacune des termes de perte et de production qui sont fonction soit des membres de la même famille soit d'autres constituants.

#### a) Famille $\text{NO}_y$

Le terme de production est assuré par la réaction :



$\text{N}_2\text{O}$  n'appartient pas à  $\text{NO}_y$ .

Le terme de perte principale est donnée par la réaction :



L'équation de continuité de cette famille s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \text{NO}_y \rangle + k(N)(\text{NO}) = \overline{k'(\text{N}_2\text{O})(\text{O}^1\text{D})} \quad (\text{IV.3.21})$$

Le terme de production est la moyenne sur 24 heures du produit  $\overline{P_{\text{NO}_y}} = \overline{(\text{N}_2\text{O})(\text{O}^1\text{D})}$  que l'on note  $\overline{P_{\text{NO}_y}}$ . Le terme de production  $k(N)(\text{NO})$  contient les concentrations de 2 membres de la famille  $\text{NO}_y$  et est donc non linéaire. Pour cela, on le calcule de la façon suivante :

$$k(N)(NO) = k \frac{(N)}{\langle NO_y \rangle} \frac{(NO)}{\langle NO_y \rangle} \cdot \langle NO_y \rangle^2$$

On pose :

$$r_N = \frac{(N)}{\langle NO_y \rangle} \quad \text{et} \quad r_{NO} = \frac{(NO)}{\langle NO_y \rangle}$$

Le terme de perte devient :

$$k(N)(NO) = k r_N r_{NO} \langle NO_y \rangle^2$$

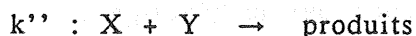
On pose :

$\bar{L}_{NO_y} = k r_N r_{NO}$  dont on calcule la moyenne sur 24 heures que l'on note  $\bar{L}_{NO_y}$ . Finalement l'équation (IV.3.21) s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle NO_y \rangle + \bar{L}_{NO_y} \langle NO_y \rangle^2 = \bar{P}_{noy} \quad (\text{IV.3.22})$$

Cette équation est discrétisée de façon semi-implicite symétrique.

Pour toutes les familles un autre cas de figure peut se présenter. Si  $\langle F \rangle$  est la concentration moyenne de la famille (cas de  $O_x$  par exemple) et que la réaction de perte est :



En supposant que X n'appartient pas à la famille F mais que Y l'est, le terme de perte est calculé de la façon suivante :

$$k''(X)(Y) = k''(X) \frac{(Y)}{\langle F \rangle} \langle F \rangle$$

On pose  $L_F = k''(X) r_y$ , on calcule sa moyenne sur 24 heures et on le note :

$$\bar{L}_F = \overline{k''(X) r_y}$$

Ce terme est traité de façon semi-implicite et finalement si ce cas de figure se présente l'équation de continuité pour la famille F s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle F \rangle + \bar{L}_F \langle F \rangle + \text{d'autres termes de pertes} = \bar{P}_F$$



#### IV.3.5. Données supplémentaires

a) Le profil de  $K_z(z)$  est compilé des résultats des certaines auteurs proposés à la figure IV.2.1 précédente.

b) Données relatives aux conditions aux limites.

Rappelons ici que  $r$  est le rapport de mélange.

Composés	Remarques	Limite inférieure	Limite supérieure
		On fixe :	On fixe :
H <sub>2</sub> O	Cas spécial fixée dans la troposphère	$z = \text{à } 18 \text{ km}$ $r = 3 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
H <sub>2</sub>		$r = 0,55 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
CH <sub>4</sub>		$r = 1,6 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
CO <sub>2</sub>		$r = 330 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
CO		$r = 0,1 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
CH <sub>3</sub> Cl		$r = 0,6 \text{ ppb}$	$\phi(H) = 0$
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>		$r = 1,3 \cdot 10^2 \text{ ppt}$	$\phi(H) = 0$
N <sub>2</sub> O		$r = 0,285 \text{ ppm}$	$\phi(H) = 0$
NO <sub>y</sub>		$r = 2 \text{ ppb}$	$\phi(H) = 0$
Cl <sub>y</sub>		$r = 0,5 \text{ ppb}$	$\phi(H) = 0$
O <sub>x</sub>		$r = 23 \text{ ppb}$	$\phi(H) = 0$
HCl		$r = 0,45 \text{ ppb}$	$\phi(H) = 0$
*CFC1 <sub>3</sub>		* $\phi_0 = 0.440 \cdot 10^6 \text{ moléc.cm}^{-2}$	$\phi(H) = 0$
*CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		* $\phi_0 = 0.508 \cdot 10^6 \text{ moléc.cm}^{-2}$	$\phi(H) = 0$
*CCl <sub>4</sub>		* $\phi_0 = 0.410 \cdot 10^6 \text{ moléc. cm}^{-2}$	$\phi(H) = 0$

\* moyenne des flux au sol utilisés par Shimazaki, 1985 et D. Cariolle, 1979.

Les autres constituants variables possèdent tous des concentrations fixes au niveau  $z = 0 \text{ km}$ .

Certains constituants très solubles dans l'eau subissent des lessivages par la pluie. Les taux des différentes réactions conséquentes sont ceux proposés par (Logan et al., 1981) et sont listés à la table IV.3.1.

Composés	Processus hétérogène	Altitude
	Taux de réaction	z
HNO <sub>3</sub> , HCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.31 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	0 - 4 km
HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OOH	$2.31 \cdot 10^{-6} \exp(1.6-0.4 z)$	4 - 12 km
	0	≥ 13 km

Le profil de température est donné à la figure III.4.8.

Table IV.3.1.

#### IV.4. RESULTATS DU MODELE D'ETAT D'EQUILIBRE ET A VARIATIONS DIURNES. - COMPARAISON AVEC LES MESURES

Les composés et les réactions étudiés sont listés à la table IV.3.2.

##### IV.4.1. Résultats pour les différentes espèces chimiques Comparaison avec les mesures

La figure IV.4.1 montre la comparaison entre les résultats de notre modèle aux mesures de N<sub>2</sub>O de SAMS (1979) qui sont les profils annuels moyens pour les latitudes comprises entre (40°-50°) N. Ces résultats du modèle en parfait accord avec les mesures montrent que le profil du coefficient de diffusion turbulente que nous avons utilisé paramétrise bien le phénomène de diffusion turbulente dans toute l'atmosphère.

Ceux ci sont encore confirmés, par les résultats concernant le méthane (fig. IV.4.2) dont le profil s'accorde parfaitement avec l'ensemble des mesures par ballons, par rocket et par SAMS.

La figure IV.4.3 compare le profile calculé de monoxyde de carbone aux mesures compilées. Ce composé est essentiellement produit par l'oxydation du méthane et par une émission par combustion des gaz naturels au niveau du sol. Sa perte qui est surtout importante dans la troposphère est assurée par la réaction :



Ce composé ne joue pas un rôle important dans la chimie de l'atmosphère moyenne mais par contre influe largement sur le budget thermique.

Le profil du modèle s'accorde parfaitement avec les mesures.

Enfin, en fixant la concentration de H<sub>2</sub> à 0,5 ppm au niveau du sol, la figure IV.4.4 donne le profil calculé de H<sub>2</sub> comparé avec les mesures de Ehhalt et Tonnissen (1980).

Composé H<sub>2</sub>O : Comme ce composé représente pour tous les modèles un problème particulier dans la troposphère, nous avons fixé son rapport de mélange au-dessous de 18 km (suivant les données de LIMS : moyenne mensuelle pour Novembre 1978 : WMO, 1986). Dans toute la stratosphère sa répartition verticale et ses variations temporelles évoluent dans le modèle. La figure IV.4.8 donne la comparaison des résultats du modèle avec les mesures de LIMS (1978, WMO).







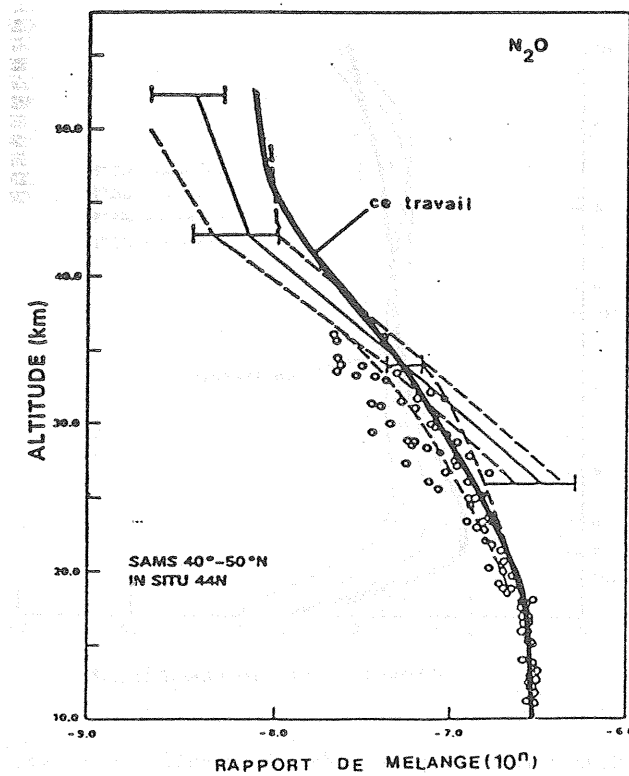
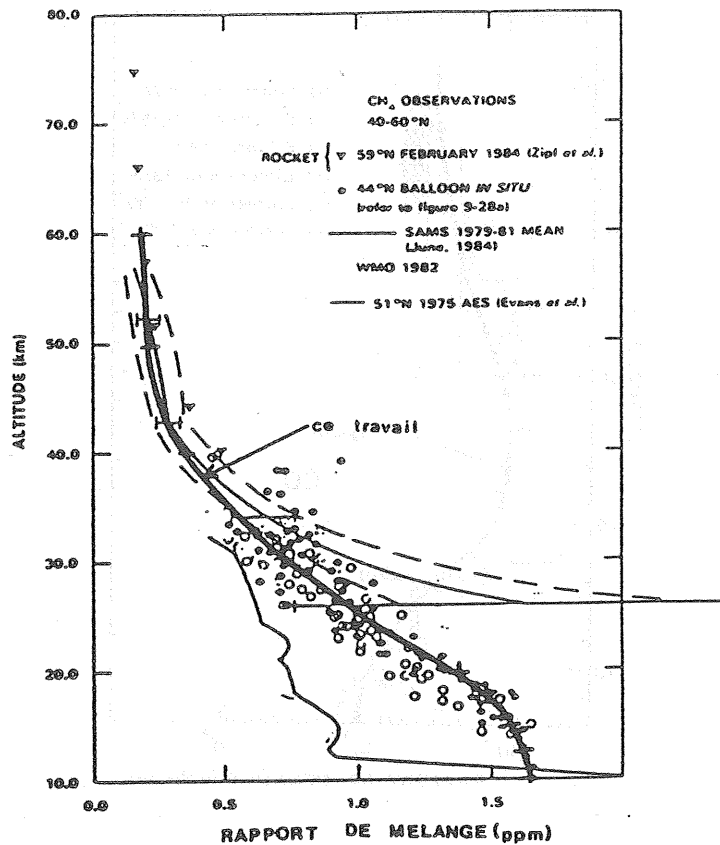


Figure IV.4.1. Comparaison du profil de  $N_2O$  calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures.

Figure IV.4.2. Comparaison du profil de  $CH_4$  calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures.

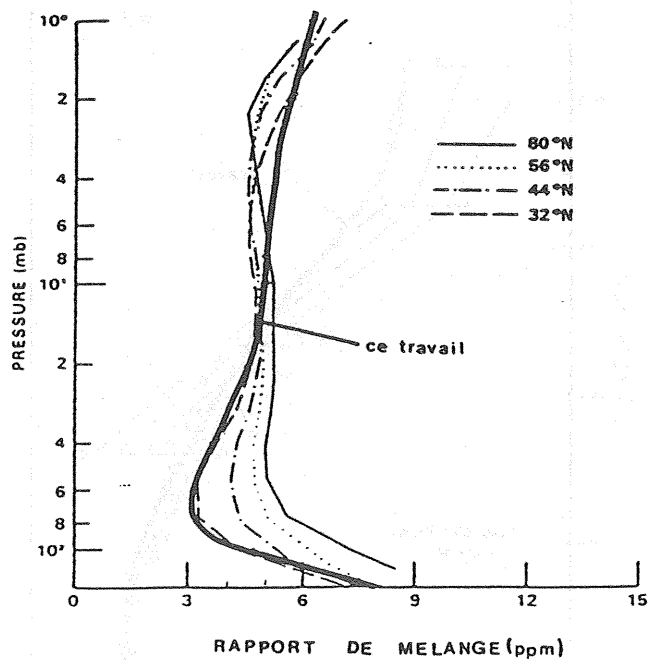
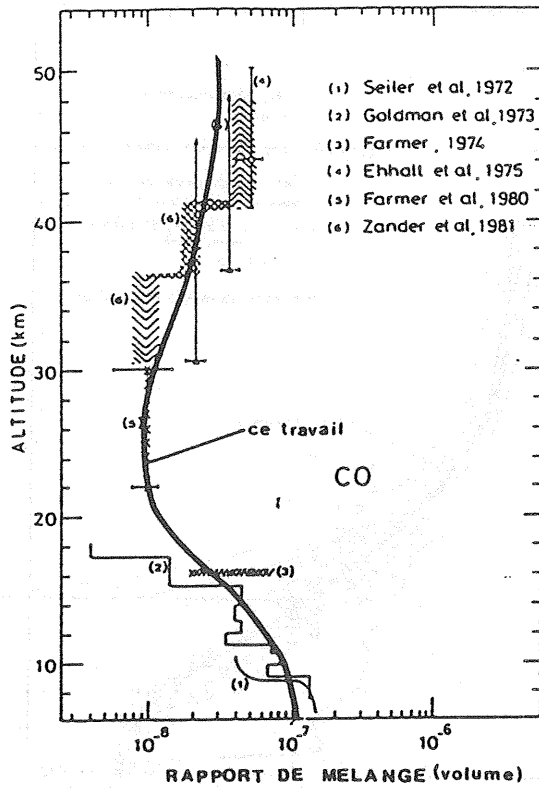


Figure IV.4.3. Comparaison du profil de CO calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures.

Figure IV.4.8. Comparaison du profil de H<sub>2</sub>O calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures (LIMS).



Composé OH : Les figures IV.4.9a a et IV.4.9b montrent respectivement :

- le profil de OH calculé comparé avec les mesures de LIMS (à midi)
- le rapport  $\text{HNO}_3/\text{NO}_2$  comme fonction de l'altitude (à midi)

Rappelons qu'au delà de 40 km, les mesures de LIMS sur le rapport sont sûrement inexactes (les erreurs estimées à 40 km pour LIMS étant de l'ordre de 65 % d'après Gille et al., 1984 b).

Remarquons enfin que dans la stratosphère moyenne, notre modèle fournit des résultats restant dans les mêmes ordres que les mesures.

