



Virginie BUCHARD

Rayonnement solaire ultraviolet :
mesure et modélisation des fréquences
de photolyse de NO₂

Responsable de stage : Mme Colette Brogniez

Mes plus grands remerciements vont à Mme Colette Brogniez pour m'avoir si gentiment guidée tout au long de ce stage ainsi que pour toutes les remarques judicieuses qu'elle a pu m'apporter.

Je remercie également Mr Bernard Bonnel pour sa coopération et son aide précieuse tout au long de ce stage.

Enfin, je remercie toutes les personnes du Laboratoire d'Optique Atmosphérique qui m'ont aidée tout au long de mon stage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	4
I LES MECANISMES DE PRODUCTION ET DE DESTRUCTION DE L'OZONE TROPOSPHERIQUE	5
1) PRODUCTION DE L'OZONE TROPOSPHERIQUE	6
2) DESTRUCTION DE L'OZONE TROPOSPHERIQUE	6
II NOTIONS FONDAMENTALES EN PHYSICO-CHEMIE ATMOSPHERIQUE	7
1) LA PHOTOLYSE.....	7
2) LE FLUX SPHERIQUE	8
2.a <i>Notion d'éclairement</i>	8
2.b <i>Définition du flux sphérique</i>	9
3) SECTION EFFICACE D'ABSORPTION – RENDEMENT QUANTIQUE	10
3.a <i>Section efficace d'absorption</i>	10
3.b <i>Rendement quantique</i>	10
4) AUTRES DEFINITIONS	10
4.a <i>L'épaisseur optique des aérosols</i>	10
4.b <i>Le coefficient d'Angström</i>	10
4.c <i>L'albédo de diffusion</i>	10
III METHODES DE DETERMINATION DES FREQUENCES DE PHOTOLYSE	11
1) ACTINOMETRIE CHIMIQUE	11
2) RADIOMETRIE	11
3) SPECTORADIOMETRIE	11
IV METHODE DE CALCUL DE FLUX SPHERIQUES	13
1) LE FLUX SPHERIQUE DIRECT.....	13
2) LE FLUX SPHERIQUE REFLECHI	13
3) LE FLUX SPHERIQUE DIFFUS	14
V ANALYSE DES RESULTATS POUR LA PHOTOLYSE DU DIOXYDE D'AZOTE	15
1) LA CAMPAGNE DE MESURE INTERREGIII	15
1.a <i>Comparaison des fréquences de photolyse de NO₂ mesurées et calculées</i>	16
1.b <i>Etude des différentes composantes</i>	18
2) MESURES EFFECTUEES SUR LE TOIT DU LOA	22
2.a <i>Comparaison des fréquences de photolyses de NO₂ mesurées et modélisées</i>	22
2.b <i>Sensibilité du coefficient de diffusivité r_{dd}</i>	24
V CONCLUSION	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

Introduction

Il y a environ deux milliards d'années, l'ozone a permis l'apparition de la vie sur les continents en arrêtant le rayonnement solaire ultraviolet. Cependant il faut distinguer l'ozone qui se situe dans la stratosphère de l'ozone qui se situe dans la troposphère. L'ozone troposphérique peut avoir des effets nocifs pour la santé et être à l'origine de pics de pollution photochimique.

Durant les mois de mai et juin 2003, une campagne de mesure de la qualité de l'air (Interreg III) fut organisée dans la région du Rhin Supérieur afin de comprendre les phénomènes de pollution photochimique et notamment la pollution par l'ozone. En effet, depuis plusieurs années il apparaît de plus en plus de phénomènes de pollution par l'ozone chaque été.

Durant cette campagne, deux laboratoires ont effectué, à l'aide de radiomètres, des mesures de fréquences de photolyse du dioxyde d'azote NO_2 , gaz à l'origine de la production d'ozone dans la troposphère. Pour sa part, le LOA a effectué des mesures de flux plan avec un spectroradiomètre. L'analyse des mesures obtenues durant cette campagne a montré un désaccord entre les radiomètres ainsi qu'entre les radiomètres et le spectroradiomètre. Pour mieux comprendre ce désaccord, une seconde campagne de mesures a été organisée sur la terrasse du LOA en juillet 2004.

L'objectif de mon stage a été de calculer des fréquences de photolyse du dioxyde d'azote à l'aide d'une méthode de calcul de flux sphériques, couplant la mesure de flux plans faite par un spectroradiomètre et la simulation à partir d'un code de transfert radiatif, afin de comparer la mesure et le calcul.

I Les mécanismes de production et de destruction de l'ozone troposphérique

Il faut distinguer l'ozone qui se situe dans la stratosphère de l'ozone qui se situe dans la troposphère.

L'ozone stratosphérique se situe dans les hautes couches de l'atmosphère (la stratosphère) et est indispensable à la vie sur terre (figure (I-1)). En effet, ce gaz filtre les rayons ultraviolets émis par le soleil.

L'ozone troposphérique se situe dans les basses couches de l'atmosphère (la troposphère : la partie de l'atmosphère dans laquelle nous vivons) et est un polluant de l'air (figure (I-1)). C'est un polluant secondaire, c'est-à-dire qu'il n'est pas ou très peu émis en tant que tel par des sources naturelles ou anthropiques mais qu'il résulte de réactions chimiques mettant en cause des polluants primaires, principalement les oxydes d'azote.

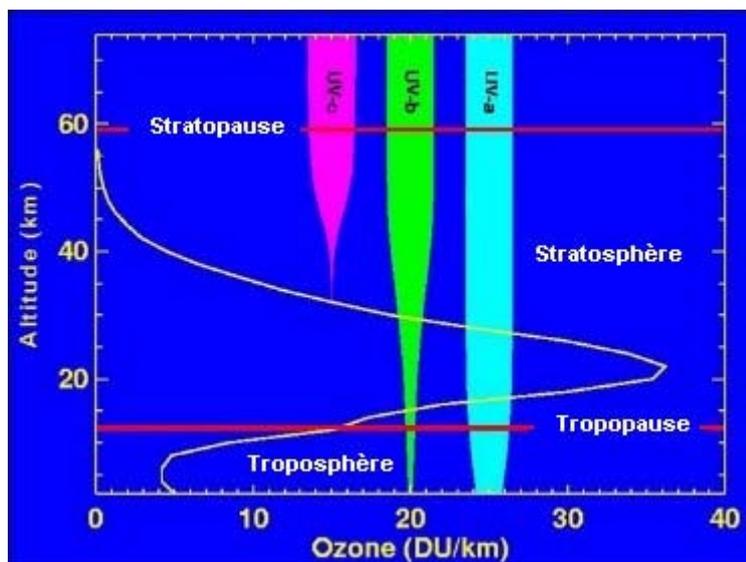


Figure (I-1) : profil vertical de l'ozone.

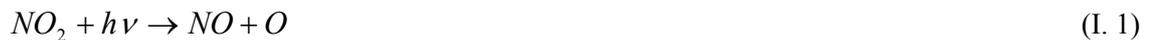
La concentration en ozone décroît légèrement dans les premiers kilomètres, puis s'accroît fortement pour présenter un maximum entre 20 et 30 km. Environ 10% de l'ozone se situe dans la troposphère et 90% dans la stratosphère.

Remarque DU = Dobson Unit.

1) Production d'ozone troposphérique

La présence de l'ozone dans la troposphère a d'abord été attribuée à des transferts dynamiques d'ozone stratosphérique. En fait, il semble que seulement 10% de l'ozone troposphérique proviennent de la stratosphère. Les 90% restants se forment à proximité du sol, et résultent de réactions chimiques mettant en cause des polluants primaires, principalement les oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote sont d'origines naturelles (orages, incendies de forêts...) ou produits par les activités humaines (combustion des hydrocarbures pour le transport ou le chauffage...)

La production directe d'ozone résulte de la seule réaction de recombinaison d'un atome d'oxygène O avec une molécule d'oxygène O₂, en présence d'un troisième corps M (O₂ ou N₂) qui stabilise les produits de la réaction (I, 1). Dans la basse troposphère l'atome d'oxygène nécessaire est produit à partir de la photodissociation (ou photolyse) (cette notion sera définie dans le paragraphe II-1) du NO₂ (I, 2) sous l'action du rayonnement ultraviolet ($\lambda \leq 400nm$).



2) Destruction de l'ozone troposphérique

La nuit, en l'absence de rayonnement solaire, l'ozone est détruit en présence de monoxyde d'azote qui donne du dioxyde d'azote, selon la réaction :



Plus le rayonnement est intense et plus la concentration d'ozone augmente (I. 1 et I. 2). Toutefois, l'ozone peut être détruit par le monoxyde d'azote selon la réaction (I. 3) à proximité plus ou moins immédiate de sources d'émissions. En milieu urbain, le NO et le NO₂ sont principalement rejetés par les transports, les zones industrielles et le chauffage urbain. Sous l'effet du vent, il arrive qu'ils soient transportés hors des villes, influant sur la concentration dans les campagnes. Dans ce cas, l'ozone produit par les villes et entraîné par le vent, se retrouve dans les campagnes sans pouvoir être détruit par le NO (car peu émis), et s'accumule.

II Notions fondamentales en physico-chimie atmosphérique

Nous rappelons ici quelques notions fondamentales nécessaires à la compréhension de la suite du texte.

1) La photolyse

La photolyse est un processus de destruction des espèces chimiques.

Tout d'abord, il y a excitation de la molécule par absorption d'un photon : $A + h\nu \rightarrow A^*$,

où :

- $h\nu$ est l'énergie du photon incident,
- A^* est l'état électronique excité de la molécule A.

Ensuite, la molécule excitée peut se dissocier (donne d'autres espèces chimiques), être ionisée ou émettre un rayonnement de fluorescence.

Sur tout l'intervalle spectral où la molécule A absorbe le rayonnement, le nombre total de molécules A^* qui peuvent subir le processus de photolyse est :

$$N_{total}(A^*) = n_A \times J_A, \quad (\text{II, 1})$$

où :

- n_A est le nombre de molécules A contenues dans un élément de volume unité en m^{-3}
- $J_A = \int_{\lambda} F_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda}^A \cdot \Phi_{\lambda}^A \cdot d\lambda$ est la fréquence ou taux de photolyse de A exprimé en s^{-1} (II, 2)

avec :

- F_{λ} , le flux sphérique (ou flux actinique) (photon/s/m²/μm)
- σ_{λ}^A , la section efficace d'absorption de A (m²/molécule)
- Φ_{λ}^A , le rendement quantique (pas unité)

On voit donc que la détermination de la fréquence de photolyse passe par celle de trois grandeurs que l'on va préciser maintenant.

