

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT
ET DE L'ESPACE

THÈSE présentée par :

Yassine MEBARKI

soutenue le : 7 Décembre 2009

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Physique et Chimie de l'Environnement

**Mesures du chlorure d'hydrogène (HCl) et du
formaldéhyde (H₂CO) sous ballon stratosphérique
en région intertropicale et interprétations**

THÈSE dirigée par :

Valéry CATOIRE
Gilles POULET

Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Andreas ENGEL
Georges DURRY

Professeur, Université de Francfort (Allemagne)
Professeur, Université de Reims

JURY :

Georges DURRY
Valéry CATOIRE
Gilles POULET
Andreas ENGEL
Agnès PERRIN

Philippe RICAUD

Professeur, Université de Reims, Président du jury
Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université de Francfort
Directeur de recherche, Laboratoire Interuniversitaire des
Systèmes Atmosphériques (LISA), Créteil
Directeur de recherche, Laboratoire d'Aérodynamique (LA),
Toulouse

Remerciements

Mes premiers remerciements sont évidemment adressés à mon directeur de thèse, Valéry Catoire. Sa confiance, son souci de l'avancement de ma thèse, son soutien (particulièrement en fin de thèse !) et sa contribution ont été essentiels pour mener ce travail à terme. Je te suis très reconnaissant Valéry. Je remercie également chaleureusement Gilles Poulet, mon co-directeur de thèse, qui s'est toujours impliqué dans mon travail avec intérêt (particulièrement en fin de thèse !).

Un énorme merci à Nathalie Huret qui m'a introduit à la physique de l'atmosphère et m'a encouragé à poursuivre dans cette voie. Je la remercie pour ses conseils et orientations qu'elle a proposées et qui ont apporté une réelle avancée à mes travaux. Merci à elle pour l'aide indéfectible qu'elle m'a apportée toutes ces années.

Merci à Gwenaël Berthet qui est toujours présent pour les thésards du labo. Je le remercie pour son aide et ses commentaires pertinents sur l'article et pour son soutien en général.

Merci à Claude Robert pour la précieuse relecture d'une partie du manuscrit et pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons pu avoir.

Merci à Virginie Marécal pour l'aide qu'elle m'a apportée, notamment sur la partie modélisation.

Merci aux rapporteurs de ma thèse, Georges Durry et Andreas Engel, pour la rapidité avec laquelle ils ont lu le manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également à Agnès Perrin et Philippe Ricaud d'avoir accepté de faire partie du jury.

Merci à Pierre-Louis Blelly et Michel Tagger, directeurs du LPC2E, de m'y avoir accueilli.

Mes remerciements à mes collègues et amis du laboratoire avec qui j'ai passé d'excellents moments : Jean-Yves, Xavier, Fabrice, Franck, Christophe, Julien, Aurélie, Hugo, Rémi, Vero, Gaël, Marco, Jérémy, Mostapha, Gilles, Ismaël, Lolo, Michel, Michèle, Stéphanie, Isabelle sans oublier l'ami Grégo et Jean-Mi mon illustre ex-collègue de bureau.

Merci également à tous mes sponsors : U2, Bon Jovi, AC/DC, Muse, Homer, Bart, Lisa, Milhouse, sans oublier les Baby Doll et le « El Poncho do Brasil » (comment pourrait-on les oublier ?), qui ont rendu ces trois années encore plus passionnantes...

Il y a une personne qui n'a pas encore été citée et qui doit se sentir oubliée. Pas d'inquiétude maman, j'ai gardé le meilleur pour la fin ! On est tous les deux docteur aujourd'hui ! Ce travail est aussi le tien et c'est avec émotion que je te le dédie.

Orléans, janvier 2010

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	4
A) PHYSIQUE DE LA HAUTE TROPOSPHERE ET DE LA STRATOSPHERE	5
A.1 Généralités	5
A.2 Dynamique influençant la distribution des composés chimiques dans la stratosphère.....	8
A.3 La haute troposphère et la basse stratosphère intertropicale.....	11
B) COMPOSES CHLORES ET RADICAUX HO_x.....	17
B.1 Généralités	17
B.2 Les composés chlorés.....	19
B.3 Les radicaux HO _x	28
B.4 Conclusion	31
CHAPITRE 2 MESURES DE COMPOSES ATMOSPHERIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE LASER IN SITU	32
2.1. INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	33
2.1.1. Loi de Beer Lanbert	34
2.1.2. Intensité et profil d'une raie	35
2.1.3. Les bases de données spectroscopiques.....	38
2.2. DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT SPIRALE.....	40
2.2.1. Description générale de l'instrument	40
2.2.2. Principe de mesure	41
2.2.3. Les diodes laser	41
2.2.4. Cellule à parcours multiple	43
2.2.5. Etalon de nombre d'onde Fabry-Perot.....	43
2.3. PROCEDURE D'INVERSION DES SPECTRES INFRAROUGES	44
2.3.1. Principe de l'inversion.....	44
2.3.2. Ajustement et restitution du profil vertical	49
2.4. BILAN DES ERREURS.....	50
2.4.1. Erreurs aléatoires.....	50
2.4.2. Erreurs systématiques.....	50
2.5. CONCLUSION	51

CHAPITRE 3 SIMULATION ET INVERSION DES SPECTRES	
D'ABSORPTION DU FORMALDEHYDE	53
3.1. SIMULATION DES SPECTRES D'ABSORPTION : CHOIX DES RAIES	54
3.1.1. <i>Exploitation de la base de données HITRAN.....</i>	54
3.1.2. <i>Raies observables du formaldéhyde.....</i>	56
3.1.3. <i>Incertitudes sur les paramètres spectroscopiques</i>	61
3.2. MESURE DES RAIES DU FORMALDEHYDE EN CHAMBRE DE SIMULATION	
ATMOSPHERIQUE.....	61
3.2.1 <i>Chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE</i>	62
3.2.2 <i>Ozonolyse de l'éthylène.....</i>	62
3.2.3 <i>Le spectromètre infrarouge à diode laser du LPC2E.....</i>	63
3.2.4 <i>Etalonnage des raies d'absorption infrarouge du formaldéhyde.....</i>	65
3.2.5 <i>Conclusion</i>	67
3.3. ANALYSE DES MESURES DE FORMALDEHYDE EFFECTUEES PAR SPIRALE EN	
REGION INTERTROPICALE.....	68
3.3.1 <i>Profils des vols intertropicaux de SPIRALE</i>	68
3.3.2 <i>Profils verticaux de formaldéhyde</i>	71
CHAPITRE 4 PROFILS VERTICAUX DE HCL MESURES PAR	
SPIRALE EN REGION INTERTROPICALE	76
4.1. INVERSION DES RAPPORTS DE MELANGE DE HCL.....	77
4.1.1. <i>Détermination de la fonction d'appareil</i>	77
4.1.2. <i>Inversion des rapports de mélange et profils verticaux.....</i>	78
4.2. EXPLOITATION DES RESULTATS	81
4.2.1. <i>Mesures de HCl dans la TTL</i>	81
4.2.2. <i>Mesures de HCl dans la basse et moyenne stratosphère</i>	85
4.2.3. <i>Comparaison avec les mesures de MLS.....</i>	94
4.2.4. <i>Conclusion</i>	98
CONCLUSION GENERALE	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	103
ANNEXE:.....	109

Introduction générale

L'atmosphère est un réacteur chimique complexe au sein duquel se produit un grand nombre de réactions initiées par le rayonnement solaire et faisant intervenir des espèces chimiques « traces », d'origine naturelle ou anthropique, et dont les teneurs atmosphériques sont à la fois très faibles (de l'ordre de la partie par million à la partie par trillion (pptv) et susceptibles d'avoir un impact notable sur l'environnement et le climat. Or, de par ses activités l'homme a profondément modifié la composition chimique de l'atmosphère conduisant à l'apparition de problèmes environnementaux, tels l'effet de serre additionnel ou encore la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

La cause de cette destruction fut clairement établie. Depuis les années 1950, des quantités massives de polluants extrêmement stables (notamment les chlorofluorocarbures, CFC) sont émises par l'industrie et ont provoqué une destruction catalytique de l'ozone stratosphérique par l'intermédiaire de leurs produits de dégradation. Le protocole de Montréal (1987) et ses révisions ont banni la production et l'utilisation de ces composés et ont conduit à la diminution progressive de la charge en chlore et en brome de l'atmosphère. Diverses simulations numériques de l'évolution à long terme de l'ozone stratosphérique prédisent un retour à l'équilibre de l'ozone à son niveau d'avant 1980 vers 2030 pour les simulations les plus optimistes et vers 2070 pour les plus pessimistes. Toutefois, ce retour à l'équilibre de l'ozone n'est pas garanti car notre atmosphère est en pleine évolution : changement climatique, croissance des pays émergents, déforestation etc. En plus des composés stables (à longue durée de vie), des sources additionnelles de composés à plus courte durée de vie, chlorés, hydrogénés et bromés peuvent avoir une influence significative et sont actuellement un sujet de préoccupation majeur de la communauté scientifique (WMO, 2007).

A la lecture du dernier rapport de l'Organisation Mondiale de la Météorologie (WMO, 2007), on comprend que de nombreux points d'interrogations subsistent encore aujourd'hui dans la quantification de la contribution de ces sources additionnelles. Ainsi, il a récemment été révélé la présence de composés organiques volatils oxygénés (COVO) tels le formaldéhyde H_2CO en concentrations importantes dans la haute troposphère. Ces molécules peuvent être des précurseurs de radicaux hydrogénés HO_x , dont le rôle dans la chimie atmosphérique est

prépondérant. Cependant, les mesures de COVO et notamment de formaldéhyde sont très peu répandues. De même, les composés chlorés à très courte durée de vie, appartenant à la famille des « VSLs » (acronyme anglais pour Very Short-Lived Species) peuvent contribuer de manière significative au bilan du chlore de notre atmosphère. Cependant, là encore, l'évaluation quantitative de cette contribution reste actuellement incertaine (WMO, 2007). Les raisons sont liées d'une part à la rareté des mesures des VSLs et de leurs produits de dégradation, et notamment le chlorure d'hydrogène (HCl).

Dans ce contexte, les régions de la haute troposphère et de la stratosphère intertropicales jouent un rôle prépondérant. La moyenne stratosphère intertropicale (~30 km d'altitude) est la région de production maximale d'ozone, alimentant la stratosphère aux autres latitudes. Quant à la haute troposphère – basse stratosphère intertropicale (en anglais « Upper Troposphere-Lower Stratosphere », UTLS), c'est la zone principale d'injection des composés chimiques dans la stratosphère. Les mesures de la composition atmosphérique de cette région, de l'échelle locale à l'échelle globale constituent donc un enjeu important, aussi bien pour les scientifiques soucieux de comprendre et de modéliser les processus de l'évolution du système atmosphérique que pour les autorités politiques et sanitaires chargées d'élaborer et d'appliquer de nouvelles réglementations. De nombreux instruments de mesures de la composition chimique de l'atmosphère ont été développés, sur des plateformes aussi différentes que le satellite, l'avion ou le ballon stratosphérique. L'instrument sous ballon SPIRALE (Spectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués) a été conçu par le LPC2E (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace) dans le but de mesurer *in situ* et simultanément une dizaine de composés chimiques dans la haute troposphère et la stratosphère.

Deux vols de l'instrument SPIRALE ont eu lieu en région intertropicale (Teresina, Brésil, 5.1°S – 42.9 °W) ; le premier le 22 Juin 2005, dans le cadre de la campagne de validation du satellite ENVISAT de l'Agence Spatiale Européenne et le second le 9 Juin 2008 dans le cadre du projet européen SCOUT-O₃.

Dans le contexte décrit ci-dessus, l'objectif de ce travail de thèse est, après traitement des données de SPIRALE, d'étudier et d'interpréter les mesures de chlorure d'hydrogène et de formaldéhyde obtenues au cours de ces deux vols. Ce manuscrit s'organise comme suit : dans le **chapitre 1**, nous donnons au lecteur les éléments nécessaires à la compréhension du travail

présenté ici et le situons dans le contexte général des connaissances et problématiques actuelles. Celui-ci est scindé en deux parties. Dans la première, après avoir brièvement abordé les éléments descriptifs de l'atmosphère terrestre, nous décrivons les caractéristiques de la tropopause en région intertropicale. On pénètre ici au cœur de notre région d'étude en y présentant sa structure ainsi que les principaux mécanismes de transport et d'échanges influençant la distribution des composés chimiques. Dans la seconde partie, nous introduisons les résultats récents et les problématiques spécifiques liées à l'étude des composés chlorés et des sources de radicaux HO_x dans cette région. Le **chapitre 2** est dédié à la description de l'instrument SPIRALE, de son principe de mesure et du dépouillement des données collectées pour HCl et H₂CO au cours de ces deux vols. L'inversion de ces données a constitué une partie importante du travail de cette thèse. Le **chapitre 3** est dédié à l'étude de la faisabilité de la mesure du formaldéhyde. Nous y présentons dans un premier temps la simulation des raies d'absorption de ce composé dont l'objectif a consisté à sélectionner la raie d'absorption la plus appropriée pour sa mesure atmosphérique. Les incertitudes affectant les paramètres spectroscopiques de cette raie nous ont conduit à réaliser une étude expérimentale en chambre de simulation atmosphérique, décrite dans la seconde partie de ce chapitre. La troisième partie de ce chapitre présente les profils verticaux de H₂CO restitués d'après les mesures de SPIRALE. Ceux-ci sont analysés et comparés à ceux disponibles dans la littérature. Le **chapitre 4** est dédié à la restitution et à l'analyse détaillée des profils verticaux de HCl. Dans la couche de transition intertropicale (Tropical Tropopause Layer, TTL) les mesures nous ont permis d'estimer la contribution des VSLs chlorés au bilan du chlore stratosphérique et ont fait l'objet d'un article paru dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics*. La présence sur ces profils de signatures spécifiques dans la basse et moyenne stratosphère est étudiée en lien avec l'oscillation quasi-biennale. Enfin, les mesures de SPIRALE sont comparées à celles de l'instrument satellitaire MLS (Microwave Limb Sounder). Ceci permet d'examiner la validité des mesures intertropicales de cet instrument ainsi que de conforter la cohérence de la contribution des VSLs au chlore total déduite des mesures de SPIRALE.

CHAPITRE 1

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

A)	PHYSIQUE DE LA HAUTE TROPOSPHERE ET DE LA STRATOSPHERE	5
A.1	<i>Généralités</i>	5
A.1.1	Structure thermique de l'atmosphère	5
A.1.2	Caractérisation des masses d'air	7
A.1.2.1	La température potentielle	7
A.1.2.2	La vorticité potentielle	7
A.2	<i>Dynamique influençant la distribution des composés chimiques dans la stratosphère</i>	8
A.2.1	Principales régions stratosphériques	9
A.2.2	Circulation stratosphérique générale (de Brewer-Dobson)	10
A.2.3	L'Oscillation Quasi-Biennale (QBO)	11
A.3	<i>La haute troposphère et la basse stratosphère intertropicale</i>	11
A.3.1	La couche de transition intertropicale (Tropical Tropopause Layer, TTL)	12
A.3.1.1	Base de la TTL	12
A.3.1.2	Sommet de la TTL	13
A.3.2	Transport et échanges entre la troposphère et la stratosphère	15
A.3.3	Bilan	16
B)	COMPOSES CHLORES ET RADICAUX HO_x	17
B.1	<i>Généralités</i>	17
B.1.1	Composition chimique de l'atmosphère	17
B.1.2	Cycle de Chapman	18
B.2	<i>Les composés chlorés</i>	19
B.2.1	Espèces sources	19
B.2.1.1	Composés à longue durée de vie	19
B.2.1.2	Composés à très courte durée de vie (Very Short Lived Species, VSLS)	21
B.2.2	Cycles catalytiques des ClO _x	23
B.2.3	HCl : principal réservoir de chlore dans la stratosphère	23
B.2.4	Questions scientifiques actuelles	26
B.3	<i>Les radicaux HO_x</i>	28
B.3.1	Espèces sources	28
B.3.2	Cycles catalytiques des HO _x	29
B.3.3	Questions scientifiques actuelles	30
B.4	<i>Conclusion</i>	31

A) Physique de la haute troposphère et de la stratosphère

A.1 Généralités

A.1.1 Structure thermique de l'atmosphère

Comme l'illustre la Figure 1-1, la distribution verticale de température permet de définir différentes régions de l'atmosphère. En effet, les gradients thermiques varient en fonction de l'altitude. On qualifie les couches intermédiaires où apparaissent des inversions de température par le suffixe « pause ». Partant du sol, la première couche de l'atmosphère est appelée la troposphère. Elle est caractérisée par un gradient vertical négatif de température d'environ 6.5 K.km^{-1} (approximation de l'atmosphère standard) et par la présence d'eau en quantité « importante » (plusieurs milliers de ppmv), sous ses trois formes (vapeur, liquide, solide). C'est dans cette région que se déroulent les phénomènes météorologiques. Les contrastes thermiques à la surface de la Terre sont à l'origine de fortes instabilités dans cette région et les phénomènes d'ascendance y sont rapides et intenses.

La troposphère ne contient que 10 % de la colonne totale d'ozone. Dans cette couche, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone CO_2 , le protoxyde d'azote N_2O et le méthane CH_4 jouent un rôle clé dans l'équilibre thermique de l'atmosphère en absorbant le rayonnement infrarouge émis par la terre. Les émissions anthropiques de ces gaz s'ajoutent à leurs émissions naturelles et sont responsables de l'effet de serre additionnel.

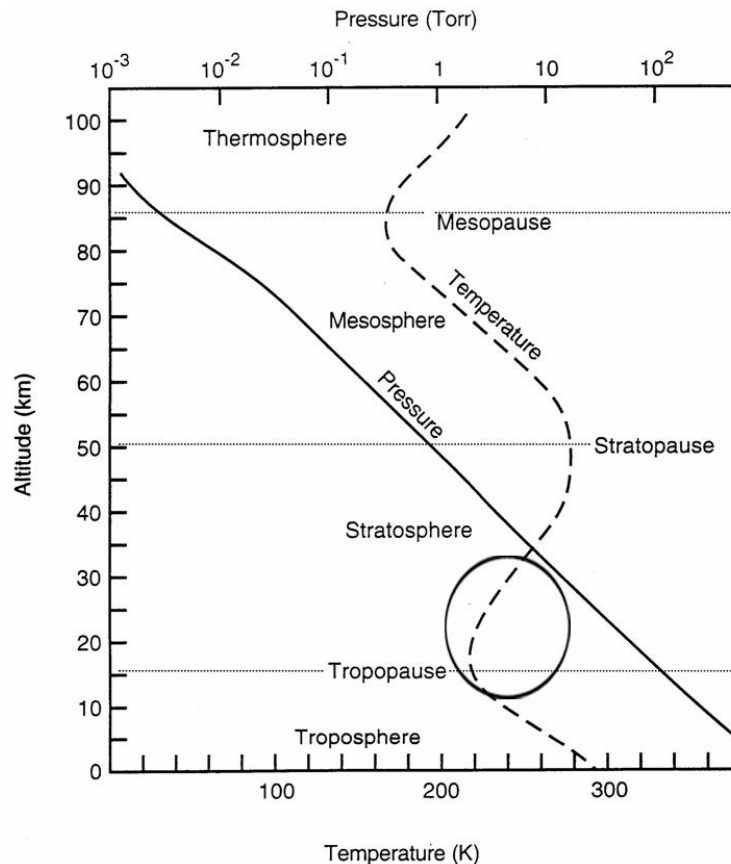


Figure 1-1 – Profil vertical de température dans l’atmosphère, de la surface à environ 100 km d’altitude. Le cercle noir marque la région d’intérêt de cette étude : la haute troposphère et la basse et moyenne stratosphère.

Au dessus de la troposphère et jusqu’à environ 50 km d’altitude, se trouve la stratosphère, caractérisée par un gradient vertical de température positif. Cet accroissement de température résulte de l’absorption du rayonnement solaire ultraviolet par l’ozone, qui y atteint sa concentration maximale vers environ 25 km d’altitude. Cette couche est stratifiée et peu sujette aux mouvements verticaux, qui s’opèrent sur une échelle temporelle de l’ordre du mois. En revanche, les mouvements horizontaux y sont importants, ce qui permet le transport de constituants sur de longues distances.

A l’interface entre ces deux régions, se trouve une couche intermédiaire appelée tropopause, dont l’altitude dépend de la latitude, des saisons et des conditions météorologiques. Elle est située à environ 8 km en région polaire en hiver et à environ 16-17 km en région équatoriale. Cette couche de transition est relativement hermétique aux échanges de matières entre la troposphère et la stratosphère. Cependant, en région intertropicale, des événements convectifs très intenses et des phénomènes de transport quasi horizontaux avec les moyennes latitudes font de la tropopause le lieu d’échanges privilégié entre la troposphère et la stratosphère.

A.1.2 Caractérisation des masses d'air

A.1.2.1 La température potentielle

Dans l'atmosphère, les mouvements des masses d'air s'effectuent principalement de manière adiabatique (sans échanges de chaleur avec l'environnement) sur quelques heures, voire quelques jours (cela dépend de la couche considérée). Ainsi, on peut caractériser les différentes masses d'air à l'aide de la température potentielle θ . Celle-ci est définie comme la température qu'aurait une masse d'air initialement à la température T et pression P , si elle était ramenée par compression adiabatique à la pression standard $P_0 = 1000$ hPa. Elle est donnée par :

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{R}{C_p}} \quad (1.1)$$

avec R la constante des gaz parfaits et C_p la chaleur spécifique à pression constante de l'air ($C_p = 29.15 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), dont le rapport est égal à $2/7$. Cette grandeur permet ainsi de définir une échelle verticale tenant compte des caractéristiques thermodynamiques (T , P) des masses d'air. Cette coordonnée sera utilisée dans ce manuscrit afin de suivre les mouvements quasi-horizontaux des masses d'air de la stratosphère, qui s'effectuent à température potentielle constante.

A.1.2.2 La vorticité potentielle

La vorticité potentielle (en anglais Potential Vorticity, PV) est définie par :

$$PV = -g(\zeta_p + f) \frac{\partial \theta}{\partial p} \quad (1.2)$$

où :

g est l'accélération de la pesanteur,

ζ_p est la composante verticale du rotationnel du champ de vent,

$f = 2\Omega \sin \varphi$ est le paramètre de Coriolis avec Ω la vitesse angulaire de rotation de la terre et φ la latitude.

θ est la température potentielle.

$\frac{\partial \theta}{\partial p}$ est le terme de stabilité statique de l'atmosphère.

La vorticité potentielle s'exprime en PVU (Potential Vorticity Unit), défini par $1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Cette grandeur dépend à la fois de la stabilité verticale et du rotationnel du vent. Ainsi, elle permet d'identifier sur la verticale la frontière troposphère-stratosphère, caractérisée par un fort gradient de vorticité potentielle inhérent au changement du gradient vertical de température. C'est donc un paramètre idéal pour discriminer les masses d'air appartenant à ces deux régions. De plus, on peut montrer que cette grandeur est conservée au cours de transformations adiabatiques.

La vorticité potentielle et la température potentielle permettent donc de caractériser une masse d'air donnée afin de suivre son évolution autour de la planète. Les processus diabatiques susceptibles de modifier la vorticité potentielle s'opèrent sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs semaines à plusieurs mois dans la stratosphère (Holton et al., 1995). Ainsi, utiliser la vorticité potentielle comme traceur dynamique est pertinent puisque les phénomènes de transport adiabatiques, que l'on veut mettre en évidence, ont une échelle de temps très inférieure aux processus diabatiques.