Commentaire : Le rapport  $\text{HNO}_3/\text{NO}_2$  est d'une importance capitale pour pouvoir vérifier si les concentrations de OH calculées sont correctes, ce rapport dépend effectivement sur la concentration de OH par la formule à l'équilibre photochimique :

$$\frac{\text{HNO}_3}{\text{NO}_2} = \frac{k_{38} (\text{OH}) (\text{M})}{J_{\text{HNO}_3} + k_{39}(\text{HNO}_3) (\text{OH})}$$

Nous résumons enfin quelques résultats sur les figures IV.4.10, IV.4.11, IV.4.12 et IV.4.13, celles-ci montrent les répartitions verticales des membres des familles :

$\text{Cl}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$  et le composé  $\text{CH}_2\text{O}$

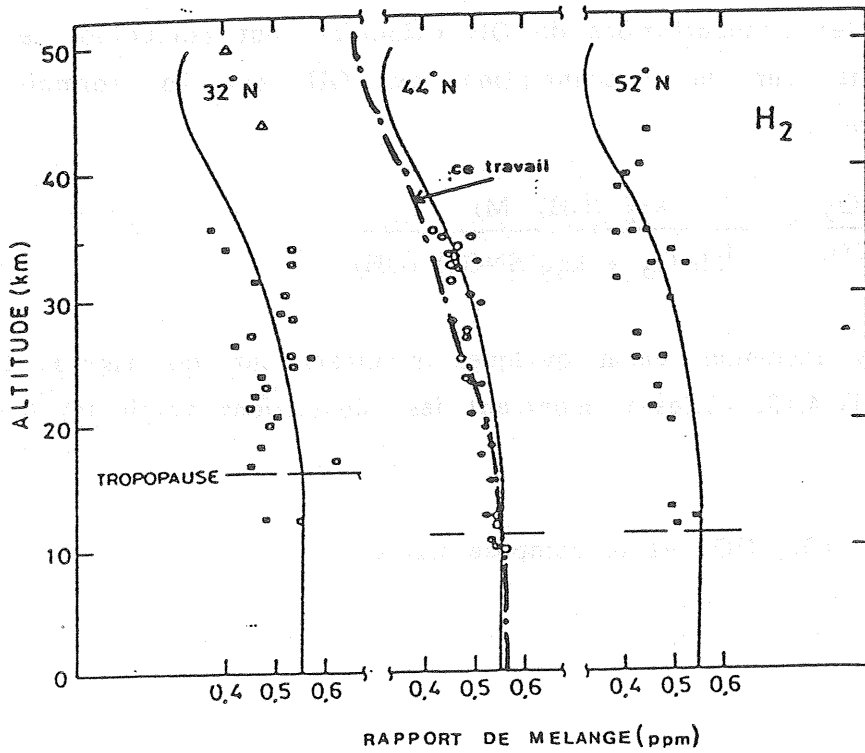
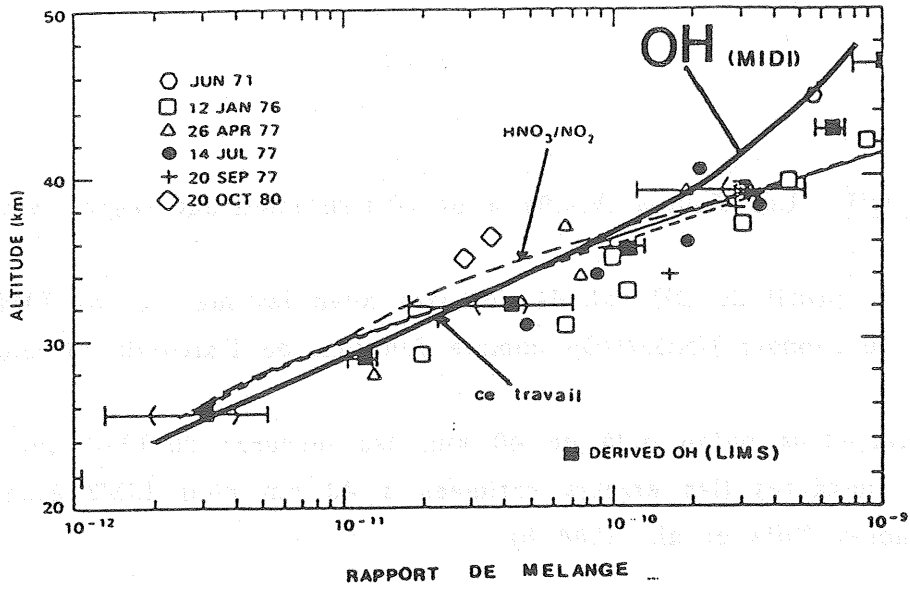


Figure IV.4.9a. Comparaison du profil de OH calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures.

Figure IV.4.4. Comparaison du profil de H<sub>2</sub> calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures.

## b) Résultats pour les familles

### Famille de l'azote : $\text{NO}_y$

Nous avons comparé à la figure IV.4.5 le profil de  $\text{NO}_y$  calculé avec les différents modèles cités en bas de la figure. Nos résultats se situent bien dans l'ensemble des résultats d'autres modèles 1-D. On a pu mettre en évidence le maximum de  $\text{NO}_y$  à 36 km environ de l'ordre de 16 ppbv. Le calcul de coefficient de photodissociation du monoxyde d'azote a été approximé par la formule de Nicolet et Cieslik (1980). Rappelons que cette photodissociation amène à la production de l'azote atomique qui en se recombinant avec le NO représente la principale perte de  $\text{NO}_y$  telle que :



### Famille du chlore : $\text{Cl}_y$

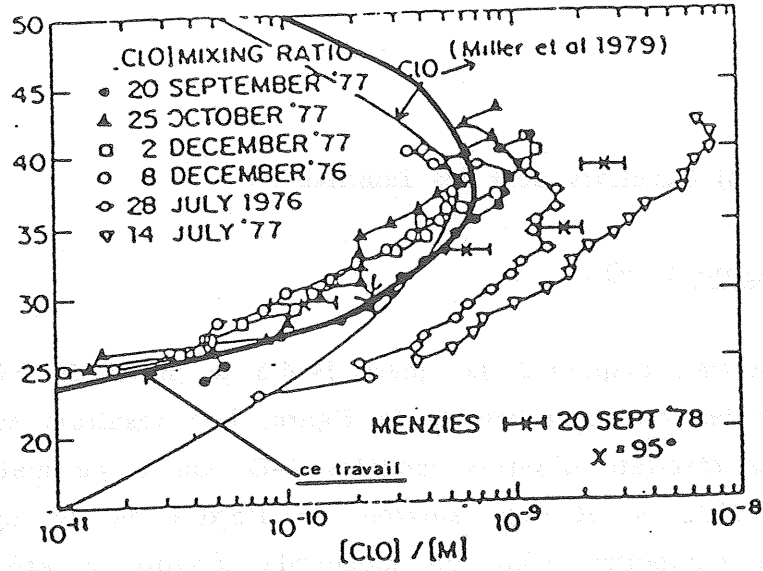
Les principales sources de chlore atomique sont les réactions de photodissociation des chlorofluorocarbones et de chlorofluorométhanés. L'expression totale du chlore atomique ou encore les sources de  $\text{Cl}_y$  est donnée par :

$$\begin{aligned} P(\text{Cl}) = & 4 J_{\text{CCl}_4} (\text{CCl}_4) + 3 J_{\text{CFCl}_3} (\text{CFCl}_3) + 2 J_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} (\text{CF}_2\text{Cl}_2) \\ & + J_{\text{CH}_3\text{Cl}} (\text{CH}_3\text{Cl}) + k_{92} (\text{OH}) (\text{CH}_3\text{Cl}) + 3 J_{\text{CH}_3\text{CCl}_3} (\text{CH}_3\text{CCl}_3) \\ & + k_{93} (\text{CH}_3\text{CCl}_3) (\text{OH}) \end{aligned}$$

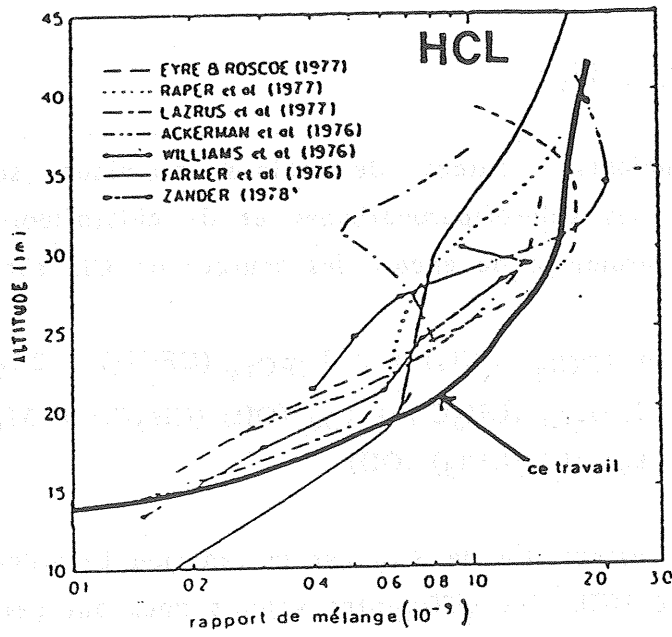
La perte essentielle de  $\text{Cl}_y$  est la réaction hétérogène de lessivage par la pluie du composé HCl. Ces différentes valeurs nous ont permis de tracer le profil simulé de  $\text{Cl}_y$  tout en le comparant avec les résultats d'autres modèles sur la figure IV.4.6.

Répartition pour les membres de cette famille : Si pour ce profil de  $\text{Cl}_y$  les résultats pour le ClO (fig. IV.4.7a) semblent s'accorder avec les mesures de Miller et al. (1979), dans la moyenne stratosphère, pour le composé HCl des différences non négligeables sont détectées (fig. IV.4.7b).

Notre modèle n'a pas pu simuler le minima aux alentours de 30 km qui, selon Miller et al. (1981), peut avoir une première explication par l'utilisation des modèles à 2 dimensions : en effet, la perte de HCl, est surtout due à la



(a)



(b)

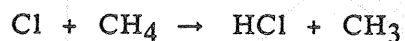
Figure IV.4.7.a Comparaison du profil de ClO calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures et les résultats du modèle unidimensionnel de Miller et al., 1979.

Figure IV.4.7.b Comparaison du profil de HCl calculé par le modèle unidimensionnel avec les mesures et les résultats du modèle unidimensionnel de Miller et al., 1979.

réaction :



et la production par :



dans la stratosphère.

Des dissymétries hémisphériques dans le profil de OH dans la stratosphère au printemps aux latitudes moyennes peuvent expliquer partiellement cette ondulation avec l'altitude du rapport de mélange de HCl.

### Conclusion

Le modèle unidimensionnel que nous avons établi précédemment peut maintenant être utilisé pour étudier l'effet de certaines réactions étudiées en laboratoire sur le comportement des espèces minoritaires, dans toute la stratosphère. Un travail en collaboration avec le CRCCHT\*/CNRS ORLEANS pour étudier certaines réactions de la famille du brome a été déjà entamé, les résultats ne faisant pas partie de cette thèse.

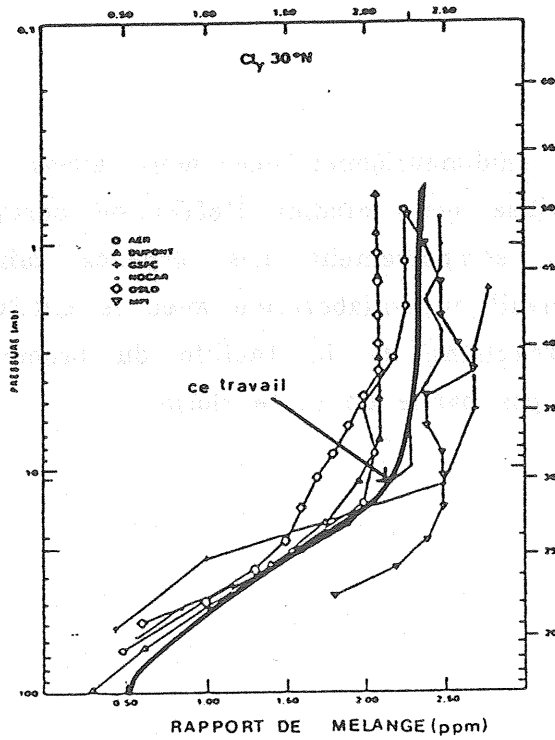
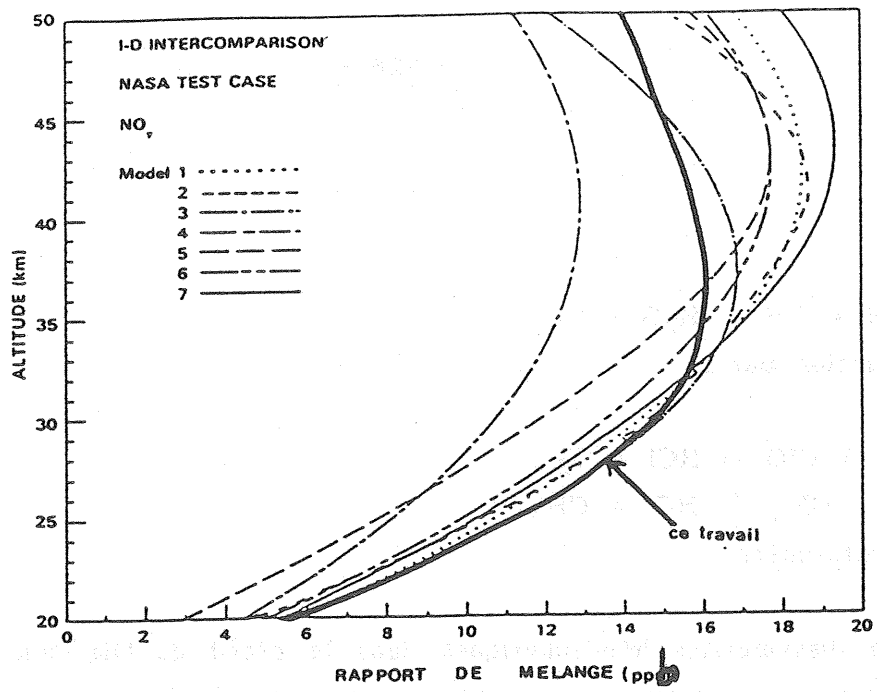


Figure IV.4.5. Comparaison du profil de NO<sub>x</sub> calculé par le modèle unidimensionnel avec les résultats d'autres modèles à 1 dimension.

Figure IV.4.6. Comparaison du profil de Cl<sub>y</sub> par le modèle unidimensionnel avec les résultats d'autres modèles à 1 dimension.

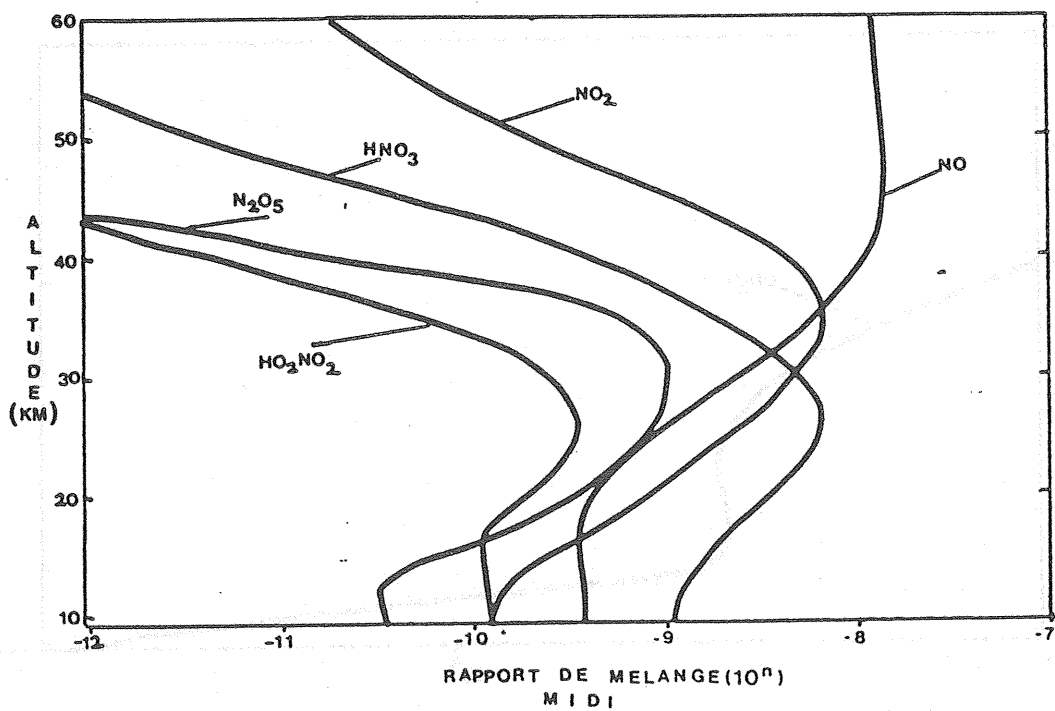
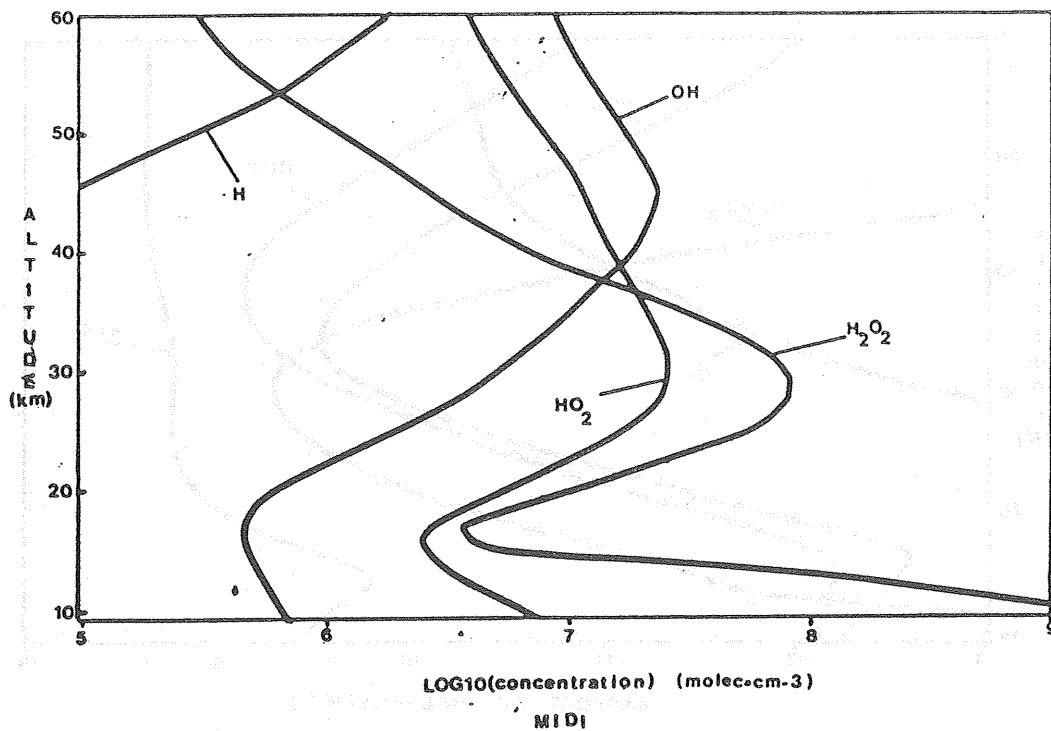


Figure IV.4.10. Profils des  $HO_x$  calculés par le modèle unidimensionnel.