2) Le flux sphérique

2.a Notion d'éclairement

Soit I l'intensité d'une source dans une direction donnée, I est le flux émis $d\Phi$ par l'ensemble de la source par unité d'angle solide $d\Omega$ dans la direction considérée. Elle s'exprime en $W.sr^{-1}$.

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (\text{II. 3})$$

Si l'on décompose cette source en un ensemble de petits éléments indépendants les uns des autres, la luminance $L(\lambda, \theta)$ est le flux $d\Phi$ émis par unité d'angle solide $d\Omega$ et par unité de surface apparente $d\Sigma$ d'une source étendue dans une direction donnée θ .

$$L(\lambda, \theta) = \frac{d^2\Phi}{d\Sigma d\Omega} = \frac{d^2\Phi}{dS \cos \theta d\Omega} \quad (W.m^{-2}.sr^{-1}.\mu m^{-1}) \quad (\text{II. 4})$$

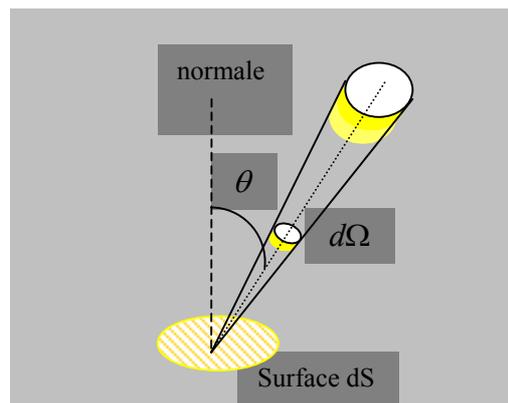


Figure (II-1) : Définition de la luminance

Soit $E = \frac{d\Phi}{dS}$ est le flux énergétique reçu par unité de surface traversée.

Avec $L_\lambda = \frac{d^2\Phi_\lambda}{d\Omega dS \cos \theta}$ et $dE_\lambda = \frac{d^2\Phi_\lambda}{dS}$ d'où $L_\lambda = \frac{dE_\lambda}{d\Omega \cos \theta}$.

L'éclairement (ou flux plan) $E(\lambda)$ reçu dans un angle solide total 2π s'écrit alors :

$$E(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L(\lambda, \theta, \varphi) \cos \theta d\Omega \quad (W.m^{-2}.\mu m^{-1}) \quad (\text{II. 5})$$

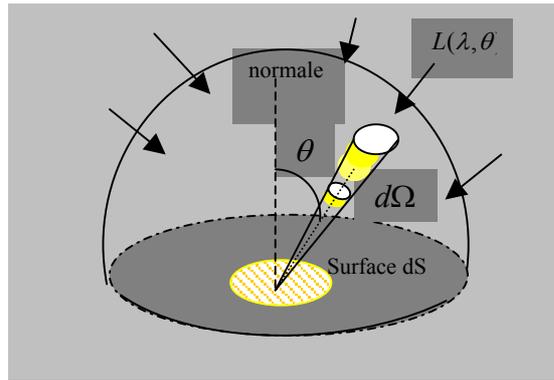


Figure (II-2) : Eclairage sur le demi-espace

2.b Définition du flux sphérique

Le flux sphérique (ou flux actinique) est le flux énergétique en un point ou alors l'énergie totale incidente sur une sphère, indépendamment de la direction d'incidence, il donne l'énergie disponible localement pour les réactions chimiques.

Pour une parcelle d'air, le rayonnement peut provenir directement du soleil, de la diffusion du rayonnement solaire par les particules atmosphériques ou les gaz et aussi du rayonnement réfléchi par la surface (figure II-3).

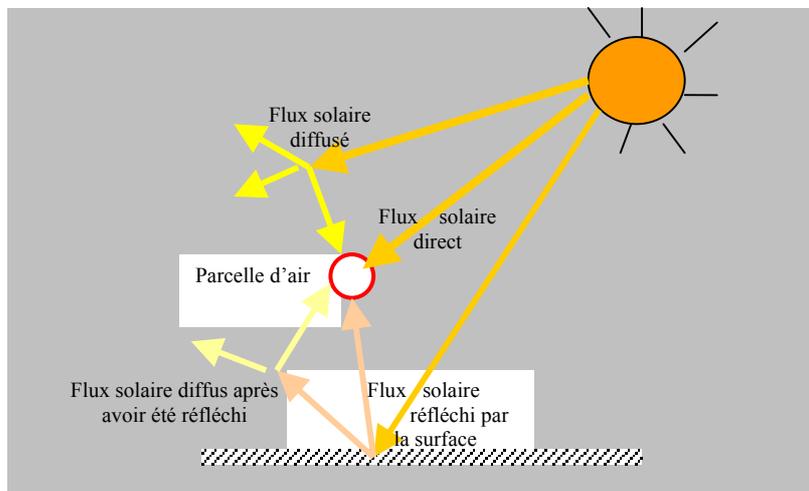


Figure (II-3) : Différentes sources de rayonnement reçu par un volume de gaz dans l'atmosphère.

Le flux sphérique est calculé à partir de l'intégration de la luminance sur tout l'espace (4π sr) :

$$F(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} L(\lambda, \theta, \varphi) d\Omega \quad (W.m^{-2}.\mu m^{-1}) \quad (II. 6)$$

3) Section efficace d'absorption – rendement quantique

3.a Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption σ_λ traduit l'absorption d'un rayonnement incident par une molécule. Elle est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, de manière imagée, elle représente la « surface absorbante ».

3.b Rendement quantique

Le rendement quantique Φ_λ rend compte de la probabilité qu'une molécule soit photolysée après absorption d'un photon. En effet, lorsqu'une molécule est excitée, elle ne donne pas forcément lieu à une dissociation, il peut y avoir d'autres processus (la fluorescence par exemple).

4) Autres définitions

Les aérosols sont des particules solides ou liquides, en suspension dans l'atmosphère, à l'exception des molécules gazeuses et de l'eau constituant les nuages. Ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique (aérosols marins, sable, suie, etc). Ils se situent principalement dans la couche limite, entre le sol et 2 km d'altitude. Nous avons besoin des paramètres aérosols suivants :

4.a L'épaisseur optique des aérosols

Soit un flux de rayonnement Φ se propageant dans l'atmosphère. Après avoir traversé une couche d'épaisseur dx , celui-ci devient $\Phi+d\Phi$. L'énergie radiative perdue $d\Phi$, en traversant la couche dx est proportionnelle à l'énergie radiative incidente : $d\Phi = -\sigma_e \cdot \Phi \cdot dx$ avec σ_e coefficient volumique d'extinction du milieu. $\sigma_e \cdot dx$ est une épaisseur optique différentielle. Si on prend une épaisseur Δx de milieu diffusant et absorbant, on va avoir : $\delta = \int_{\Delta x} \sigma_e dx$ l'épaisseur optique du milieu.

4.b Le coefficient d'Angström

Le coefficient d'Angström α permet de relier les épaisseurs optiques aérosols à deux longueurs

d'onde suivant la loi d'Angström (Angström, 1929) :
$$\frac{\delta(\lambda_1)}{\delta(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-\alpha} \quad (\text{II. 7})$$

4.c L'albédo de diffusion

L'albédo de diffusion joue un rôle important parmi les caractéristiques radiatives des aérosols parce qu'il détermine comment une particule diffuse ou absorbe la lumière incidente. ω_0 peut varier de 0,6 pour une particule de suie jusque 0,99 pour une particule diffusante (Dubovik et al., 2002).

III Méthodes de détermination des fréquences de photolyse

1) Actinométrie chimique

Un actinomètre chimique est constitué d'un système chimique (fluide, gaz...) qui subit une réaction provoquée par un rayonnement incident (à une certaine longueur d'onde λ). La mesure de la vitesse de la réaction permet le calcul du flux de photon absorbé.

2) Radiométrie

Des instruments à filtre permettent de déterminer des fréquences de photolyse par des mesures du rayonnement : ils sont directement étalonnés en fréquence de photolyse. Ils doivent recueillir le rayonnement dans un angle solide 4π et sont souvent constitués de deux radiomètres mesurant dans un angle solide de 2π . Le premier détecteur est dirigé vers le haut, l'autre détecteur est dirigé vers le bas, figure (III-1). Cette disposition permet la séparation des contributions individuelles de J_{NO_2} à partir des composantes du flux actinique venant du haut et du bas.

Le détecteur est étalonné par retour chez le fabricant grâce à une procédure d'intercalibration par rapport à un détecteur de référence. Ce détecteur de référence est lui-même étalonné avec un actinomètre chimique.

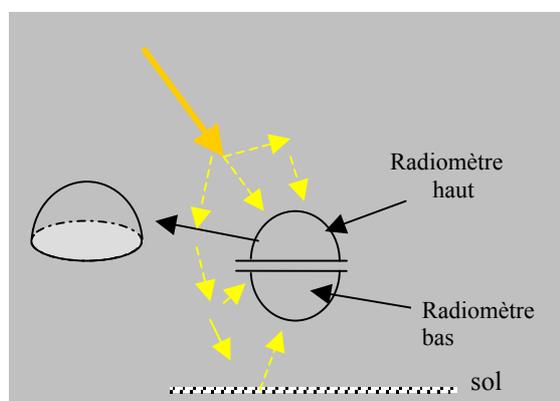


Figure (III-1) : représentation de l'instrument

3) Spectroradiométrie

Un spectroradiomètre équipé d'une tête actinique permet la mesure spectrale de flux sphériques $F(\lambda)$. En multipliant les mesures de flux sphériques obtenus par les sections efficaces d'absorption σ_{λ}^A et les rendements quantiques Φ_{λ}^A (équation II, 2), on obtient les fréquences de photolyse J_A de toutes les espèces étudiées. Toutefois, ces têtes sont délicates à réaliser.