A.2 Dynamique influençant la distribution des composés chimiques dans la stratosphère

De nombreuses études ont mis en évidence l'impact du transport dans l'équilibre chimique de l'atmosphère ; un grand nombre de composés peuvent être détectés loin de leur source. Ainsi, une pollution régionale pourra avoir un effet sur la composition chimique de l'atmosphère globale et donc éventuellement sur le climat. Il est donc important, pour une étude de l'atmosphère, de comprendre les processus mis en jeu. L'objectif de cette partie est de présenter une vue d'ensemble des principaux processus de transport se développant dans la stratosphère. Après une brève présentation des principales régions stratosphériques, nous évoquerons la circulation générale à grande échelle, appelée circulation de Brewer-Dobson, l'oscillation quasi-biennale, phénomène typique de la région intertropicale et enfin nous décrirons les principaux échanges entre la troposphère et la stratosphère.

A.2.1 Principales régions stratosphériques

La Figure 1-2 distingue différentes régions stratosphériques en fonction de la latitude et de l'altitude.

- La région des tropiques s'étire entre 20°S et 20°N. Nommée réservoir stratosphérique tropical, elle se caractérise par une ascendance des masses d'air. C'est la zone où se trouve le maximum d'énergie solaire permettant la production maximale d'ozone.
- Entre environ 20 et 60° de latitude s'étend la région des moyennes latitudes. En hiver, on nomme cette région « surf zone » au regard des phénomènes de mélange engendrés par le renforcement de l'activité ondulatoire.
- La région polaire (au-delà de 60° de latitude) est isolée du reste de la stratosphère en hiver en raison de la présence du tourbillon polaire (« vortex polaire »).
- La basse stratosphère extratropicale (« lowermost stratosphere ») est la région en dessous de la surface isentrope¹ 380 K. Dans cette région, les surfaces isentropes coupent la tropopause et des échanges de matière peuvent se produire.

Chacune de ces régions est caractérisée par des régimes dynamiques spécifiques.

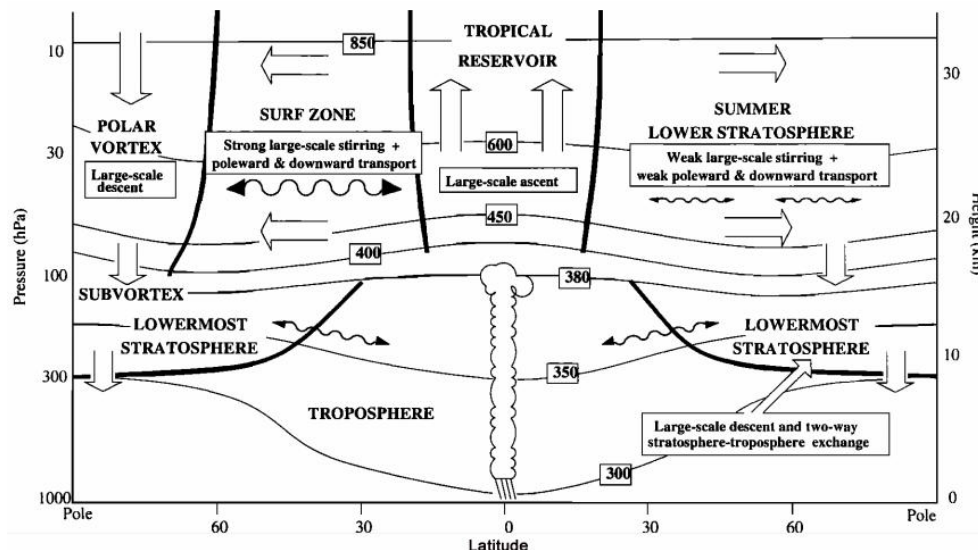


Figure 1-2 – Représentation schématique des principales régions atmosphériques en fonction de la latitude et de l'altitude (Haynes et Shuckburgh, 2000).

¹ Isentrope signifie à température potentielle constante

A.2.2 Circulation stratosphérique générale (de Brewer-Dobson)

En 1949, basé sur des mesures de vapeur d'eau dans la stratosphère, Brewer met en évidence la circulation stratosphérique générale (Figure 1-3). Le point de départ de cette circulation se situe aux latitudes intertropicales où les courants ascendants d'air chaud transportent les masses d'air de la troposphère vers la stratosphère à travers la tropopause. L'activité ondulatoire se développant au sein de notre atmosphère provoque un flux méridien de ces masses d'air vers les régions des moyennes latitudes et vers les pôles où une subsidence se produit. Ce mouvement vers les pôles agit comme une pompe sur l'air des tropiques (Holton et al., 1995), causant une ascendance lente (10 m / jour) localisée entre 15°N et 15°S.

De plus, l'activité ondulatoire permet des voies d'échanges de masses d'air à des échelles spatio-temporelles plus courtes (représentées par les flèches orange sur la Figure 1-3).

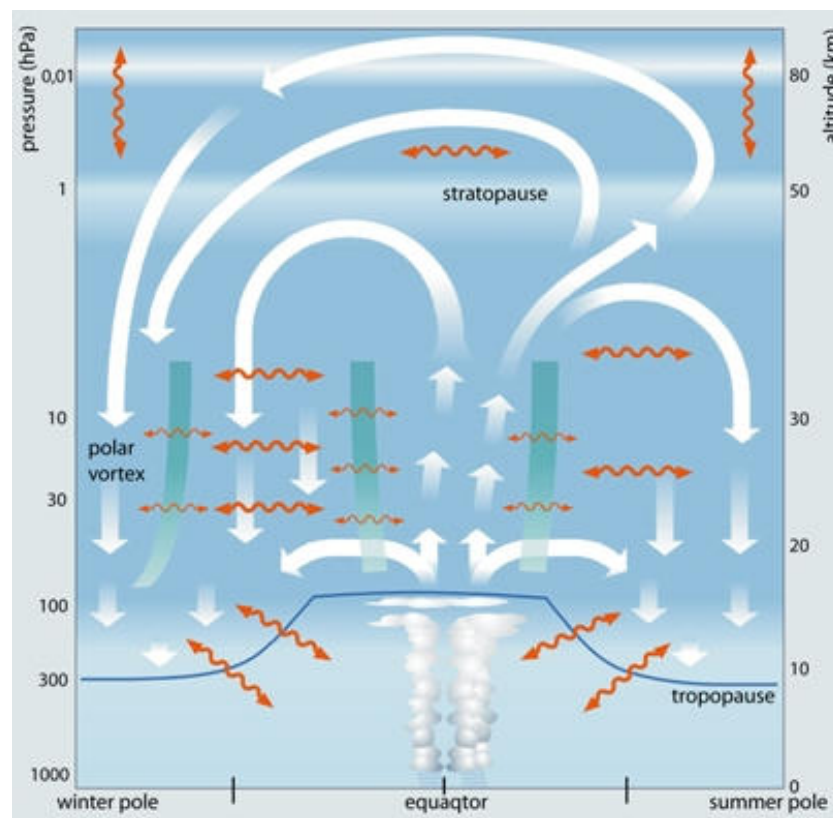


Figure 1-3 – Représentation schématique de la circulation de Brewer-Dobson et du transport dans la moyenne atmosphère. La tropopause est indiquée en bleu. Flèches blanches: circulation générale ; flèches oranges : voies d'échanges de masses d'air. Source : http://www.iau.uni-frankfurt.de/PhysAtm/Research/Atmospheric_Transport1/index.html

A.2.3 L'Oscillation Quasi-Biennale (QBO)

La circulation zonale de la stratosphère tropicale est sous l'influence de l'oscillation quasi-biennale (QBO) du vent zonal moyen (voir Baldwin et al., 2001, pour une revue complète sur le sujet). Cette oscillation est dite « quasi-biennale » car le régime des vents alterne d'est (Easterlies) à ouest (Westerlies) selon une périodicité comprise entre 26 et 34 mois. L'alternance des vents apparaît d'abord au-dessus de 30 km puis se propage vers les basses couches avec une vitesse d'environ 1.3 km par mois. Lindzen et Holton en 1968, puis Holton et Lindzen en 1972 ont émis une première hypothèse permettant d'expliquer cette oscillation quasi-biennale. Selon cette théorie, la QBO serait générée par la propagation des ondes équatoriales² qui transportent une quantité de mouvement depuis la troposphère et qui interagissent avec le flux de vent moyen. La nature de ce mécanisme est décrite par Plumb (1984).

Depuis, des études ont été menées pour évaluer l'impact de la QBO sur le vent zonal et la température (Reed, 1964; Baldwin et al., 2001) ou sur la variabilité des composés chimiques. L'influence de la QBO est par exemple clairement visible sur les mesures tropicales d'ozone (Hasebe, 1994; Logan et al., 2003 ; Whitte et al., 2008), sur les mesures d'aérosols (Grant et al., 1996) et de composés à longue durée de vie (Cordero et al., 1997; Randel et al., 1998; Schoeberl et al. 2008). Cependant, peu d'études ont été consacrées à l'étude de l'impact de la QBO sur les composés halogénés, qui ont pourtant une influence directe sur l'ozone stratosphérique.

A.3 La haute troposphère et la basse stratosphère intertropicale

La Haute Troposphère-Basse Stratosphère (HT-BS, l'acronyme anglais UT-LS pour Upper Troposphere-Lower Stratosphere sera utilisé) est une couche de transition entre la troposphère et la stratosphère. Les processus de transport se déroulant dans cette couche conditionnent les échanges de masses d'air entre la troposphère et la stratosphère. Actuellement, la communauté scientifique internationale est mobilisée pour comprendre les mécanismes qui s'y déroulent et ainsi identifier les processus clés contrôlant l'abondance des espèces chimiques et de la vapeur d'eau dans la stratosphère. Ces contenus déterminent l'équilibre

² Ces ondes ont une période temporelle de quelques jours sur une échelle spatiale planétaire. Confinées à l'équateur, elles se propagent verticalement entre 15°N et 15°S.

radiatif de cette couche et agissent sur le climat et ses évolutions. L'UT-LS focalise ainsi des études importantes sur le transport vertical rapide lié aux phénomènes de convection et les processus dynamiques à grande échelle d'échanges à travers la tropopause. Aux latitudes tropicales, elle est assimilée à la couche de transition intertropicale (TTL). Dans cette section, après avoir présenté dans le détail la TTL et la tropopause, nous détaillons quelques uns des principaux mécanismes responsables des échanges qui s'y déroulent.

A.3.1 La couche de transition intertropicale (Tropical Tropopause Layer, TTL)

Le concept d'une couche de transition séparant la troposphère de la stratosphère n'est pas récent. Les travaux de Bjerknes et Palmén (1937), Willett (1944) aux latitudes extratropicales ont été parmi les premiers à introduire l'existence d'une telle couche entre troposphère et stratosphère. Il faut attendre les années 1990 et les nombreuses études portées sur les échanges à travers la tropopause tropicale pour que les caractéristiques particulières de celle-ci soient réunies au sein d'une couche de transition finie appelée « Tropical Tropopause Layer » (Atticks et Robinson, 1983; Holton et al., 1995; Highwood et Hoskins, 1998). Horizontalement, le fort gradient de température qui existe entre les masses d'air tropicales et extratropicales génère des gradients verticaux de vents zonaux au niveau de la tropopause subtropicale. Ces gradients de vents, appelés « jets subtropicaux » constituent des barrières qui définissent les limites horizontales de la TTL et limitent le transport méridien des masses d'air entre la troposphère tropicale et la basse stratosphère des moyennes latitudes (McIntyre, 1990) (Figure 1-2). Cependant, comme nous le verrons par la suite, ces barrières sont perméables au transport de constituants et des échanges de masses d'air peuvent avoir lieu.

La détermination des limites verticales de la TTL a donné lieu à de nombreux travaux de recherche et à de nombreuses définitions, notamment en ce qui concerne sa limite basse. Classiquement, ce sont les propriétés convectives et/ou thermiques de cette région qui sont utilisées pour les définir, comme nous allons le voir dans la section suivante.

A.3.1.1 Base de la TTL

Gettelman et Forster (2002) déterminent le bas de la TTL à l'altitude du sommet moyen atteint par la convection (en anglais « main convective outflow »). Ces auteurs situent ce niveau à environ 12 km d'altitude (environ 345 K) et montrent également que l'augmentation

de la stabilité verticale observée au-delà de ce niveau représente une barrière pour le mélange vertical.

Alternativement, Gettelman et al. (2002) utilisent la structure thermique de la TTL et en définissent la base au niveau d'altitude correspondant au minimum du gradient de température potentielle, à environ 10-12 km d'altitude. La base de la TTL correspond ici au niveau d'altitude où l'impact des phénomènes convectifs sur le profil de température est maximal. Gettelman et al. (2004) utilisent la notion de niveau de chauffage radiatif nul (en anglais Level of Zero Radiative Heating, LZRH) pour définir la base de la TTL. Ce niveau met en évidence deux types de régime d'ascendance en fonction de l'altitude : une ascendance convective caractérisant la troposphère et une ascendance radiative caractéristique de la TTL. Le niveau LZRH correspond à la frontière entre ces deux régimes et définit ainsi la base de la TTL. Ainsi, toute masse d'air atteignant ce niveau sera à même d'être transportée de manière radiative vers les plus hautes altitudes. L'altitude de ce niveau est en général située à 15 ± 0.5 km.

A.3.1.2 Sommet de la TTL

Le sommet de la TTL est en général situé au niveau de la tropopause. Son altitude est déterminée dans la plupart des études à partir de la structure verticale de la température, en utilisant soit le gradient, soit le minimum de température. L'organisation mondiale de la météorologie (World Meteorological Organization, WMO) définit la tropopause à partir du gradient thermique vertical (on parle de « Lapse Rate Tropopause », LRT). Celle-ci correspond au plus bas niveau d'altitude pour lequel ce gradient est de -2 K.km^{-1} ou plus et reste supérieur à cette valeur au moins sur les 2 km qui le surmontent (WMO, 2007). Cependant, selon Highwood et Hoskins (1998), cette définition n'offre que peu de pertinence physique, notamment aux latitudes équatoriales en raison de la forte dépendance du gradient thermique avec les processus convectifs présents dans cette région. Parallèlement, la tropopause peut être définie au niveau d'altitude correspondant au point le plus froid d'un profil vertical de température (Selkirk, 1993). On parle alors de tropopause du minimum de température (en anglais Cold Point Tropopause, CPT).

Il est également possible de définir une tropopause « dynamique », au niveau d'une surface d'iso-vorticité potentielle. Dans la littérature, les valeurs de la PV définissant la tropopause sont de 1 PVU (Shapiro, 1978), 2 PVU (Appenzeller et al., 1996), 3 PVU (Spaete et al., 1994)

et 3.5 PVU (Hoerling et al., 1991), la valeur la plus couramment utilisée étant 2 PVU. Cette définition est notamment employée pour l'étude des échanges de masses d'air à travers la tropopause.

En se basant sur la composition chimique de la TTL et de la stratosphère, Folkins et al. (1999) utilise la notion de « chemopause ». Le sommet de la TTL est ici défini comme le niveau d'altitude au delà duquel la concentration des composés chimiques présente un gradient vertical prononcé. C'est la concentration en ozone qui est généralement utilisée pour définir la chemopause. En effet, celle-ci croît dans la stratosphère, qui est sa zone de production alors que sa teneur dans la troposphère est relativement homogène verticalement. Selon Sivakumar et al. (2005), l'Ozone Tropopause (OT) est définie comme le plus bas niveau où les critères suivants sont vérifiés :

- Le gradient vertical du rapport de mélange d'ozone est supérieur à 55 ppbv.km^{-1}
- Le rapport de mélange d'ozone à ce niveau et au dessus est supérieur à 75 ppbv.

Sur la figure suivante, extraite de Folkins et al. (1999), sont comparées les altitudes de la tropopause déterminées d'après les définitions « thermiques » et « chimiques » précédemment évoquées (LRT, CPT et OT)

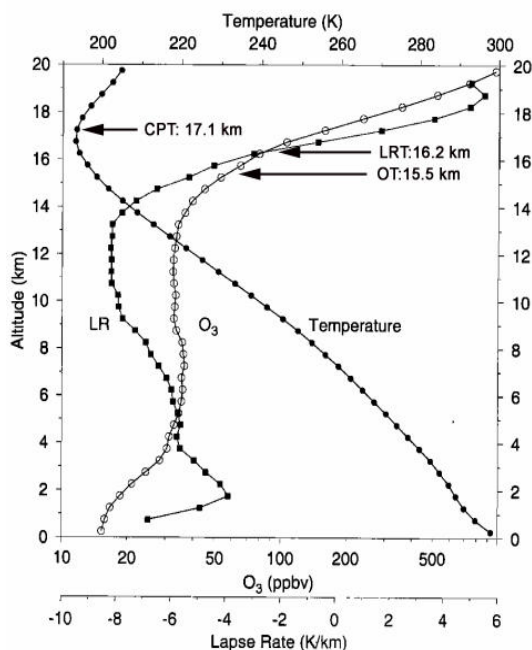


Figure 1-4 – Profils verticaux typiques de température, de gradient thermique et d'ozone permettant de définir le sommet de la TTL (CPT, LRT, OT, respectivement).

A.3.2 Transport et échanges entre la troposphère et la stratosphère

La tropopause est le siège d'échanges de matière qui déterminent l'abondance de nombreuses espèces chimiques, tant dans la troposphère que dans la stratosphère. Certains échanges trouvent leur origine dans des phénomènes se déroulant à l'échelle locale (convection) ou synoptique (transport isentropique). La plupart des ascendances tropicales entraîne les masses d'air à des altitudes comprises entre 10 et 15 km (Füeglistaler et al., 2009), avec un niveau moyen (main convective outflow) à environ 13 km (Cairo et al. 2007). Cependant, il arrive que certains nuages convectifs tropicaux pénètrent dans la basse stratosphère en y injectant directement de la matière troposphérique à travers les surfaces isentropes. On parle alors d'« overshoot » (Danielsen et al., 1993). Ceux-ci sont cependant très rares. D'après Levine et al., 2007, ce mode de transport ne contribuerait qu'à 5 % des apports vers la stratosphère.

En ce qui concerne le transport horizontal, Levine et al., (2007) indiquent qu'une grande quantité des masses d'air troposphériques atteignant la TTL franchissent les jets subtropicaux et sont transportées de façon isentropique vers les plus hautes latitudes. Les barrières subtropicales sont ainsi perméables au transport de constituants, comme l'ont révélé de nombreuses études (Schoeberl et al., 1997 ; Mote et al., 1998). Les processus d'échanges troposphère-stratosphère sont décrits de façon exhaustive dans Holton et al. (1995) et sont schématisés sur la Figure 1-5.

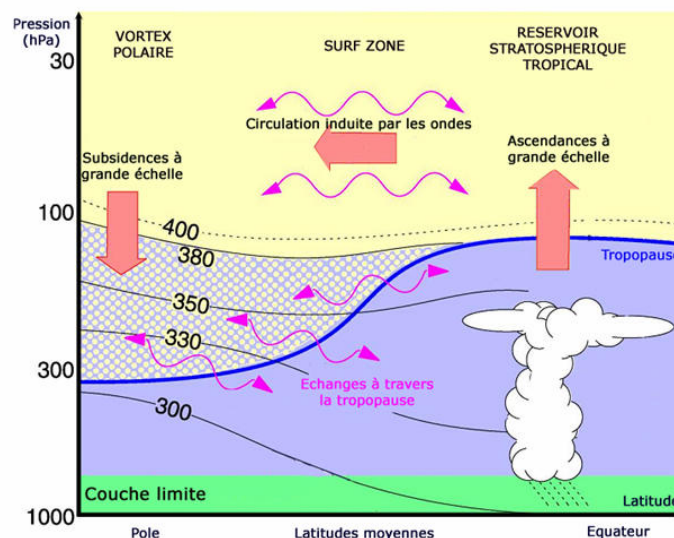


Figure 1-5 – Représentation schématique des principaux mécanismes de transport stratosphériques. La tropopause est indiquée en trait bleu. Les traits fins représentent les surfaces isentropes (en Kelvin). Grandes flèches : circulation à grande échelle de Brewer-Dobson. Flèches sinusoïdales : voies d'échanges à travers la tropopause et circulation stratosphérique induite par des phénomènes ondulatoires.

Il est utile de mentionner que les échanges de masses d'air ne sont pas uniquement dirigés depuis la troposphère vers la stratosphère mais que des échanges existent dans le sens contraire, par exemple lors d'épisodes d'intrusions d'air stratosphérique dans la troposphère. Celles-ci sont associées dans la troposphère à une couche ayant une forte valeur de PV, et caractérisées par de l'air sec et riche en ozone (Marcy et al., 2007). Jusqu'à environ 25% de l'ozone troposphérique pourrait être considéré d'origine stratosphérique (James et Legras, 2009). De même, les échanges à travers la tropopause ne sont pas uniquement dirigés des latitudes tropicales vers les plus hautes latitudes. Herman et al. (1998) montrent ainsi à l'aide de mesures de composés à longue durée de vie que des échanges dirigés des moyennes latitudes vers les tropiques se produisent selon un temps caractéristique de 12 à 18 mois.

A.3.3 Bilan

En résumé, il existe plusieurs définitions du sommet et de la base de la TTL. Le choix de la définition la plus adéquate est guidé par le type d'études entreprises (dynamiques, thermiques, chimiques). Dans ce travail, nous utiliserons le niveau d'altitude du LZRH pour identifier la base de la TTL et l'altitude correspondant au point froid permettra d'en définir son sommet (CPT). Cette définition est particulièrement bien adaptée à l'étude des profils individuels associés à des mesures locales à forte résolution verticale, comme le sont celles effectuées par l'instrument sous ballon SPIRALE, au cœur de cette étude.

La Figure 1-6 schématise l'étendue de la TTL utilisée dans notre étude (allant du LZRH au CPT). Les principaux mouvements s'y développant sont également représentés (transport convectif, transport quasi-horizontal, ascension radiative).

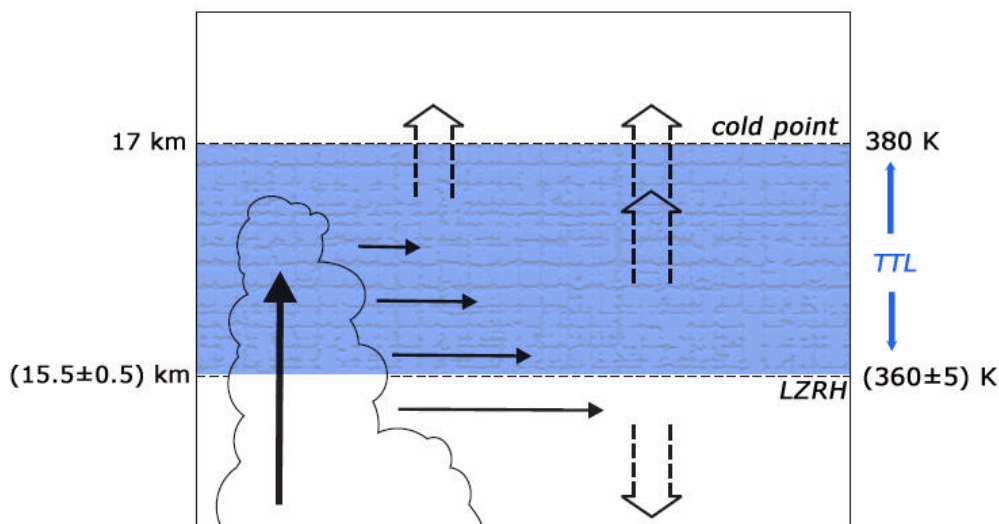


Figure 1-6– Représentation schématique de la TTL et des mouvements s’y déroulant. Flèche pleine verticale : transport convectif ; flèches pleines horizontales : transport quasi-horizontale ; flèches en pointillés : ascension radiative.