Figure IV.4.11. Profils des  $NO_y$  calculés par le modèle unidimensionnel.

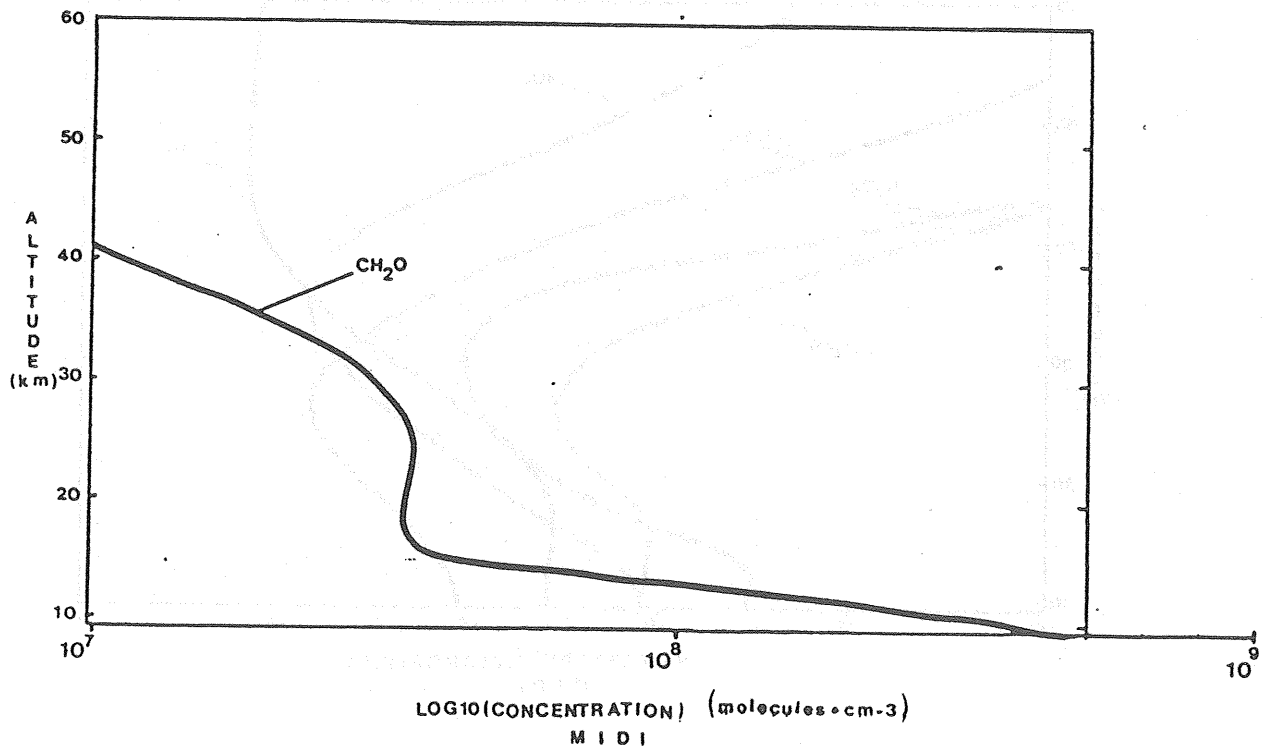
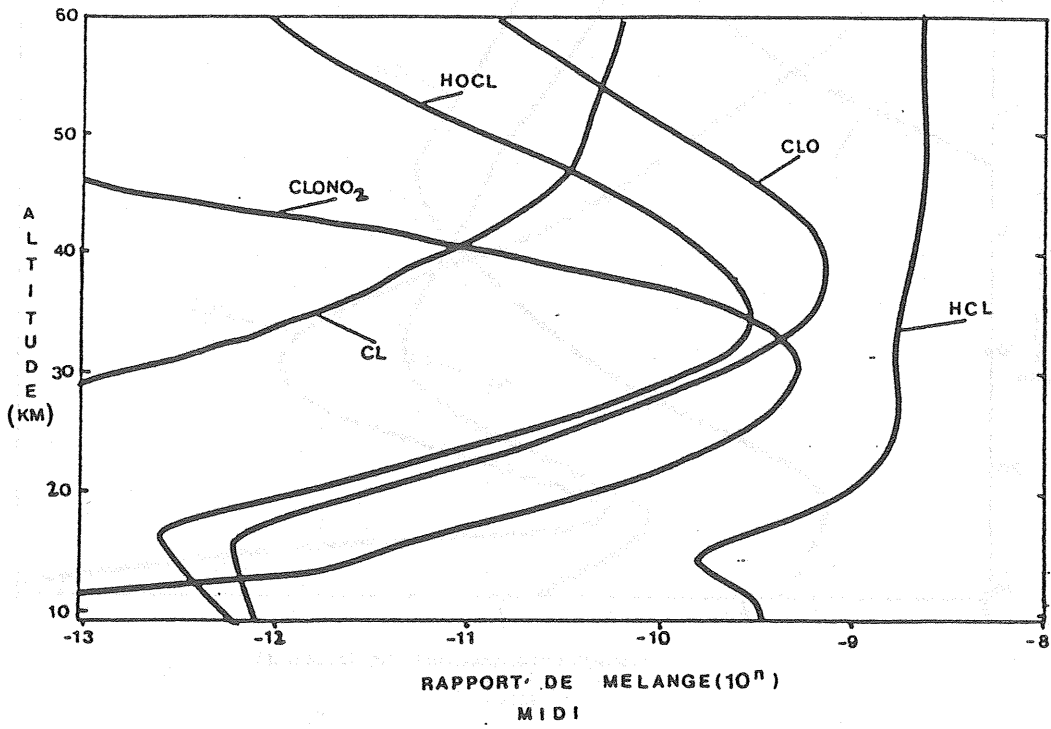


Figure IV.4.12 Profil de Cl<sub>y</sub> calculé par le modèle unidimensionnel.

Figure IV.4.13. Profil de CH<sub>2</sub>O calculé par le modèle unidimensionnel.



**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

## CHAPITRE V

### SIMULATION DES VARIATIONS DIURNES DES $\text{NO}_y$ DANS UN MODELE A 3 DIMENSIONS

#### V.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre I.3 et I.4 nous avons décrit comment on introduit le modèle de boîte dans un modèle de circulation générale. Ce chapitre est consacré à la description des paramètres du modèle (MCG + boîte) et aux résultats obtenus lors d'une simulation, pendant l'hiver 1979, au pôle Nord, de la répartition temporelle et spatiale de  $\text{NO}_2$ , au cours d'un réchauffement stratosphérique.

Selon Noxon (1978) et Noxon et al. (1979) aux alentours de  $50^\circ\text{N}$  et pour une faible variation en latitude ( $10^\circ$ ), la répartition spatiale de  $\text{NO}_2$  présente de forts gradients latitudinaux connus sous le nom de "Noxon Cliff". Ce phénomène apparaît lors d'un réchauffement soudain de la stratosphère aux alentours de 10 hPa. Ce phénomène se traduit par une division du vortex polaire en 2 cellules accompagnée d'un réchauffement rapide de la stratosphère au pôle Nord. Matsuno (1972, 1980) a expliqué que le phénomène est dû essentiellement aux propagations des ondes planétaires de la troposphère vers la stratosphère qui ne peuvent se manifester qu'en présence d'un flux d'Ouest polaire (en hiver). Le réchauffement stratosphérique ne dure qu'une dizaine de jours et est un phénomène sporadique de telle façon qu'il est impératif d'utiliser un modèle à variations diurnes.

Noxon et al. (1979) ont montré que la répartition spatiale de  $\text{NO}_2$  est influencée par le transport horizontal à l'échelle globale, ils en ont conclu que, probablement le trou de  $\text{NO}_x$  observé au niveau du centre du vortex polaire peut se traduire par le passage des  $\text{NO}_x$  en  $\text{HNO}_3$  pendant tout l'hiver polaire.

Les résultats que nous avons obtenus sont ceux d'une première simulation avec une chimie de  $\text{NO}_y$  très simplifiée. Ces premiers résultats sont très encourageant et à la suite de cette thèse, nous envisageons d'intégrer dans ce modèle, une chimie de plus en plus complète tenant compte des variations spatiales et temporelles des composés sources et d'un calcul amélioré de l'atténuation de la radiation solaire.

Dans ce chapitre, nous analyserons les premiers résultats de simulation obtenus pour le mois de février 1979. Cette première application du modèle à 3 dimensions avec variations diurnes et ces analyses nous aideront à mieux aborder les prochaines applications du modèle avec une chimie plus complète dont la perspective est surtout les interprétations des futures données satellitaires réalisées par la mission UARS (Upper Atmospheric Research Satellite) qui débutera en 1991. Ce satellite mesurera la distribution spatiale et la variation temporelle de plusieurs constituants minoritaires de l'atmosphère.

## V.2. LE MODELE A 3 DIMENSIONS (Collaboration D. Cariolle)

Le modèle à 3 dimensions que nous avons mis au point en collaboration avec Daniel Cariolle au Centre National des Recherches Météorologiques se compose de 2 parties :

- le modèle de circulation générale de la météorologie nationale (EMERAUDE)
- le modèle de boîte

### V.2.1. Le modèle de circulation générale

#### *V.2.1.1. Présentation du modèle*

Ce modèle est une version stratosphérique du modèle de circulation générale de l'Établissement d'Études et de Recherches météorologiques présenté par Dequé et Royer (1983) et Royer et al. (1983). Il utilise les équations primitives mais en coordonnées hybrides  $S^*$  que nous définirons par la suite ; et comporte 30 niveaux listés à la table V.1 (d'après Cariolle et al., 1989). A chaque niveau, les variables pronostiques météorologiques telles que :

- la fonction de courant  $\psi$
- le potentiel (de la vitesse)  $\chi$
- la déviation  $T'$  de la température à une température de référence  $T' = T - \bar{T}$

- le rapport de mélange de la vapeur d'eau  $q$ ,
- le rapport de mélange de l'ozone

sont développées en séries d'harmoniques sphériques (de Laplace). L'avantage de la représentation spectrale est la bonne représentation globale des champs sur la sphère terrestre sans problème aux limites (aux pôles par exemple) rencontrés dans les modèles utilisant les différences finies.

Chaque variable pronostique  $A(\lambda, \mu)$  où  $\lambda$  est la longitude et  $\phi$  la latitude avec  $\mu = \sin \phi$  est développée sous la forme :

$$A(\lambda, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{/m/}^{\infty} a_n^m Y_n^m(\lambda, \mu)$$

où  $m$  représente le nombre d'ondes zonales et  $n$  le nombre d'ondes méridionales et  $Y_n^m$  sont les harmoniques sphériques normalisées.

Les coefficients  $a_n^m$  sont définis par :

$$a_n^m = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \overline{Y_n^m}(\lambda, \mu) A(\lambda, \mu) d\lambda d\mu$$

où  $\overline{Y_n^m}$  est le conjugué de  $Y_n^m$

Les nombres d'ondes  $m$  et  $n$  sont limitées dans le développement spectral et la troncature du type triangulaire, selon la figure V.1, définie par  $0 \leq |m| < n \leq M$  avec  $M=21$  (d'après Cariolle et al., 1989).

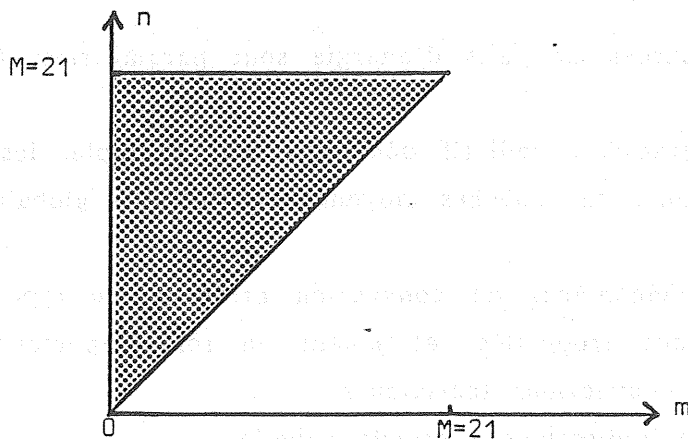


Figure V.1. Troncature des harmoniques sphériques

Les caractéristiques suivantes sont tirées de Cariolle et al., 1989 :

La résolution en latitude amène un nombre de cercles latitudinaux égal à 32 soit environ  $\Delta\phi = 5.6^\circ$ . Le modèle utilise 64 points équidistants en longitude, soit :  $\Delta\lambda = 5.625^\circ$ .

Dans la direction verticale, les variables sont évaluées à des points de grille discrets. Les équations sont décrites en coordonnée hybride définie par :

$$S^* = \frac{P-P_0}{P_s-P_0} \text{ pour } P > P_0 = 189 \text{ hPa}$$

$$S^* = \frac{P-P_0}{P_{00}-P_0} \text{ pour } P < P_0 = 189 \text{ hPa}$$

où  $P$  = pression

$P_s$  = pression à la limite inférieure (en surface) = 1000 hPa

$P_{00}$  = une pression de référence

$P_0$  = une pression dite critique

L'avantage de cette coordonnée par rapport à la coordonnée pression classique est d'éviter les problèmes aux conditions aux limites en présence d'orographie. Le modèle utilise 29 niveaux  $S^*$  dont :

$$S^* = 1 \text{ en surface}$$

$$S^* = \frac{-P_0}{P_{00}-P_0} \text{ au sommet de l'atmosphère}$$

#### *V.2.1.2. Paramétrisation de certains phénomènes physiques*

Les sources et puits d'énergie sont paramétrisés (Royer et Dequé, 1983). Ceux-ci sont :

- le transfert radiatif décrivant, par exemple, les effets du rayonnement en tenant compte des couches moyennes à l'échelle globale, les effets de surface, etc ...,

- le phénomènes de convection profonde du type cumuliforme rencontrés dans les régions tropicales, et jouant un rôle important de source de chaleur latente et les convections thermiques,

- les précipitations à grande échelle,

- les phénomènes de diffusion horizontale et verticale qui sont paramétrisés par des coefficients de diffusion de viscosité turbulente,

- l'ajustement convectif (relatif au développement de la convection thermique selon le gradient vertical de la température),
- les conditions en surface telles que la température en surface, les flux : radiatif, de chaleur (fonte de neige), turbulents verticaux etc ...

La répartition des continents et des océans est réaliste et l'orographie est bien spécifiée selon la fig. V.2 (d'après Cariolle et Dequé, 1986). Ces paramétrisations ne sont activées qu'à partir du niveau 16 de la table V.1, sauf pour les ondes de gravité et le rayonnement qui sont paramétrisés à tous les niveaux (Cariolle et al., 1987).

Ce modèle de circulation générale contient tous les processus physiques importants comme ce n'est pas le cas de certains modèles aéronomiques à 3 dimensions.

Son couplage avec un modèle photochimique enrichit encore sa principale caractéristique : celle d'être un modèle complet.

#### V.2.2. Le modèle de boîte

Le modèle de boîte est une des variantes du modèle zéro-dimension ou photochimique décrit au chapitre II.

Les espèces chimiques variables, dans une première simulation, sont :

NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HNO<sub>3</sub>

La table V.2 donne l'ensemble des réactions qui interviennent dans la chimie des composés azotés impairs précédents. Les valeurs placées en face des réactions sont relatives aux données concernant les constantes cinétiques.

Les composés O<sup>3</sup>P, O<sup>1</sup>D, OH, HO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> sont pris à l'équilibre photochimique et sont déterminées à chaque pas de temps par les relations indiquées dans le prochain paragraphe.