Le spectroradiomètre UV du LOA est équipé d'un diffuseur plan qui lui permet de mesurer des éclairagements. Ce diffuseur est installé horizontalement et reçoit donc qu'un rayonnement descendant. Il est automatisé et il effectue des mesures quotidiennes de spectres UV du lever du soleil au coucher. Sa fréquence de mesure est d'un spectre tous les quarts d'heure : une mesure de l'éclairement UV global aux heures pleines et demi-heures, alternativement, la mesure de l'éclairement diffus, par interposition d'un disque occultant le soleil, s'effectue toutes les demi-heures et dure 6 minutes.

L'éclairement UV global, $E_{global}(\lambda)$, reçu par l'instrument peut s'écrire comme la somme de l'éclairement direct $E_{dir}(\lambda)$ et de l'éclairement diffus $E_{dif}(\lambda)$:

$$E_{global}(\lambda) = E_{dir}(\lambda) + E_{dif}(\lambda) \quad (\text{III, 1})$$

où :

- $E_{dir}(\lambda) = E_0(\lambda) \times \cos(\theta_s)$
- $E_{dif}(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L_{diffus}(\theta, \varphi, \lambda) \cos(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi$

avec :

- E_0 : l'éclairement solaire direct arrivant sur un plan perpendiculaire à la direction du soleil au niveau du sol (après atténuation par l'atmosphère terrestre).
- θ_s : angle solaire zénithal, angle que fait la direction moyenne des rayons du soleil avec la verticale locale.
- $L_{diffus}(\theta, \varphi, \lambda)$: luminance diffuse spectrale descendante, au niveau du détecteur, dans la direction repérée par l'angle zénithal θ et de l'azimut φ .

Ces mesures d'éclairement spectral UV, global et diffus ont été utilisées pour la modélisation des flux sphériques. Cette méthode est décrite dans le chapitre suivant.

IV Méthode de calcul de flux sphériques

Après avoir effectué des mesures de flux plan spectral grâce à un spectroradiomètre, on peut déduire les flux sphériques par modélisation. (Cotte et al, 1997)

On décompose le flux sphérique de la même manière que l'éclairement (équation III, 1)

$$F_{global}(\lambda) = F_{dir}^{\downarrow}(\lambda) + F_{dif}^{\downarrow}(\lambda) + F_{refl}^{\uparrow}(\lambda) \quad (IV, 1)$$

où :

- $F_{dir}^{\downarrow}(\lambda)$ est le flux sphérique direct descendant
- $F_{dif}^{\downarrow}(\lambda)$ est le flux sphérique diffus descendant
- $F_{refl}^{\uparrow}(\lambda)$ est le flux sphérique réfléchi montant qui est dû à la réflectance du sol (qui est plus ou moins élevée suivant les propriétés de la surface).

1) Le flux sphérique direct

On peut considérer que l'éclairement solaire direct est constant dans un petit angle solide, le flux sphérique direct peut alors s'écrire :

$$F_{dir}^{\downarrow}(\lambda) = \frac{E_{dir}(\lambda)}{\cos \theta_s} \quad (IV, 2)$$

2) Le flux sphérique réfléchi

L'albédo de sol ρ_λ , compris entre 0 et 1, joue un rôle important car il définit la proportion de rayonnement incident qui sera réfléchi par le sol : $\rho_\lambda = \frac{E_{refl}(\lambda)}{E_{incident}(\lambda)} = \frac{E_{refl}(\lambda)}{E_{global}(\lambda)}$. (IV, 3)

Si on suppose le sol lambertien (la luminance réfléchie $L_{refl}(\lambda)$ sera la même dans toutes les directions) alors l'éclairement réfléchi est :

$$E_{refl}(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L_{refl}(\lambda) \cdot \cos \theta \cdot d\Omega = \pi L_{refl}(\lambda) \cdot \quad (IV, 4)$$

Le flux sphérique réfléchi vaut : $F_{refl}^{\uparrow}(\lambda) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L_{refl}(\lambda) \times d\Omega = 2\pi L_{refl}(\lambda) = 2E_{refl}(\lambda)$ (IV, 5)

$$\text{d'où } F_{refl}^{\uparrow}(\lambda) = 2\rho_{\lambda} E_{global}(\lambda). \quad (\text{IV, 6})$$

3) Le flux sphérique diffus

Il n'existe pas de moyen d'exprimer le flux sphérique diffus simplement, on pose

$$r_{dd}(\lambda) = \frac{F_{diff}^{\downarrow}(\lambda)}{E_{diff}(\lambda)} \text{ le coefficient de diffusivité. On en déduit } F_{diff}^{\downarrow}(\lambda) = r_{dd}(\lambda) \cdot E_{diff}(\lambda). \quad (\text{IV, 7})$$

Au final, l'équation (IV, 1) devient alors :

$$F_{global}(\lambda) = \frac{E_{global}(\lambda) - E_{diff}(\lambda)}{\cos(\theta_s)} + E_{diff}(\lambda) \times r_{dd}(\lambda) + 2\rho_{\lambda} \times E_{global}(\lambda) \quad (\text{IV, 8})$$

Le coefficient de diffusivité r_{dd} se calcule à partir d'un code de transfert radiatif. Nous avons utilisé (DISORT DIScret Ordinates Radiative Transfert) (Stammes et al., 1988) dont les paramètres en entrée sont :

- Un profil de température et de pression,
- les profils de concentration des gaz absorbants tels que l'ozone O₃ ou le dioxyde d'azote NO₂,
- l'angle solaire zénithal,
- les propriétés concernant les aérosols tels que le coefficient d'Angström, l'épaisseur optique, profil de concentration, l'albédo de diffusion.

Le code de transfert radiatif DISORT résout l'équation de transfert radiatif par la méthode des ordonnées discrètes : il permet de simuler les luminances montantes et descendantes et ainsi calculer les flux plans et sphériques ce qui permettra de déduire le coefficient r_{dd} . Il permet également de retrouver la transmittance directe, diffuse ou globale de l'atmosphère. La simulation possède un intérêt important car elle nous permet d'étudier de manière théorique l'influence de différents paramètres atmosphériques sur le calcul de flux sphériques. Le rapport de diffusivité dépend essentiellement des aérosols dont l'épaisseur optique et l'albédo de diffusion seront pris en compte dans la simulation.

V Analyse des résultats pour la photolyse du dioxyde d'azote

1) La campagne de mesure InterregIII

Le Laboratoire d'Optique Atmosphérique, le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) à ParisXII, le BTU (Brandenburgische Technische Universität) à Berlin ont effectué des mesures de fréquence de photolyse de NO_2 sur le site de Rossfeld, à 30 km au Sud de Strasbourg durant les mois de mai et juin 2003, l'objectif étant de comprendre les phénomènes de pollution photochimique et plus particulièrement la pollution par l'ozone. Ces mesures devaient permettre de vérifier l'augmentation de concentration d'ozone en zone rurale lorsque celle-ci est à quelques kilomètres d'une grande ville.

Différents instruments de mesure ont été utilisés, parmi eux :

- Deux radiomètres appartenant au BTU de Berlin donnant directement les fréquences de photolyse du NO_2 .
- Deux radiomètres du LISA (ParisXII) mesuraient également ces fréquences de photolyse du NO_2 .
- Le spectroradiomètre du LOA pour la mesure du spectre de 280 à 450 nm.
- Un photomètre solaire du réseau Photons (PHOtométrie pour le Traitement Opérationnel de Normalisation Satellitaire) afin de déterminer les caractéristiques des aérosols.

Nous avons vu précédemment (III-2) qu'il était nécessaire d'avoir deux radiomètres pour effectuer des mesures de taux de photolyse. Durant la campagne, l'un des radiomètres était dirigé vers le haut afin de mesurer la contribution descendante du flux sphérique (F_{direct}^\downarrow et F_{diffus}^\downarrow), l'autre était dirigé vers le bas permettant de mesurer la contribution réfléchiée par la surface (F_{refl}^\uparrow).

Nous comparerons les différentes mesures effectuées par les différents radiomètres qu'ils soient haut ou bas, du BTU ou du LISA, avec la méthode de calcul de fréquences de photolyse de NO_2 vue précédemment utilisant la mesure de flux plan par le spectroradiomètre et la simulation (IV, 8). Nous nous sommes servis de l'épaisseur optique des aérosols à 440nm et du coefficient d'Angström fournis par le spectroradiomètre (Houët, 2003). L'albédo de diffusion simple des aérosols nous a été fourni par le photomètre solaire : nous considérons ϖ_0 indépendant de la longueur d'onde, faute de connaître ses variations.

Nous avons choisi un albédo de sol $\rho=0,02$, valeur correspondant à une surface telle que l'herbe et dans notre cas nous avons maintenu ρ constant car la réflectance de l'herbe varie peu dans le domaine spectral étudié (Feister et al., 1995). La variation de ρ avec la longueur d'onde a déjà été prise en compte dans un calcul précédent (Brogniez et al., EGU 2004) et n'apporte aucune amélioration sur le résultat.

1.a Comparaison des fréquences de photolyse de NO₂ mesurées et calculées.

Il fut tout d'abord nécessaire de sélectionner des journées de beau temps, c'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la journée du 1^{er} juin puis la demi-journée du 3 juin 2003.