B) Composés chlorés et radicaux HO_x

B.1 Généralités

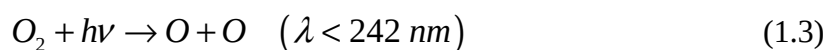
B.1.1 Composition chimique de l’atmosphère

L’atmosphère terrestre sèche est composée d’azote (N₂) à 78.08 %, d’oxygène (O₂) à 20.95 % et d’Argon (Ar) à 0.93 %. Aux cotés de ces constituants majoritaires se trouvent les constituants dits minoritaires qui sont la vapeur d’eau, le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), l’hydrogène (H₂), le protoxyde d’azote ou oxyde nitreux (N₂O), le monoxyde de carbone (CO) et l’ozone (O₃). L’atmosphère contient en outre un grand nombre de constituants en « traces » dont l’impact peut être majeur malgré leur faible concentration. L’abondance des gaz dans l’atmosphère peut être exprimée en concentration (ou densité moléculaire), c’est-à-dire en nombre de molécules par unité de volume (molécules.cm⁻³) ou alors en rapport de mélange (volume mixing ratio, vmr) qui est le rapport entre le volume occupé par les molécules du composé étudié et le volume de l’air sec correspondant à la même pression et la même température, ce qui revient à un rapport en nombre de moles ou molécules. Le vmr s’exprime en parties par million (« parts per million in volume » : ppmv), parties par milliard (« parts per billion in volume » : ppbv) ou parties par trillion (« parts per

trillion in volume » : pptv). Tout au long de ce manuscrit, nous désignerons par « profil vertical » la distribution verticale du rapport de mélange d'un constituant.

B.1.2 Cycle de Chapman

L'une des premières interprétations du mécanisme chimique de la formation de l'ozone stratosphérique est due à Chapman (1930). Cette théorie simple décrit les concentrations d'ozone dans la stratosphère en considérant une atmosphère uniquement composée d'oxygène et d'azote, en l'absence de tout élément trace. Elle est basée sur l'équilibre entre les termes de production et de destruction de l'ozone. Celui-ci est formé à partir de la photodissociation de l'oxygène par les UV solaires, suivie d'une réaction à trois corps faisant intervenir une molécule M (O₂ ou N₂).



La perte d'ozone est régie par les réactions



Bien que très simplifiée, cette théorie permet d'expliquer pourquoi l'ozone présente un maximum en rapport de mélange vers 25-30 km à l'équateur, avec une valeur typique de 5 à 6 ppmv. La production d'ozone dépend du flux de photons de longueur d'onde inférieure à 242 nm et de la concentration de O₂. Ce flux augmente avec l'altitude alors que la concentration de O₂ diminue, ce qui fait que la production d'ozone passe par un maximum de concentration (en nombre de molécules par cm³) appelé « couche d'ozone ». L'intensité du rayonnement solaire incident étant maximale aux tropiques, la production maximale d'ozone a lieu dans la moitié supérieure de la stratosphère tropicale, la circulation de Brewer-Dobson se chargeant ensuite de le transporter vers les plus hautes latitudes. Toutefois, les concentrations d'ozone calculées dans ces conditions sont nettement plus élevées que celles mesurées. Pour réconcilier cette approche théorique et les résultats des mesures, il a fallu envisager une perte d'ozone supplémentaire dans des cycles catalytiques. En effet, la chimie de l'ozone stratosphérique est plus complexe que le mécanisme de Chapman et fait intervenir de nombreux constituants atmosphériques autres que l'oxygène. Il a ainsi été mis en évidence

que l’ozone peut être détruit en phase gazeuse dans des cycles faisant intervenir des espèces dites « actives » HO_x ($=\text{OH}+\text{HO}_2$) (Bates et Nicolet, 1950), NO_x ($=\text{NO}+\text{NO}_2$) (Crutzen, 1970, 1971), ClO_x ($=\text{Cl}+\text{ClO}$) (Stolarski et Cicerone, 1974), et BrO_x ($=\text{Br}+\text{BrO}$).

B.2 Les composés chlorés

Dans l’atmosphère, on distingue le chlore présent sous la forme de composés inorganiques, c’est-à-dire ne contenant pas d’atomes de carbone, et des composés organiques qui en contiennent. Les premiers, notés Cl_y , regroupent Cl , ClO , HCl , ClONO_2 , OClO , Cl_2 , Cl_2O_2 et HOCl . Les seconds sont réunis au sein de la famille des CCl_y qui regroupent : CCl_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CH_3Cl , CHClF_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, CH_3CClF_2 , CH_3CCl_3 et d’autres espèces minoritaires. Le chlore total contient l’ensemble du chlore dans l’atmosphère et est défini par $\text{Cl}_{\text{tot}}=\text{Cl}_y + \text{CCl}_y$. Nous détaillons dans la section suivante les sources de ces différents composés.

B.2.1 Espèces sources

B.2.1.1 Composés à longue durée de vie

La Tableau 1-1 présente les contributions des différents composés halogénés au chlore de la troposphère.

	Total Cl (ppt Cl)			Contribution to Total Cl (%)		
	1996	2000	2004	1996	2000	2004
Aggregated CFCs	2160	2156	2126	59%	61%	62%
CH_3Cl ^a	550	550	550	15%	16%	16%
CCl_4	407	393	378	11%	11%	11%
Aggregated HCFCs	141	180	214	4%	5%	6%
CH_3CCl_3	274	137	66	8%	4%	2%
CH_2Cl_2 , CHCl_3 , etc. ^c	100	100	100	3%	3%	3%
Halon-1211	3.5	4.0	4.2	0%	0%	0%
Total Cl	3636	3521	3437			

Tableau 1-1 – Les différentes sources primaires de chlore dans la troposphère, en 1996, 2000 et 2004. Extrait de WMO (2007).

Les principales sources de chlore sont les suivantes :

1. Les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC).

Exclusivement d'origine anthropique, ils apportent environ 68 % du chlore troposphérique (valeurs en 2004). Les travaux de Molina et Rowland (1974) ont été les premiers à mettre en évidence l'importance des (CFC) comme substances potentiellement destructrices d'ozone en raison de leur longue durée de vie dans l'atmosphère (des dizaines d'années). Chimiquement stables au niveau du sol, ils ont été utilisés dans l'industrie depuis les années trente, d'abord comme fluide caloporteur dans l'industrie de la réfrigération, puis comme agent de gonflement pour les mousses isolantes, propulseurs d'aérosols et fluides pour la climatisation. Une fois émis à la surface, ils sont mélangés de manière homogène dans la troposphère puis gagnent la stratosphère essentiellement aux latitudes tropicales. Une fois qu'ils y sont parvenus, les CFC sont photolysés à plus ou moins long terme par le rayonnement solaire ultraviolet (notamment pour des longueurs d'onde correspondant à la « fenêtre stratosphérique » 200-225 nm). Quant aux HCFC, envisagés comme substituts des CFC, leur destruction dans la troposphère (essentiellement par les radicaux OH) leur confère une durée de vie plus courte et donc une capacité à transporter le chlore dans la stratosphère plus faible.

2. Le chlorure de méthyle CH_3Cl , dont la quasi-totalité est émise de façon naturelle principalement par les forêts, les océans et les marais salants (WMO, 2007) apporte environ 16 % du chlore troposphérique et constitue la principale source de chlore d'origine naturelle. Persistant dans l'atmosphère pendant environ 1 an et demi (WMO, 2007) (c'est-à-dire suffisamment longtemps pour qu'une quantité significative atteigne la stratosphère), sa concentration moyenne dans la troposphère est d'environ 550 pptv.

3. Le tétrachlorure de carbone (CCl_4), d'origine anthropique et dont la durée est de 26 ans, contribue à 11 % du chlore troposphérique.

4. Le méthylchloroforme (CH_3CCl_3), d'origine anthropique et dont la dégradation produit notamment du phosgène COCl_2 , contribue à 2 % du chlore dans la troposphère.

Ainsi, environ 81 % du chlore présent dans l'atmosphère a une origine anthropique alors que seul 16 % provient d'une origine naturelle (principalement la dégradation du CH_3Cl). Ces

sources constituent les sources primaires de chlore auxquelles il faut ajouter les sources additionnelles. Parmi les sources additionnelles, les sels dissous provenant des océans ou le chlorure d'hydrogène émis lors d'éruptions volcaniques sont minoritaires (Kim et al., 2008). D'autres composés tels que CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , CH_2BrCl , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CH_2Br_2 et C_2HCl_3 , réunis au sein de la catégorie des VSLS (« Very Short-Lived Species »), bien que possédant une très courte durée de vie, peuvent contribuer de manière significative au bilan du chlore de la stratosphère (voir ci-après).

B.2.1.2 Composés à très courte durée de vie (Very Short Lived Species, VSLS)

Pendant longtemps, il a été admis que seuls les composés à longue durée de vie pouvaient contribuer de manière significative au chlore de la stratosphère, tandis que les composés à plus courte durée de vie étaient détruits avant d'arriver dans la stratosphère (WMO, 1991). Ce n'est que récemment que cette vision a été remise en question et qu'une attention croissante a été portée sur le rôle de ces VSLS comme sources potentiellement importante de chlore (Solomon et al., 1992). De façon conventionnelle, les VSLS sont définis comme étant des gaz traces dont la durée de vie troposphérique est comparable ou inférieure à celle du transport dans cette région. En pratique, ils sont considérés comme ayant une durée de vie inférieure à 6 mois (WMO, 2007). Il est par ailleurs important de noter que deux familles sont réunies sous la dénomination « VSLS » : les VSLS « sources » (en anglais VSL SG, pour Source Gases), et les VSLS « produits » (en anglais VSL PG, pour Product Gases), issus de la dégradation des VSLS sources.

Le Tableau 1-2 rassemble les rapports de mélange mesurés au niveau de la haute troposphère tropicale des principaux VSLS chlorés (SG). Les composés CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2Cl_4 et C_2HCl_3 en sont les constituants principaux et parmi eux on constate que le chloroforme CHCl_3 et le dichlorométhane CH_2Cl_2 sont les deux contributeurs majeurs (~ 80% du chlore des VSLS provient de ces composés). Les VSLS chlorés ont des origines naturelles et anthropiques. Leur dégradation produit en général des composés intermédiaires ayant une durée de vie inférieure à celle du composé source. Cependant, le phosgène COCl_2 est une exception notable. En raison de sa longue durée de vie il constitue le principal produit intermédiaire issu de la dégradation des VSL SG (notamment de celle de CHCl_3). Il peut également provenir de la dégradation des composés à longue durée de vie de vie tels que le tétrachlorure de carbone

CCl₄ ou le méthyl chloroforme CH₃CCl₃. Ceci signifie que la teneur en COCl₂ dans la haute troposphère présentée dans le Tableau 1-2 ne reflète pas uniquement la contribution des VSLS chlorés (WMO, 2007).

Species	Reported Tropospheric Mixing Ratio ^a	Reported 10-km Tropical Mixing Ratio ^a	Estimated Tropical [MBL] Mixing Ratio and Range	Estimated Tropical [UT] Mixing Ratio and Range	Estimated Ratio of Tropical [UT]/[MBL]
CH ₂ BrCl			0.47 (0.38-0.59) ^c	0.32 (0.26-0.35) ^c	0.7
CH ₂ Br ₂	0.8-3.4	0.6-0.9	1.1 (0.7-1.5) ^{b,c,f}	0.9 (0.7-1.0) ^{b,c,e}	0.8
CHBr ₂ Cl	0.1-0.5	0.04-0.11	0.30 (0.06-0.76) ^{b,g,i}	0.08 (0.03-0.12) ^{b,c}	0.3
CHBrCl ₂	0.12-0.6	0.04-0.11	0.33 (0.14-0.91) ^{b,c,g,j}	0.12 (0.05-0.15) ^{b,c}	0.4
CHBr ₃	0.6-3.0	0.4-0.6	1.6 (0.5-2.4) ^{b,c,f,g}	0.37 (0.13-0.7) ^{b,c,e}	0.2
CH ₃ I	0.1-2.0	0.05-0.2	0.8 (0.3-1.9) ^{b,c,f}	0.08 (0.02-0.18) ^{b,c}	0.1
CH ₂ ClI			0.35 ^g		
CH ₂ Cl ₂			17.5 (9-39) ^{b,c,f}	13.2 (9-19) ^{b,c,e}	0.75
CHCl ₃	NH, 10-15 12.4 (9.8-14.5) ^k SH, 5-7 8.0 (6.5-9.1) ^k	3.1 ±0.7	7.8 (5.2-13.3) ^{b,c,f,k}	6.0 (4.8-7.5) ^{b,c,e}	0.78
C ₂ HCl ₃	NH, 1-5 SH, 0.01-0.1	0-0.1	0.5 (0.05-2) ^{b,c,d}	0.14 (0.02-0.3) ^{b,c,d,e}	0.3
C ₂ Cl ₄	NH, 5-15 5.3 (3.3-7.3) ^k SH, 0.7-1.5 1.5 (1.1-1.6) ^k	1-3	1.8 (1.2-3.8) ^{b,c,f,k}	1.3 (0.9-1.6) ^{b,c,e}	0.7
C ₂ H ₃ Cl	NH, 2.6 ^l SH, 1.6 ^l		5.0 (2.7-5.9) ^d	1.5 (1.0-1.8) ^d	0.3
CH ₂ ClCH ₂ Cl	NH, 20-40 SH, 5-7	14.9 ±1.1	3.7 (0.7-14.5) ^{b,c,h}	1.8 (0.7-3.3) ^{b,c,e,h}	0.5
COCl ₂				22.5 (20-25) ^m	
Total Cl			81 (75-99) ⁿ	<u>55 (52-60)^{n,o}</u>	
Total Br			8.4 (6.9-9.6) ⁿ	3.5 (3.1-4.0) ⁿ	
Total I			1.2 (0.7-2.3) ⁿ	0.08 (0.02-0.18) ⁿ	

Tableau 1-2– Rapports de mélange des principaux VSLS dans la troposphère et la haute troposphère tropicale. Extrait de WMO (2007).

Selon le tableau ci-dessus, la teneur en VSLS chlorés dans l'atmosphère est de 55±5 pptv. Dans une étude récente, Laube et al. (2008) ont présenté un bilan du chlore stratosphérique, d'après des mesures *in situ* de la plupart des composés chlorés à longue et courte durée de effectuées en région intertropicale (à Teresina), le 8 Juin 2005. Ces mesures ont été réalisées par l'instrument sous ballon BONBON embarqué à bord de la nacelle TRIPLE. Cet instrument est un échantillonneur d'air à piégeage cryogénique qui permet la collecte puis l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des échantillons acquis au cours d'un vol. Les résultats présentés dans cette étude indiquent une teneur en Cl_y de 3.062 pptv à 34 km

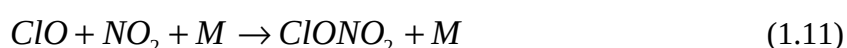
d'altitude. De plus, à partir de mesures simultanées de CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, CHCl_3 et C_2Cl_4 et d'autres composés minoritaires, ces auteurs indiquent que la teneur en VSLS est de 49 ± 6 pptv à 15.2 km d'altitude, ce qui représente 1.8 % du chlore total.

B.2.2 Cycles catalytiques des ClO_x

Une fois parvenus dans la stratosphère, les composés sources de chlore (à longue et courte durée de vie) sont, soit photolysés par le rayonnement solaire ultraviolet, soit oxydés (en particulier par les radicaux OH). Les atomes de chlore libérés, très réactifs envers l'ozone participent à sa destruction dans des cycles catalytiques, dont le plus simple a le schéma suivant :



On comprend donc comment Cl, régénéré à la fin d'un cycle, peut détruire un grand nombre de molécules d'ozone même s'il est présent en de très faibles concentrations. Cette destruction s'arrête au bout d'un très grand nombre de cycles, par piégeage des espèces actives Cl et ClO, qui sont converties en molécules réservoirs, le chlorure d'hydrogène HCl et le nitrate de chlore ClONO_2 , essentiellement selon les réactions :



B.2.3 HCl : principal réservoir de chlore dans la stratosphère

De nombreux instruments satellitaires tels que HALOE (HALogen Occultation Experiment, Russell et al., 1996) à bord de UARS (Upper Atmosphere Research Satellite), ACE-FTS (Atmospheric Chemistry Experiment – Fourier Transform Spectrometer, Bernath et al., 2005) à bord de SCISAT-1 ou MLS (Microwave Limb Sounder, Waters et al., 2006) à bord de EOS Aura ont fourni des mesures globales et continues de HCl et des principaux composés chlorés inorganiques. Les distributions latitudinales de HCl mesurées par MLS entre Août 2004 et Janvier 2006 sont présentées sur la Figure 1-7, extraite de Froidevaux et al. (2008).

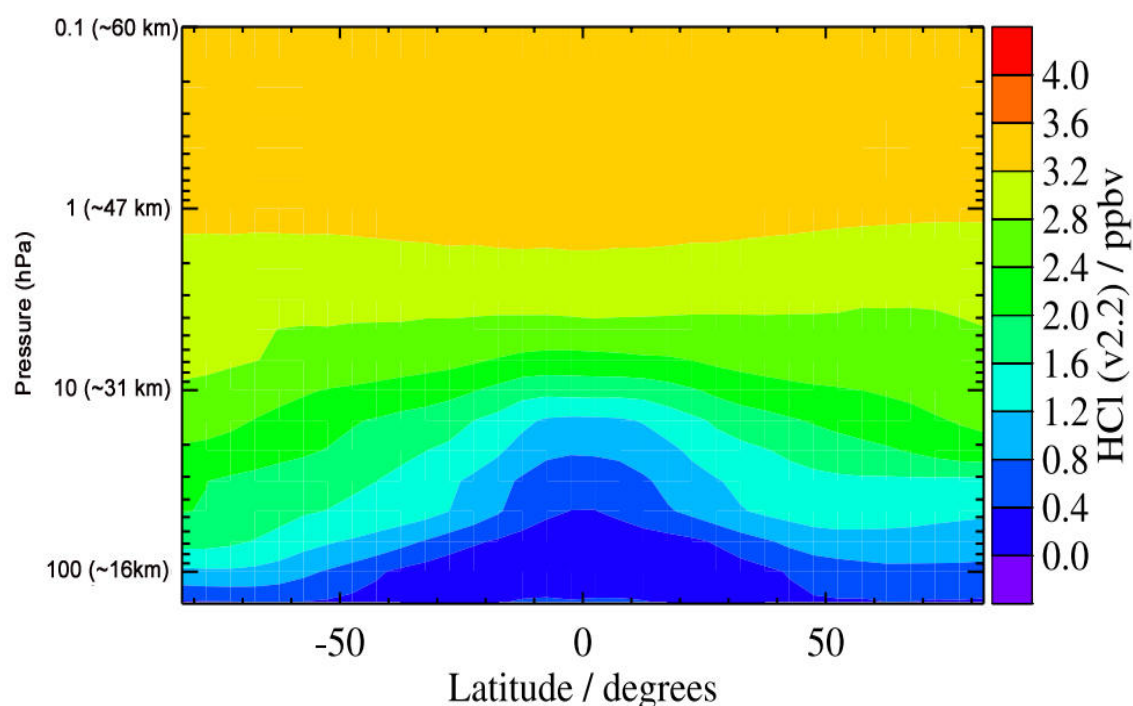


Figure 1-7 – Distributions latitudinales des rapports de mélange de HCl (ppbv) mesurés par l’instrument MLS, pour la période allant d’Août 2004 à Janvier 2006.

La structure verticale de HCl est représentée par des rapports de mélange croissant avec l’altitude. Comme nous l’avons évoqué, la majorité des atomes de chlore présents dans l’atmosphère sont issus de la photolyse des CFC, transportés depuis la troposphère vers la stratosphère via la TTL. Le rapport de mélange de HCl augmente donc avec l’altitude dans la stratosphère, à mesure que ces atomes de chlore se convertissent en HCl. De plus, les distributions sur la Figure 1-7 révèlent que, dans les régions contrôlées par le transport de la basse stratosphère, les surfaces de rapport de mélange constant (isopleths) ont une pente descendante en allant vers les latitudes extratropicales, en accord avec le transport engendré par la circulation générale. Ainsi, la répartition spatiale et temporelle de HCl dans la stratosphère est le résultat des effets combinés de la circulation atmosphérique et de la photochimie.

La Figure 1-8a montre les profils de HCl et ClONO₂ issus des mesures du satellite ACE-FTS réalisées aux tropiques en 2004 et le profil de chlore total issu de la somme des mesures des principaux composés chlorés organiques et inorganiques. Cette figure montre que dans la stratosphère tropicale (cela est également valable aux autres latitudes), de 18 à 35 km, le réservoir majeur de chlore est HCl. On constate l’importance des CCl₄ dans la basse

stratosphère, ainsi que leur décroissance avec l'altitude, due à la photochimie qui les convertit en HCl et ClONO₂. La contribution de ce dernier réservoir est significative jusqu'à 35 km d'altitude environ.

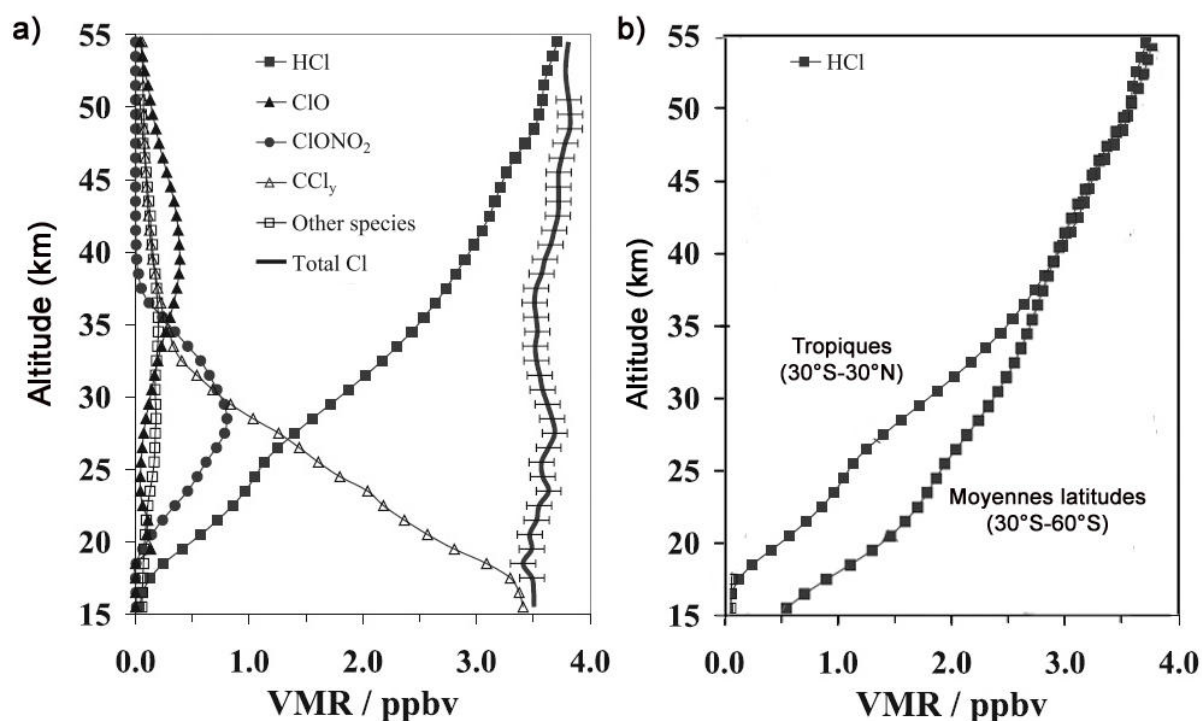


Figure 1-8 – (a) : Profils verticaux des principaux composés chlorés mesurés par l'instrument ACE-FTS aux latitudes tropicales, en 2004. **(b) :** Comparaison entre les profils verticaux de HCl obtenus par ACE-FTS aux tropiques et aux moyennes latitudes. Figures extraites et adaptées de Nassar et al., (2006).