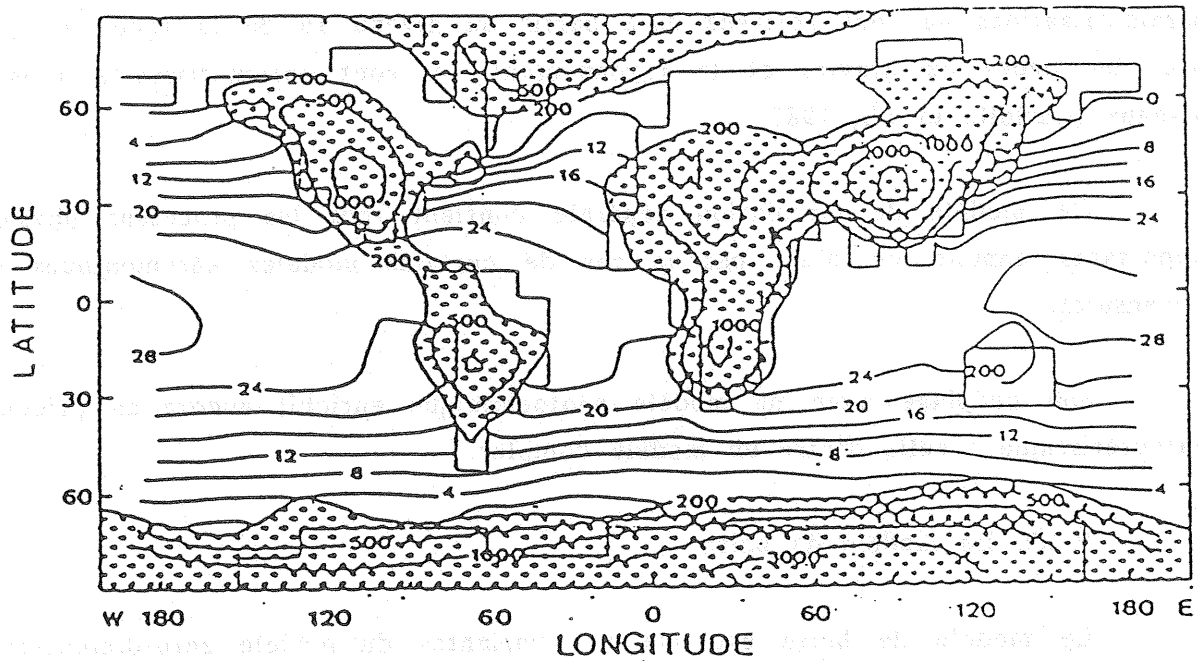


Figure V.2. Topographie de la surface terrestre utilisée dans le modèle de circulation générale et distribution spatiale de la Température de surface des océans en fonction de la latitude et de la longitude.

Levels	Pressure (hPa) for $p_s = 1000$ hPa
1	0.01
2	0.07
3	0.21
4	0.54
5	1.14
6	2.09
7	3.68
8	5.78
9	8.01
10	10.59
11	13.97
12	18.45
13	24.35
14	32.13
15	42.38
16	55.87
17	73.91
18	97.65
19	128.63
20	165.96
21	222.85
22	325.55
23	457.11
24	576.16
25	682.20
26	782.74
27	873.52
28	939.15
29	975.86
30	995.27

Table V.1



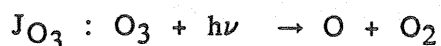
	03								
	02								
	H2O								
	OH								
	O1D								
	0								
	H02								
	H02N02								
	N205								
	NO								
	N03								
	N02								
	HN03								
	FIN								
J <sub>03</sub>	: 03	+X	=02	+0	+X				+
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>03</sub>	03	+X	=02	+01D	+X				
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>N02</sub>	N02	+X	=NO	+0	+X				
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>N03</sub>	N03	+X	=N02	+0	+X				
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>N205</sub>	N205	+X	=N02	+N03	+X				
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>HN03</sub>	HN03	+X	=N02	+OH	+X				
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>1</sub>	N02	+0	=NO	+02	+X			.9300E-11	.0000E+00
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>2</sub>	NO	+03	=N02	+02	+X			.1800E-11	.1370E+04
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>3</sub>	N02	+03	=N03	+02	+X			.1200E-12	.2450E+04
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>4</sub>	N03	+N02	MN205	+X				.2200E-29	.1500E-114305
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>5</sub>	N205	+X	MN02	+N03	+X			.2200E-29	.1500E-114305
	0.1520E-26 .1115E+05								
k <sub>6</sub>	HN03	+OH	SN03	+H2O	+X				
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>7</sub>	NO	+H02	=N02	+OH	+X			.3700E-11-	.0240E+040000
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>8</sub>	N02	+OH	MHN03	+X				.2600E-29	.2400E-103213
	00000000000000000000000000000000								
J <sub>H02N02</sub>	H02N02	+X	=H02	+N02	+X				
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>9</sub>	H02N02	+OH	=N02	+H2O	+PRODUCTS+			.1300E-11-	.0380E+040000
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>10</sub>	N02	+H02	MH02N02	+X				.2000E-30	.4200E-112720
	00000000000000000000000000000000								
k <sub>11</sub>	H02N02	+X	MH02	+N02	+X			.2000E-30	.4200E-112720
	0.2330E-260.1087E+05								

Table V.2

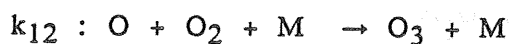
### V.2.2.1. Composés en équilibre photochimique

#### Oxygène atomique à l'état fondamental : O<sup>3</sup>P

Sa production est principalement assurée par la photodissociation de O<sub>3</sub> telle que :



La réaction qui détermine sa principale perte photochimique est la réaction :

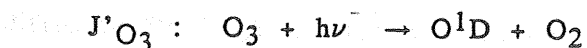


L'équilibre photochimique sa concentration s'obtient par la formule :

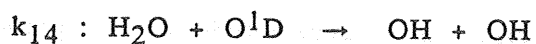
$$[O^{3P}]_{eq} = \frac{J_{O_3} [O_3]}{k_{12} [O_2] [M]}$$

#### Oxygène atomique à l'état excité : O<sup>1</sup>D

Dans la stratosphère sa production est assurée par la réaction de photodissociation :



et sa perte par les réactions :

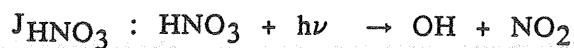


Sa concentration s'écrit à l'équilibre comme :

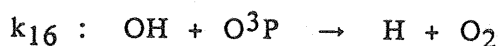
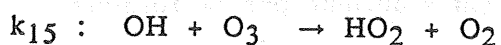
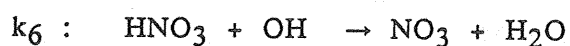
$$[O^{1D}]_{eq} = \frac{J'_{O_3} [O_3]}{k_{13}[O_2] + k_{14}[H_2O]}$$

Composé OH :

Productions principales :



Pertes :

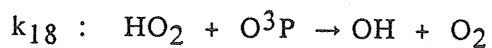
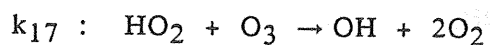
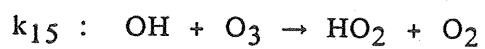


Sa concentration est donnée par :

$$[\text{OH}]_{\text{eq}} = \frac{J_{\text{HNO}_3}[\text{HNO}_3] + k_{14}[\text{H}_2\text{O}][\text{O}^1\text{D}]}{k_6[\text{HNO}_3] + k_8[\text{NO}_2][\text{M}] + k_{15}[\text{O}_3] + k_{16}[\text{O}^3\text{P}]_{\text{eq}}}$$

Composé HO<sub>2</sub> :

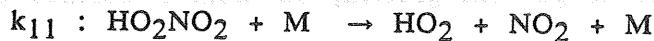
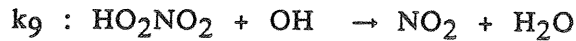
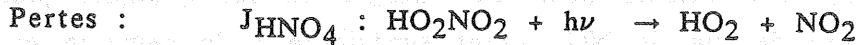
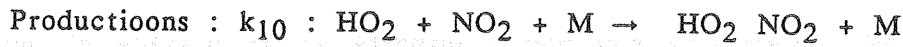
Les réactions de production et de pertes que nous avons prises en compte sont :



On obtient :

$$[\text{HO}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_{15}[\text{OH}]_{\text{eq}} [\text{O}_3]}{k_{17} [\text{O}_3] + k_{18}[\text{O}^3\text{P}]_{\text{eq}}}$$

Composé HO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> :



Finalement :

$$[\text{HO}_2\text{NO}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_{10} [\text{HO}_2]_{\text{eq}} [\text{NO}_2] [\text{M}]}{J_{\text{HNO}_4} + k_9 [\text{OH}]_{\text{eq}} + k_{11} [\text{M}]}$$

*V.2.2.2. Calcul des coefficients de photodissociation et des constantes cinétiques*

On utilise les mêmes sections efficaces et efficacités quantiques pour les composés étudiés ici que ceux du modèle photochimique de base. Par contre l'atmosphère est supposée plane (chapitre I), pour une première intégration et la diffusion Rayleigh n'est pas prise en compte.

L'atténuation du rayonnement solaire en un point de grille est déterminée par l'absorption par l'ozone et l'oxygène moléculaire.

Le flux solaire au sommet de l'atmosphère et le calcul de chaque coefficient de photodissociation restent les mêmes que ceux du modèle photochimique de base. Ils sont alors évalués à chaque pas de temps dans le modèle photochimique.

Les constantes cinétiques sont celles proposées par J.P.L. Publication, (1987). Dans une première intégration les constantes cinétiques dépendant de la température et/ou de la pression sont évaluées à chaque point de grille. Les réactions choisies sont celles qui présentent une importance non négligeable sur la chimie de composés azotés.

Le composé  $H_2O$  est fixé dans le modèle suivant les données de LIMS (il n'est ni transporté ni variable par la chimie).

La famille  $NO_y$  n'est pas non plus transporté et ne possède ni puits ni sources. Cette hypothèse est valable pour une intégration sur quelques jours, (5 dans notre cas) la durée de vie de  $NO_x$  étant supérieure à la semaine et  $NO_y$  supérieure au mois.

Pour une plus longue intégration, on tiendra compte de sa chimie et de son transport.

Les valeurs initiales de  $HNO_3$  et  $NO_x$  sont compilées de données de LIMS, tandis que celles des autres composés azotés découlent tout simplement des concentrations initialement adoptées pour  $NO_x$  ou pour  $HNO_3$ .

Les 2 modèles étant des modèles conservant le nombre d'atomes d'azotes impairs, aucune correction n'est à réaliser à chaque pas d'intégration comme l'ont faite Turco et Whitten (1978), Shimazaki (1985), Kaye and Rood (1989).

La simulation de l'ozone est réalisée séparément des autres espèces précédentes et sa distribution ainsi que sa variabilité sont calculées par le modèle de Cariolle et Déqué (1986).

Les composés  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$  et  $HNO_3$  sont à la fois, transportés et variables par la chimie. Le champ de température et les autres champs utilisés dans le modèle dynamique sont les résultats d'observation du mois de février 1979.

### V.2.3. L'interface MCG - modèle de boîte

A chaque point de grille horizontal et à chaque pas de temps de l'ordre de 15 minutes le module photochimique calcule les rapport de mélange de chaque constituant. Les résultats ainsi obtenus permettent de calculer la tendance (dérivée temporelle de chaque rapport de mélange) photochimique.

Ces tendances sont développées en série d'harmoniques sphériques (Laplace) comme il a été mentionné dans la description du modèle de circulation générale.

Les résultats finaux sont obtenus en sortie du modèle dynamique et sont stockés à chaque pas de temps et chaque jour.

Le champ de Température, les contenus intégrés d'ozone et d'oxygène moléculaire, les concentrations respectives de M, O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> et l'angle zénithal sont fournis à l'interface par le MCG.

Les calculs sont réalisés avec un pas de 900 s dans la chimie et dans la dynamique et le programme résultant travaille sur le CRAY 2 du Centre de Calcul vectoriel pour la Recherche à Palaiseau-Paris.

### V.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats dressés sous forme d'iso-valeurs et analysés dans cette thèse ne concernent que les 3 niveaux de pression : 50 hPa, 20 hPa et 10 hPa à 00 h TU (à 0° Greenwich).

Dans une première intégration nous avons limité nos calculs par une intégration pendant 5 jours au mois de février 1979.

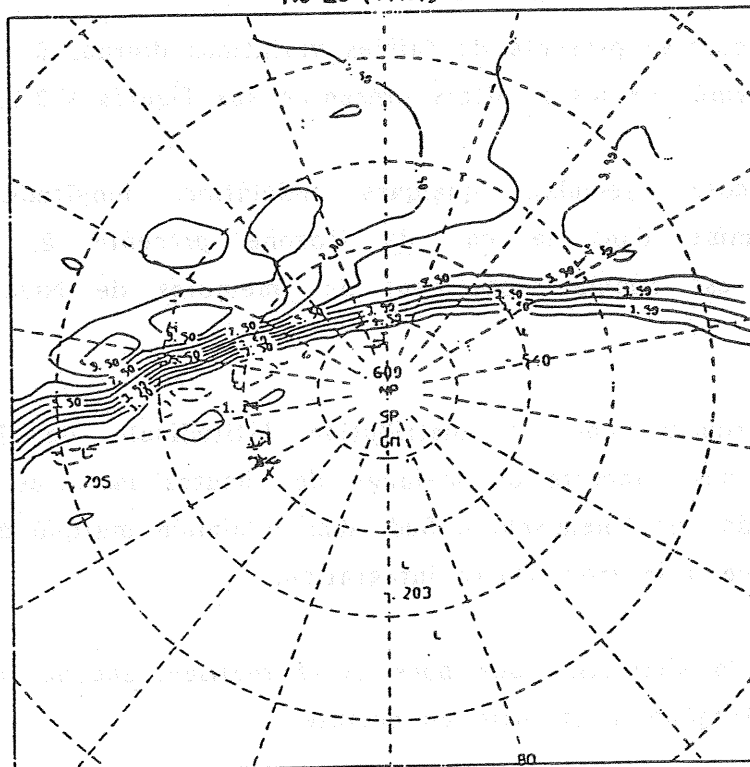
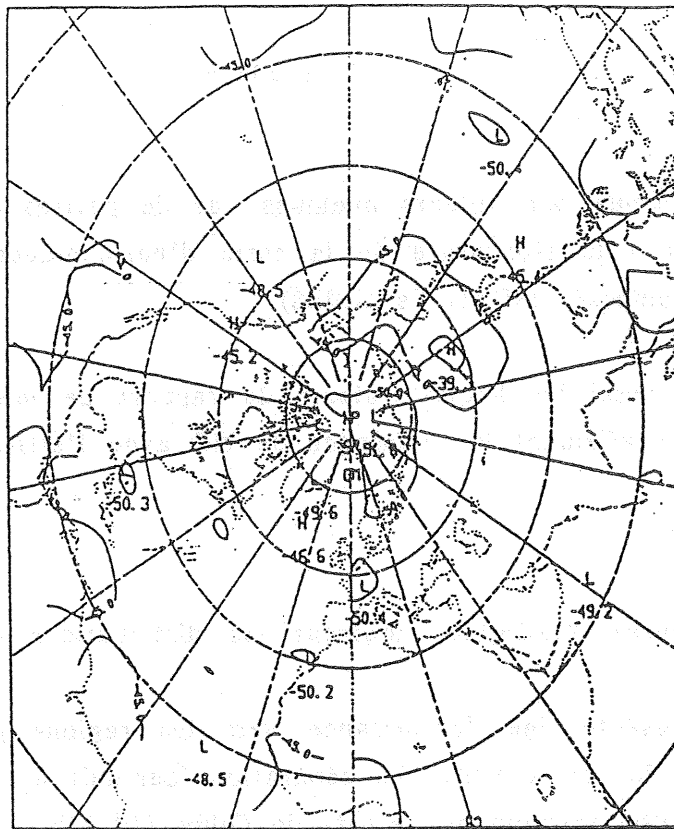
Cinq jours d'intégration nous permettent largement d'effectuer les premières analyses des résultats (et du modèle) nécessaires pour les projets futurs (UARS). Rappelons, par ailleurs, avec beaucoup de modestie que ce type de modèle (MCG à variations diurnes) établi grâce à l'indispensable concours de Daniel Cariolle (CNRM - Toulouse) est unique à l'heure actuelle en Europe.

#### Composé NO :

Les figures V.3.1a, V.3.1b montrent la distribution spatiale de NO en fonction de la latitude et de la longitude aux niveaux respectifs 10 hPa, 20 hPa et la figure V.3.1.c. la représentation polaire à 10 hPa.

Ces figures montrent très clairement la différence attendue entre le jour et la nuit ainsi que le coucher et le lever du Soleil. On constate les forts gradients au niveau du crépuscule les faibles valeurs la nuit et des maximums aux régions exposées au soleil.





(c)

Figure V.3.1c Distribution spatiale du rapport de mélange de NO (ppb) à 10 hPa à 00 h TU à 0° Greenwich par projection polaire Nord.

Figure V.3.7. Distribution spatiale de la température à 10 hPa calculée par le modèle.



On remarque par ailleurs quelques cas de petites cellules d'iso-valeurs qui sont cohérentes à la troncature de la série d'harmoniques dans la représentation spectrale des composés (effets de GIBBS).

Notons, aussi les hautes valeurs du rapport de mélange (de l'ordre de 11 ppb) à 10 hPa confirmant la croissance de NO avec l'altitude.

#### Composé NO<sub>3</sub> :

Les figures V.3.2a,b,c montrent les distributions de NO<sub>3</sub> aux 3 niveaux précédents).

NO<sub>3</sub> présente une décroissance vers les régions polaires Nord due à la décroissance de la température. La séparation jour-nuit est mise en évidence.

Il est aussi sensible aux effets de Gibbs (10 hPa et 20 hPa).

#### Composé HNO<sub>3</sub> :

Ce composé présente de faibles variations diurnes à toutes les altitudes ce qui est confirmé par les résultats présentés aux figures V.3.3.a,b,c, et d.