Pour le calcul deux banques de données de sections efficaces d'absorption du NO₂ ont été utilisées, celle de Mérienne et al, (1995) en rose et celle de Burrows et al, (1998) en marron. Nous avons utilisé les rendements quantiques de Troe (2000). Ces sections efficaces d'absorption et les rendements quantiques sont tracés sur la figure (V-1) :

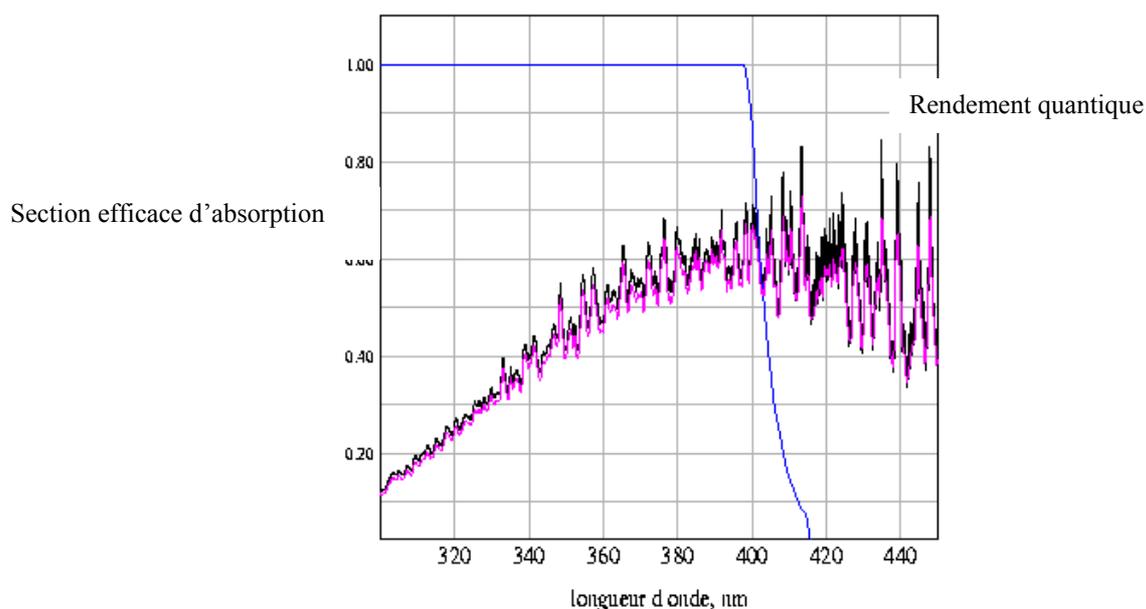


Figure (V-1) : Section efficace d'absorption de NO₂ d'après Mérienne et al. en noir et Burrows et al. en rose, les rendements quantiques d'après Troe sont tracés en bleu.

Les sections efficaces d'absorption, exprimées en cm⁻², ont été multipliées par 10¹⁷ afin de pouvoir les représenter sur la même figure que les rendements quantiques.

On constate que le calcul de fréquences de photolyse de NO₂ s'effectue dans le domaine de longueur d'onde compris entre 300nm et 400 nm car après 420 nm le rendement quantique est nul.

Les figures (V-2) représentent les comparaisons des fréquences de photolyse de NO_2 à partir des mesures des radiomètres du LISA (en vert), des mesures des radiomètres du BTU (en bleu) et des résultats issus du calcul (en rose et marron).

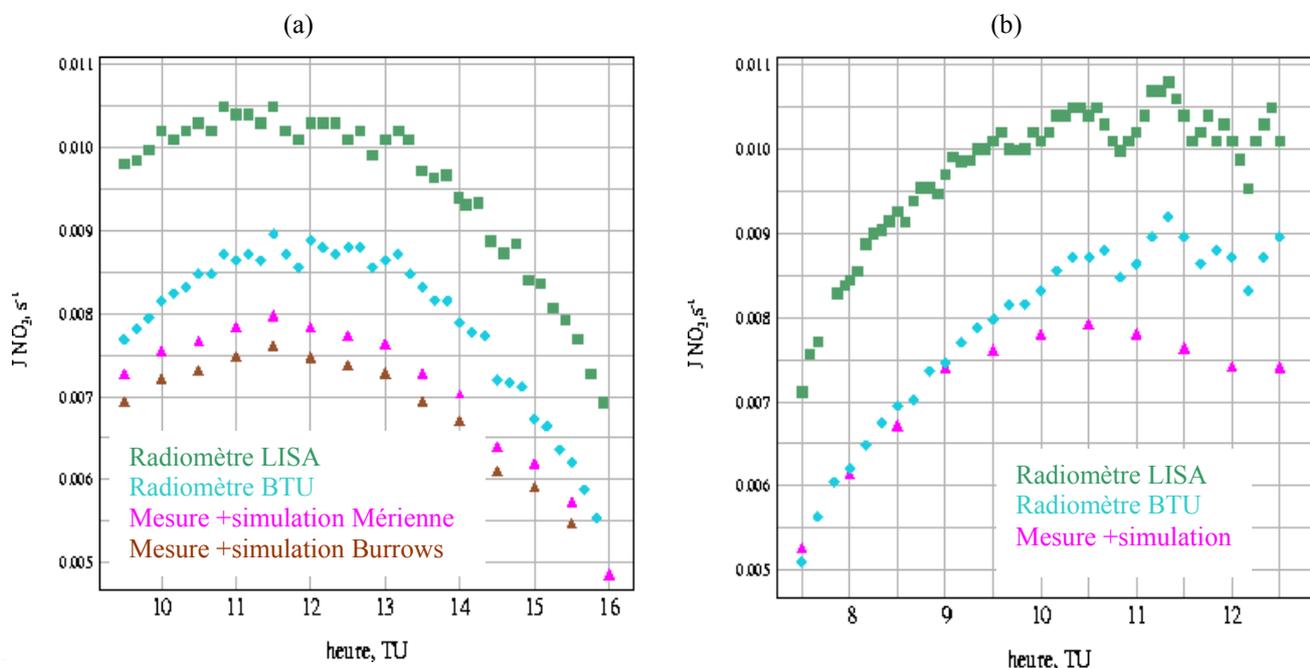


Figure (V-2) : Fréquences de photolyse de NO_2 mesurées par le LISA en vert, mesurées par le BTU en bleu et calculées utilisant comme section efficace d'absorption de NO_2 les données de Mérienne et al. (en rose) et de Burrows et al. (en marron). a) le 1^{er} juin, b) le 3 juin.

On constate un désaccord entre les mesures du radiomètre du BTU et du LISA d'environ 16%. La simulation utilisant les données de Mérienne et al. comme sections efficaces d'absorption semble donner de meilleurs résultats, ceux-ci étant plus élevés et donc plus proches des mesures avec un écart relatif moyen de 11% avec le radiomètre du BTU et de 28 % avec celui du LISA.

De même, nous avons comparé les mesures de fréquences de photolyse de NO_2 des radiomètres du LISA (en vert) et du BTU (en bleu) avec les résultats issus du calcul en rose pour la demi-journée du 3 juin. Nous avons choisi de présenter uniquement les résultats utilisant les données de Mérienne et al. car la comparaison est ici également meilleure qu'avec les données de Burrows et al.. On peut remarquer de nouveau un désaccord entre les mesures du BTU et du LISA d'environ 22%. Les résultats de la simulation sont, comme la journée du 1^{er} juin plus proches des mesures du BTU avec un écart relatif moyen d'environ 7%. Une différence relative de 26% en moyenne entre les radiomètres du LISA et la simulation est de nouveau observée. Pour tenter de comprendre, nous

avons choisi également d'étudier séparément les mesures des radiomètres dirigés vers le bas et vers le haut, c'est-à-dire la contribution réfléchie et la contribution descendante du flux sphérique.

1.b Etude des différentes composantes

Les figures (V-3) représentent les comparaisons des contributions descendantes des flux sphériques à partir des mesures des radiomètres du LISA (en vert), des mesures des radiomètres du BTU (en bleu) et des résultats issus du calcul (en rose).

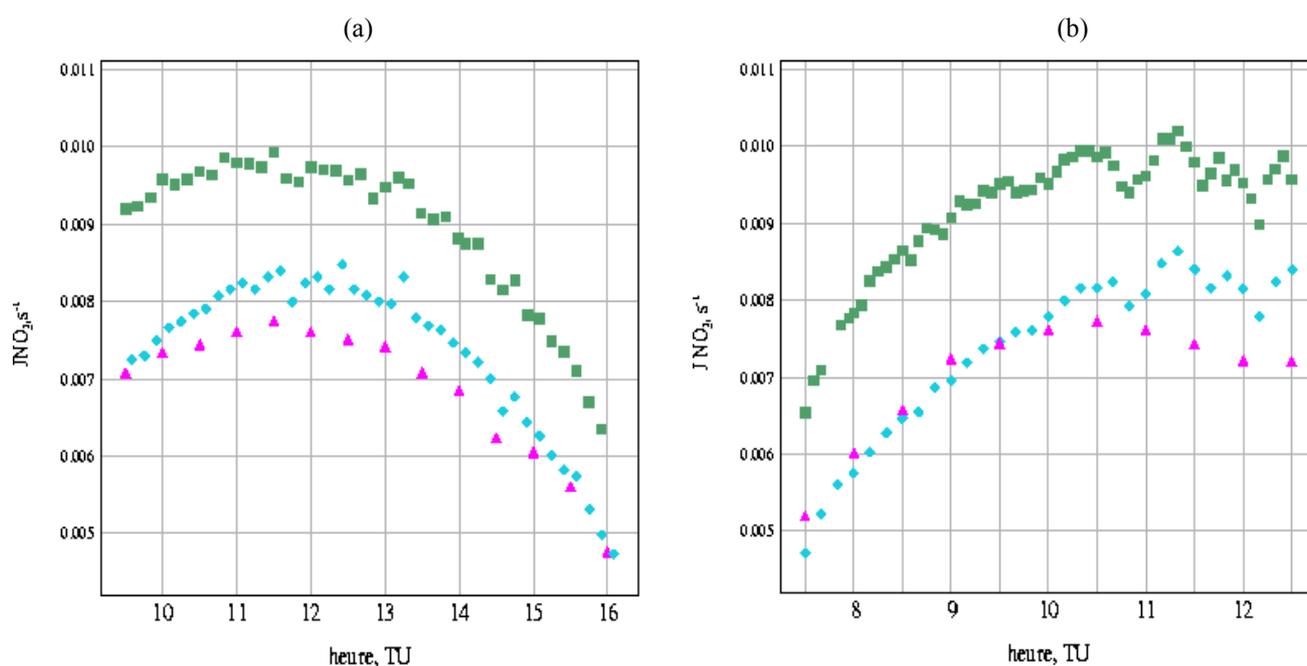


Figure (V-3) : Fréquences de photolyse de NO₂ mesurées par le LISA en vert, mesurées par le BTU en bleu et calculées en rose, seules les contributions descendantes sont représentées. a) le 1^{er} juin, b) le 3 juin.