D'autre part, cette figure montre que la concentration en HCl reflète celle du chlore total dans la haute stratosphère. Ainsi, HCl représente entre 89 et 98% du chlore total entre 45 et 55 km d'altitude. C'est la raison pour laquelle les mesures satellitaires à ces altitudes permettent de suivre l'évolution du chlore total présent dans l'atmosphère. A cet égard, les mesures de HALOE ou de la navette spatiale ATMOS ont permis de mettre en évidence l'augmentation de la teneur en chlore de la stratosphère depuis les années 1980. Ainsi, à partir des mesures de la navette spatiale en Mars 1992, Gunson et al. (1994) révèlent des rapports de mélange de HCl de 3.44 ppbv dans la haute stratosphère, soit une augmentation de 37 % par rapport aux mêmes valeurs mesurées en 1985. Récemment, les résultats présentés par Froidevaux et al. (2006) ont confirmé, à l'aide de mesures de l'instrument MLS, la décroissance dans la teneur en HCl de la haute stratosphère amorcée depuis les années 2000, en lien avec les protocoles (Montréal 1987, révisé plusieurs fois dont la dernière fois en 2007) destinés à limiter les émissions de substances destructrices d'ozone.

Parallèlement aux mesures satellite, un grand nombre de mesures de HCl ont été publiées dans la stratosphère, que ce soit à partir du sol (Rinsland et al., 2003), d'avions (Schauffler et al., 2003), de ballons stratosphériques, de façon *in situ* ou à distance. Il est à noter que les mesures ballons de HCl ont principalement été utilisées pour mesurer HCl en région polaire. Par exemple, des mesures de HCl et des principaux composés sources de chlore obtenus par l'instrument sous ballon MkIV (Toon, 1991) dans la moyenne stratosphère polaire ont permis d'établir une teneur en chlore total de 3.70 ± 0.20 (Sen et al., 1999). Avant ce travail de thèse, il n'existait aucune mesure *in situ* (publiée) au-delà de 19 km d'altitude.

B.2.4 Questions scientifiques actuelles

L'importance des VSLs dans la destruction de l'ozone stratosphérique est actuellement un sujet de recherche qui fait débat. Dans la haute troposphère, le principal intermédiaire de dégradation des VSLs est le phosgène COCl_2 , dont le rapport de mélange est de 22.5 ± 2.5 pptv selon les mesures à moyennes latitudes présentées par Toon et al. (2001), soit une contribution de 45 ± 5 pptv au chlore total. Plus récemment, Fu et al. (2007) ont présenté des mesures de ce composé issues du satellite ACE-FTS. Celles-ci ont révélé des rapports de mélange compris entre 15 ± 5 et 18 ± 6 pptv dans la gamme 15-17 km, en région tropicale ($0-5^\circ\text{S}$), soit une contribution au chlore total d'environ 33 ± 11 pptv en moyenne dans cette gamme d'altitude. Cependant, comme nous l'avons évoqué, le phosgène n'est pas seulement issu de la dégradation des VSLs, mais également de celle de composés à longue durée de vie, de sorte que sa contribution au chlore total est comprise entre 0 et 33 ± 11 pptv. En ajoutant ces valeurs à la teneur en VSL « sources » mesurés par Laube et al., (2008) : 49 ± 6 pptv, il est possible d'estimer la contribution des VSLs (sources et produit intermédiaire) au chlore total dans une gamme de valeurs allant d'environ 50 à 100 pptv. Dans cette estimation, la limite basse ne prend en compte aucune contribution de COCl_2 , et la limite haute est la somme des 55 pptv provenant des VSLs SG et de 44 pptv provenant du phosgène, au maximum.

Cependant, pour quantifier de façon complète la contribution des VSLs au chlore total stratosphérique, il est nécessaire de prendre en compte celle du produit final de dégradation: HCl. Or, les mesures précises de HCl sont rares, particulièrement dans la haute troposphère et stratosphère tropicales. Ainsi, seule une étude récente a présenté des mesures effectués dans l'UT-LS tropicale, mais seulement jusqu'à 19 km d'altitude (Marcy et al., 2007). De plus, les mesures satellitaires de HCl dans la haute stratosphère (à une altitude où sa concentration reflète celle du chlore total), ne permettent pas de conclure quant à cette contribution. En

effet, dans l'étude menée par Froidevaux et al. (2006), sont comparées les mesures de HCl effectuées à 53 km d'altitude par les instruments ATMOS, ACE-FTS, MLS et HALOE, depuis 1985 jusqu'à 2005. La figure suivante qui en est extraite présente le résultat de cette comparaison.

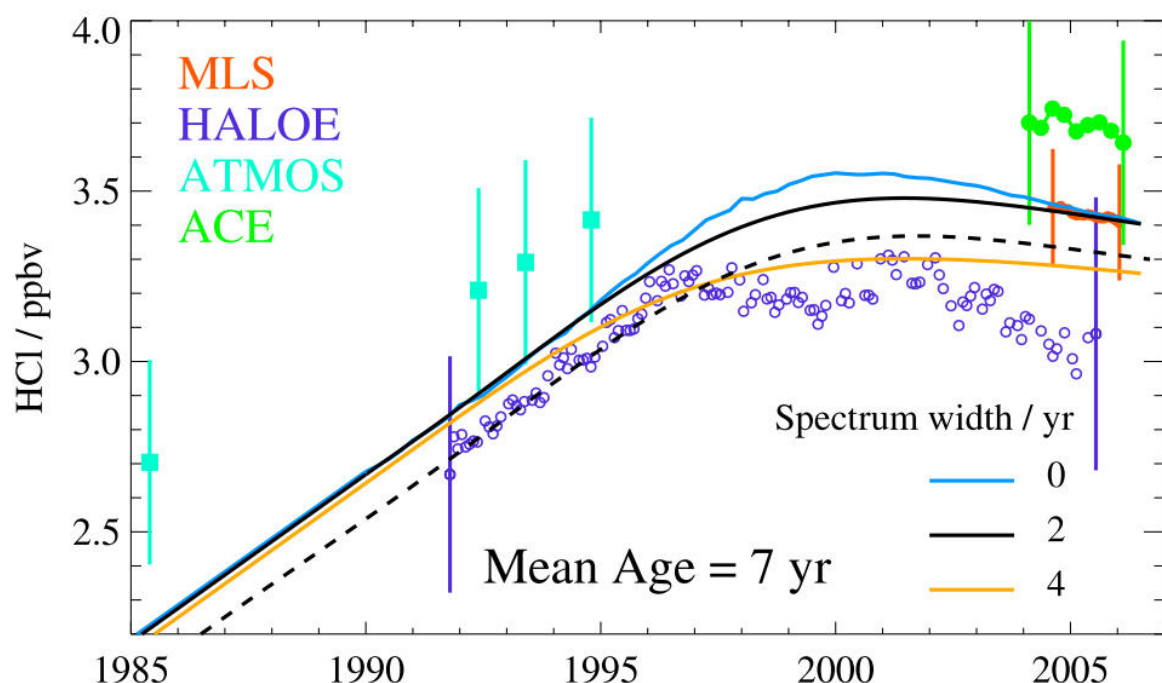


Figure 1-9 – Moyennes annuelles des rapports de mélange de HCl mesurés par MLS (points orange), HALOE (cercles bleu marine), ACE-FTS (points verts) et ATMOS (carrés turquoises) dans la gamme d'altitude 60°S-60°N, à 0.46 hPa (53 km d'altitude). Les courbes en trait plein sont des rapports de mélange de HCl calculées à 53 km à partir de résultats de modélisation et de mesures troposphériques de composés sources à longue durée de vie, auxquelles est ajoutée une contribution de 100 pptv issue des VSLs. Les valeurs de HCl à 53 km sont restituées à partir de ces mesures en tenant compte d'un temps de transport troposphère-stratosphère de 7 ans et pour différents temps de diffusion. Extrait de Froidevaux et al., 2006.

En ce qui concerne la période 2004-2006, on constate que le résultat de la comparaison entre les mesures des différents instruments est assez contrasté. Les mesures de HALOE (en bleu marine) sont plus faibles de 7 à 15 % environ (0.2-0.4 ppbv) par rapport à celles de MLS (en orange) qui, elles, sont en accord avec celles de ACE-FTS (en vert) à 6% près (0.2 ppbv). Sur cette figure, les valeurs de HCl en trait plein sont des valeurs calculées par le modèle bidimensionnel de chimie atmosphérique SOCRATES, basées sur des mesures troposphériques de composés à longue durée de vie (CFC, HCFC) auxquelles est ajoutée une valeur de 100 pptv, représentant une estimation de la contribution des VSLs au chlore stratosphérique. Sur la figure, on constate que seules les mesures de MLS sont en accord avec

cette estimation. Ainsi, ces désaccords entre les mesures satellitaires de HCl conduisent à une estimation incertaine de la contribution des VSLS au bilan du chlore stratosphérique, montrant la nécessité de disposer de mesures précises à la fois de HCl ainsi que des VSLS.

Cependant, les mesures des VSLS chlorés sont rares, notamment dans la haute troposphère intertropicale et la TTL. En effet, leur faible durée de vie leur confère une distribution inhomogène dans la haute troposphère (WMO, 2007) ainsi qu'une variation saisonnière et latitudinale importante, nécessitant des mesures rapides et fréquentes, difficiles à mettre en œuvre.

B.3 Les radicaux HO_x

B.3.1 Espèces sources

On distingue les sources primaires des sources secondaires de HO_x. Les sources primaires sont définies comme celles qui ne dépendent pas de la concentration locale en HO_x du milieu (Jaéglé et al., 2000). La source primaire principale de HO_x est celle qui produit le radical OH à partir de la réaction entre la vapeur d'eau H₂O et le radical O(¹D) (Levy, 1971) selon :



où O(¹D) est issu de la photolyse de l'ozone pour des longueurs d'onde de rayonnement inférieures à 310 nm :

Pour $\lambda < 310$ nm :



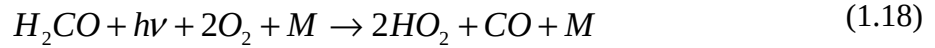
Il est à noter que seule une petite partie (entre 1 et 10%) de l'oxygène excité O(¹D) réagit avec la vapeur d'eau. La majeure partie est désexcitée (par collision avec une molécule non réactive, généralement N₂ ou O₂) et reforme de l'ozone par réaction avec l'oxygène moléculaire.

Les sources secondaires sont définies comme dépendant de la présence d'une certaine quantité de HO_x dans le milieu. Elles incluent :

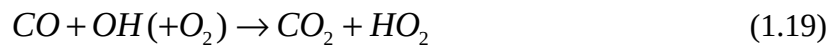
1. La photolyse des composés carbonylés, tels que le formaldéhyde H₂CO. La chaîne réactionnelle suivante montre le processus de formation de HO₂ selon cette voie :



Et, pour $\lambda > 290 \text{ nm}$:



2. L'oxydation de CO par OH :



où CO est produit par l'oxydation du méthane CH_4 et d'autres composés organiques.

B.3.2 Cycles catalytiques des radicaux HO_x

En ce qui concerne les radicaux HO_x , les principaux cycles intervenant dans la destruction de l'ozone sont les suivants :



surtout importants dans la basse stratosphère et



Les autres cycles provoquant la perte d'ozone par les HO_x participent à moins de 5% entre 35 et 40 km et à moins de 1% en dessous de 35 km (Jucks et al., 1996). En dessous de 23 km d'altitude, la destruction d'ozone est souvent essentiellement due aux radicaux HO_x et ClO_x intervenant simultanément dans des cycles couplés comme le suivant:





Le principal réservoir des radicaux HO_x est l'acide nitrique HNO_3 provenant de la réaction :



Malgré leur faible concentration (10^5 à 10^7 radicaux.cm⁻³) et leur très courte durée de vie, les radicaux HO_x occupent un rôle central dans la chimie atmosphérique. Ainsi, OH est le principal oxydant de l'atmosphère et, avec HO_2 et d'autres espèces actives, participe à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère, en particulier à la formation d'ozone dans la basse atmosphère.

B.3.3 Questions scientifiques actuelles

Les premières mesures in situ des radicaux HO_x dans la haute troposphère n'ont été réalisées que récemment et ont révélé des quantités bien plus élevées que celles attendues en considérant seulement la photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau (Folkins et al., 1997 ; Jaéglé et al., 2000). Parallèlement, des études ont révélé la présence de composés organiques volatils oxygénés (COVO) incluant le formaldéhyde et d'autres composés tels que CH_3OH , CH_3CHO ou CH_3COCH_3 en concentrations non négligeables dans la haute troposphère (Arnold et al., 1997; Jaéglé et al., 2000). Issus de l'oxydation in situ d'autres composés organiques ou injectés à la suite de processus convectifs (Jaéglé et al., 2000), ces composés peuvent constituer des sources additionnelles de radicaux HO_x comme l'ont montré Folkins et al., (1998) pour l'acétone ou Jaéglé et al., (2001) pour le formaldéhyde, le méthyl hydroperoxyde CH_3OOH ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

C'est dans la quantification de la contribution de ces sources additionnelles de HO_x que résident de grandes incertitudes. Bien que dans son dernier rapport, la WMO insiste sur la nécessité d'évaluer la contribution de ces sources en soulignant leur impact possible sur l'ensemble du fonctionnement chimique de la haute troposphère, les mesures restent très peu répandues, notamment pour le formaldéhyde. Il n'existe ainsi aucune mesure *in situ* de ce

composé ni dans la haute troposphère ou dans la stratosphère. Dans la haute troposphère, il n'existe que de rares mesures à distance (Arlander et al., 1995; Lee et al., 1998; Fried et al., 2003). Dans la stratosphère, les mesures sont généralement effectuées par sondage de colonnes atmosphériques comme dans le cas des instruments du satellite GOME ou SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric Chartograph (Global Ozone Monitoring Experiment ; Chance et al., 2000 ; De Smedt et al., 2008). Les premiers profils verticaux stratosphériques de formaldéhyde ont été obtenus récemment par les instruments SMR (Sub-Millimeter Radiometer) à bord du satellite ODIN (entre 37 et 53 km d'altitude; Ricaud et al., 2007), MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) à bord d'ENVISAT (de 10 à 60 km ; Steck et al., 2008) et ACE-FTS (Coheur et al., 2007). Ceci montre que notre connaissance de la contribution de ce composé au bilan des HO_x est encore très partielle.

B.4 Conclusion

Dans le cadre de la problématique liée à la quantification des sources additionnelles de radicaux HO_x, nous présenterons dans le chapitre 3 les profils verticaux de formaldéhyde restitués d'après les mesures *in situ* de SPIRALE le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008.

Dans le chapitre 4, les mesures *in situ* de HCl réalisées dans la basse et moyenne stratosphère intertropicale seront présentées et utilisées afin d'estimer la contribution des VSLs chlorés au bilan du chlore dans la stratosphère.

CHAPITRE 2

MESURES DE COMPOSES ATMOSPHERIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE LASER IN SITU

2.1. INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	33
2.1.1. <i>Loi de Beer Lambert</i>	34
2.1.2. <i>Intensité et profil d'une raie</i>	35
2.1.3. <i>Les bases de données spectroscopiques</i>	38
2.2. DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT SPIRALE	40
2.2.1. <i>Description générale de l'instrument</i>	40
2.2.2. <i>Principe de mesure</i>	41
2.2.3. <i>Les diodes laser</i>	41
2.2.4. <i>Cellule à parcours multiple</i>	43
2.2.5. <i>Etalon de nombre d'onde Fabry-Perot</i>	43
2.3. PROCEDURE D'INVERSION DES SPECTRES INFRAROUGES	44
2.3.1. <i>Principe de l'inversion</i>	44
2.3.1.1. <i>Etalonnage en nombre d'onde</i>	45
2.3.1.2. <i>Prise en compte de la ligne de base et normalisation</i>	46
2.3.1.3. <i>Recherche de la fonction d'appareil</i>	47
2.3.2. <i>Ajustement et restitution du profil vertical</i>	49
2.4. BILAN DES ERREURS	50
2.4.1. <i>Erreurs aléatoires</i>	50
2.4.2. <i>Erreurs systématiques</i>	50
2.5. CONCLUSION	51

Le rayonnement infrarouge solaire est en grande partie absorbé par les composés minoritaires atmosphériques, en particulier CO₂, H₂O, O₃, CH₄ et N₂O. Outre ces principaux absorbeurs, la plupart des molécules présentes dans l'atmosphère absorbent le rayonnement infrarouge solaire. La spectroscopie d'absorption laser est une méthode qui permet de déterminer la concentration d'un ou plusieurs composés chimiques à partir d'un spectre d'absorption. Depuis l'avènement des lasers infrarouges accordables, cette technique a permis d'accéder à une mine d'informations sur les composés moléculaires. L'objectif de ce chapitre est (i) de rappeler les notions de base de cette spectroscopie qui sont nécessaires à la compréhension des analyses spectrales qui suivront, (ii) de présenter une description générale de l'instrument sous ballon SPIRALE et de son principe de fonctionnement et (iii) de présenter la méthode de dépouillement de données (« inversion des spectres »).

2.1. Introduction à la spectroscopie infrarouge

Chaque molécule est caractérisée par un ensemble de niveaux d'énergie. Les transitions entre ces niveaux d'énergie conduisent à des caractéristiques spectrales spécifiques à chaque molécule. Ceci permet ainsi d'identifier sans ambiguïté les composés moléculaires atmosphériques et de les quantifier. Les molécules peuvent présenter des transitions d'états électroniques, vibrationnels ou rotationnels quand elles sont soumises à un rayonnement électromagnétique, ce qui résulte en un spectre d'absorption. A partir de la position des niveaux d'énergie et des différentes règles de sélection, on peut déterminer la position en nombre d'onde des différentes raies d'absorption. Le nombre d'onde est l'unité spectrale utilisée en spectroscopie. Il est reliée à la longueur d'onde et à la fréquence par les relations suivantes où c est la vitesse de la lumière dans le vide :

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} = \frac{10^{-2}}{c(m.s^{-1})} \nu(Hz) \quad (2.1)$$

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, un spectre consiste en un nombre discret de raies d'absorption ro-vibrationnelles, chacune présentant une certaine largeur et une certaine forme qui dépendent de la température, de la pression et de la molécule (masse et taille). La spectroscopie infrarouge qui nous intéresse particulièrement est un outil puissant pour mesurer précisément les concentrations de composés à l'état de trace dans l'atmosphère. Nombreux sont les instruments utilisant des sources émettant dans l'infrarouge, mettant à profit la forte intensité des raies d'absorption de nombreuses molécules dans ce domaine de longueur d'onde. Celui-ci est divisé en plusieurs sous-domaines : l'infrarouge proche s'étend

de 0.8 μm à 2.5 μm environ, l'infrarouge moyen s'étend de 2.5 μm à 16 μm et enfin la gamme 16-500 μm correspond à l'infrarouge lointain. C'est dans l'infrarouge moyen que se trouvent généralement les bandes fondamentales d'absorption qui sont les plus intenses.

2.1.1. Loi de Beer-Lambert

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique au nombre d'onde $\tilde{\nu}$ par un gaz homogène est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 \cdot \exp[-\sigma(\tilde{\nu}) \cdot L \cdot C] \quad (2.2)$$

où $I(\tilde{\nu})$ et I_0 sont respectivement l'intensité du rayonnement transmis en sortie de l'échantillon gazeux et l'intensité du rayonnement incident. C est la concentration du gaz analysé (molecule.cm^{-3}), L (cm) est la longueur parcourue par le rayonnement électromagnétique et $\sigma(\tilde{\nu})$ la section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$) dépendant du nombre d'onde $\tilde{\nu}$. La transmission, définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente est déduite de l'équation (2.2) :

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = \exp[-\sigma(\tilde{\nu}) \cdot L \cdot C] \quad (2.3)$$

On définit $\sigma(\tilde{\nu}) \cdot L \cdot C$ l'épaisseur optique (sans dimension).

Pour une raie donnée, la section efficace d'absorption dépend de l'intensité $S(\tilde{\nu})$ de la raie ($\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$) et de son profil d'absorption $g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ en cm :

$$\sigma(\tilde{\nu}) = S \cdot g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \quad (2.4)$$

avec $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) d\tilde{\nu} = 1$ et $\tilde{\nu}_0$ le nombre d'onde central d'absorption.

L'absorption, définie par $A(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu})$ est donc donnée par :

$$A(\tilde{\nu}) = 1 - \exp[-S \cdot g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \cdot L \cdot C] \quad (2.5)$$

En résumé, pour un nombre d'onde donné, l'absorption d'un échantillon gazeux augmente avec l'intensité de la raie d'absorption, la longueur d'absorption L et avec la concentration C . L'étude de l'absorption expérimentale repose donc sur la modélisation des profils de raie et sur la connaissance des paramètres spectroscopiques mis en jeu.

2.1.2. Intensité et profil d'une raie

L'intensité S d'une raie est l'intégrale sur le nombre d'onde de la fonction de la probabilité d'interaction d'une molécule avec un photon. C'est donc également l'intégrale de la section efficace d'absorption $\sigma(\tilde{\nu})$ sur tout le domaine spectral. Egalement appelée force de raie, elle dépend de la température du gaz et non de la pression. Dans la base de données HITRAN, la force de raie est donnée pour une température de T_0 de 296 K. Pour une autre température, elle est obtenue par la relation suivante:

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q_T} \left\{ \exp - \left[\frac{E''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \right\} \quad (2.6)$$

avec :

$Q(T)$ et $Q(T_0)$	fonctions de partition aux températures T et T_0 ,
E''	énergie du niveau inférieur de la transition ro-vibrationnelle,
k	constante de Boltzmann ,
$S(T_0)$	intensité de la raie à la température T_0 .

Pour la plupart des constituants, le rapport des fonctions de partition dans l'équation (2.6) se réduit à celui des fonctions de partition de rotation, sous la forme $\frac{Q_T^{rot}}{Q_{T_0}^{rot}} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^n$, avec $n=1$ pour les molécules linéaires et $n = 1.5$ pour les molécules non linéaires³.

Outre son intensité et sa position en nombre d'onde, une raie se caractérise par sa forme ou plus précisément sa dispersion spectrale autour de son nombre d'onde central $\tilde{\nu}_0$, caractérisée par le profil de raie $g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$. Son expression dépend de la nature physique de la cause de l'élargissement.