On note cependant quelques ondulations longitudinales du rapport de mélange comme dans le cas de l'ozone présenté à la figure V.3.4 qui rappelons-le, est simulé séparément des membres de NO<sub>y</sub> (Cariolle et Déqué, 1986).

Remarquons que la distribution latitudinale de HNO<sub>3</sub>, présente une décroissance des rapports de mélange des hautes latitudes de l'hémisphère aux hautes latitudes de l'hémisphère Sud, sans minimum marqué à l'équateur. Ceci est sans doute due à la trop courte intégration.

Dans la simulation que nous avons réalisée, aucune réaction chimique dans la phase hétérogène n'est prise en compte.



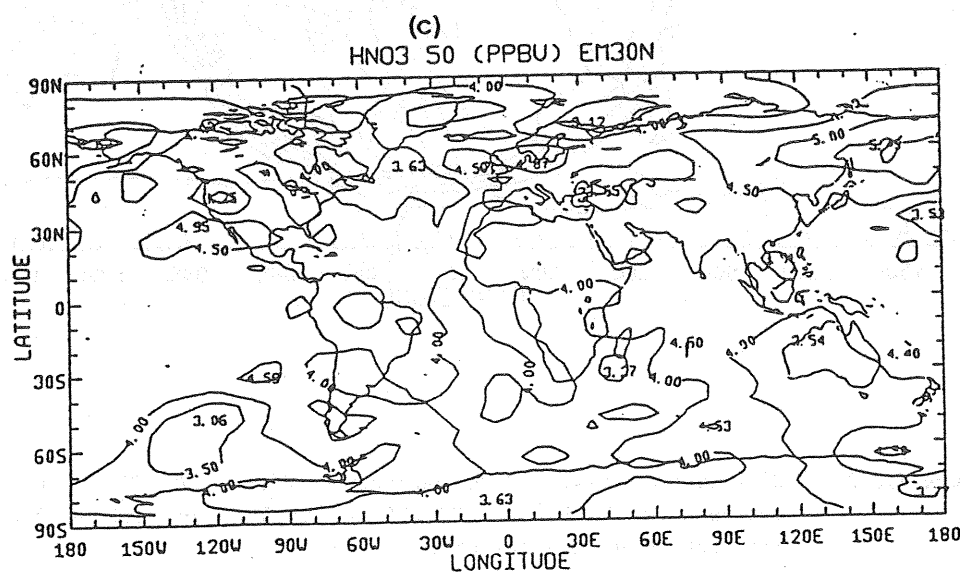
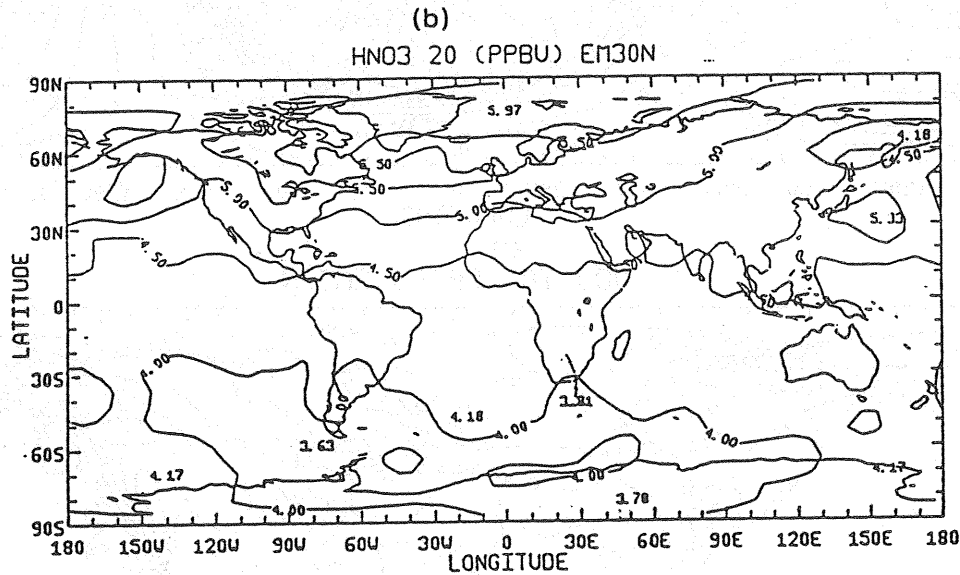
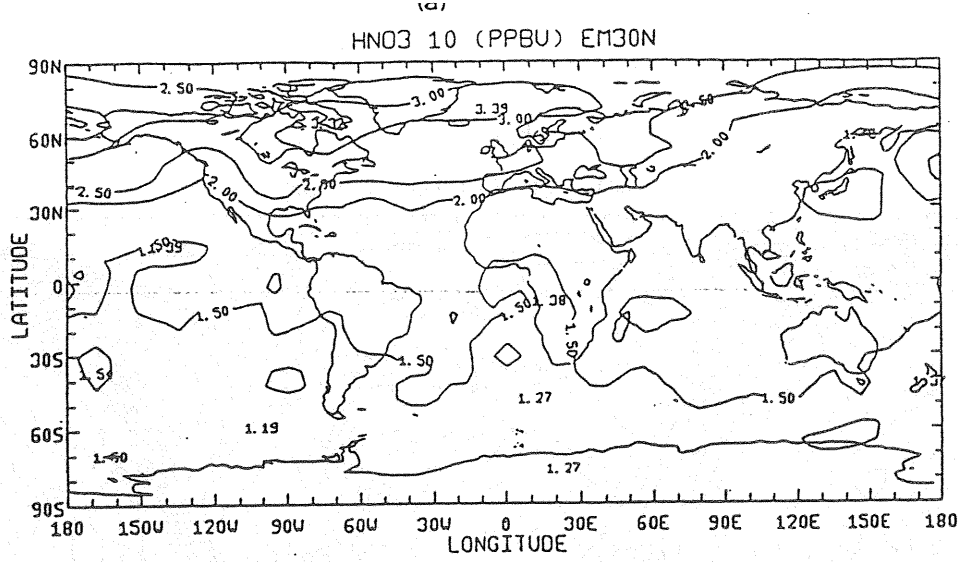
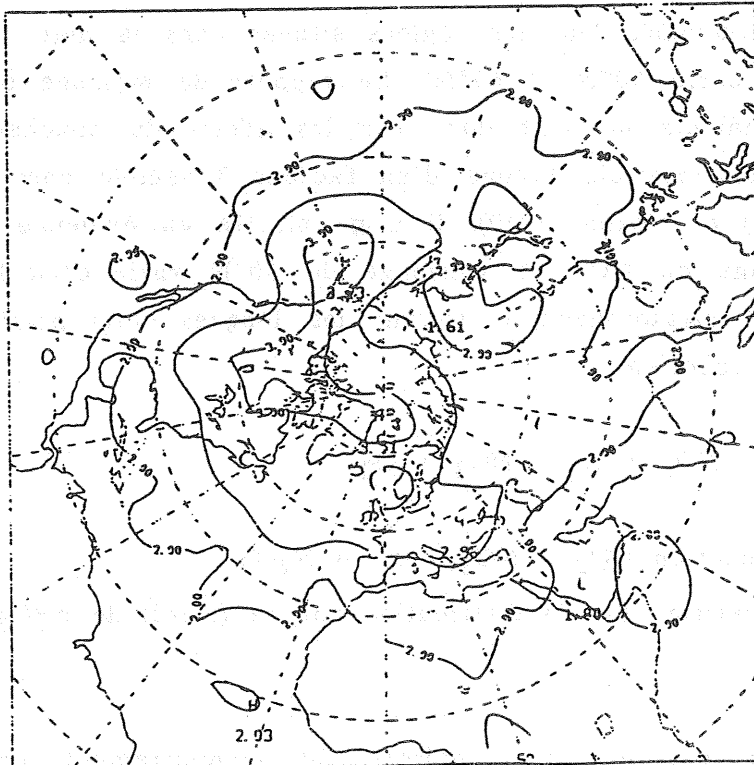
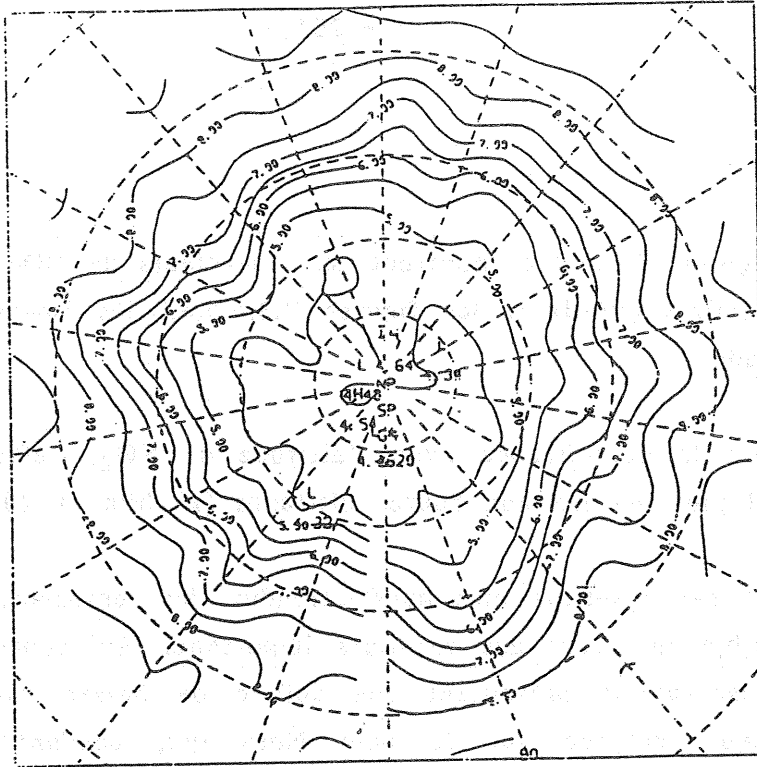


Figure V.3.3. Distribution spatiale du rapport de mélange de HNO<sub>3</sub> à 00 h TU à 0° Greenwich (ppb) à 10 hPa (a), 20 hPa (b) et 50 hPa (c) en fonction de la latitude et de la longitude.



(d).

**Figure V.3.4.** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $O_3$  (ppm) à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa par projection polaire (Nord).

**Figure V.3.3d** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $HNO_3$  à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa par projection polaire (Nord).

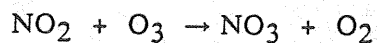
Composé NO<sub>2</sub> :

Les figures V.3.5a,b,c montrent les iso-valeurs de NO<sub>2</sub> aux 3 niveaux dans les régions polaires (Nord) et les figures V.3.5.d,e,f les iso-valeurs présentées en latitude-longitude.

On note la décroissance avec l'altitude de NO<sub>2</sub>, l'effet du coucher et du lever du soleil plus marqué aux hautes altitudes (10 hPa et 20 hPa).

A part ces résultats classiques attendus, les représentations stéréo-polaires des figures a,b,c montrent des résultats importants. On constate qu'à toutes les altitudes les iso-valeurs présentent une cellule de basses valeurs de rapport de mélange presque centrée sur le pôle Nord qui, pendant la simulation, est entièrement, dans la nuit.

A 20 hPa et à 10 h Pa on retrouve dans cette projection les effets de la séparation jour-nuit au dessus de l'Amérique du Nord mais aussi de très forts gradients latitudinaux dans les régions situées dans la nuit (par exemple à 0° de longitude et entre 50°N et 65°N). Le rapport de mélange passe de 13 ppb à 4 ppb. Ces gradients ne sont donc pas les effets du coucher et lever du soleil. Cette variation spatiale brève d'un facteur 3 semble confirmer les mesures de Noxon, (1978) et Noxon (1979). Il a pu mettre en évidence par des observations que la colonne de NO<sub>2</sub> au voisinage de 50°N varie d'un facteur 4 pendant le réchauffement stratosphérique. Durant les longues nuits polaires, NO<sub>2</sub> passera en N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par la réaction :

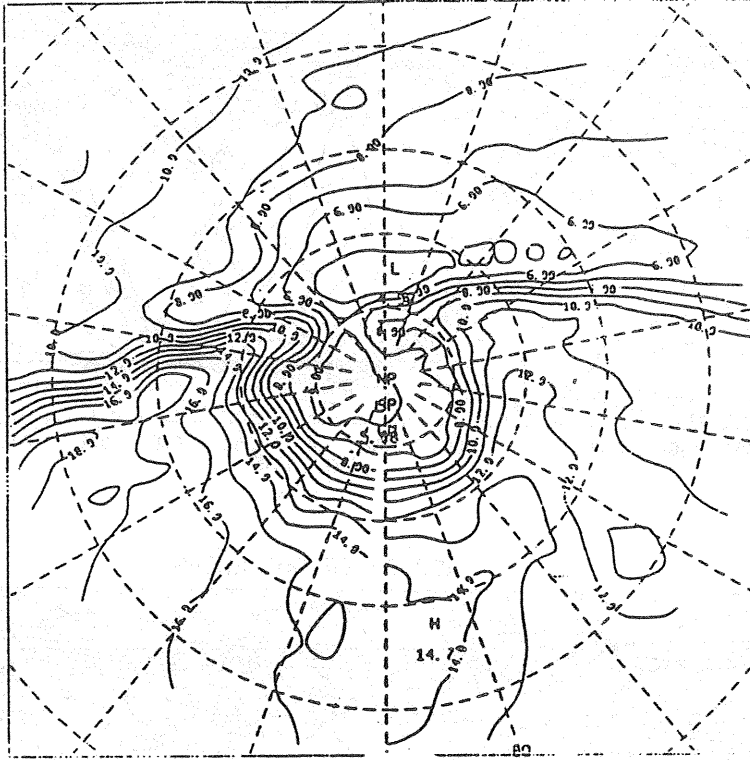


suivi de la réaction  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$

ce qui est confirmé par la distribution polaire (Nord) de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que l'on présentera par la suite.

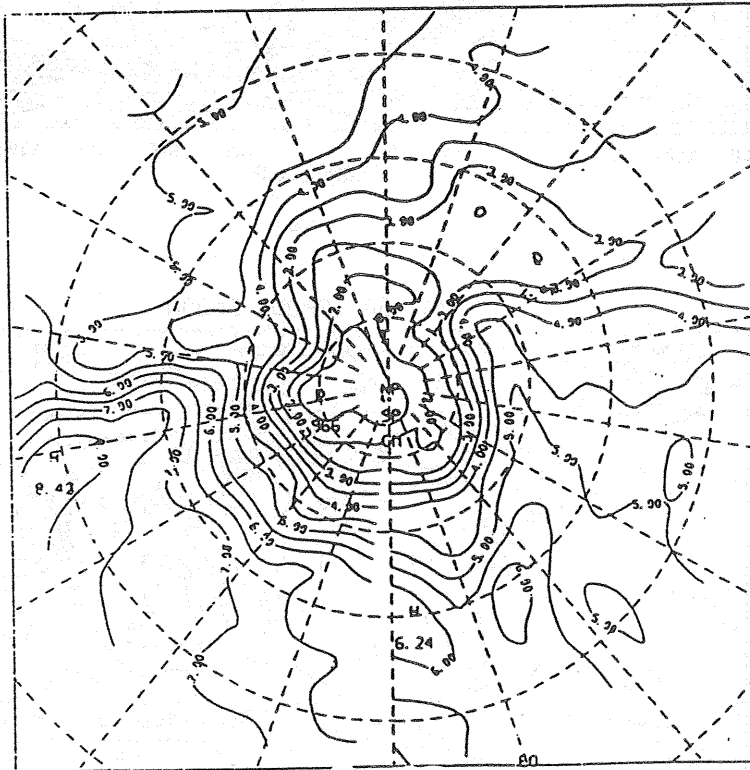
Si la chimie seule régissait le comportement de NO<sub>2</sub>, on devrait s'attendre sur la figure V.3.5a à observer une représentation inverse de la figure représentant NO. Or ce n'est pas le cas ici. NO<sub>2</sub> présente un minimum centré sur le pôle Nord. Une probable incursion d'air riche en NO<sub>2</sub> provenant des régions éclairées de moyenne latitude peut expliquer cette distribution.

NO2 10 (PPBU) EN30N



(a)

NO2 20 (PPBU) EN30N



(b)

Figure V.3.5. Distribution spatiale du rapport de mélange de  $\text{NO}_2$  (ppb) à 00 h TU à  $0^\circ$  Greenwich à 10 hPa (a) et à 20 hPa (b) par projection polaire (Nord).