On constate un désaccord entre les mesures du radiomètre du BTU et du LISA d'environ 15% le 1^{er} juin et 21% le 3 juin. Les résultats de la simulation sont proches des mesures du BTU avec un écart relatif moyen de 11% le 1^{er} juin et 7% le 3 juin. Une différence relative importante de 28% est observée le 1^{er} juin entre le radiomètre du LISA et la simulation, de même le 3 juin avec un écart relatif de 26%. Nous avons ensuite étudié la contribution montante du flux sphérique.

Une comparaison des mesures du radiomètre dirigé vers le bas du LISA en vert, du BTU en bleu et le calcul en rose est présentée sur la figure (V-4). Cela correspond au calcul de fréquences de photolyse pour la partie réfléchie $2\rho_\lambda \times E_{global}(\lambda)$ du flux actinique total (équation IV. 8). Les différences relatives qui apparaissent sur la figure (V-4b), sont calculées comme suit : (avec M la

mesure des radiomètres du LISA ou du BTU et S le résultat de la simulation, \overline{SM} la moyenne des

deux): $Diffrelative = \frac{M - S}{\overline{SM}} \times 100$.

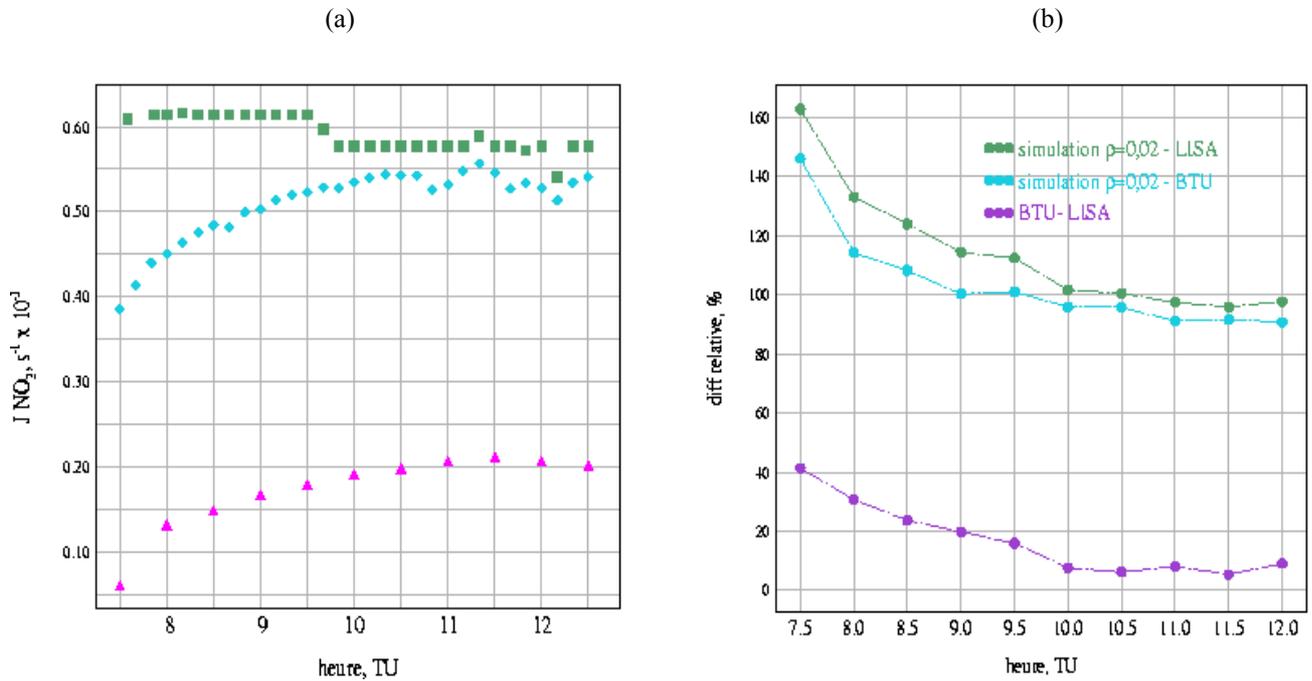


Figure (V-4) : a) Fréquences de photolyse de NO_2 mesurées par le LISA en vert, mesurées par le BTU en bleu et calculées en rose. Seule la contribution réfléchie est représentée. b) les différences relatives correspondantes en %.

On constate un important désaccord entre le calcul et les mesures des radiomètres du LISA et du BTU, les écarts relatifs dépassent 95% (en vert et bleu). Une explication serait une sous estimation de la réflectance du sol ce jour là. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recalculé la contribution réfléchie à la fréquence de photolyse de NO_2 avec des réflectances de sol plus élevées. En regardant des photos concernant la campagne de mesure, l'herbe était jaunie, grillée par le soleil. L'albédo de surface $\rho=0,02$ correspondant à de l'herbe semble inapproprié pour ce type de surface. La figure (V- 5a) montre les résultats pour le 3 juin avec $\rho=0,06$

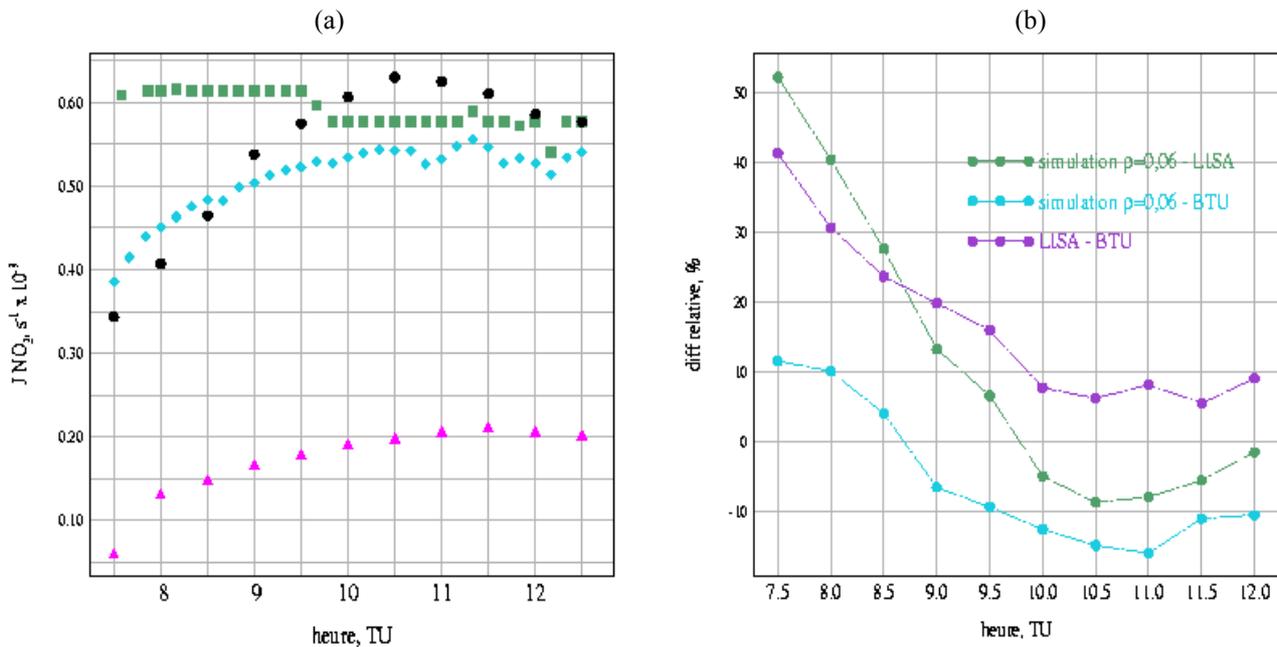


Figure (V-5) : a) Fréquences de photolyse de NO_2 mesurées par le LISA en vert, mesurées par le BTU en bleu et calculées avec $\rho=0,02$ en rose, $\rho=0,06$ en noir. Seule la contribution réfléchie est représentée. b) différences relatives correspondantes en %.

L'accord obtenu est bien meilleur comme le montre la figure (V-5b) où sont reportées les différences relatives. (On a également reporté les différences relatives entre les radiomètres du LISA et du BTU en violet pour une comparaison plus aisée.)

Nous avons un meilleur accord entre la simulation et les mesures des radiomètres du LISA et du BTU, notamment après 9h00 TU alors qu'avec un albédo de sol $\rho = 0,02$ (courbe V-4b) l'écart relatif entre la simulation et la mesure était supérieur à 95%. La période avant 9h00 TU reste inexplicquée pour le radiomètre du LISA, visiblement la réflectance de sol $\rho = 0,06$ ne serait pas assez élevée, ce qui est toutefois peu vraisemblable si on considère les valeurs usuelles.

Avec cette valeur plus satisfaisante de $\rho=0,06$, on a mené une comparaison complète, les figures (V-6) représentent les comparaisons des fréquences de photolyse de NO_2 obtenues par les radiomètres du LISA en vert, du BTU en bleu, et du calcul en noir pour l'ensemble des contributions le 3 juin.

Faute de temps, nous n'avons pas effectué les mêmes analyses pour le 1^{er} juin.