³ Parmi les molécules référencées dans HITRAN 2004, les molécules linéaires sont : CO₂, N₂O, CO, HF, HCl, HBr, HI, OCS, N₂, HCN, C₂H₂, O₂, NO, OH, ClO. Les autres sont considérées comme non linéaires : H₂O, O₃, CH₄, SO₂, NO₂, NH₃, HNO₃, H₂CO, HOCl, CH₃Cl, H₂O₂, C₂H₆, PH₃, COF₂, SF₆ et H₂S.

- **Elargissement naturel:** Il trouve son origine dans le principe d'incertitude de Heisenberg appliqué aux niveaux d'énergie des états initial et final de la transition. C'est un élargissement homogène puisque chaque atome ou chaque molécule se comporte de la même manière. Le profil se représente par une fonction de Lorentz dont la largeur à mi-hauteur est dite largeur naturelle de la transition. Dans l'infrarouge celle-ci est inférieure à 10^{-7} cm^{-1} et est négligeable devant les autres causes d'élargissement.

- **Elargissement dû à l'effet Doppler :** Pour une radiation absorbée, la fréquence à laquelle se produit la transition dépend de la vitesse de la molécule par rapport à la direction de propagation des photons. La dispersion de ces vitesses entraîne une dispersion des fréquences, d'où un élargissement de la raie d'absorption. L'élargissement Doppler est un élargissement hétérogène puisque les particules ne se déplacent pas toutes de la même façon. Les vitesses des molécules étant réparties selon la distribution de Maxwell-Boltzmann (distribution gaussienne), le profil spectral qui en résulte est gaussien et donné par :

$$g_G(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} \exp\left[-\frac{\ln 2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{\gamma_D}\right] \quad (2.7)$$

La demi-largeur à mi-hauteur Doppler (HWHM pour Half Width at Half Maximum) est définie par :

$$\gamma_D = 3.581 \cdot 10^{-7} \tilde{\nu}_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.8)$$

avec :

- T température du milieu (K),
- M masse molaire de la molécule absorbante (gramme),
- $\tilde{\nu}_0$ nombre d'onde de la transition (cm^{-1}).

On constate que cet élargissement dépend de la température du mélange gazeux, de la masse molaire de la molécule, de la position du centre de la raie mais qu'il est indépendant de la pression. On peut montrer que le profil Doppler n'est important devant l'élargissement collisionnel qu'à faibles pressions. Par exemple, dans le cas de la raie de HCl utilisée par SPIRALE à $2925.8967 \text{ cm}^{-1}$, la valeur de γ_D est de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à $T_0 = 296 \text{ K}$, d'après l'équation (2.8). Cependant, au fur et à mesure que la pression augmente, l'élargissement

collisionnel devient de plus en plus important, jusqu'à être prépondérant devant l'élargissement Doppler, comme nous allons le voir ci-dessous.

- **Elargissement dû à l'effet collisionnel** : Les collisions entre la molécule absorbante et les autres molécules du milieu entraînent une diminution de la durée de vie de la molécule, d'où une incertitude sur les niveaux d'énergie et un élargissement des raies. Cet effet peut être modélisé aux pressions atmosphériques à un profil de Lorentz. Son expression analytique est donnée par :

$$g_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) = \frac{\gamma_L}{\pi} \frac{1}{\left[(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \gamma_L^2 \right]} \quad (2.9)$$

Le coefficient d'élargissement collisionnel γ_L est la mi-largeur à mi-hauteur du profil g_L . Il dépend de la pression, de la température ainsi que du type de molécules mises en jeu lors des collisions. Connaissant la mi-largeur à mi-hauteur γ_L^0 donnée dans les conditions de référence de pression P_0 et T_0 (1013.25 hPa, 296 K), on en déduit γ_L pour toute autre condition de mesure (P,T) :

$$\gamma_L = \gamma_L^0 \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.10)$$

où n est le coefficient de dépendance en température. Sa valeur est tabulée dans les bases de données spectroscopiques. Dans l'exemple de la raie de HCl à $2925.8967 \text{ cm}^{-1}$, γ_L vaut $8.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ dans les conditions de référence et $1.8.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ à $P = 30 \text{ hPa}$ (24 km) et $T = 210 \text{ K}$. On voit donc clairement que selon les conditions de pression, l'un ou l'autre des élargissements peut être négligeable devant l'autre : l'élargissement collisionnel est prépondérant à haute pression (basse altitude) où la densité moléculaire est importante tandis que l'élargissement Doppler est prépondérant à basse pression (haute altitude).

- **Elargissement dû à l'effet Doppler et collisionnel** : Pour des pressions intermédiaires, lequel cas nous concerne, les deux causes d'élargissement doivent être prises en compte simultanément. Dans une gamme de pression allant typiquement d'environ 100 à 10 hPa (d'environ 17 à 31 km), la forme et la largeur des raies d'absorption peuvent être décrites par le produit de convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien. Il s'agit du profil de Voigt :

$$g_V(\tilde{\nu}) = g_G(\tilde{\nu}) \otimes g_L(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_L(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') \cdot g_G(\tilde{\nu}') \cdot d\tilde{\nu}' \quad (2.11)$$

La signification physique de cette convolution est que le profil de Voigt tend vers des profils différents pour les basses et hautes pressions. A basse pression, les collisions moléculaires sont moins fréquentes, l'agitation thermique est alors le phénomène dominant dans l'élargissement des raies et le profil approche alors une forme de Gauss (profil Doppler). Lorsque la pression augmente, la fréquence des collisions moléculaires augmente également et le profil tend alors vers une forme de Lorentz (profil collisionnel). Les trois profils sont réunis sur la Figure 2-1.

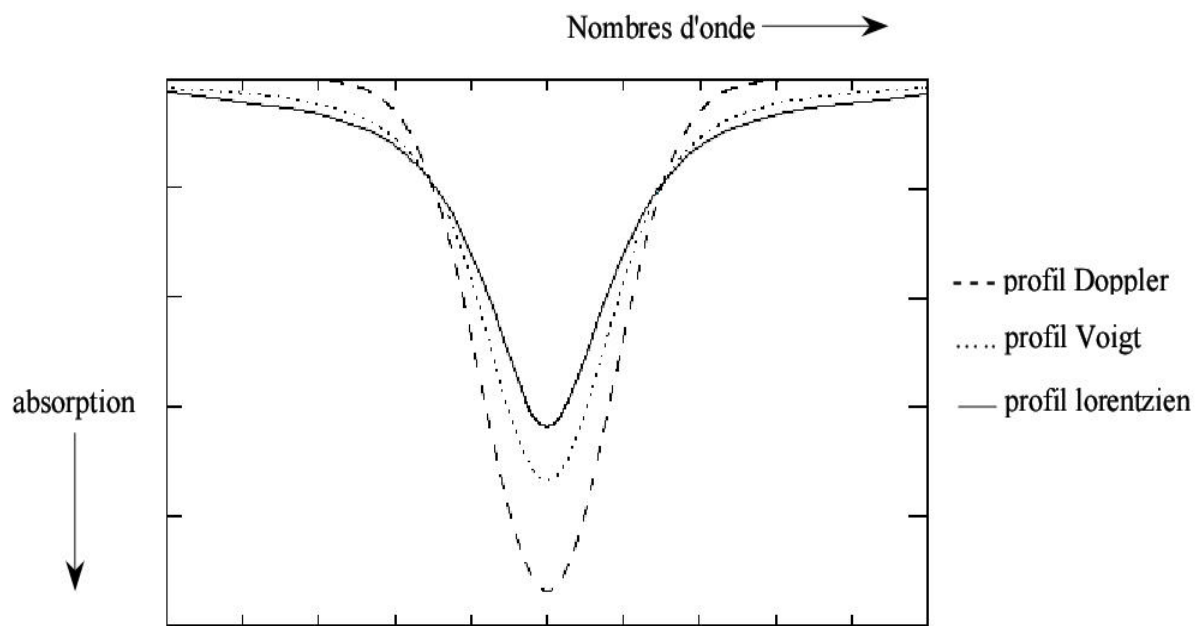


Figure 2-1 – Profils gaussiens, de Voigt et de Lorentz pour des raies d'égales largeurs à mi-hauteur.

D'autres modélisations mathématiques des profils de raie existent (profils de Rautian et de Galatry), mais des calculs ont montré que ces profils améliorent la précision des résultats à moins de 1 % près (Joly et al., 2007).

2.1.3. Les bases de données spectroscopiques

Pour déduire, à partir de techniques spectroscopiques, la concentration d'une molécule se trouvant dans l'atmosphère, il est indispensable de connaître son spectre. La connaissance de ce dernier impose l'accès aux données spectroscopiques les plus précises possibles. Les

données nécessaires sont le nombre d'onde de la transition, l'intensité et les coefficients d'élargissement par la pression. Il existe de nombreuses données spectroscopiques disponibles dans la littérature et sous forme électronique. Les bases de données internationales publiques les plus utilisées dans le domaine de la détection de composés atmosphériques sont HITRAN (High-Resolution Transmission molecular absorption database) (Rothman et al., 2005) et GEISA (Gestion et Etudes des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) (Chédin et al., 1982). Les paramètres compilés dans la base de données HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005), qui permettent de calculer les raies d'absorption dans l'approximation du profil de Voigt sont les suivants :

- ν_0 : nombre d'onde central de la transition,
- S_{296} : intensité à $T_0 = 296$ K,
- γ_{air} : coefficient d'élargissement collisionnel par les molécules du milieu, donc l'air,
- E'' : énergie du niveau inférieur de la transition ro-vibrationnelle,
- n : exposant de la dépendance en température du coefficient d'élargissement par l'air.

Le Tableau 2-1 récapitule ces paramètres tels qu'ils apparaissent dans HITRAN 2004 par exemple pour la raie d'absorption de HCl utilisée par SPIRALE.

Paramètre	$\tilde{\nu}_0$	S_{296}	γ_{air}	E''	n
Unité	cm^{-1}	$\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$	$\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	cm^1	
HCl	2925.8967	4.19×10^{-19}	0.0793	30.878	0.76

Tableau 2-1 - Exemple de données spectroscopiques présentes dans la base de données HITRAN 2004 pour la raie de HCl inscrite à $2925.8967 \text{ cm}^{-1}$, pour $T_0 = 296$ K.

2.2. Description de l'instrument SPIRALE

SPIRALE est un spectromètre à six diodes lasers accordables dédié à la mesure in situ de composés chimiques dans la haute troposphère et dans la stratosphère, jusqu'à environ 35 km d'altitude. Les études réalisées à l'aide de cet instrument s'inscrivent dans l'analyse des problèmes de physico-chimie atmosphérique et plus généralement dans la compréhension des phénomènes dynamiques et chimiques de la haute troposphère et de la stratosphère. L'instrument est embarqué dans une nacelle sous un ballon stratosphérique gonflé à l'hélium. Nous ne présentons dans cette partie que les principaux éléments du dispositif de mesure de SPIRALE. Une description complète est reportée dans la publication de présentation de l'instrument (Moreau et al., 2005).

2.2.1. Description générale de l'instrument

La figure suivante montre une photographie de l'instrument SPIRALE.



Figure 2-2 – Photographie de la nacelle de l'instrument SPIRALE avec cellule de mesure déployée pour tests au sol.

2.2.2. Principe de mesure

La Figure 2-3 résume le principe de la mesure de SPIRALE. L'émission des diodes laser est modulée en courant et température de façon à faire varier leur nombre d'onde d'émission autour de la position de la raie étudiée. Le faisceau laser issu de ces diodes est séparé en deux parties par une lame séparatrice en ZnSe. Une grande partie (environ 85 %) est transmise vers le milieu absorbant à travers une cellule à réflexions multiples située à l'air libre sous la nacelle. L'autre partie (environ 15 %) est réfléchiée vers la voie de référence qui contient un composé absorbant à un nombre d'onde connu. Une absorption maximale du faisceau a lieu lorsque le nombre d'onde d'émission du laser coïncide avec le centre de la raie moléculaire. En sortant de la cellule, le faisceau est focalisé sur des détecteurs optiques servant à mesurer la transmission.

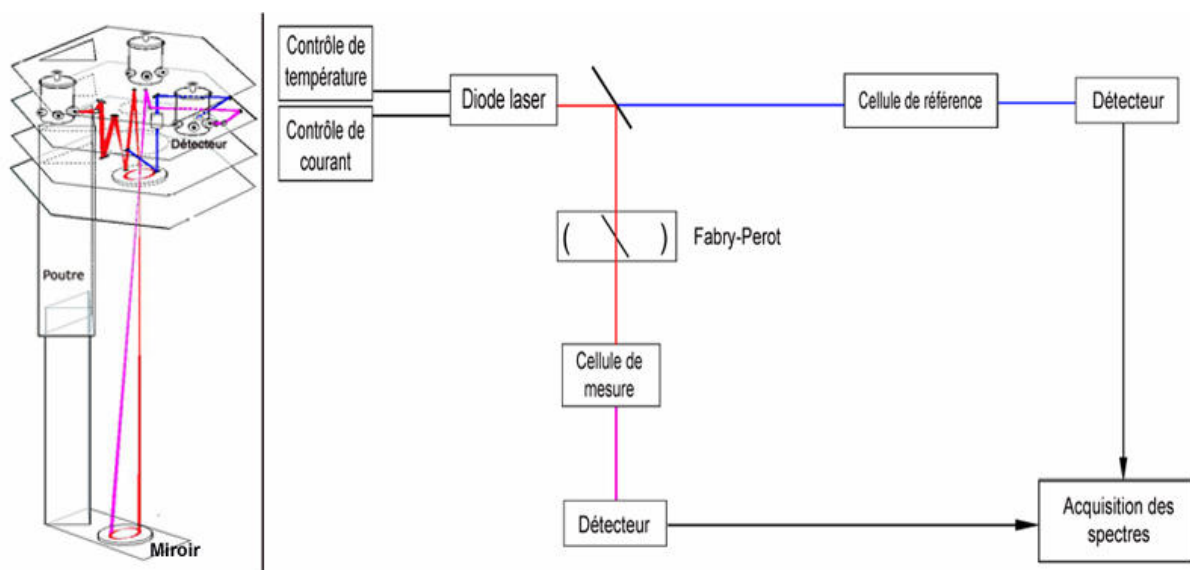


Figure 2-3 – Illustration du principe de détection de l'instrument SPIRALE et du trajet d'un faisceau lumineux.

2.2.3. Les diodes laser

Les sources de rayonnement sont des diodes laser aux sels de plomb émettant dans le moyen infrarouge. La longueur d'onde d'émission des diodes peut être contrôlée en faisant varier deux paramètres : la température pour sélectionner le mode d'émission et le courant électrique qui permet de balayer en nombre d'onde ce mode d'émission. Pour cela, le support de la

diode est refroidi à l'azote liquide via une résistance et chauffée par effet Joule à la température voulue (cf. Figure 2-4). Celle-ci est ensuite stabilisée grâce à une électronique adéquate. Comme la température est un paramètre d'accord d'une diode laser, assurer la stabilité de la longueur d'onde d'émission nécessite, entre autres, d'assurer la meilleure qualité possible du contrôle de température.

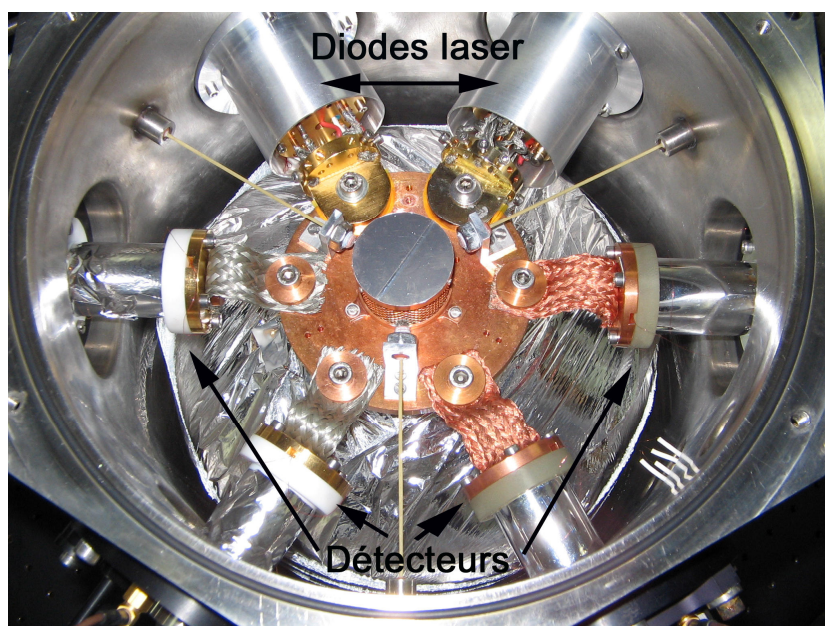


Figure 2-4 – Photographie de l'intérieur d'un cryostat.

A une température donnée, une diode émet sur des modes isolés (de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1}), séparés par des zones sans émission appelés sauts de mode, c'est-à-dire des passages brusques d'un mode de résonance à l'autre. Ceci a pour conséquence de limiter le balayage continu en longueur d'onde (c'est-à-dire la fenêtre spectrale) qui peut être effectué en faisant varier le courant de polarisation. Les mesures sont réalisées simultanément sur six voies de mesure dans des micro-domaines spectraux de 0.5 à 0.8 cm^{-1} permettant la détection d'une douzaine de gaz traces parmi O_3 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2O , NO , NO_2 , HNO_3 , HCl , HOCl , H_2O_2 , CF_2O et CH_2O . On réalise généralement un premier accord de la longueur d'onde émise proche de la raie d'absorption observée en jouant sur la température. Un accord plus fin est obtenu par ajustement du courant qui est modulé sur quelques dizaines de mA afin de couvrir le domaine spectral voulu.

2.2.4. Cellule à parcours multiple

Dans le cas de SPIRALE, la cellule de mesure utilisée est une cellule à réflexions multiples de type Herriott. Cette cellule est ouverte à l'air libre et comprise entre deux miroirs sphériques de 35 cm de diamètre. Le premier est fixé sur la partie inférieure de la nacelle et le second à l'extrémité d'une poutre télescopique de 3.5 m déployée au cours du vol. Le faisceau laser principal entre dans la cellule par un orifice circulaire de 1.2 cm de diamètre hors d'axe, situé dans le premier miroir. En sortant de la cellule à parcours multiple, le faisceau principal est conduit vers un détecteur fournissant le signal de mesure. Six faisceaux laser entrent et sortent par le même orifice et parcourent le même chemin optique à l'intérieur de la cellule (en subissant le même nombre de réflexions) mais possèdent des trajectoires différentes afin que tous les faisceaux à l'entrée et à la sortie soient séparés géométriquement. L'utilisation d'une telle cellule permet d'obtenir un long trajet optique (300 m au cours du vol de Juin 2005 et 431 m en 2008). Ce long parcours combiné à de faibles limites d'absorption ($\geq 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) conduit à une très bonne sensibilité, avec une limite de détection de 20 à 100 pptv selon les composés et l'altitude. De plus, chaque spectre est obtenu par moyenne de 198 spectres consécutifs en 1.1 s, ce qui confère à SPIRALE une très grande résolution verticale, correspondant à des mesures tous les 2 à 5 m environ selon la vitesse verticale de la nacelle. Une fois sur huit (toutes les 7.7 s), les diodes laser sont éteintes pendant 1 ms afin de déterminer le courant d'obscurité à soustraire du signal transmis.

2.2.5. Etalon de nombre d'onde Fabry-Perot

Le signal de référence, comportant une ou plusieurs raies d'absorption donne une référence de nombre d'onde. Lors de la préparation du vol et pendant le vol, ce signal permet de vérifier la longueur d'onde émise par la diode laser, même si aucune absorption n'est détectable sur la voie de mesure. Grâce à la base de données HITRAN, nous connaissons précisément la position spectrale des raies d'absorption des composés que nous souhaitons mesurer. Cependant, au cours du vol nous faisons varier le nombre d'onde d'émission des diodes laser sur un domaine de $0.5 \text{ à } 0.8 \text{ cm}^{-1}$ autour de la longueur d'onde coïncidant avec une raie de la molécule étudiée. Ainsi, pour déterminer la longueur d'onde des autres points du spectre enregistré, il nous faut procéder à un étalonnage. Celle-ci est réalisée à partir de l'enregistrement du signal interférentiel provenant d'un étalon Fabry-Perot placé le long du trajet optique. Il s'agit d'un interféromètre dont la figure d'interférence (qui va servir

d'échelle de nombre d'onde) a un intervalle spectral libre (Free Spectral Range) constant de 10^{-2} cm^{-1} .

2.3. Procédure d'inversion des spectres infrarouges

La section précédente a décrit la façon dont SPIRALE est capable de mesurer des spectres d'absorption des molécules. En réalité, c'est le problème inverse qu'il est donné de résoudre. Ce problème consiste en la détermination des meilleures concentrations à partir des mesures spectrales. Dans cette partie, nous nous proposons de détailler le processus d'inversion des spectres infrarouges et de décrire le cheminement allant des données de départ à l'ajustement du spectre et à la restitution des profils verticaux de rapports de mélange. C'est au cours de cette thèse que la procédure d'inversion a été rationalisée et optimisée en se basant sur l'étude des données concernant HCl. Ainsi, une partie significative de mon travail a été consacrée au débogage des logiciels de traitement des données. Cette section permettra de comprendre quels sont les paramètres susceptibles de créer le plus d'erreurs ou d'imprécisions au cours de la restitution des rapports de mélange mesurés par SPIRALE.

2.3.1. Principe de l'inversion

L'inversion est la procédure permettant d'obtenir les profils verticaux des composés atmosphériques à partir du signal infrarouge enregistré par SPIRALE. Etant donné que les signaux mesurés par les détecteurs ne sont pas directement interprétables en termes de paramètres atmosphériques, il a fallu mettre au point un algorithme permettant, à partir des spectres mesurés, de remonter aux profils de concentration recherchés. La Figure 2-5 présente schématiquement ce processus.

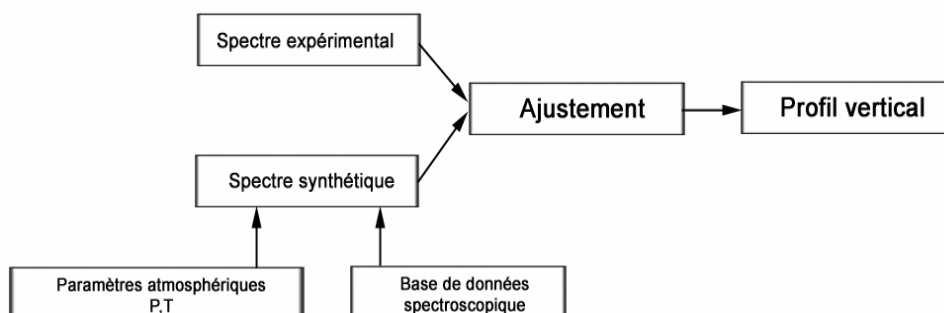


Figure 2-5 – Schéma du principe d'inversion des spectres.

La procédure consiste à ajuster au spectre expérimental un spectre théorique calculé à partir des données spectroscopiques de la base HITRAN et des paramètres de pression et température du spectre expérimental. Cependant, avant la phase d'ajustement, le spectre expérimental doit subir un certain nombre de traitements préliminaires, qui sont la calibration en nombre d'onde, la prise en compte de la ligne de base instrumentale et la détermination de la fonction d'appareil.