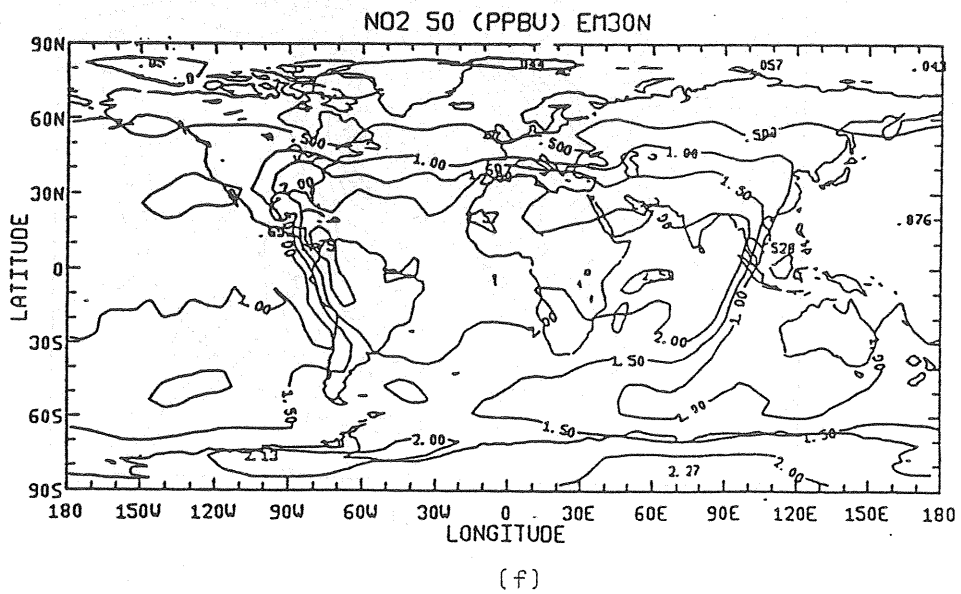
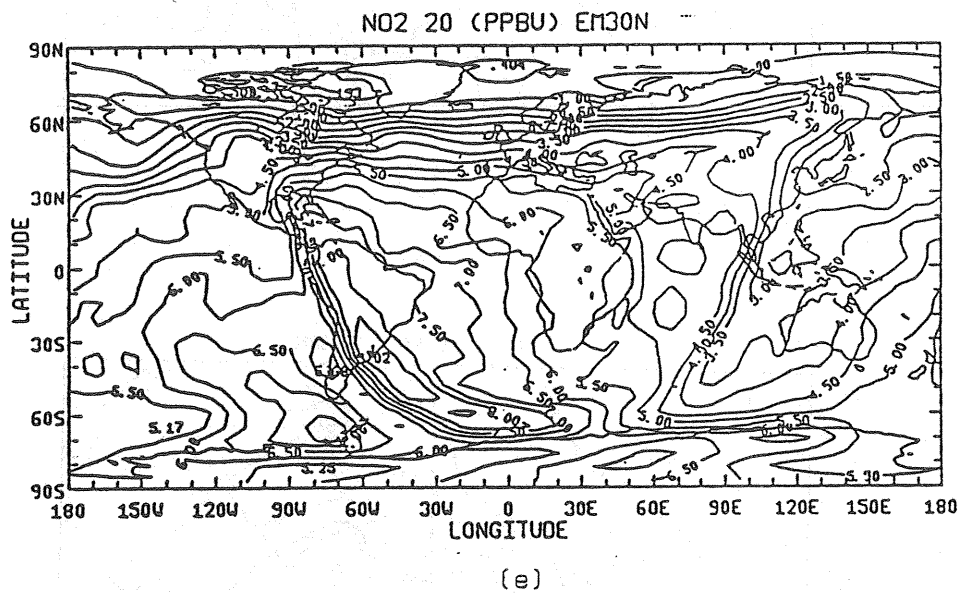
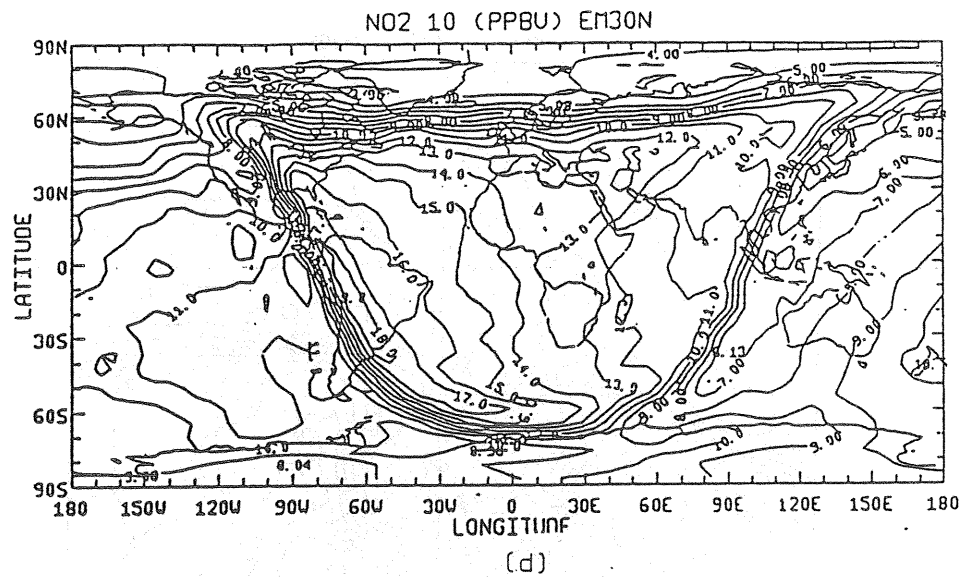
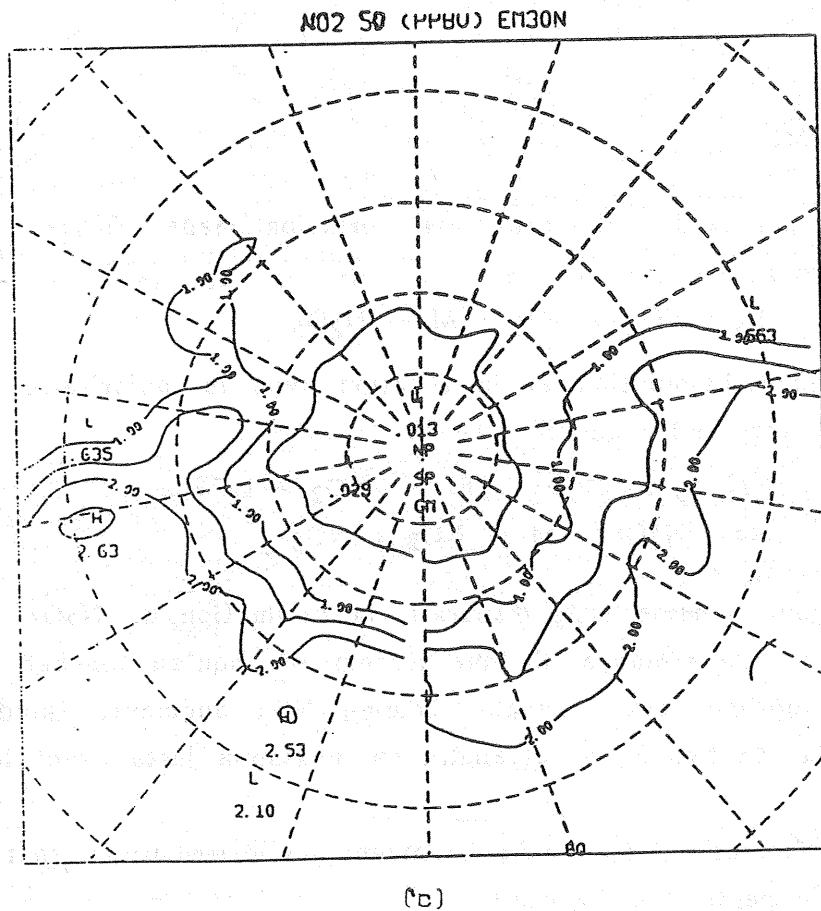
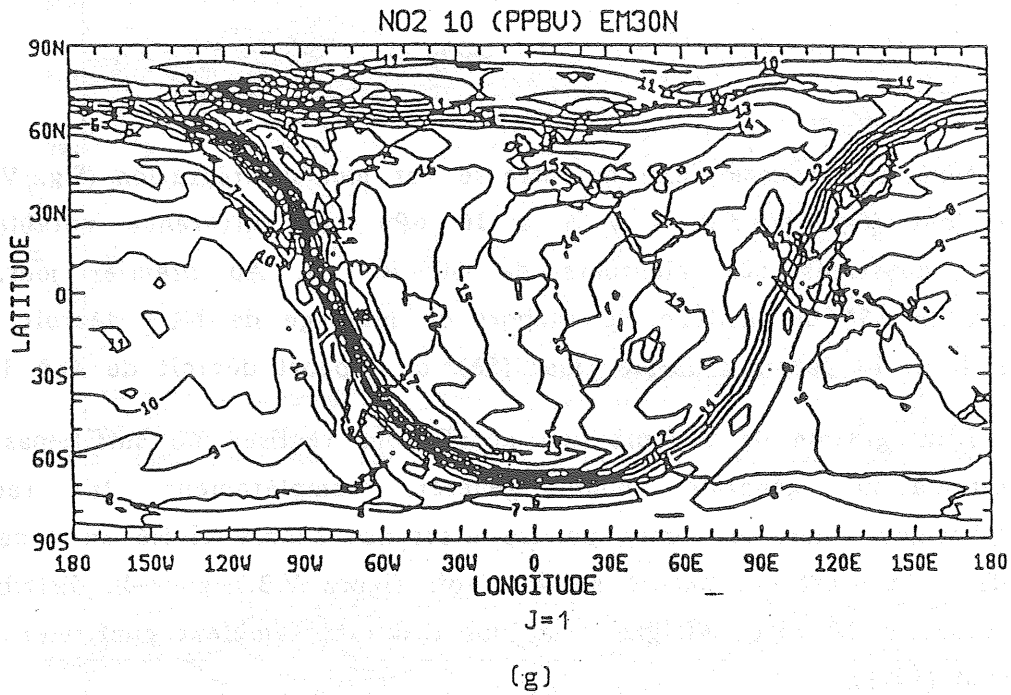


Figure V.3.5. Distribution spatiale du rapport de mélange de NO<sub>2</sub> (ppb) à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa (d), à 20 hPa (e) et à 50 hPa (f) en fonction de la latitude et de la longitude.



**Figure V.3.5c** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $\text{NO}_2$  à 00 h TU à 0° Greenwich à 50 hPa par projection polaire (Nord).

**Figure V.3.5g** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $\text{NO}_2$  à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa et pour le 1er jour d'intégration.



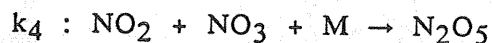
Nous remarquons aussi qu'entre le 1er jour d'intégration (fig. V.3.5g) et le dernier jour (fig. V.3.5d) il y a à 10 hPa une différence notable entre les gradients constatés aux alentours de 50°-60° N. Au premier jour, pour une variation de 15° de latitude, le rapport de mélange de NO<sub>2</sub> décroît du Nord au Sud de 11 à 14 ppb. Au dernier jour (5è), ce rapport décroît de 4 à 13 ppb.

L'intégration de 5 jours que nous avons réalisée ne suffit pas au modèle de circulation générale pour générer complètement le réchauffement stratosphérique. Ainsi le vortex polaire n'est pas encore divisé en 2 cellules et le réchauffement n'est pas encore atteint (voir figure V.3.7 pour la distribution de la température à 10 hPa). Malgré cela, nos résultats semblent confirmer les mesures de Noxon (1978).

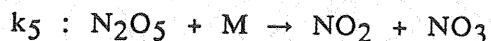
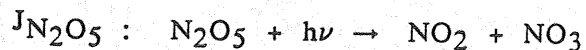
Aux plus basses altitudes (50 hPa), les gradients sont beaucoup plus faibles.

#### Composé N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Le pentoxyde d'azote est principalement formé par la réaction trimoléculaire :



La photodissociation et la réaction avec le majoritaire M constituent ses principales pertes telles que :



Le jour, comme NO<sub>3</sub> disparaît, la production de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'est plus assurée et son rapport de mélange diminue lentement jusqu'au coucher du soleil. La nuit, l'effet photolytique étant annulé, comme NO<sub>3</sub> augmente rapidement, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est formé par la réaction k<sub>4</sub> et atteindra un maximum juste avant le lever du soleil.

Les figures V.3.6.a,b,c,d,e montrent les distributions spatiales, à 3 niveaux différents, du pentoxyde d'azote.

Le modèle simule bien le maximum du rapport de mélange dans les zones situées dans la nuit principalement ici vers les hautes latitudes dans l'hémisphère Nord.

L'effet de la séparation jour-nuit présente des gradients moins faibles que ceux de NO.

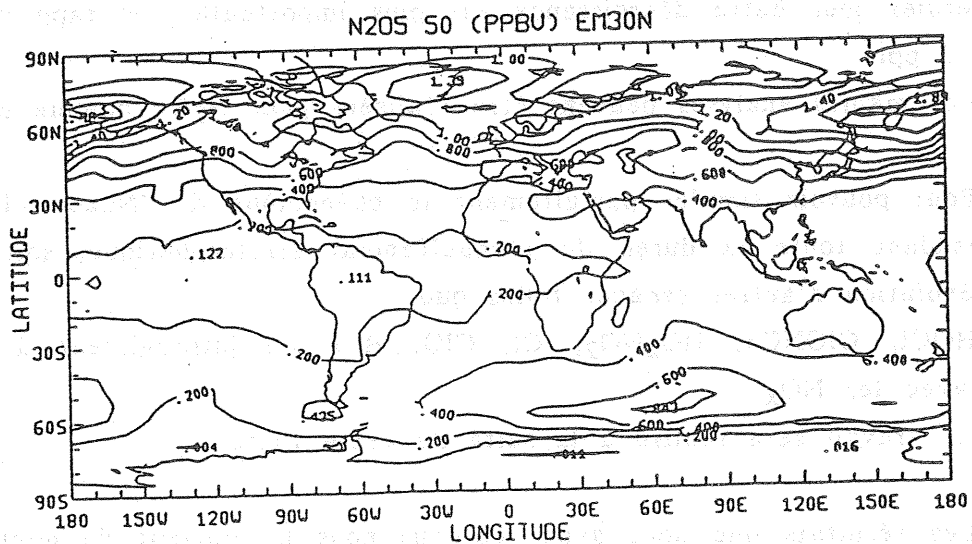
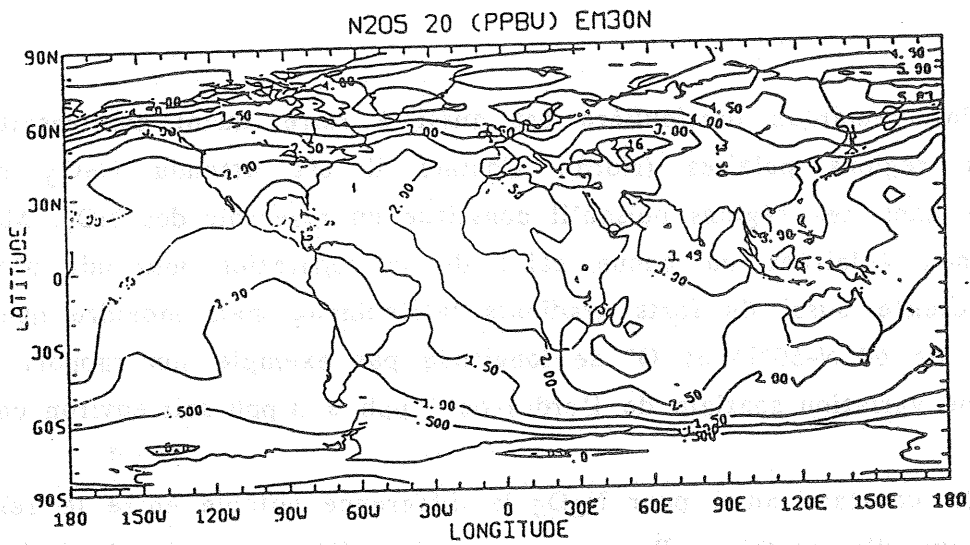
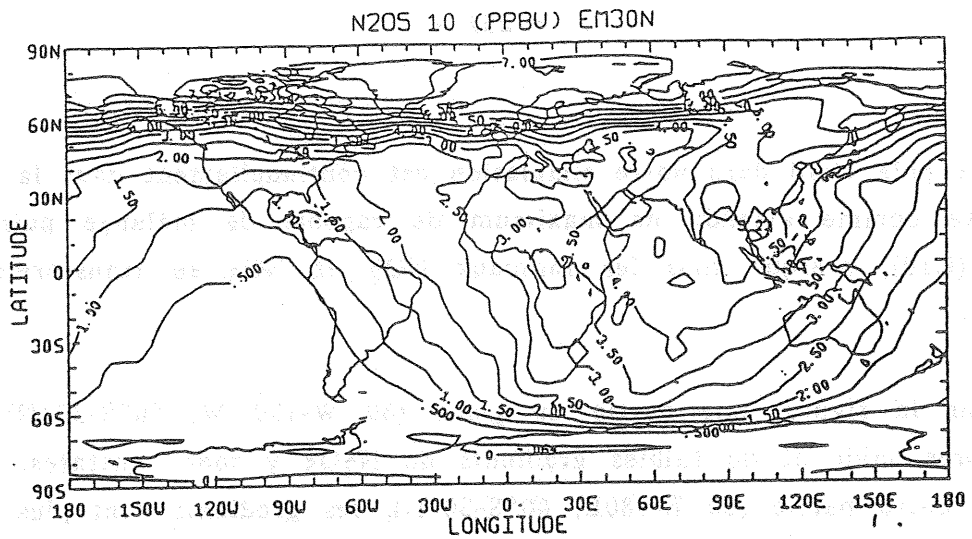


Figure V.3.6. Distribution spatiale du rapport de mélange de  $N_2O_5$  (ppb) à 00 h TU à 10 hPa (a), à 20 hPa (b) et à 50 hPa (c) en fonction de la latitude et de la longitude.