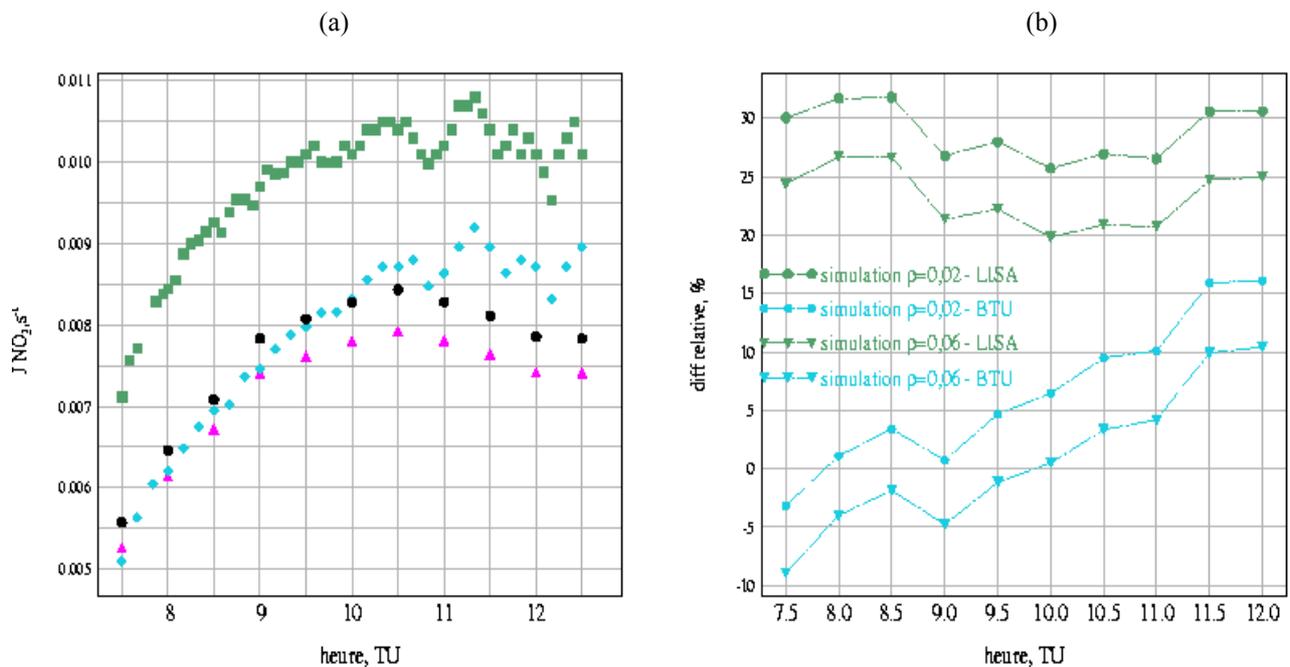


Figure (V-6) : a) Fréquences de photolyse de NO_2 mesurées par le LISA en vert, mesurées par le BTU en bleu et calculées avec $\rho=0,02$ en rose, $\rho=0,06$ en noir. L'ensemble des contributions (descendantes et réfléchies) du flux actinique sont prises en compte. b) Différences relatives entre la simulation et les mesures des radiomètres en %.

Après notre changement d'albédo de sol, nous avons également un meilleur accord en ce qui concerne les contributions totales entre les mesures du radiomètre du BTU et la simulation avec une différence relative de 5% en moyenne au lieu de 7% avec un albédo de sol $\rho = 0,02$ (cf figure (V-2b)). L'incertitude sur les mesures d'éclairement étant de l'ordre de 5% dans la région spectrale étudiée (Houët, 2003) même si on ne tient pas compte de l'incertitude liée au coefficient de diffusivité r_{dd} et celle sur les mesures des radiomètres étant au maximum de 10 % (site web du LISA), on peut être satisfait.

Néanmoins, nous constatons toujours un gros écart relatif entre les mesures du radiomètre du LISA et le calcul. Afin de comprendre le désaccord qui était apparu lors d'une analyse préliminaire (Brogniez et al., EGU, 2004), une deuxième campagne de mesure a été organisée durant les mois de juillet et août 2004. Les radiomètres du LISA ont été empruntés afin de comparer à nouveau les mesures de ces radiomètres installés sur la terrasse du LOA à côté du spectroradiomètre et du photomètre.

L'analyse qui suit concerne cette campagne.

2) Mesures effectuées sur le toit du LOA

2.a Comparaison des fréquences de photolyses de NO₂ mesurées et modélisées.

Les deux radiomètres numéro 905 et 906 qui constituaient l'instrument du LISA ont effectué des mesures de fréquences de photolyse du NO₂ lors des mois de juillet et août 2004. Pour des raisons pratiques, contrairement à la disposition lors de la campagne Interreg III, les deux radiomètres étaient dirigés vers le haut : les contributions descendantes du flux actinique sont seules prises en compte. La réflectance du sol n'intervient pas explicitement. Cette disposition était intéressante car les deux radiomètres devaient alors mesurer la même chose et on espérait mettre en évidence un problème avec l'un d'eux.

Nous avons choisi d'étudier les mesures obtenues les 27, 28, 29 juillet au matin car ces dates correspondaient à des demi-journées de beau temps (pas ou peu de nuages). La figure (V-7) présente les mesures des radiomètres 905 et 906 le 27 juillet :

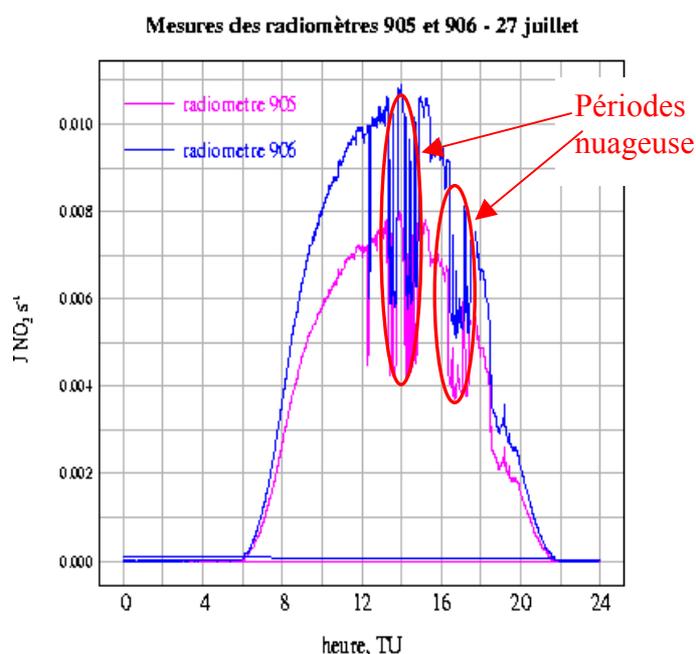


Figure (V-7) : Evolution de J_{NO_2} le 27 juillet montrant deux passages nuageux. On a reporté les données du radiomètre 906 (en bleu) et du radiomètre 905 (en rose).

En observant les mesures de fréquences de photolyse de NO₂ effectuées pour cette journée, on constate qu'elles augmentent avec le rayonnement solaire, et atteignent un maximum entre 12h et 15h, où le rayonnement solaire est le plus intense.

La comparaison de ces mesures montre une différence entre les deux appareils d'environ 30%. Or, ces deux instruments étaient situés l'un à côté de l'autre, dirigés tous les deux vers le haut, donc recevaient le même rayonnement.

Cet écart sur les mesures peut avoir comme origine un mauvais étalonnage de l'un ou des deux radiomètres. En effet, chaque radiomètre fournit des mesures en volt et grâce à un coefficient d'étalonnage, les mesures sont converties en s^{-1} . Les appareils avaient été étalonnés en 2001 pour une campagne de mesures et ne l'avaient pas été en 2003 car ce sont des instruments réputés stables. Toutefois, une dérive n'est pas exclue.

Nous nous sommes servis de la simulation (même méthode que précédemment afin d'obtenir le coefficient de diffusivité et à partir de celui-ci nous avons déduit les flux sphériques puis les fréquences de photolyse) pour essayer de voir si l'un des deux radiomètres donnait des mesures incohérentes. Dans notre simulation, nous avons ici aussi utilisé l'épaisseur optique des aérosols et le coefficient d'Angström fournis par le spectroradiomètre, l'albédo de diffusion fourni par le photomètre solaire.

La figure (V-8) présente l'étude de corrélation entre les mesures des radiomètres 905 et 906 du LISA et la simulation (nous avons de nouveau pris les valeurs de section efficace d'absorption de Mérienne) : la régression linéaire est cherchée sous la forme $J_{NO_2} \text{ radiomètre} = a * J_{NO_2} \text{ simulation}$.

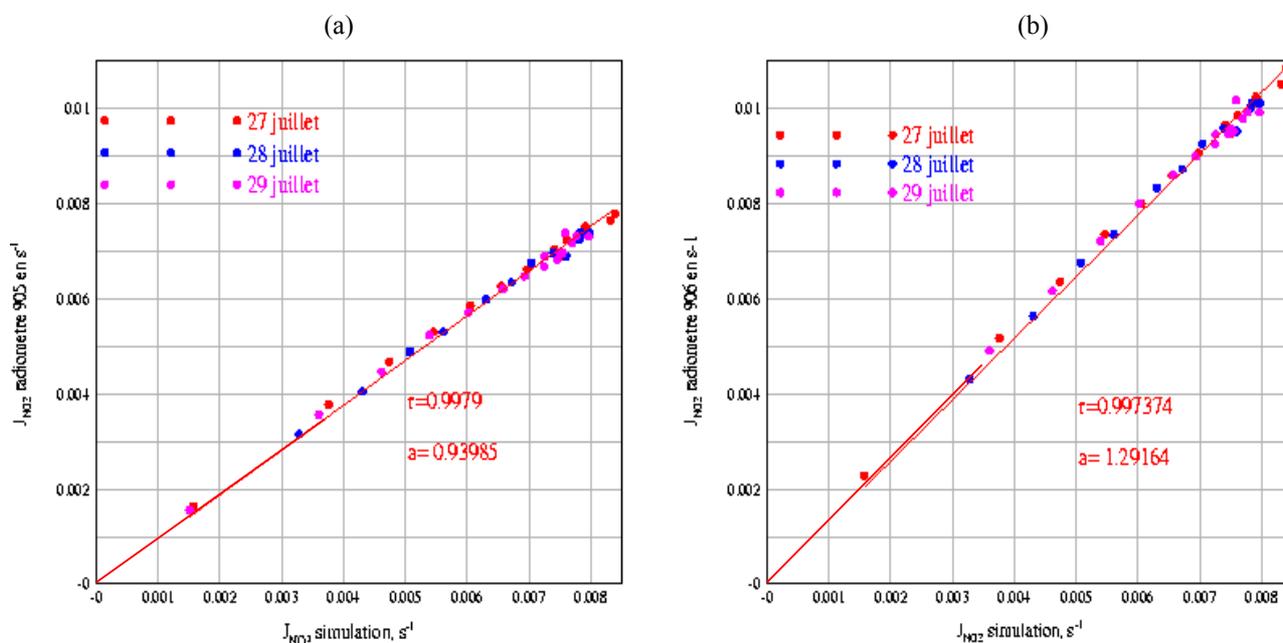


Figure (V-8) : Corrélation entre les mesures des radiomètres 905 (en a) et 906 (en b) avec les résultats de la simulation les 27, 28, 29 juillet 2004.