2.3.1.1. Etalonnage en nombre d'onde

Le balayage en nombre d'ondes est réalisé en faisant varier le courant de polarisation de la diode laser. Or, la variation du nombre d'onde n'est pas linéaire avec le courant. C'est la raison pour laquelle le signal transmis par l'interféromètre de Fabry-Perot est enregistré pendant la mesure du spectre d'absorption. La linéarisation est réalisée en deux étapes : d'abord par une détection de pics (maximas et minimas d'interférences) effectuée sur le signal de l'interféromètre et ensuite par ajustement d'une loi de variation polynomiale sur la position de ces pics. En appliquant la loi de variation, on attribue un nombre d'onde relatif à chaque point de l'enregistrement. Un exemple de cette procédure est donné sur la Figure 2-6.

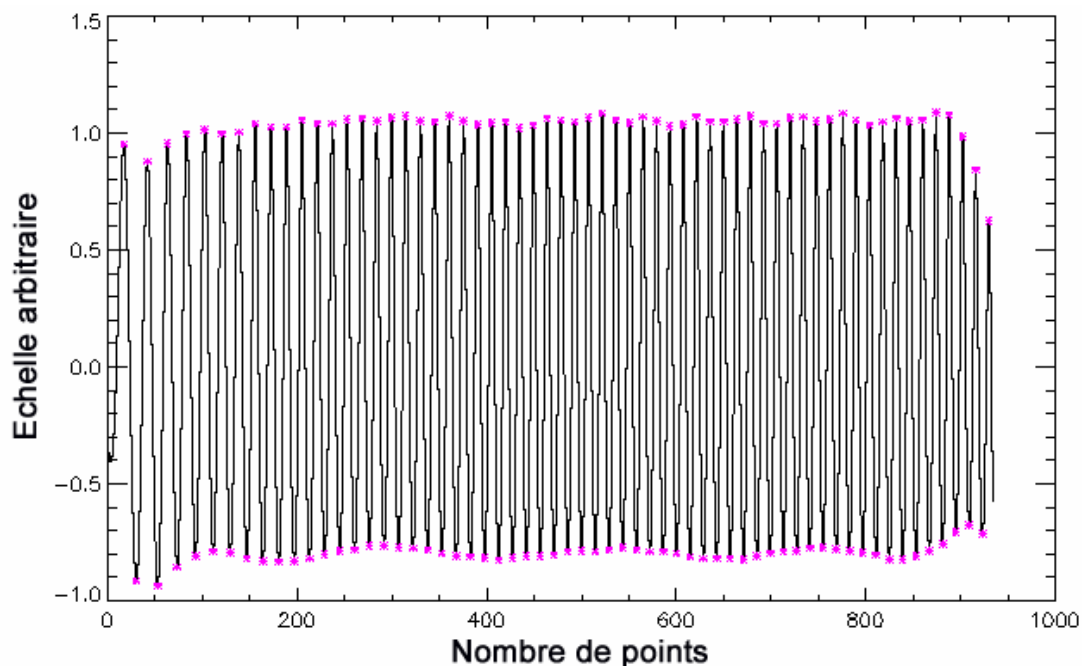


Figure 2-6 – Enregistrement du signal expérimental de l'étalon Fabry-Perot. La détection des pics des franges d'interférences permet d'établir l'échelle relative en nombre d'onde.

Pour étalonner de manière absolue le nombre d'onde des points des spectres, le principe consiste à utiliser les positions centrales des raies d'absorption du composé présent dans la cellule de référence et absorbant dans l'intervalle de nombre d'onde étudié. En pointant les raies d'absorption de ce composé et en attribuant à ce point la position théorique donnée par HITRAN, on connaît de façon absolue les nombres d'onde des points du spectre expérimental (Figure 2-7). Dans le cas de HCl, le gaz dans la cellule de référence est le formaldéhyde.

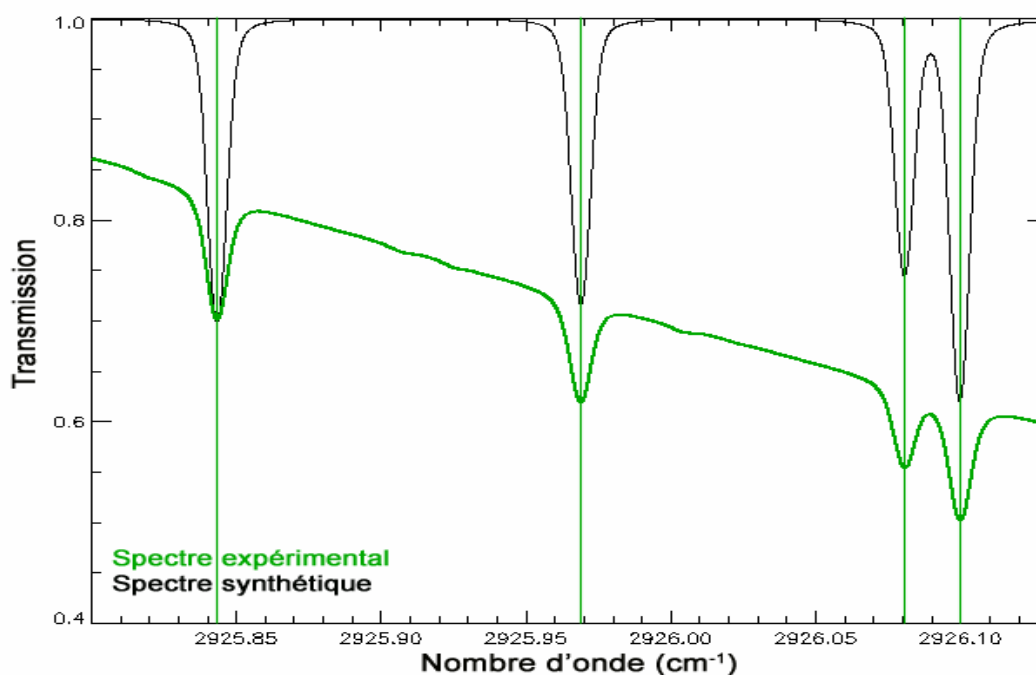


Figure 2-7 – Ajustement de l'échelle de nombre d'onde de la fenêtre spectrale liée à la mesure de HCl. Le spectre vert correspond au spectre d'absorption du formaldéhyde présent dans la cellule de référence. Le spectre noir correspond au spectre théorique de cette molécule établi d'après la base de données HITRAN 2004.

2.3.1.2. Prise en compte de la ligne de base et normalisation

Il est ensuite nécessaire de prendre en compte la variation de puissance de la diode laser au cours du balayage en nombre d'onde. Les points situés de part et d'autre de la raie d'absorption font partie du signal en l'absence d'absorption, appelée ligne de base (notée $I_0(\tilde{\nu})$ par la suite). Celle-ci n'est pas linéaire. Pour la reconstruire, on fait l'hypothèse qu'elle est assimilable à un polynôme de faible degré calculé à partir de points où l'absorption est nulle (Figure 2-8). Après division par cette ligne de base nous obtenons la transmission

$$\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} \quad (\text{Figure 2-9}).$$

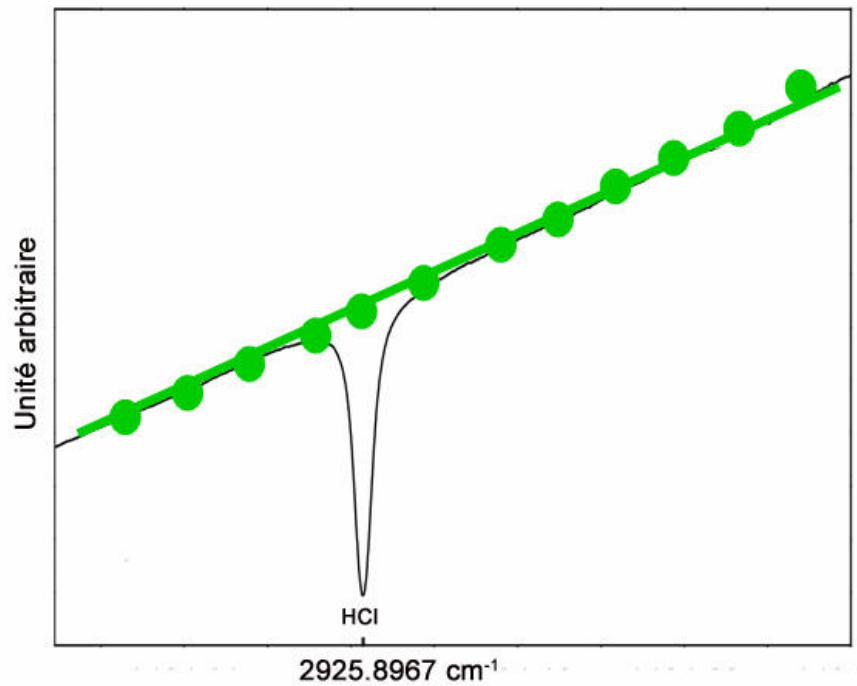


Figure 2-8 – Représentation schématique de la reconstitution de la ligne de base par un polynôme de degré n (en vert).

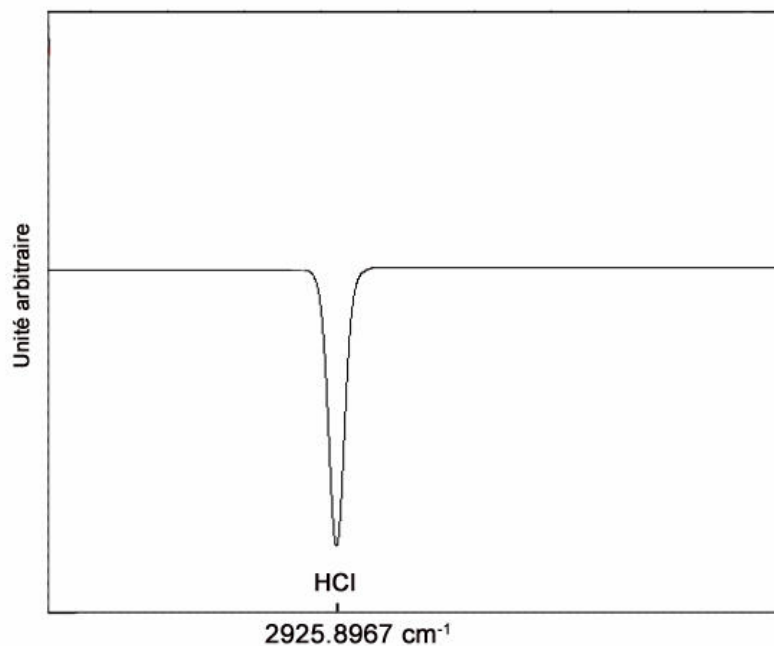


Figure 2-9 – Représentation schématique d'un spectre d'absorption calculé après division de la ligne de base $I_0(\tilde{\nu})$.

2.3.1.3. Recherche de la fonction d'appareil

En pratique, le profil de raie que l'on observe expérimentalement ne correspond pas uniquement au profil d'absorption du gaz, car il faut tenir compte des effets instrumentaux et

en particulier de la fonction d'appareil. En effet, les diodes lasers utilisées n'émettent pas un rayonnement infiniment monochromatique, et en tout cas généralement pas de largeur négligeable devant la largeur de raie ro-vibrationnelle de la molécule, ce qui conduit à une dégradation du spectre d'absorption. Pour une molécule donnée, le profil de raie observé $g_{obs}(\tilde{\nu})$ est obtenu par produit de convolution entre le profil de raie théorique de la molécule $g_{théo}(\tilde{\nu})$ et la fonction d'appareil f_{app} :

$$g_{obs}(\tilde{\nu}) = g_{théo}(\tilde{\nu}) \otimes f_{app} \quad (2.12)$$

Dans le cas des diodes laser aux sels de plomb, la fonction d'appareil f_{app} peut être modélisée par un profil de Voigt, c'est-à-dire par la convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien. La mi-largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil est donc caractérisée par deux paramètres : γ_G^{fapp} (composante gaussienne) et γ_L^{fapp} (composante lorentzienne), qu'il s'agit de déterminer. Pour cela, nous procédons de la façon suivante : nous supposons en première approximation que la fonction d'appareil possède une forme purement gaussienne, dont la mi-largeur à mi-hauteur L_0 est obtenue par une première optimisation. Nous ajoutons ensuite à cette fonction d'appareil une composante lorentzienne tout en optimisant à nouveau la gaussienne. Pour cela, nous nous basons sur un ensemble de 60 valeurs de γ_L^{fapp} s'échelonnant de 0 à 180 MHz ($6.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$), chacune étant associée à 60 valeurs de γ_G^{fapp} allant de 3 MHz à $\left(60 \times \frac{L_0}{20}\right)$ MHz. Ces valeurs déterminent 3600 fonctions d'appareil que nous testons successivement grâce à un programme informatique. Celui-ci convolue chacune de ces fonctions avec le spectre théorique de la molécule $g_{théo}$, puis ajuste au mieux le profil obtenu avec le profil expérimental g_{obs} . Le critère de sélection est le résidu sur l'ajustement, qui est minimal pour des paramètres définissant la fonction d'appareil optimale parmi celles examinées. Celle-ci est ensuite fixée pour l'ajustement de l'ensemble des spectres. Cette procédure est optimale à haute altitude (basse pression) car les raies y sont étroites (régime Doppler donnant le profil $g_{théo}$ de la raie moléculaire) et la fonction d'appareil prend ainsi une plus grande importance relative.

2.3.2. Ajustement et restitution du profil vertical

Une fois la calibration spectrale et la recherche de la fonction d'appareil effectuées, les concentrations des composés sont déterminées par un ajustement ou « fit » des spectres expérimentaux. Le paramètre recherché est la concentration, déterminé grâce à l'équation (2.3) par :

$$C = \frac{-\ln[T(\tilde{\nu})]}{\sigma(\tilde{\nu}).L} = \frac{-\ln[T(\tilde{\nu})]}{S.g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0).L} \quad (2.13)$$

La procédure d'inversion détermine la valeur de C pour laquelle l'écart entre la forme de la raie expérimentale ($-\ln(T(\tilde{\nu}))$) et la forme de la raie ($\sigma(\tilde{\nu}).L.C$) synthétisée à la température et à la pression mesurées est le plus faible possible. Cette procédure ne nécessite pas d'utiliser un profil à priori. En pratique, l'écart est minimisé au sens des moindres carrés par un algorithme de Levenberg-Marquardt qui itère sur l'ensemble des spectres obtenus. Au cours d'un vol de 3h en moyenne avec des spectres enregistrés toutes les secondes, ce sont environ 10 000 spectres qui sont enregistrés pour chaque molécule. Le résultat de l'ajustement est constamment visualisé de manière à en juger de la qualité. Le résidu (expérimental – synthétique) est également visualisé lors de la procédure. Par ailleurs, l'inversion est réalisée à partir de la dérivée seconde des spectres dans le but de réduire l'influence des franges d'interférences dues à la propagation de lumière parasite qui peut atteindre le détecteur. Un exemple d'ajustement de spectre est montré Figure 2-10 qui présente une raie de HCl obtenue expérimentalement à partir de la somme de 3 spectres acquis à une fréquence de 1 Hz. Ce spectre a été obtenu lors du vol de Juin 2008 de SPIRALE à 29.87 km d'altitude. La première fenêtre présente le spectre de transmission $\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}$. La fenêtre du milieu indique la dérivée

seconde du signal et la fenêtre du bas le résidu. Le spectre synthétique est en rouge et le spectre expérimental est en noir. L'algorithme d'inversion donne comme résultat la concentration du composé recherché. Ces valeurs sont entachées d'une incertitude liée d'une part au bruit sur la mesure et d'autre part aux incertitudes sur la connaissance des paramètres fixés au cours de l'inversion (voir ci-après).

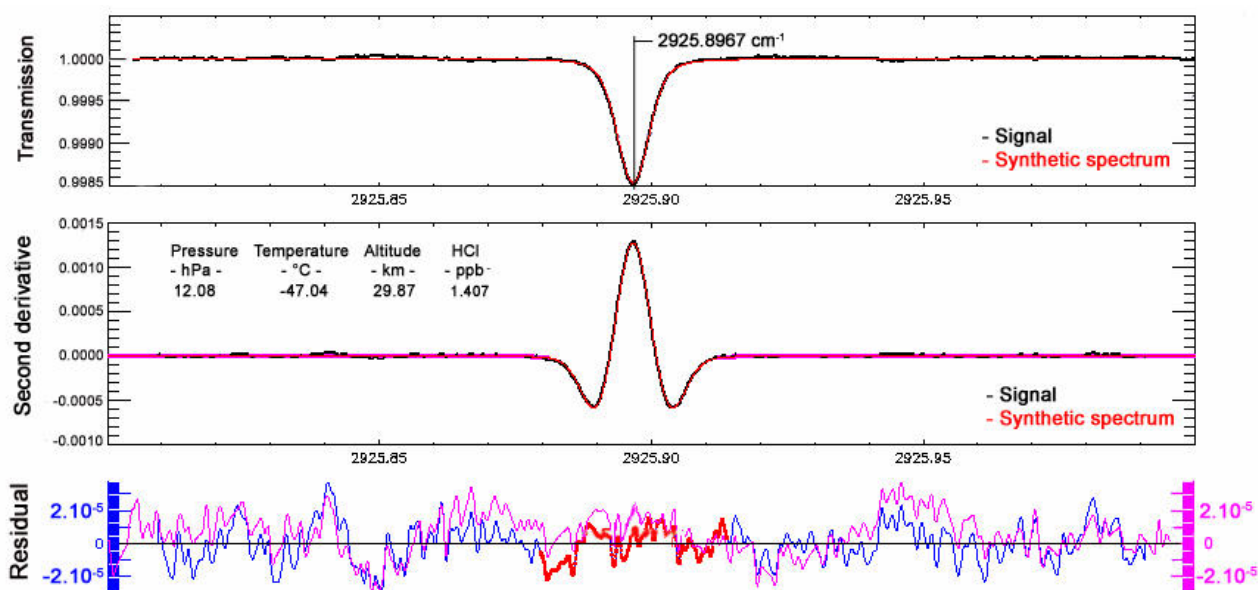


Figure 2-10 – Procédure d’ajustement d’une raie de HCl. Fenêtre du haut : spectre de transmission; fenêtre du milieu : dérivée seconde du signal; fenêtre du bas : résidu sur l’ajustement en absorption directe (rose) et sur la dérivée seconde du signal (bleu).

2.4. Bilan des erreurs totales

2.4.1. Erreurs aléatoires

Les erreurs aléatoires ont essentiellement une origine instrumentale. Les fluctuations de la ligne de base liées à des signaux de lumière parasites et aux variations de l’émission du laser, les interférences et les incertitudes liées au bruit des détecteurs en sont les principales sources. Le bruit contribue à l’erreur totale en fonction du rapport signal sur bruit et est donc particulièrement pénalisant dans le cas de composés présentant de faibles raies d’absorption comme c’est le cas pour le formaldéhyde. Les fluctuations de la ligne de base, en plus de rendre difficile sa reconstruction peuvent être confondues à des raies d’absorption par le programme de fit et ainsi induire une concentration erronée.

2.4.2. Erreurs systématiques

L’erreur systématique la plus importante est issue de la fonction d’appareil. Des tests de sensibilité réalisés à basse pression indiquent qu’une erreur de 10% sur la fonction d’appareil est responsable d’une erreur de 5% au maximum sur les rapports de mélange (Moreau et al., 2005). L’erreur liée à la fonction d’appareil est dépendante de la qualité du

laser utilisé. Elle est par conséquent plus importante lorsque les caractéristiques spectrales de celui-ci sont moindres

Les erreurs systématiques proviennent également des paramètres spectroscopiques tels que la force de raie et le coefficient d'élargissement collisionnel. Ceux-ci ont généralement un impact moindre que les autres paramètres indiqués ci-dessus : 3 % d'erreur au maximum sur les rapports de mélange pour une erreur de 1 % sur celui-ci, d'après des tests de sensibilité effectués à haute pression. Cependant, dans certains cas, ils peuvent induire une erreur majeure sur les rapports de mélange, comme dans le cas des valeurs des forces de raies du formaldéhyde vers 2912 cm^{-1} (cf. Chapitre 3).

Les erreurs qui ont trait aux paramètres mesurés (pression et température) sont définies par les appareils de mesure utilisés et sont assez faibles. Ainsi, la température est connue à $\pm 0.1^\circ\text{C}$ environ et la pression est connue à $\pm 0.1\text{ hPa}$ à 10 hPa (1%) et 0.5 hPa à 200 hPa (0.25 %). Leur estimation provient de deux capteurs en accord à au moins ces valeurs près.

Dans tous les profils de SPIRALE que nous présenterons dans ce document, les points de mesure seront exprimés en rapport de mélange. Les barres d'erreur reportées sur les profils prennent en compte les erreurs systématiques et aléatoires.

2.5. Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire les notions de base qui permettent de comprendre comment les spectres ro-vibrationnels des molécules sont utilisés pour des mesures de concentration par l'instrument SPIRALE. La caractérisation des raies a été détaillée et a permis de mettre en évidence les principaux effets responsables de leur élargissement. Les éléments importants constituant l'instrument SPIRALE ont ensuite été présentés : diodes laser, cellule à parcours multiple et étalon Fabry-Perot. Enfin, la procédure d'inversion a été détaillée.

Le chapitre suivant est consacré à la simulation des spectres atmosphériques et à la l'inversion des rapports de mélange de formaldéhyde.

CHAPITRE 3

SIMULATION ET INVERSION DES SPECTRES D'ABSORPTION DU FORMALDEHYDE

3.1. SIMULATION DES SPECTRES D'ABSORPTION : CHOIX DES RAIES	54
3.1.1. <i>Exploitation de la base de données HITRAN</i>	54
3.1.2. <i>Raies observables du formaldéhyde</i>	56
3.1.3. <i>Incertitudes sur les paramètres spectroscopiques</i>	61
3.2. MESURE DES RAIES DU FORMALDEHYDE EN CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE	61
3.2.1 <i>Chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE</i>	62
3.2.2 <i>Ozonolyse de l'éthylène</i>	62
3.2.3 <i>Le spectromètre infrarouge à diode laser du LPC2E</i>	63
3.2.4 <i>Etalonnage des raies d'absorption infrarouge du formaldéhyde</i>	65
3.2.5 <i>Conclusion</i>	67
3.3. ANALYSE DES MESURES DE FORMALDEHYDE EFFECTUEES PAR PAR SPIRALE EN REGION INTERTROPICALE	68
3.3.1 <i>Profils des vols intertropicaux de SPIRALE</i>	68
3.3.2 <i>Profils verticaux de formaldéhyde</i>	71

Les enjeux scientifiques importants liés à la mesure du formaldéhyde (H_2CO) nous ont amené à envisager sa mesure *in situ* en région tropicale, au cours d'une période convective qui devait être le cadre du vol de SPIRALE initialement prévu en Octobre 2007. Etant donné que ce composé devait être mesuré pour la première fois par notre instrument, il a été nécessaire de conduire un certain nombre d'études préliminaires au cours de la phase préparatoire du vol. Ce chapitre dédié à l'étude de la faisabilité de la mesure du formaldéhyde est organisé de la façon suivante : la section (3.1) présente la simulation que j'ai réalisée, dont l'objectif a consisté à sélectionner la raie d'absorption de H_2CO la plus appropriée pour sa mesure atmosphérique. La section (3.2) présente le test expérimental qui a consisté à réaliser la mesure *in situ* de ce composé en chambre de simulation atmosphérique. Enfin, la section (3.3) présente les profils verticaux de rapports de mélange de H_2CO obtenus au cours des vols intertropicaux de SPIRALE de Juin 2005 et Juin 2008. Ceux-ci sont analysés et comparés à ceux disponibles dans la littérature.