Le pôle Nord dans notre simulation est continuellement dans la nuit,  $N_2O_5$  y présente comme attendu un maximum de rapport de mélange puisque par la réaction (R10), presque tous les radicaux  $NO_2$  et  $NO_3$  se transforme en  $N_2O_5$  (réservoir).

Sur la figure, une partie du globe (60°W-180°W, 60°S-30°N) se trouve dans l'après midi et de faibles gradients de  $N_2O_5$  y sont constatés. Tandis que dans une autre partie (60°E-180°E, 60°S-30°N), les gradients sont plus importants. Ces résultats confirment bien la théorie concernant la variation à haute altitude de  $N_2O_5$ .

Une remarque particulière est aussi à faire, quant aux résultats obtenus dans les régions polaires (Nord). Comme il est attendu  $N_2O_5$  présente un maximum dans ces régions puisqu'il constitue un réservoir des  $NO_x$ . Mais dans les régions non éclairées où aucun effet de la séparation jour-nuit n'est attendu,  $N_2O_5$  présente aussi de forts gradients latitudinaux mais moindre que  $NO_2$ . Aux alentours de 60°N-50°N et 0° de longitude par exemple son rapport de mélange accuse une variation spatiale de l'ordre de 7 ppb à 3 ppb soit environ un facteur 2.

On constate aussi pour  $N_2O_5$  la différence notable entre le 1er jour et le dernier jour d'intégration. Pour une variation d'environ 15° de latitude, au 1er jour le rapport de mélange de  $N_2O_5$  décroît du Nord au Sud de 4 ppb à 2 ppb et au dernier jour cette décroissance est plus importante : le rapport décroît de 7 ppb à 3 ppb.

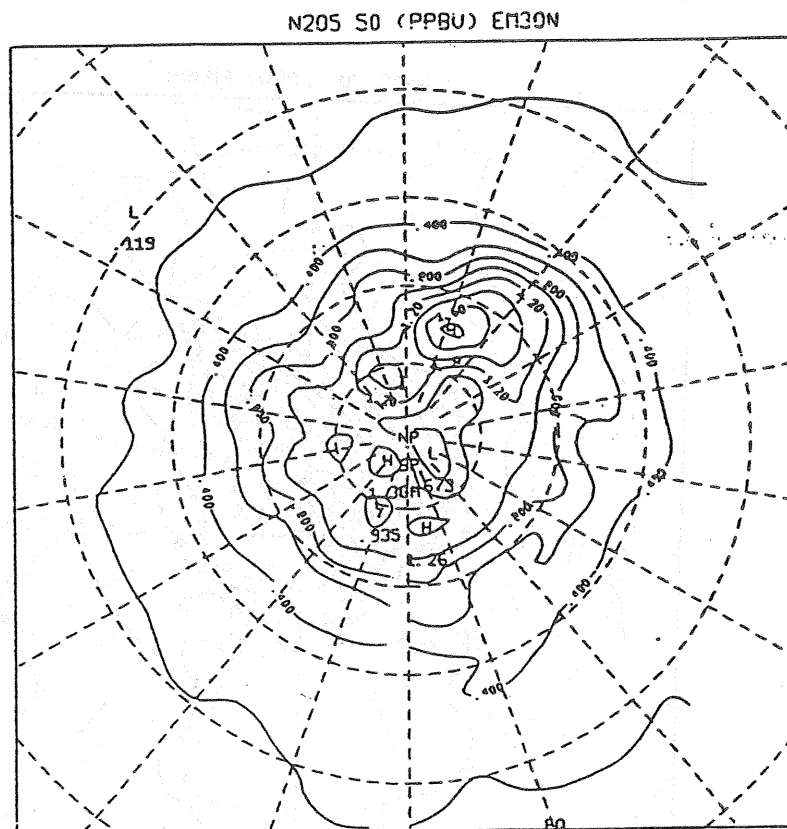
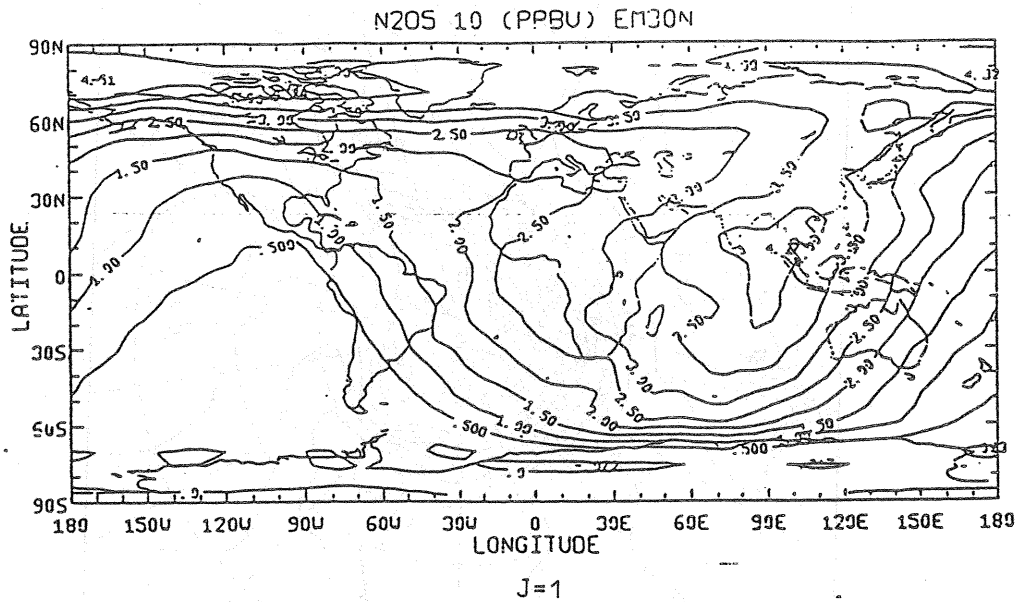
Les mêmes analyses peuvent être réalisées pour  $N_2O_5$  comme pour  $NO_2$ .

Pour pouvoir simuler parfaitement le phénomène de "Noxon cliff", il faut suivre pendant toute la durée du réchauffement stratosphérique, soit environ 10 jours, l'évolution d'autres espèces telles que :

$HOCl$ ,  $ClONO_2$ ,  $HO_2NO_2$ ,  $Cl$ ,  $ClO$ ,  $HCl$  qui interagissent de façon non linéaire avec les  $NO_x$ .

Ce travail sera réalisé à la suite de cette thèse.

Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de mieux cerner la simulation à 3 dimensions de la distribution temporelle et spatiale de certaines espèces chimiques pour pouvoir aborder nos futurs projets qui sont l'interprétation des mesures satellitaires réalisées par la mission UARS en 1991.



**Figure V.3.5g** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $\text{NO}_2$  à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa et pour le 1er jour d'intégration.

**Figure V.3.6f** Distribution spatiale du rapport de mélange de  $\text{N}_2\text{O}_5$  calculée par le modèle à 3 dimensions à 00 h TU à 0° Greenwich à 50 h Pa par projection polaire (Nord).

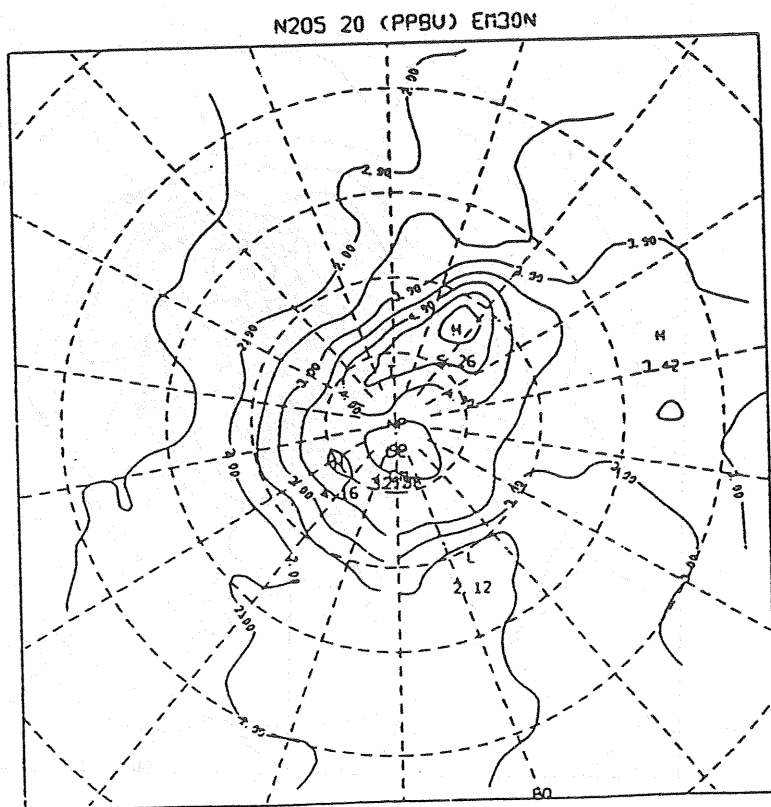
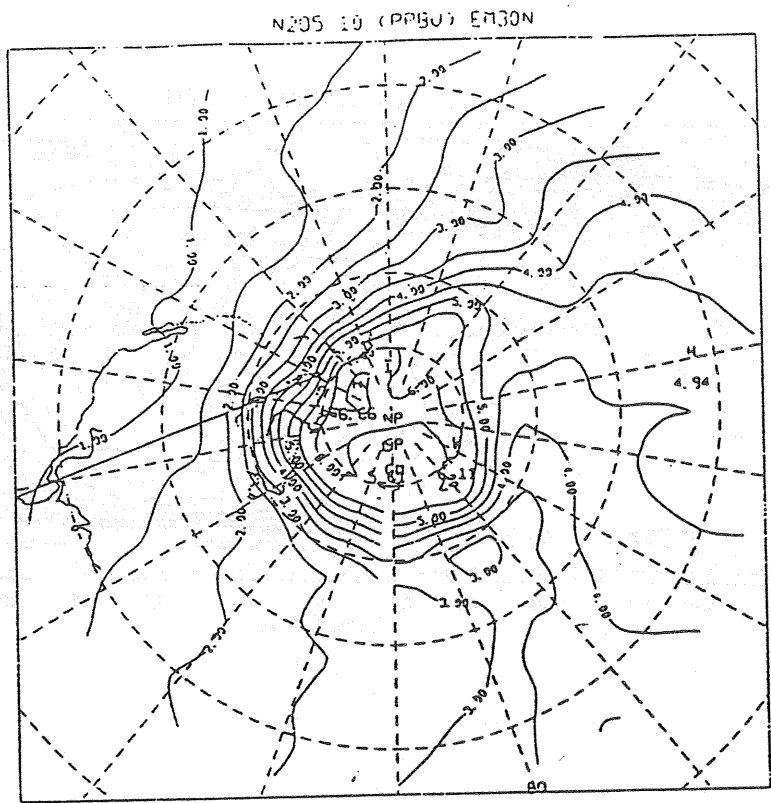


Figure V.3.6. Distribution spatiale du rapport de mélange de N205 à 00 h TU à 0° Greenwich à 10 hPa (d) et à 20 hPa (e) par projection polaire Nord.

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette thèse, nous avons mis au point un modèle photochimique utilisant une nouvelle méthode d'intégration des équations de continuité des espèces minoritaires de l'atmosphère. Nous avons rendu le modèle standard de telle façon que l'on puisse changer aisément le système photochimique. De ce point de vue, quelque soit le nombre de composés, et quelque soit le nombre de réactions et la forme des réactions, le modèle s'adapte au système. De plus, un gros effort a été fourni pour arriver à établir un algorithme le plus vectorisable possible.

Nous possédons actuellement un outil de base servant soit à être appliqué aux calculs locaux (profil ou variation diurne sans l'effet de transport) soit à être couplé avec un modèle dynamique à une, deux ou trois dimensions.

Dans le premier chapitre nous avons rappelé les équations de base régissant l'état de l'atmosphère puis les effets de la dynamique sur les espèces minoritaires. Une description sommaire des modèles à 3 dimensions rencontrés actuellement pour simuler les problèmes aéronomiques accompagnée d'une étude théorique de la photochimie de l'atmosphère et du rappel de la méthode du time-splitting a clos ce chapitre.

Dans le chapitre II, nous avons décrit, étudié et analysé la méthode que nous avons dénommée "méthode semi-implicite symétrique" (SIS). Nous avons ensuite effectué la comparaison des caractéristiques de la méthode SIS et des résultats que nous en avons obtenus dans un exemple de simulation, avec les résultats de la méthode de Gear qui, jusqu'à l'heure actuelle semble la plus adaptée aux caractères dits "stiff" des problèmes aéronomiques à variations diurnes. Nous avons montré que la méthode SIS est aussi stable et plus rapide que cette dernière.

Une validation du modèle, par comparaison des résultats avec ceux d'autres modèles aéronomiques, vu avec des mesures, nous a permis de conclure que la méthode pouvait être utilisée de façon opérationnelle comme modèle de boîte.

Dans une troisième partie nous avons utilisé le modèle photochimique pour simuler les variations diurnes et le profil de certains composés que nous avons comparé par la suite aux mesures effectuées par ballons stratosphériques ou à partir du sol.

Ainsi, la première application concerne la simulation du profil de  $\text{NO}_3$  en mai et en septembre en imposant le profil de température et d'ozone aux valeurs respectives mesurées au printemps et à l'automne. Nous avons pu ainsi montrer que les résultats et les mesures concordent bien, contrairement à l'hypothèse de Noxon proposant que les différences des rapports de mélange observés en mai et en septembre pourraient être dues à des processus photochimiques inconnus.

La deuxième application concerne la modélisation des variations diurnes de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  et la comparaison des résultats avec les mesures effectuées par ballons stratosphériques par les expérimentateurs de la campagne GLOBUS 2. Nous en avons déduit que si dans la matinée les modèles et les mesures concordent bien, l'après-midi de différences notables sont constatées sur  $\text{NO}$ .

La dernière application concerne la modélisation de la variation diurne de l'ozone dans la haute stratosphère et dans la mésosphère (basse et moyenne) dans le but de comparer les résultats théoriques avec les premières mesures effectuées par l'Observatoire de Bordeaux par micro-ondes de 50 à 75 km. Nous en avons conclu que de 50 à 60 km, les mesures restent supérieures aux valeurs théoriques et qu'à partir de 60 km les valeurs mesurées dépassent les résultats du modèle à midi, alors qu'à minuit il se produit le contraire.

Le chapitre IV est consacré à l'étude d'une première intégration du modèle photochimique ou de boîte dans un modèle unidimensionnel paramétrisant l'effet du transport vertical. De tels modèles constituent un outil important pour l'étude de l'effet des nouvelles réactions chimiques sur le comportement de l'ozone dans les domaines d'altitude où les constantes de temps photochimique et dynamique sont du même ordre et où par conséquent un modèle photochimique sans transport ne peut être utilisé. Nous avons par ailleurs comparé nos résultats avec des mesures. Un bon accord existe sauf dans quelques cas, citons par exemple  $\text{HCl}$  dans la moyenne stratosphère.



Si de 50 à 55 km la variation jour-nuit (normalisée à la valeur de nuit) des valeurs théoriques reste inférieure à celle des mesures, de 70 à 75 km on constate le contraire. Par contre à 60 et à 65 km le modèle et les mesures concordent parfaitement.

La dernière partie de cette thèse traite de la modélisation à 3 dimensions de certains constituants minoritaires. Nous avons réalisé le premier couplage du modèle de boîte avec un modèle de circulation générale. Nous avons tenté par la suite d'effectuer une première simulation avec variations diurnes du phénomène "Noxon Cliff".

Nous avons mis en évidence, les probables contributions, très pointues, de la dynamique dans la répartition polaire à certains niveaux (10 hPa et 20 hPa) de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Nous avons constaté aussi, dans certaines régions continuellement non exposées aux rayonnements solaires, de forts gradients latitudinaux des rapports de mélange de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{N}_2\text{O}_5$  simulés. Ceci semble confirmer les mesures de Noxon (1978) et Noxon (1979) qui ont observé une variation brusque spatiale de  $\text{NO}_2$  pendant le réchauffement stratosphérique apparaissant sporadiquement au mois de février.

Les premiers résultats de cette simulation sont très encourageants. A la suite de cette thèse nous améliorerons notre système photochimique (intégration des autres  $\text{NO}_y$  et des  $\text{Cl}_x$ ). Nous intégrerons également d'autres constituants sources, ceci dans la perspective d'interprétation des futures mesures satellitaires réalisées par la mission UARS.