On obtient une droite de pente 0.93 entre la mesure du radiomètre 905 et la simulation tandis que l'on obtient une droite de pente 1.29 entre la mesure du radiomètre 906 et la simulation.

La différence est de 6% pour le radiomètre 905 : la mesure est plus faible que le résultat de la simulation mais compte tenu de l'incertitude sur la mesure d'un radiomètre qui peut aller jusqu'à 10%, l'accord est assez bon. En revanche, une différence de 29% apparaît entre le radiomètre 906 et la simulation avec, cette fois-ci, le résultat de la simulation 29% plus faible que la mesure du radiomètre. Visiblement le radiomètre 906 pourrait avoir un problème d'étalonnage qui lui ferait surestimer les fréquences de photolyse de NO₂.

Pour écarter les causes de désaccord dues à la simulation, nous avons effectué des tests de sensibilité du coefficient de diffusivité à différents paramètres afin d'évaluer leur impact sur l'incertitude du calcul des flux sphériques (équation IV, 8).

Nous avons choisi d'effectuer une étude de l'influence de l'albédo de diffusion et de l'épaisseur optique des aérosols car ces paramètres sont mal connus.

2.b Sensibilité du coefficient de diffusivité r_{dd}

Pour montrer la sensibilité du coefficient de diffusivité r_{dd} (présent dans l'équation (IV, 8)), des calculs sont effectués pour l'albédo de diffusion et l'épaisseur optique des aérosols séparément.

Les figures suivantes présentent les conséquences des variations de ces deux paramètres sur le coefficient de diffusivité r_{dd} .

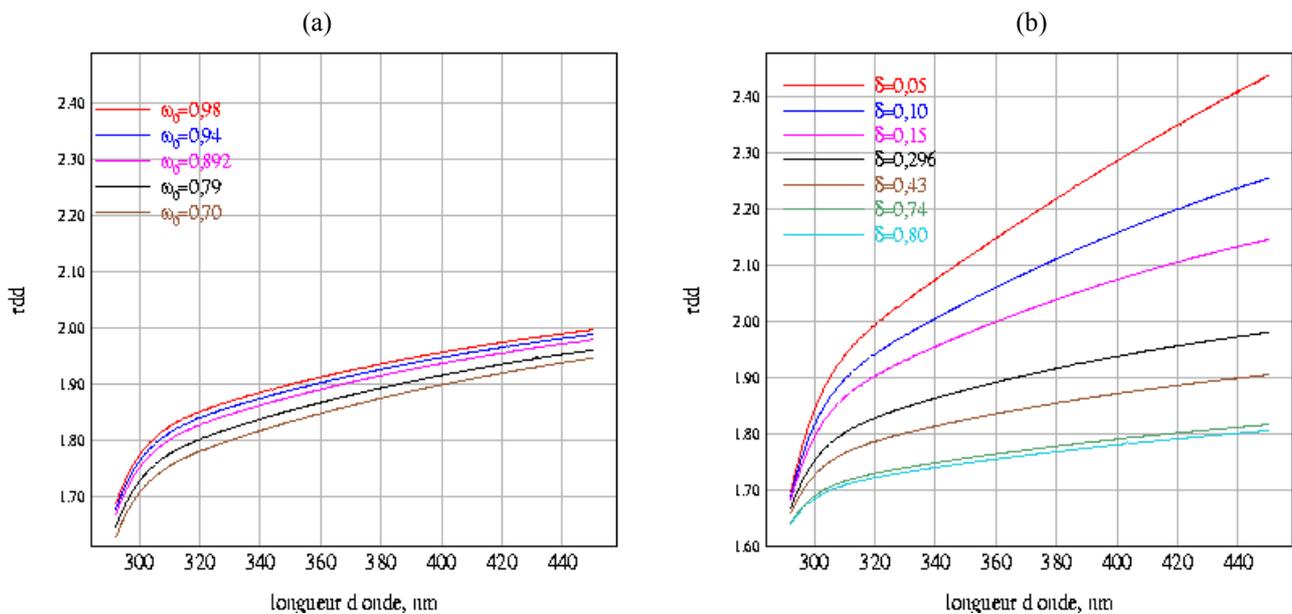


Figure (V-9) : Variation du coefficient de diffusivité r_{dd} en fonction de l'albédo de diffusion des aérosols a), et de l'épaisseur optique des aérosols b).

On constate que l'albédo de diffusion a un impact faible sur le coefficient de diffusivité r_{dd} . Au contraire, on constate une forte variation du coefficient de diffusivité r_{dd} en fonction de l'épaisseur optique aérosol confirmant les résultats de Cotte et al., (1997).

Nous venons de voir que l'épaisseur optique des aérosols est le paramètre le plus significatif pour la détermination du coefficient r_{dd} . Dans la partie suivante, nous allons essayer de voir si une variation de l'épaisseur optique d'environ 10% peut influencer notre résultat dans le cas des mesures du 28 juillet 2004 à 10h00 TU. Cette valeur de 10% est choisie en tenant compte de la différence entre la valeur déduite des mesures du spectroradiomètre et celle issue du photomètre solaire à 440 nm.

Les valeurs prises pour la simulation sont $\varpi_0=0,892$ et $\delta = 0,296$.

Nous avons recalculé les flux sphériques avec une épaisseur optique égale à $\delta = 0,266$ (0,296-10%) et $\delta = 0,334$ (valeur du photomètre). Les flux sphériques obtenus avec ces épaisseurs optiques sont représentés sur la figure (V-10a) : les différences relatives apparaissent sur la figure (V-10b)

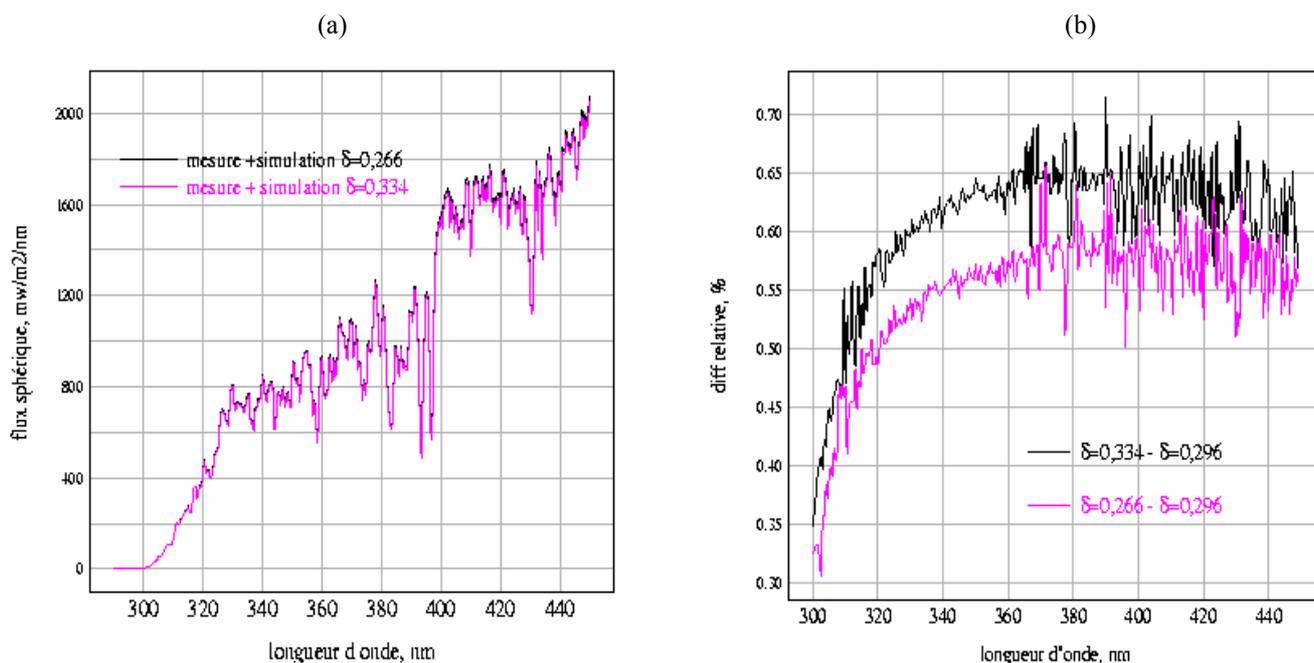


Figure (V-10) : a) Comparaison des flux sphériques calculés avec l'équation (IV. 8) où r_{dd} est simulé successivement avec une épaisseur optique $\delta = 0,334$ (en rose) puis une épaisseur optique $\delta = 0,266$ (en noir). b) Différences relatives par rapport au spectre simulé pour $\delta = 0,296$ en %.

Nous avons vu que r_{dd} variait en fonction de l'épaisseur optique, néanmoins lorsque cette dernière varie de $\pm 10\%$ cela influence très peu les résultats avec un écart relatif au maximum de 0,65%. Ce faible impact sur r_{dd} induira une faible variation des fréquences de photolyses calculées.

Le calcul de flux sphériques à l'aide de l'équation (IV, 8) fait intervenir les mesures du spectroradiomètre dont l'étalonnage est fait régulièrement (Houët, 2003). Comme on l'a dit précédemment, l'incertitude sur le calcul est de 5%, on a voulu vérifier que nos mesures étaient cohérentes avec des valeurs obtenues par simulation « pure ».

Le code de transfert radiatif DISORT nous permet de retrouver la transmission de l'atmosphère en termes de flux sphérique (variant en fonction de la longueur d'onde), ainsi à partir de cette transmission et de l'éclairement solaire spectral hors atmosphère (Thuillier et al., 2003), on pourra déduire les flux sphériques F_λ en fonction de la longueur d'onde. F_λ est alors déterminé uniquement avec de la simulation.