3.1. Simulation des spectres d'absorption : choix des raies

Une étude importante menée en amont d'un vol consiste à définir la raie d'absorption la plus appropriée pour la mesure atmosphérique d'un composé donné. Etant donné que la mesure de SPIRALE s'effectue dans une cellule ouverte à l'atmosphère, il est nécessaire de tenir compte de la présence du maximum d'espèces chimiques atmosphériques dont les raies d'absorption sont susceptibles de gêner celles du composé que l'on souhaite mesurer. La simulation des raies d'absorption est à ce titre très utile car elle permet de mettre en évidence l'absorption qui est susceptible de se produire en conditions atmosphériques, pour une molécule donnée ou pour toutes les molécules répertoriées dans les bases de données.

3.1.1. Exploitation de la base de données HITRAN

La simulation des raies d'absorption s'effectue grâce à un programme informatique existant, développé au LPC2E, s'appuyant sur les paramètres spectraux de la base de données HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005). Ce programme, intitulé « Base 3 », permet de visualiser de façon interactive les intensités des transitions dans l'infrarouge des principales molécules présentes dans l'atmosphère. De plus, il permet de synthétiser les spectres

d'absorption attendus pour chaque molécule, à des altitudes comprises entre 0 et 60 km. Pour cela, il utilise les équations (2.2) à (2.10) ainsi que des valeurs typiques de concentrations calculées à moyenne latitude par un modèle de chimie atmosphérique (Romarosan et al., 1992).

L'utilisateur peut définir le domaine de nombre d'onde, l'intensité minimale des raies à prendre en compte ainsi que les conditions expérimentales : la pression, la température, la longueur du chemin optique, la résolution spectrale du spectromètre ainsi que la largeur et le profil de la fonction d'appareil (Figure 3-1). Il est possible de définir une recherche sur une molécule en particulier ou sur toutes les molécules répertoriées dans la base de données spectroscopiques.

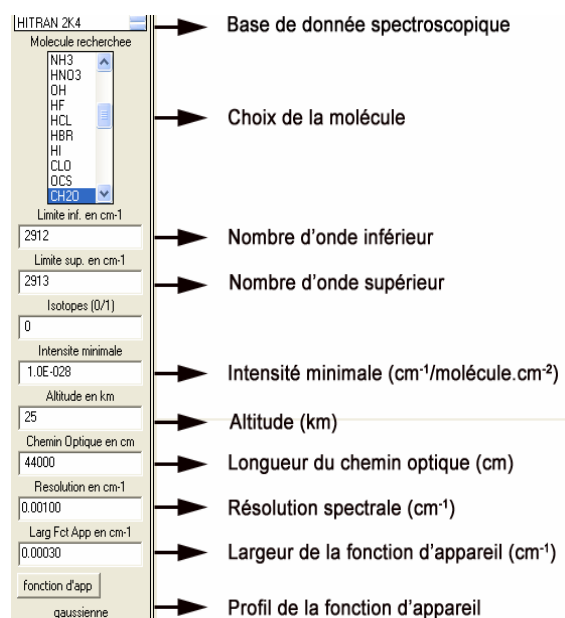


Figure 3-1 – Interface du programme Base 3 avec les paramètres utilisateur.

Une fois les entrées définies, le programme permet d'afficher deux types de données :

- Les forces de raies S en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$ en fonction du nombre d'onde. Le programme est capable de présenter les raies d'une molécule ou de toutes les molécules présentes dans HITRAN. Les forces de raie sont matérialisées par des traits verticaux de couleurs distinctes, en échelle logarithmique.
- Le spectre de transmission des molécules à l'altitude et pour le chemin optique choisis.

Grâce à ce programme, nous avons pu synthétiser les spectres attendus du formaldéhyde et ainsi rechercher les raies les plus appropriées à sa mesure atmosphérique. Ce travail est présenté dans la section suivante.

3.1.2. Raies observables du formaldéhyde

Dans le domaine infrarouge, il existe deux régions en longueurs d'onde utiles à la détection atmosphérique de ce composé : de 2700 à 3000 cm^{-1} (vers 3.6 μm , correspondant aux modes de vibration $\tilde{\nu}_1$ et $\tilde{\nu}_5$ centrés respectivement à 2782 et 2844 cm^{-1}) et de 1660 à 1820 cm^{-1} (vers 5.7 μm , correspondant au mode de vibration $\tilde{\nu}_2$ centré à 1746 cm^{-1}). Au début de ma thèse aucun paramètre spectroscopique à haute résolution (raie par raie) n'était répertorié pour la région à 5.7 μm dans la base de données HITRAN 2004, si bien que nous nous sommes orientés initialement vers la région à 3.6 μm pour y rechercher une raie d'absorption à utiliser. La figure suivante montre les forces de raie du formaldéhyde dans ce domaine spectral.

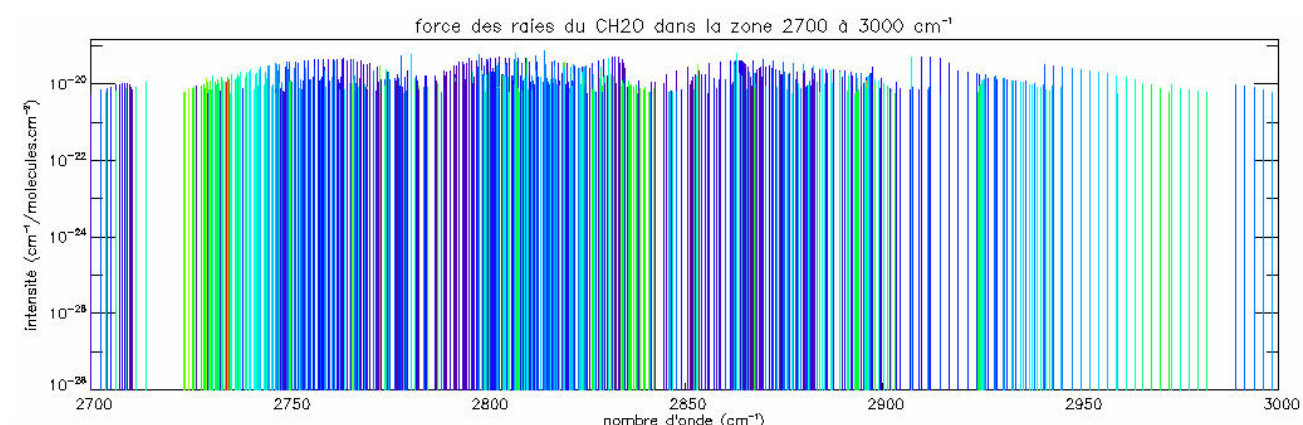


Figure 3-2 – Forces de raie du formaldéhyde entre 2700 et 3000 cm^{-1} d'après HITRAN 2004. Les traits de couleur représentent les transitions ro-vibrationnelles et leurs positions constituent la valeur du nombre d'onde de la raie d'absorption.

Le premier critère de sélection appliqué porte sur l'intensité des raies. Seules sont conservées celles dont l'intensité est supérieure à $10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$, de sorte que l'absorption détectable soit supérieure à 10^{-6} . La figure suivante montre le profil vertical de rapport de mélange H_2CO estimé à moyenne latitude et utilisé par Base 3.

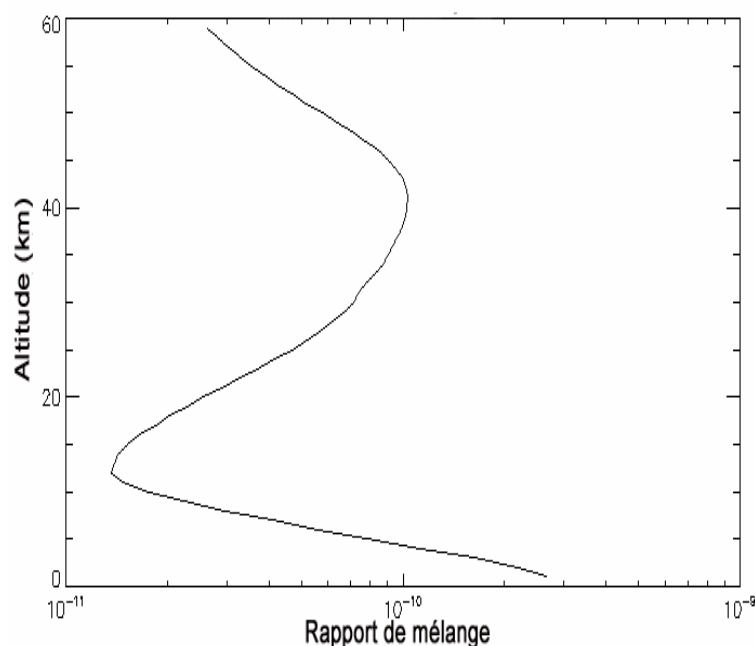


Figure 3-3 – Profil vertical de rapport de mélange de formaldéhyde inclus dans Base 3.

Ce critère conduit à réduire le domaine de recherche aux zones indiquées sur la Figure 3-4.

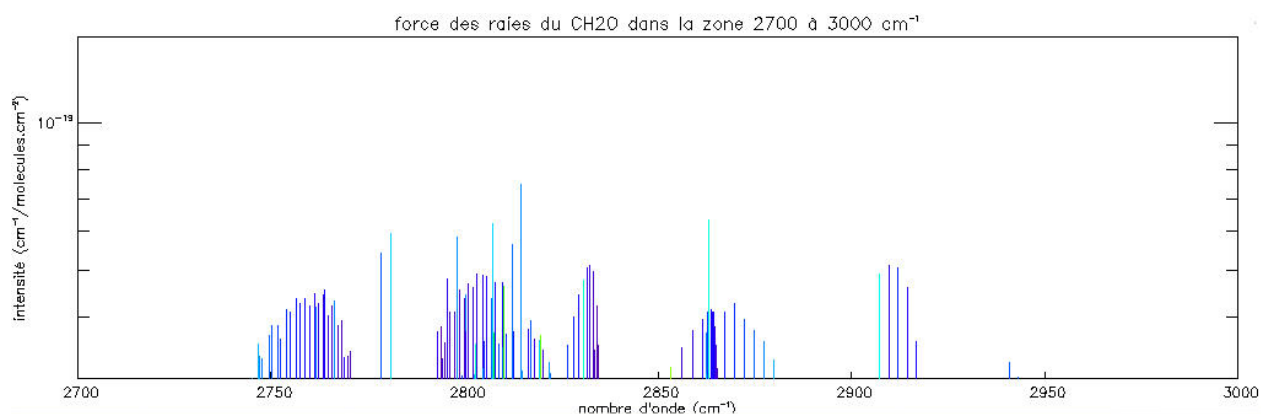
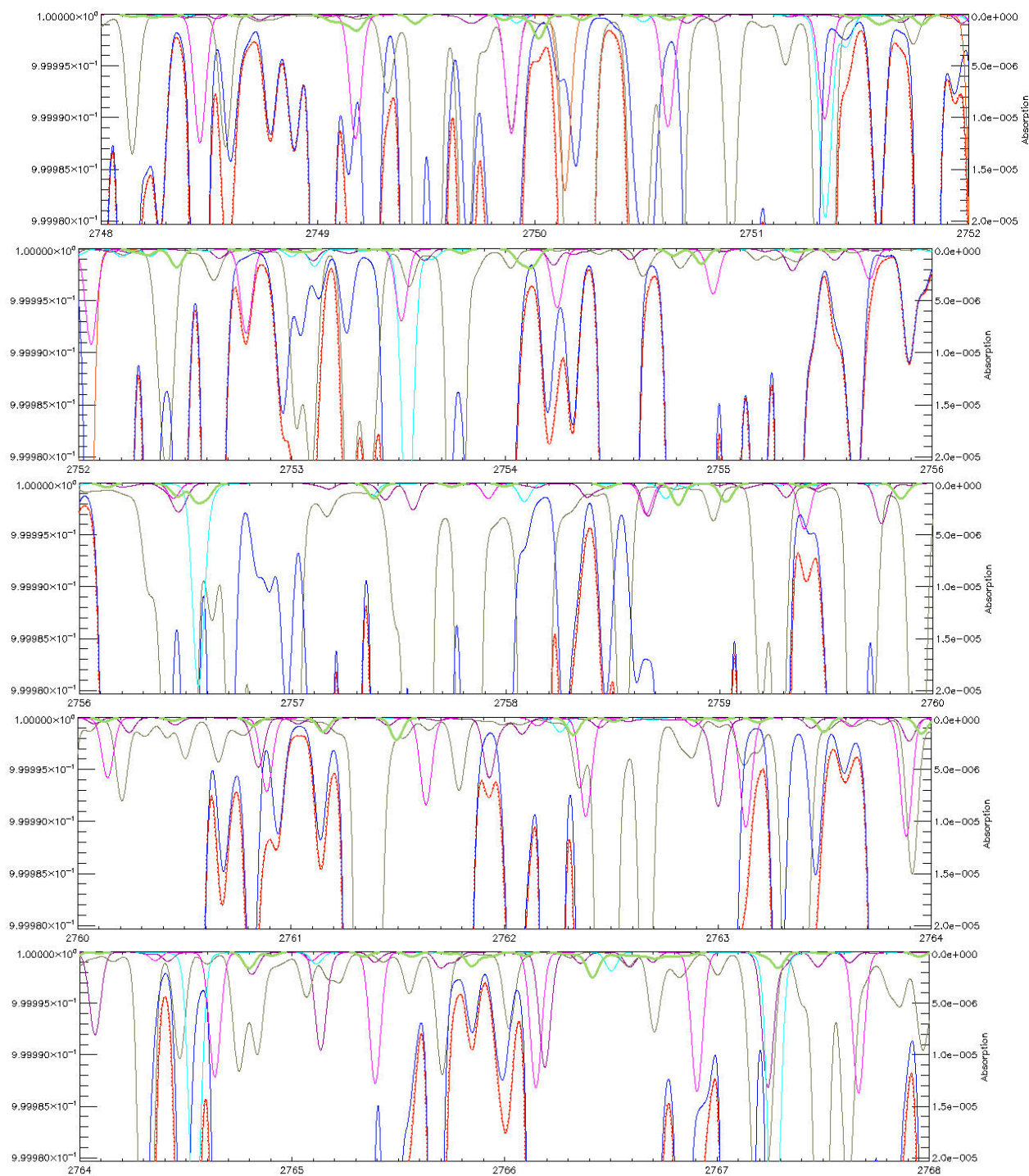


Figure 3-4 – Zones spectrales d'absorption du formaldéhyde entre 2700 et 3000 cm^{-1} . Seules les raies dont les intensités sont supérieures à 10^{-20} cm^{-1} sont représentées. Les traits de couleur représentent les transitions ro-vibrationnelles et leurs positions constituent la valeur du nombre d'onde de la raie d'absorption.

Il s'agit maintenant de sélectionner dans les régions spectrales ci-dessus les raies optimales de formaldéhyde, c'est-à-dire les plus intenses et les plus séparées des autres composés de manière à minimiser les interférences avec les raies des autres composés absorbant dans la même région spectrale. Pour cela, nous avons réalisé sur chacun de ces domaines des simulations sur des intervalles de longueur d'onde successifs de 4 cm^{-1} . Nous les avons réalisées à 15, 20 et 25 km d'altitude pour étudier la détectabilité à différentes altitudes. La Figure 3-5 représente un exemple de résultats obtenus à 25 km sur le domaine spectral allant

de 2748 et 2834 cm^{-1} . Sur ces figures l'axe des abscisses représente le nombre d'onde (cm^{-1}), les axes des ordonnées à gauche et à droite représentent respectivement la transmission et l'absorption des raies. Les composés sont identifiés par couleur et les raies d'absorption du formaldéhyde apparaissent en vert.



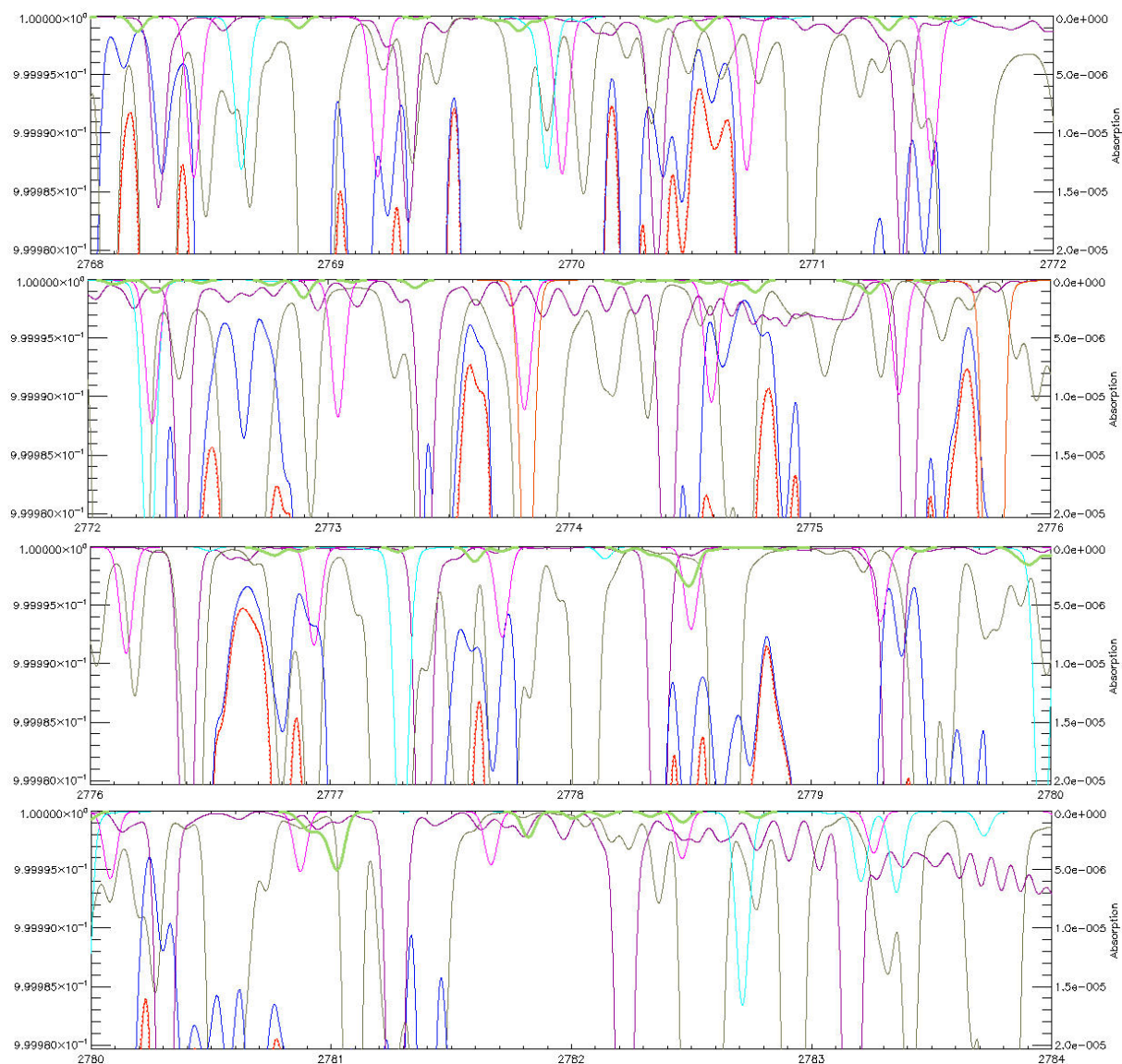


Figure 3-5 – Raies d’absorption du formaldéhyde à 25 km, entre 2748 et 2784 cm^{-1} .

Cet exemple montre que dans le cas de ce domaine spectral, les raies de formaldéhyde sont systématiquement noyées dans celles d’autres composés, en particulier l’ozone (en bleu sur les figures), ce qui les rend totalement inexploitable pour la mesure atmosphérique. Une recherche approfondie sur les autres zones révèle que seules sept raies sont isolables des autres entre 2784 et 3000 cm^{-1} . Ces raies potentiellement utilisables sont représentées sur les figures suivantes.

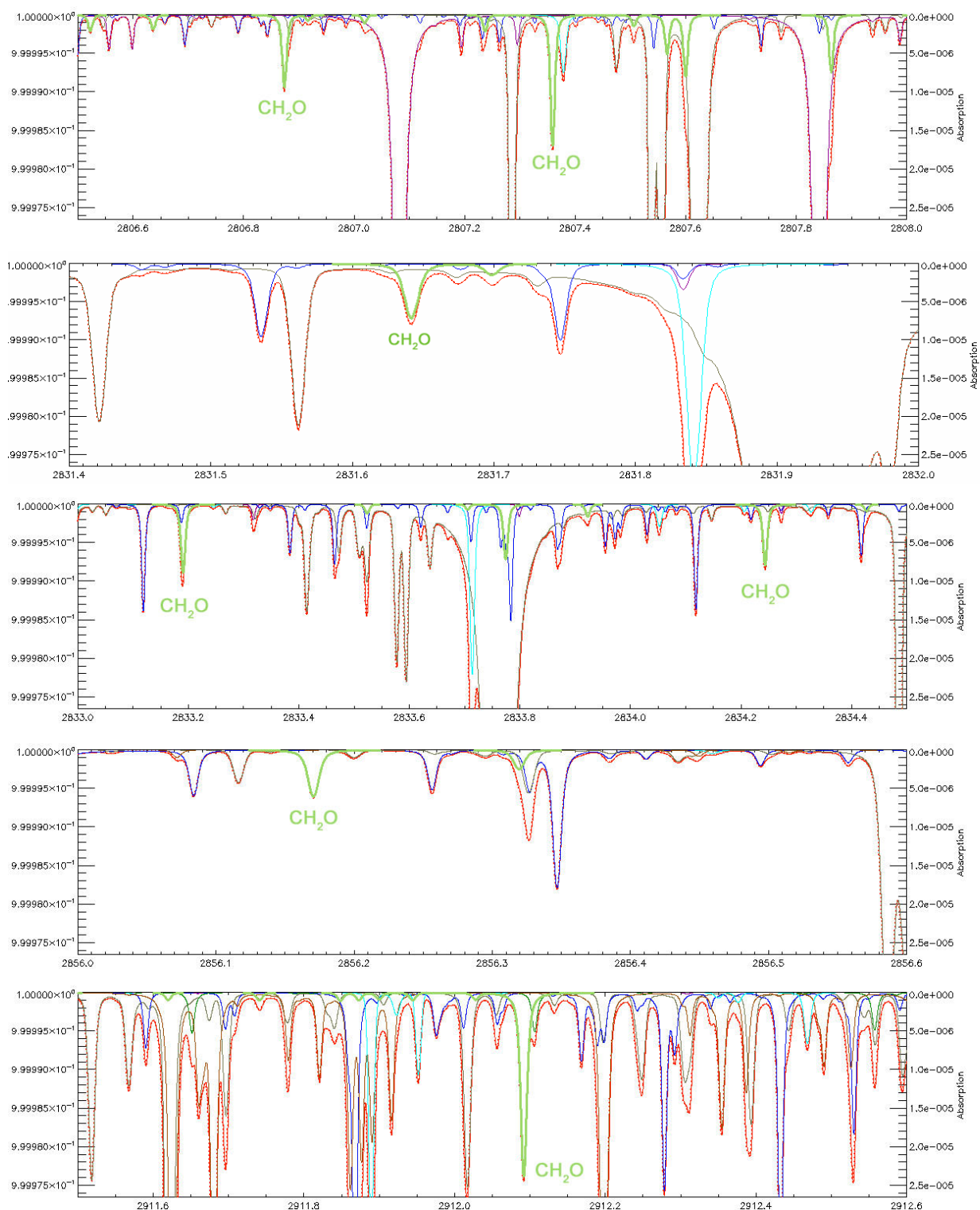


Figure 3-6 – Spectres d’absorption synthétiques de toutes les molécules absorbant dans les domaines spectraux indiqués. Altitude 25 km, température 222 K, longueur d’absorption 440 m.