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**

ANNEXE II.5.2

et

ANNEXE II.6.1

1. Détermination de l'intervalle de stabilité absolue de la méthode d'Euler explicite.

Pour résoudre numériquement :

$$\frac{dy}{dt} = f(t,y)$$

Cette méthode s'écrit :

$$y_{n+1} - y_n = h f_n \quad \text{où } f_n = f(t_n, y(t_n))$$

L'équation sur l'erreur globale s'écrit :

$$\tilde{e}_{n+1} - \tilde{e}_n = h \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_n \tilde{e}_n + \Psi_{n+1} = T_{n+1} - E_{n+1}$$

En posant  $\lambda = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_n$  et en majorant  $\Psi_{n+1}$  par une constante  $\Psi$ .

On obtient :

$$\tilde{e}_{n+1} + (-1-h\lambda) \tilde{e}_n = \Psi \quad (a)$$

dont la solution générale est :

$$\tilde{e}_n = \alpha r^n - \frac{\Psi}{h\lambda} = \alpha r^n + \text{constante} \quad (b)$$

où  $r$  est la solution de (a) sans le second membre  $\Psi$  en posant :

$$\tilde{e}_{n+1} = r^{n+1} \text{ tel que}$$

$$r^{n+1} = (1+h\lambda) r^n$$

$$r = 1 + h\lambda$$

La condition de stabilité absolue pour Euler explicite s'écrit ( $\tilde{e}_n$  suite décroissante) :

$$|r| < 1 \text{ soit } |1+h\lambda| - 1 < 0$$

On vérifie aisément dans ce cas que sur l'axe réel :

$$-2 < h\lambda < 0 \quad \text{soit} \quad -2 < h|\lambda| < 0$$

On écrit finalement que l'intervalle de stabilité absolue de la méthode d'Euler explicite est :

$$I_e = ]-2, 0[$$

Et la condition de stabilité absolue est :

$$h\lambda < 0 \text{ soit } \lambda < 0$$

$$h\lambda > -2 \text{ ou } h < \frac{2}{|\lambda|}$$

~~h < 0~~  
d < 0 : -hd > -2  
h > 2  
h < 2/d

ou dans le plan complexe et pour une seule équation différentielle :

$$h < \frac{2}{|\text{Re}\lambda|}$$

d > 0 h d >

### 2. Cas d'Euler implicite

Dans ce cas la méthode numérique s'écrit :

$$y_{n+1} - y_n = hf_{n+1}$$

De façon analogue à la précédente l'équation sur l'erreur globale s'écrit :

$$\tilde{e}_{n+1} (1-h\lambda) - \tilde{e}_n = \Psi_{n+1} = T_{n+1} - E_{n+1}$$

de même solution générale :

$$\tilde{e}_n = \alpha r^n - \frac{\Psi}{h\lambda}$$

206

266

344

avec  $r = \frac{1}{1-h\lambda}$

La condition de stabilité absolue s'écrit

$$|r| = \frac{1}{|1-h\lambda|} < 1$$

Soit sur l'axe réel  $|1-h\lambda| - 1 > 0$

On en déduit que :

$$h\lambda < 0 \quad \text{ou} \quad h\lambda > 2$$

L'intervalle de stabilité absolue est :

$$I_i = ]-\infty, 0 [ \cup ] 2, +\infty [$$

La condition de stabilité absolue est :

$$h\lambda < 0 \quad \text{soit} \quad \lambda < 0$$

ou

$$h\lambda < 2 \quad \text{soit} \quad \lambda > \frac{2}{h}$$

Ces 2 conditions ne sont pas des conditions restrictives pour  $h$  comme celle d'Euler explicite. Pour ces raisons, on dit toujours que la méthode d'Euler implicite est stable absolument quelque soit  $h$ .

## ANNEXE II.7.1

Pour pouvoir étudier la majoration de l'erreur locale  $\vec{T}_{n+1}$  utilisons la définition des 2 normes suivantes et leurs propriétés :

- la norme vectorielle :

$$\| \cdot \|_v : \mathbb{R}^q \rightarrow \mathbb{R} \quad (\text{indice } v : \text{vectorielle})$$

- la norme matricielle

$$\| \cdot \|_m : \mathbb{R}^{q \times q} \rightarrow \mathbb{R} \quad (\text{indice } m : \text{matricielle})$$

Supposons que les 2 normes soient constantes selon la définition suivante :

Si  $\vec{v} \in \mathbb{R}^q$  et  $M \in \mathbb{R}^{q \times q}$  les 2 normes sont constantes si :

$$\| M\vec{v} \|_v \leq \| M \|_m \cdot \| \vec{v} \|_v$$

On sait par ailleurs que le rayon spectral  $\rho(M)$  d'une matrice carrée (Stewart, 1973)  $M$  possède la propriété suivante :

$$\rho(M) \leq \| M \|_m$$

En appliquant cette définition à  $\vec{T}_{n+1}$  dont l'expression est :

$$\vec{T}_{n+1} \equiv \vec{y}_n \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n$$

On obtient :

$$\| \vec{T}_{n+1} \|_v \equiv \| \vec{y}_n \|_v \left\| \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\|_v \leq \| \vec{y}_n \|_v \left\| \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\|_m$$

Si  $(M(t))_n = \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n$  alors

$$\| \vec{T}_{n+k} \|_v \leq \| \vec{y}_n \|_v \rho((M(t))_n) \leq \| \vec{y}_n \|_v \cdot \left\| \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\|$$

or

$$\rho \{ (M(t))_n \} = \rho \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\}$$

$$= \max \left\{ \left| \lambda_j \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\} \right| \right\}$$

$j=1,2,\dots,q$  ( $q$  : ordre de la matrice)

Admettons que  $\rho (M(t))_n \neq 0$ , comme le rayon spectral est toujours positif on a :

$$\rho \left\{ \left( \frac{\partial}{\partial t} A(t) \right)_n \right\} = \left| \left( \frac{\partial}{\partial t} \rho(A(t))_n \right) \right|$$

Finalemment :

$$\left\| \vec{T}_{n+1} \right\| \leq \left\| \vec{y}_n \right\|_v \left| \left( \frac{\partial}{\partial t} (\lambda A(t)) \right)_n \right|$$

**PAGE VIDE**



**LEAVE BLANK**



## REFERENCES

- Aimedieu, P., Rigaud P. and Barat J., The Sunrise Ozone Depletion Problem of the Upper Stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 8, pp 787-789, 1981.
- Allen, M., Jonathan I.L. and Yung Y.L., The Vertical Distribution of Ozone in the Mesosphere and Lower Termosphere, *J. Geophys. Res.*, 89, pp 4841-4872, 1984.
- Bates, D.R., and Nicolet M., Atmospheric Hydrogen, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 62, 106, 1950 A.
- Bates, D.R., Witherspoon, A.E., The photochemistry of source minor constituents of the Earth's Atmosphere ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), *Mon. Notic. Roy. Astron. Soc.*, 112, 101, 1952.
- Brasseur, G., and Solomon S., *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Second Edition, D. Reidel Publishing Company, 1984.
- Cariolle, D., Modèle unidimensionnel de chimie de l'ozone, rapport interne de l'Etablissement d'Etudes et de Recherches Météorologiques, 1979.
- Cariolle, D. et Déqué M., Présentation d'un modèle de circulation générale couplé troposphère-stratosphère, Note de travail de l'Etablissement d'Etudes et de Recherches Météorologiques, n° 79, 1984.
- Cariolle, D. and Déqué M., Southern Hemisphere Medium-Scale waves and Total Ozone Disturbances in a Spectral General Circulation Model, *J. Geophys. Res.*, 91, pp. 10825-10846, 1986.
- Cariolle, D., Lasserre-Bigorry A., Royer J.F. and Geleyn J.-F., A GCM simulation of the springtime antarctic ozone decrease and its impact on midlatitudes, submitted to *J. Geophys. Res.*, 1989.
- Ciarlet, P.G., *Introduction à l'analyse numérique matricielle et à l'optimisation*, Masson 1985.
- Dodes, I.A., *Numerical Analysis for Computer Science*, North Holland, 1980.

Ehhalt, D.H. and Tonnisson A., Hydrogen and carbon compounds in the stratosphere, Proceedings of the Nato Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone : its variation and Human influences, US Dept. of transportation, 1980.

Frédéricq, J.F. and R.D. Hudson, Dissociation of Molecular Oxygen in the Shumann-Runge Bands, J. Atmos. Sci., 37, 1099-1106, 1980.

#### GEAR

The numerical Integration of ODE, Math. Comp., 21, 146-156, 1967.

Algorithm 407, DIFSUB for solution of ODE, Comm. ACM., 14, 185-190, 1971a.

The Automatic Integration of ODE, Comm. ACM, 14, 176-179, 1971b.

Numerical integration of Stiff ODE, University of Illinois Dept. of Computer Science Report n° 221, 1967.

The numerical integration of ODE of various orders, Report ANL-7126, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, 1966.

Simultaneous numerical, solution of DAE.

Gille, J.C., Russel III J.M., Bailey P.L., Remsberg E.E., Gordley L.L., Evans W.F.J., Fischer H., Gandrud B.W., Girard A., Harries J.E., and Beck S.A., Accuracy and precision of the nitric acid concentrations determined by the Limb Infrared Monitor of the Stratosphere Experiment on NIMBUS 7, J. Geophys. Res., 89, pp. 5179-5190, 1984b.

Golub, H.G., Meurant A.G., Résolution numérique des grands systèmes linéaires, Eyrolles, 1983.

Grose, W.L., Turner R.E., and Nealy J.E. Transport processes in the stratosphere : Model simulations and comparisons with satellite observations, in Proceedings of the International Middle Atmosphere Symposium, Kyoto, Japan, 1984.

Grose, K. and Brasseur G., Ozone during sudden stratospheric warmings : A three-dimensionnal simulation, in Atmospheric Ozone, Edited by C.S. Zerefos and A. Ghazi, pp. 28-32, D. Reidel, Dordrecht, 1985.

- Hack, N., Wagner Gg and Hoyer mann K., Reaktionen von wasserstoffatomen mit hydroperoxyradikalen, I, Bestimmung der spezikischen geschwindigkeitskonstanten der reaktionskanale, Ber Bunsenges Phys. Chem., 82, pp 713-719, 1978.
- Heaps, W.S. and T.J. McGee, Progress in stratospheric hydroxyl measurement by balloon-borne lidar, J. Geophys. Res., 90, 7913-7922, 1985.
- Henrici, P., Elements of numerical analysis, John Wiley and Sons, 1964.
- Holton, J.R., An Introduction to Dynamic Météorology, Second Edition, Academic Press, 1979.
- JPL. Publication 87-41, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Nasa, 1987.
- Ko., M.K.W. and N.D. Sze, Effect of recent data revisions on stratospheric modeling, Geophys. Res. Lett., 10, 341)344, 1983.
- Kunde, V.G., J.C. Brasunas, W.C. Magune, J.R. Herman, S.T. Massie, M.M. Abbas, L.W. Herath and W.A. Shaffer, Measurement of nighttime stratospheric  $N_2O_5$  from infrared emission spectra, Geophys. Res. Lett., 15, 1177-1180, 1988.
- Lambert, J.D., Computatinnal Methods in Ordinary Differential Equations, John Wiley and Sons, London, 1974.
- Lascaux, P. et Theodor R., Analyse numérique matricielle appliquée à l'Art de l'Ingénieur, Tome 1, Masson, 1986.
- Leroy H., Mahlman J.D., and Moxim J.W., A preliminary report on the numerical simulation of the three dimensionnal structure and variability of Atmospheric  $N_2O$ , Geophys. Res. Lett., 6, pp. 155-158, 1979.
- Liouville, J., Journal de Math. Pures et Appliquées, 3, 342, 1938.
- Logan, J.A., Prather M.J., Wofsy S.C. and McElroy M.B., Tropospheric chemistry : A global perspective, J. Geophys. Res., 86, pp. 7210-7254, 1981.
- Louis, J.F., London J. and Danielson E.F., The Interaction of radiation and the Meridionnal circulation of the Stratosphere, Proceedings of the IAMAP/IAPSO combined First Special Assemblies, Melbourne, Australie, II, pp. 1205-1214, 1974.

- Madronich, S., D.R. Hastie, H.I. Schiff and B.A. Ridley, Measurement of the photodissociation coefficient of  $\text{NO}_2$  in the atmosphere, II Stratospheric measurements, *J. Atmos. Chem.*, 3, 233-245, 1985.
- Mahlman, J.D. and Moxim W.J., Tracer Simulation Using a Global general circulation Model. Results from a Mid latitude Instantaneous Source Experiment, *J. Atmos. Sci.*, 35, 1978.
- Mahlman, J.D., Levy II H.B., and Moxim W.J., Three dimensionnal trace structure and behavior as simulated in two ozone precursor experiments, *J. Atmos. Sci.*, 37, pp. 655-685, 1980.
- Miller, C., Meakin P., Franks R.G.E. and Jesson J.P., The fluorocarbon-ozone theory-V. One-dimensional modelling of the atmosphere : The base case, *Atmos. Environ.*, 12, pp. 2481-2500, 1978.
- Mitchell, A.R., *Computational Methods in Partial Differential Equations*, John Wiley and Sons, 1969.
- Natarajan M., Callis L.B., Boughner R.E., and Russel III.M., Stratospheric photochemical Studies Nimbus 7 Data, 1. Ozone Photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 91, pp. 1153-1166, 1986.
- Nicolet, M. and Cieslik S., The photodissociation of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere, *Planet. Space Sci.*, 28, pp. 105-115, 1980.
- Noxon, J.F., Stratospheric  $\text{NO}_2$  : 2-Global behavior, *J. Geophys. Res.*, 84, pp. 5067-5076, 1979a.
- Noxon, J.F., Marovich E. and Norton R.B., Effect of Major Warming Upon Stratospheric  $\text{NO}_2$ , *J. Geophys. Res.*, 84, pp. 7883-7888, 1979 b.
- Noxon, J.F., Henderson W.R. and Norton R.B., Stratospheric  $\text{NO}_2$  : 3-The effects of Large-Scale Horizontal Transport, *J. Geophys. Res.*, 88, pp. 5240-5248, 1983.
- Nougier, J.P. *Méthodes de calcul numérique*, Masson, 1983.
- Prather, M.J., Ozone in the Upper Stratosphere and Mesosphere, *J. Geophys. Res.*, 86, pp 5325-5338, 1981.

- Ralston, A., A first course in numerical analysis, Mc GrawHill, 1965.
- Ramaroson, R.A., Méthodes d'intégration des Equations de continuité dans un modèle unidimensionnel, rapport de stage de DEA, 1985.
- Ramaroson, R.A., Pirre M. and Cariolle D., A method adapted to the new generation of supercomputers to model the diurnal variation of the constituents in the middle atmosphere, Terra Cognita, 7, 560, 1987.
- Richtmeyer, R.D. and Morton K.W., Difference Method for initial value problems, Wiley, 1967.
- Rigaud, P., Photodissociation de l'ozone au moment du lever du soleil entre 40 et 65 km d'altitude, Ann. Geophys., 30, pp 319-328, 1974.
- Schlesinger, M.E., and Mintz Y., Numerical simulation of Ozone production, transport and distribution with a global general circulation model, J. Atmos. Sci., 36, pp. 1325-1361, 1979.
- Shimazaki, T. and A.R. Laird, A model calculation of the diurnal variation in minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere including transport effects, J. Geophys. Res., 75, pp. 3221-3235, 1970 (see also, 77, pp. 276-277, 1972).
- Shimazaki, T., Ogawa, T., On the theoretical model of vertical distribution of minor neutral constituents concentration in the stratosphere, NOAA Tech. Memo. TMERLOD-20, 35 pp., 1974b.
- Shimazaki, T., The photochemical time constants of minor constituents and their families in the middle atmosphere, J. Geophys. Res. 46, n° 2, pp. 173-191, 1984.
- Shimazaki, T., Minor constituents in the Middle Atmosphere, D. Reidel Publishing Company, 1985.
- Sridharan, U.C., Qin L.X. and Kaufman F., Kinetics and product channels of the reactions of HO<sub>2</sub> with O and H atoms at 296 K, J. Phys. Chem., 86, pp 4569-4574, 1982.

Stewart, G.W., Introduction to matrix computations, Academic Press, 1973.

Tuck, A.K., A comparison of one-two-and three dimensionnal model representations of Stratospheric gases, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A290, pp. 447-494, 1979.

Turco, R.P., Whitten, R.C., A comparison of several computation techniques for solving some common aeronomic problems, J. Geophys. Res., 79, n° 22, pp. 3179-3185, 1974.

Vaughan, G., Mesospheric ozone-theory and observation, Quart. J.R. Met. Soc., 110, pp 239-260, 1984.

Wayne, R.P., Chemistry of Atmospheres, Clarendon Press, 1985.

Weinstock, E.M., M.J. Philipps and J.G. Anderson, In situ observations of ClO in the stratosphere : A review of recent results, J. Geophys. Res., 86, 7273-7278, 1981.

WMO., Atmospheric Ozone, 1986.