Une comparaison des flux sphériques obtenus grâce aux deux méthodes apparaît sur les figures (V-11). On appellera « mesure+simulation » : la méthode utilisée jusqu'à maintenant, et « simulation » la méthode décrite brièvement ci-dessus. Pour cette comparaison, nous avons mis en entrée du code les mêmes paramètres que précédemment, c'est à dire $\delta = 0,296$ et $\varpi_0 = 0,892$. Les différences relatives entre les deux méthodes sont présentées sur la figure (V-11b). En notant « Mes » le flux sphérique déterminé par la mesure+simulation, « Simu » le flux sphérique issu uniquement de la simulation et « $\overline{SimuMes}$ » la moyenne de ces grandeurs, la différence relative s'écrit :

$$Diffrelative = \frac{Mes - Simu}{\overline{SimuMes}} \times 100$$

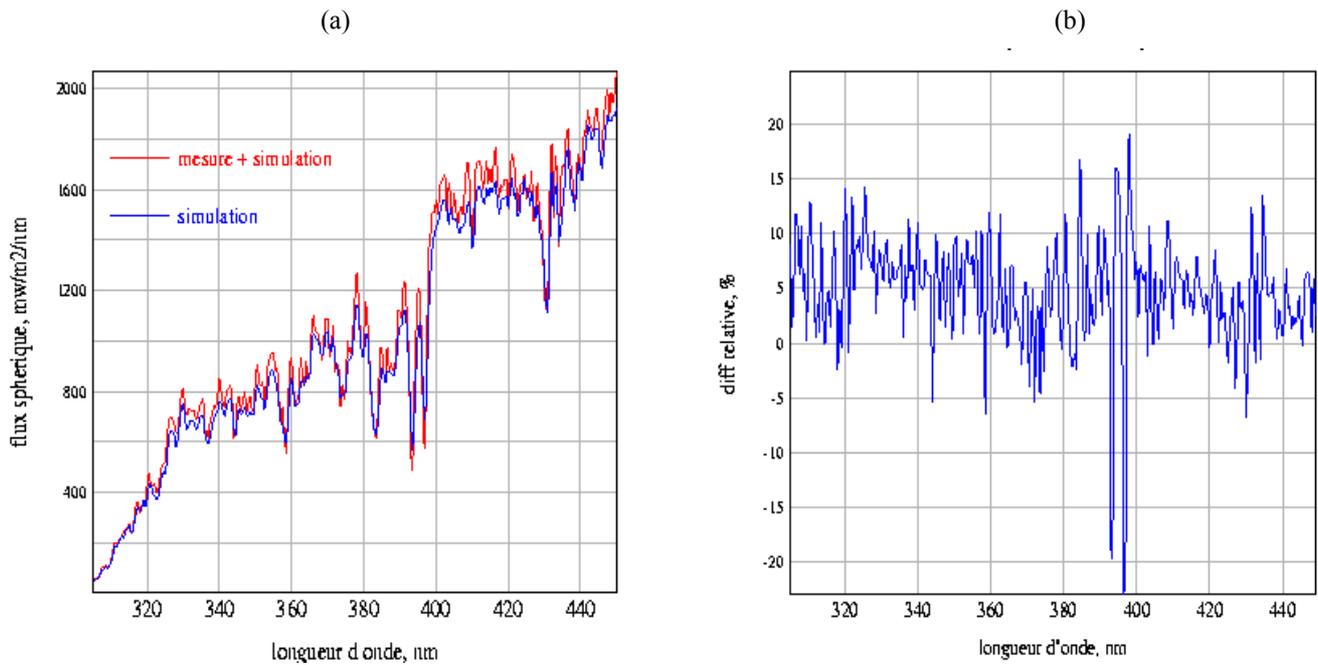


Figure (V-11) : a) Comparaison des flux sphériques issus de la mesure des éclairagements spectraux et de la simulation de r_{sd} en rouge et issus uniquement de la simulation (en bleu) pour une épaisseur optique $\delta = 0,296$ et une albédo de diffusion $\omega_0 = 0,892$. b) Différences relatives correspondantes.

On constate une différence relative entre les deux méthodes d'environ 5% en moyenne (que l'on peut expliquer si on tient compte de l'incertitude sur les mesures des flux plans) ; la simulation donne des flux sphériques plus faibles que la méthode « mesure+simulation », indiquant que les résultats « mesure + simulation » seraient surestimés. Ceci est en accord avec la comparaison présentée figure (V-8a) qui montrait que les mesures du radiomètre 905 étaient inférieures au calcul (méthode « mesure+simulation ») de 7%.

Remarque : De grosses différences relatives sont observées à des longueurs d'onde proches de 400nm, plus particulièrement dans l'intervalle [393-397nm] : ceci est dû aux raies de Fraunhofer. Un décalage, même faible, de l'échelle de longueur d'onde du spectroradiomètre lors de la mesure d'un spectre peut expliquer ces écarts.

V Conclusion

Dans le cadre du présent travail, nous avons effectué des calculs de fréquence de photolyse du NO_2 , à l'aide de la méthode de calcul de flux sphériques consistant à transformer l'éclairement spectral mesuré par le spectroradiomètre en flux sphérique à l'aide du coefficient de diffusivité r_{dd} .

Pour déterminer ce coefficient de diffusivité r_{dd} qui est le rapport entre le flux diffus sphérique descendant et le flux diffus plan, nous avons utilisé un code de transfert radiatif.

Nous avons, en particulier, pu comparer nos fréquences de photolyse avec les mesures des radiomètres du LISA et du BTU lors de la campagne Interreg III. Les résultats que nous avons obtenus sont généralement en bon accord (en moyenne 5 %) avec les mesures des radiomètres du BTU mais un écart relatif pouvant atteindre 30% existe avec les radiomètres du LISA.

Une campagne de mesures supplémentaire a été conduite pendant l'été 2004 pour essayer de comprendre cette différence avec les radiomètres du LISA. Une étude de corrélation entre la mesure des radiomètres du LISA avec la simulation a confirmé un problème avec l'un des 2 radiomètres. Afin de voir si notre méthode de calcul pouvait entraîner de grosses incertitudes sur le calcul de flux sphériques, nous avons effectué des tests de sensibilité à différents paramètres difficiles à déterminer comme l'épaisseur optique spectrale des aérosols et l'albédo de diffusion.

Ces tests de sensibilité sur notre méthode de calcul et plus particulièrement sur le coefficient r_{dd} , nous ont montré que le paramètre le plus significatif pour la détermination précise de ce facteur dans le code radiatif est l'épaisseur optique des aérosols. Néanmoins, une variation de quelques pour cent de l'épaisseur optique n'influence pas notre résultat. L'autre méthode consistant à n'utiliser que la simulation confirme que notre méthode « mesure + simulation » donne des résultats fiables, puisqu'on obtient une différence de 5% entre les deux méthodes. Les corrélations de la mesure des radiomètres du LISA avec la simulation semblent donc montrer que l'un des deux appareils pourrait surestimer les fréquences de photolyse qu'il mesure.

En perspective, un nouvel étalonnage serait nécessaire avant la nouvelle campagne de mesures prévue en septembre 2005.

Etudier la journée du 1^{er} juin serait intéressant ainsi que reprendre les données de la campagne de mesures Interreg afin d'effectuer une corrélation avec l'ozone mesuré par le spectroradiomètre.

Notre méthode de calcul pourrait servir à calculer les fréquences de photolyse d'autres espèces.

Références bibliographiques

- Angstrom, A., On the atmospheric transmission of sun radiation and dust in the air, *Geogr. Ann. H.*, 11, 156-16, 1929.
- Burrows, J. P., A. Dehn, B. Deters, S. Himmelmann, A. Richter, S. Voigt, and J. Orphal : Atmospheric Remote-Sensing Reference Data from GOME : 1. Temperature-Dependent Absorption Cross Sections of NO₂ in the 231-794 nm Range, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 60, 1025-1031, 1998.
- Brogniez, C., B. Bonnel, M. Houët, S. Pinceloup, G. Laverdet, NO₂ photolysis frequencies : Measurements and modelling from UV spectral irradiance measurements during INTERREG III, *EGU 2004 General Assembly*, Nice, 2004.
- Cotte, H., C. Devaux, P. Carlier, Transformation of Irradiance Measurements into Spectral Actinic Flux for Photolysis Rates Determination, *J. Atmos Chem.*, 26, 1-28, 1997.
- Déchaux, J.C., C. Brogniez, cours de Physico-chimie atmosphérique, Université de Lille1, 2004.
- Deuzé, J.L., cours de transfert radiatif du master Optique, Molécule et Réactivité, Université de Lille1, 2004.
- Dubovik, O., B. Holben, T. F. Eck, A. Smirnov, Y. J. Kaufman, M. D. King, D. Tanré, and I. Slutsker, *Variability of Absorption and Optical Properties of Key Aerosol Types in Worldwide Locations*, *Journal of Atmospheric Sciences*, 59, 590-608, 2002.
- Feister, U., and R. Grewe, Spectral albedo measurements in the UV and visible region over different types of surface, *Photochem. Photobiol.*, 62(4), 736 – 744, 1995.
- Houët, M., Spectroradiométrie du rayonnement solaire UV au sol : Améliorations apportées à l'instrumentation et au traitement des mesures. Analyse pour l'évaluation du contenu atmosphérique en ozone et en aérosol, thèse de doctorat à l'Université de Lille I, 2003.
- Kraus, A., A. Hofzumahaus, Field Measurements of Atmospheric Photolysis Frequencies for O₃, NO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂, and HONO by UV Spectroradiometry, *J. Atmos Chem.*, 31, 161-180, 1998.
- Mérieulle, M. F., A. Jenouvrier, B. Coquart, The NO₂ absorption spectrum : 1. Absorption cross-section at ambient temperature in the 300-500 nm region, *J. Atmos. Chem.*, 20, 281-297, 1995.
- Ruggaber, A., R. Dlugi and T. Nakajima, Modelling Radiation Quantities and Photolysis Frequencies in the troposphere, *J. Atmos Chem.*, 18, 171-210, 1994.
- Stammes, K., S.C Tsay, W. Wiscombe, K. Jayaweera, Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *App. Opt.*, 12, 2502-2509, 1988
- Troe, J., Are Primary Quantum Yields of NO₂ Photolysis at $\lambda \leq 398\text{nm}$ Smaller than Unity?, *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 214, 5, 573-581, 2000.

Thuillier, G., M. Hersé, D. Labs, T. Foujols, W. Peetermans, P.C. Simon and H. Mandel, The solar spectral irradiance from 200 to 2400 nm as measured by the SOLSPEC spectrometer from the ATLAS and EURECA mission, Solar Physics, 214, 1-22, 2003.

Liens Internet :

www.educnet.education.fr : definition de l'ozone.

www.airparif.asso.fr

www.lisa.univ-paris12.fr