Parmi ces raies, celles inscrites à 2807.359 et 2912.092 cm^{-1} présentent les absorptions les plus intenses, respectivement de $1.4 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ et $2.0 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ molécule $^{-1}$. Cependant, celle à 2807.359 cm^{-1} est perturbée par une raie de l’eau (en bleu) et est donc être écartée

du choix. Notons que La raie à 2831.6417 cm^{-1} a été utilisée par Fried et collaborateurs (Wert et al., 2003) pour la mesure le formaldéhyde atmosphérique par spectroscopie à diode laser accordable, alors que son intensité représentée ici est de seulement $0.7 \times 10^{-5}\text{ cm molécule}^{-1}$ ce qui nous donne confiance sur l'ordre de grandeur de l'intensité nécessaire à la détection in situ de H_2CO . Dans la mesure où nous disposions au laboratoire d'une diode laser capable de laser à 2912.092 cm^{-1} , nous avons retenu cette raie pour des mesures en conditions réelles. Cependant, des incertitudes dans les paramètres spectroscopiques de cette raie nous ont conduits à caractériser celle-ci par nous-mêmes (cf. section ci-après).

3.1.3. Incertitudes sur les paramètres spectroscopiques

Comme nous l'avons rappelé, aucun paramètre spectroscopique à haute résolution n'était répertorié pour la région à $5.7\text{ }\mu\text{m}$ ($1660\text{ à }1820\text{ cm}^{-1}$) au début de cette thèse. De plus, des études (Herndon et al., 2005 ; Perrin et al., 2006 et 2009) ont mis en évidence que les paramètres spectroscopiques du formaldéhyde à $3.6\text{ }\mu\text{m}$ ($2700\text{ à }3000\text{ cm}^{-1}$) inclus dans la base HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005) étaient imprécis. En l'occurrence, les positions des raies de formaldéhyde présentes à $3.6\text{ }\mu\text{m}$ dans la version 2004 de HITRAN ont été générées à partir d'une liste incomplète de positions de raies de H_2CO publiés en 1979 par Brown et al. Perrin et al. (2006, 2009) ont ainsi révélé que les forces de raies présentes dans la région à $3.6\text{ }\mu\text{m}$, pouvaient être surestimées d'un facteur 2 à 3. C'est le cas en particulier pour la raie que nous avons retenue à 2912.092 cm^{-1} . Ce désaccord vient du fait que les intensités des doublets ou triplets de raies ont été attribuées aux raies individuelles les constituant. Cependant, Perrin et al. (2009) n'ont pas directement mesuré l'intensité de cette raie. Compte tenue de l'influence directe de ce paramètre sur la concentration, sa détermination précise s'est avérée indispensable et a constitué l'un des objectifs de l'étude en laboratoire présentée dans la section suivante.

3.2. Mesure des raies du formaldéhyde en chambre de simulation atmosphérique

Avant de mettre en œuvre la mesure *in situ* d'un nouveau composé, il est préférable de vérifier en laboratoire que la mesure est réalisable. En l'occurrence, nous avons examiné le cas du formaldéhyde, en conditions atmosphériques simulées.

3.2.1 Chambre de simulation atmosphérique de l'ICARE

Une chambre de simulation atmosphérique est un dispositif conçu pour pouvoir étudier un système chimique dans des conditions à la fois reproductibles, maîtrisées (composition, température, pression) et extrapolables aux conditions atmosphériques réelles. L'un de ses grands avantages par rapport à un réacteur classique de moindre taille est son rapport volume / surface plus important, ce qui limite les pertes aux parois des composés chimiques. La chambre de simulation de l'Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement (ICARE - CNRS) d'Orléans est une chambre de 7.3 m³ dont les parois sont constituées de feuilles de téflon de 0.05 mm d'épaisseur soutenues par une structure rigide en métal. Un système de pompage permet de remplir ou de vider la chambre et des ventilateurs en téflon permettent d'assurer l'homogénéité du système. De nombreux orifices permettent l'introduction des différents réactifs, ainsi que les prélèvements du milieu réactionnel. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Nicolet 5700 Magna permet de couvrir le domaine du moyen infrarouge, de 600 à 4000 cm⁻¹, avec un chemin optique de 166 m obtenu grâce à une cellule ouverte multi-réflexions de type White installée dans la chambre. Les spectres affichés avec une période de 4 min 15 s sont le résultat de l'addition de 110 spectres avec une résolution spectrale de 1 cm⁻¹ acquis grâce à un logiciel (OMNIC, Thermo Electron Corporation, version 6.2).

3.2.2 Ozonolyse de l'éthylène

Le formaldéhyde est produit dans la chambre de simulation à température ambiante (294±2 K) par la réaction d'ozonolyse de l'éthylène (voir par exemple Brauers et al., 2007) :



L'expérience a été conduite en conditions cinétiques de pseudo-premier ordre, où l'éthylène était en large excès à 4.5±0.3 ppmv par rapport à l'ozone (465±1 ppbv). Ces conditions, choisies par l'équipe ICARE, permettent de bien contrôler le système chimique en vérifiant la valeur de la constante de vitesse et l'égalité entre l'ozone consommé et le formaldéhyde produit. Plus essentiel pour notre objectif, en produisant de très faibles concentrations de formaldéhyde, cette réaction présente l'avantage de conduire à des concentrations absolues connues avec précision, d'autant que les problèmes de perte aux parois sont négligeables. La

mesure correcte de formaldéhyde représente en effet un défi en soi en raison de l'instabilité de ce composé (Gratien et al., 2007 ; Perrin et al., 2009) qui a tendance à polymériser et se solidifier à forte concentration et à s'adsorber aux surfaces.

L'ozone est produit dans un ozoneur par décharge électrique dans un flux d'oxygène (2 L. min^{-1}) et l'éthylène pur provenant d'une bouteille commerciale est introduit dans la chambre en quantité connue à l'aide d'un réservoir de volume et pression connues. Un analyseur d'ozone (par absorption UV autour de 254 nm produit par une lampe à vapeur de mercure) permet de suivre en permanence l'évolution de sa concentration au cours du temps. Le formaldéhyde est suivi par spectrométrie IRTF. Son spectre calibré provient de résultats d'expérience en chambre de simulation européenne Euphore (Valence, Espagne).

3.2.3 Le spectromètre infrarouge à diode laser du LPC2E

La photo ci-dessous présente les composants de notre dispositif expérimental :

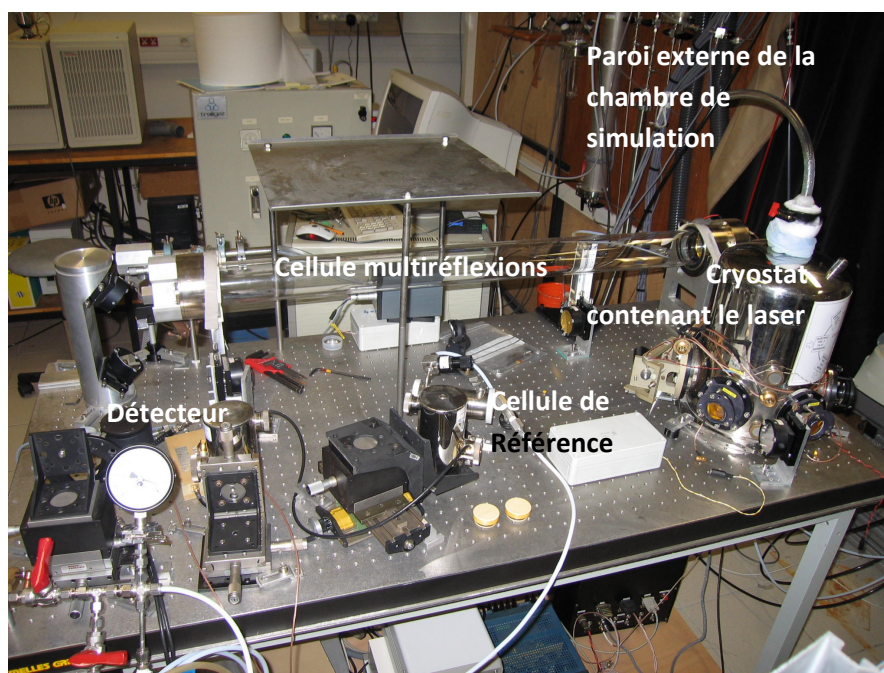


Figure 3-7 – Le spectromètre infrarouge portable à diode laser.

Un échantillon d'air provenant la chambre de simulation à pression atmosphérique est prélevé de façon continue à un débit de 3 L min^{-1} standard par une pompe, via un tuyau de Téflon de moins de 1 m, pour être envoyé vers la cellule d'absorption optique de notre spectromètre infrarouge portable à diode laser. Il est connu que le formaldéhyde n'est pas perdu dans ce tuyau (Wert et al., 2003 ; Herndon et al., 2007) et nous l'avons vérifié en faisant varier d'un

facteur 2 cette longueur de tuyau. La cellule est maintenue à une pression connue constante d'environ 40 hPa, mesurée par une jauge de pression à membrane capacitive (MKS Baratron) en réglant l'ouverture d'une vanne. Cette réduction de pression permet au contenu de la cellule d'être renouvelé en moins de 4 secondes, d'où la possibilité de mesures à haute fréquence, et permet d'obtenir des raies d'absorption ro-vibrationnelles suffisamment étroites pour que la ligne de base (I_0 ; voir chapitre 2) soit interpolée avec précision.

La cellule d'absorption est un nouveau type de cellule multi-réflexions, inventée et brevetée au LPC2E (Robert, 2007). En bref, ses performances sont comparables à celles de SPIRALE pour un volume bien moindre (5 L / 350 L pour SPIRALE) et des miroirs plus petits (diamètre : 8 cm / 35 cm). Dans la configuration utilisée pour l'expérience présente, le chemin optique total est 56.16 m, déterminé en utilisant une diode laser visible (He-Ne) avant les expériences, avec une séparation entre miroirs opposés de 1.08 m.

Nous disposons d'une diode laser à sel de plomb (Laser Components) émettant dans les trois fenêtres spectrales suivantes : 2909.2–2909.9, 2911.8–2912.2 et 2914.1–2914.8 cm^{-1} . Nous avons vérifié qu'elle est monomode dans ces trois domaines, en utilisant une cellule externe remplie de sulfure de carbone (OCS) fortement concentré : ses raies d'absorption à saturation conduisent à une transmission optique qui se trouve être au même niveau de signal (nul) qu'en l'absence d'émission laser (il n'y a donc pas d'autre mode d'émission auquel OCS n'absorbe pas quand la diode est allumée). Le système d'acquisition et de détection utilisé est celui de SPIRALE. L'émission laser est générée par le refroidissement à l'azote liquide de la diode dans le cryostat autour de 96.6 K et l'application d'un courant électrique d'environ 305 mA. La rampe de courant pour balayer les fenêtres spectrales est d'environ 30 mA à 200 Hz, donnant un spectre moyenné toutes les 1.1 secondes. OCS est également utilisé pour fournir un spectre de référence qui permet de connaître de façon absolue l'intervalle de nombre d'ondes. Le faisceau laser dirigé vers la cellule multi-réflexions parcourt le chemin optique indiqué, au cours duquel il est absorbé au nombre d'ondes de H_2CO . Le faisceau laser de sortie est dirigé vers un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide.

3.2.4 Etalonnage des raies d'absorption infrarouge du formaldéhyde

A partir du formaldéhyde produit in situ dans la chambre de simulation, le principe consiste à étalonner l'intensité des raies individuelles ro-vibrationnelles d'absorption mesurées par le spectromètre à diode laser du LPC2E à 2909.71, 2912.09 et 2914.46 cm^{-1} grâce à la connaissance de la concentration de formaldéhyde déduite de l'intensité des bandes à 1660-1820 et 2700-3100 cm^{-1} mesurée simultanément par spectroscopie FTIR (mesures à basse résolution). Ces spectres IR basse résolution sont calibrés par rapport à la base de données du PNNL Pacific Northwest Laboratory (Sharpe et al., 2004). Dans notre expérience, l'étalonnage a lieu pour des concentrations de formaldéhyde supérieures à 250 ppbv, afin de maximiser le rapport signal-sur-bruit. Le principe est d'ajuster l'intensité S de la raie simulée en la superposant à la raie ro-vibrationnelle expérimentale, représentée par la transmission $T(\tilde{\nu})$, connaissant la concentration C de H_2CO d'après les mesures FTIR simultanées, et le coefficient d'élargissement collisionnel ($\gamma_L^\circ = 0.1080 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) par l'air donnant l'expression du profil de Voigt $g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)$ (base HITRAN 2004 : Rothman et al., 2005) :

$$S = \frac{-\ln[T(\tilde{\nu})]}{C \cdot g(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \cdot L} \quad (3.2)$$

La figure ci-dessous est un exemple d'ajustement à 2914.46 cm^{-1} :

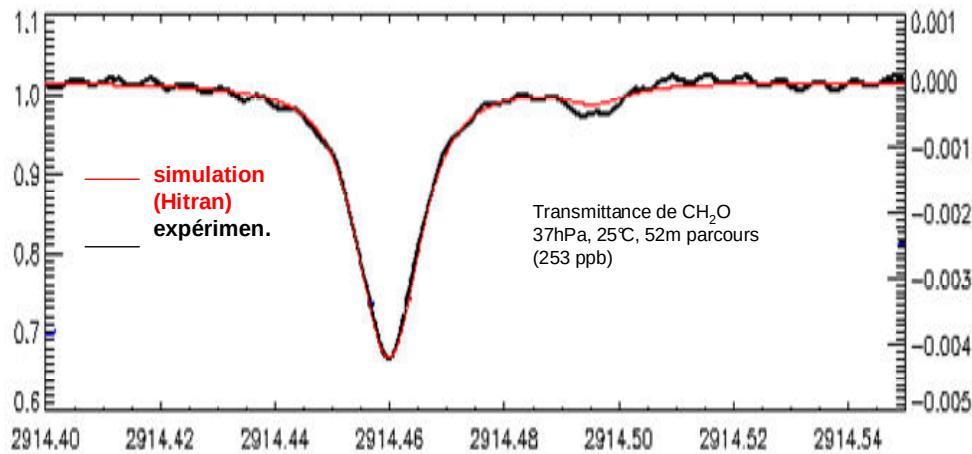


Figure 3-8 – Exemple d'ajustement de la raie de formaldéhyde à 2914.46 cm^{-1} . Courbe noire : spectre expérimental ; courbe rouge : spectre synthétique ajusté au spectre expérimental.

La somme des intensités individuelles des raies à 294 K est donnée dans le tableau suivant et comparé aux études antérieures :

Tableau 3-1 – Intensités des raies mesurées à trois nombre d’ondes particuliers et comparées aux valeurs bibliographiques.

Nombre d’ondes (cm ⁻¹)	Intensité globale de raie S ^a	Référence
2909.71	6.6±0.9	Ce travail
	5.78±0.41	Perrin et al. (2009) ^b
	10.24 ^h	Rothman et al. (2005) ^c
2912.09	6.0±0.7	Ce travail
	6.22±0.44	Perrin et al. (2009) ^d
	15.12 ^h	Rothman et al. (2005) ^e
2914.46	6.1±0.8	Ce travail
	5.57±0.41	Perrin et al. (2009) ^f
	9.20 ^h	Rothman et al. (2005) ^g

^a unités : 10⁻²⁰ cm molécule⁻¹. Incertitudes globales incluant la précision (1σ) et les erreurs systématiques estimées.

^b Somme de 2 raies d’égales intensités à 2909.71338 et 2909.71353 cm⁻¹.

^c Somme de 2 raies d’égales intensités à 2909.71300 cm⁻¹.

^d Somme de 4 raies : 2 de mêmes intensités (2.84×10⁻²⁰) à 2912.09179 et 2912.09198 cm⁻¹, et 2 autres de mêmes intensités (0.27×10⁻²⁰) à 2912.10063 et 2912.10132 cm⁻¹.

^e Somme de 3 raies d’égales intensités à 2912.09180 cm⁻¹.

^f Somme de 3 raies : de mêmes intensités (2.77×10⁻²⁰) à 2914.45917 et 2914.46110 cm⁻¹, et une autre (0.03×10⁻²⁰) à 2914.46962 cm⁻¹.

^g Somme de 2 raies d’égales intensités à 2914.45980 cm⁻¹.

^h Incertitude inconnue selon l’auteur.

Nous trouvons donc un bon accord entre nos valeurs et celles de Perrin et al. (2009) : à 13% pour la raie à 2909.71 cm^{-1} , à 4% pour 2912.09 cm^{-1} et 9% près pour la 2914.46 cm^{-1} et confirmons également les valeurs erronées de HITRAN 2004 (Rothman et al., 2005).

3.2.5 Conclusion

Nous avons intercalibré les raies du formaldéhyde avec la méthode FTIR et confirmé la valeur de Hitran 2008 (Perrin et al., 2009) de l'intensité de raies à 2912.09 cm^{-1} . Nous avons donc confiance en la possibilité et la justesse de mesure de la concentration atmosphérique de ce composé dans la stratosphère par SPIRALE. Ce travail est en cours de finalisation par la rédaction en commun avec l'ICARE (A. Mellouki, F. Bernard et G. Eyglunet) d'une publication à soumettre au journal de l'European Geophysical Union « Atmospheric Measurement Techniques ».

Au laboratoire nous disposons d'une diode laser capable de laser à la fois vers 2912 cm^{-1} pour détecter le formaldéhyde et dans la région de 2926 cm^{-1} pour la mesure de HCl. Nous envisagions au départ de mesurer ces deux composés avec cette même diode, l'un au cours de la montée et l'autre au cours de la descente du vol. Cependant, plusieurs facteurs nous ont amenés à revoir notre stratégie de mesure. Premièrement, le vol de SPIRALE initialement prévu en Octobre 2007 a été repoussé au mois de Juin 2008. En Juin aux tropiques, les feux de biomasse et les phénomènes convectifs tropicaux susceptibles d'apporter de fortes quantités de H_2CO sont moins fréquents et moins intenses, ce qui rend sa mesure moins favorable qu'en Octobre.

Deuxièmement, après que nous ayons fini la caractérisation des raies et l'étude de faisabilité dans la région de 2912 cm^{-1} , des paramètres de raie à haute résolution pour le formaldéhyde ont été déterminés pour la première fois dans la zone à $5.7\text{ }\mu\text{m}$ (Perrin et al., 2009). Ces paramètres ont été inclus dans la version 2008 d'HITRAN. Or, la diode laser que nous utilisons pour la mesure l'acide nitrique HNO_3 permet de laser dans cette région, dans un domaine spectral $1701.2\text{-}1701.8\text{ cm}^{-1}$ où le formaldéhyde présente des raies d'absorption (Figure 3-9). Nous pouvions donc réaliser simultanément les mesures de H_2CO et HNO_3 dans ce domaine.

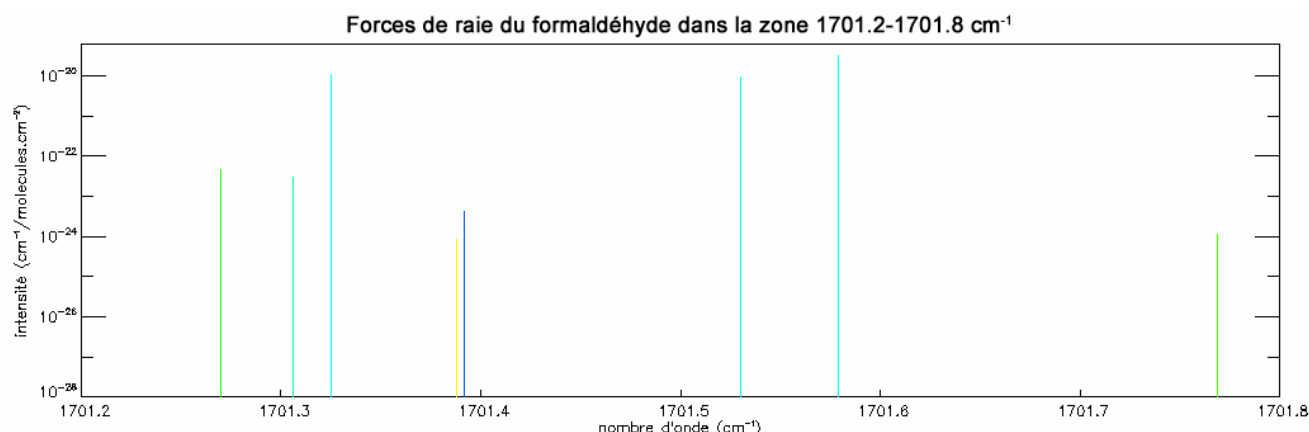


Figure 3-9 – Forces de raie du formaldéhyde entre 1701.2 et 1701.8 cm^{-1} d’après HITRAN 2008. Les traits de couleur représentent les transitions ro-vibrationnelles et leurs positions constituent la valeur du nombre d’onde de la raie d’absorption.

Etant donné que la mesure de H_2CO et HCl avec la même diode laser impliquait un changement important du mode d’émission de la diode, délicat à mettre en œuvre en plein vol (au plafond), nous avons choisi de mesurer H_2CO à 1701 cm^{-1} pour permettre de consacrer la diode laser émettant à 2912 et 2926 cm^{-1} à la mesure de HCl en montée et descente.

Les profils verticaux de rapports de mélange de formaldéhyde mesurés par SPIRALE en région intertropicale le 22 Juin 2005 et 9 Juin 2008 sont présentés dans les sections suivantes, après une brève description des caractéristiques de ces deux vols.

3.3. Analyse des mesures de formaldéhyde effectuées par SPIRALE en région intertropicale

3.3.1 Profils des vols intertropicaux de SPIRALE

A la date de Juillet 2008, six vols de SPIRALE ont été effectués avec succès, dont deux en régions intertropicales et dont certains résultats sont exploités dans ce manuscrit. Au cours de ces campagnes, SPIRALE a été lancé depuis la base de Timon, près de la ville de Teresina (Brésil, 5°S - 42.9°W), une première fois en Juin 2005, et la seconde fois au cours de la campagne de Juin 2008 à laquelle j’ai participé.

3.3.1.1 Vol de Juin 2005

Le premier vol de SPIRALE en région a eu lieu le 22 Juin 2005 dans le cadre de la campagne de validation du satellite ENVISAT de l'Agence Spatiale Européenne. L'acquisition des mesures a débuté à 09H32 Temps Universel (TU) (soit 6H32 heure locale) à une altitude de 12.1 km. Après une rapide ascension le plafond a été atteint à 11H01 TU à une altitude de 33.25 km. Après une phase de fluctuation à cette altitude, la descente a débuté à 11H47 TU (33.20 km) et la nacelle a terminé sa descente sous parachute après séparation du ballon à 14H28 TU (11H28 heure locale) à 15.10 km. La figure suivante présente le profil vertical de ce vol en fonction du temps ainsi que la trajectoire de la nacelle, déterminée grâce au système GPS embarqué.

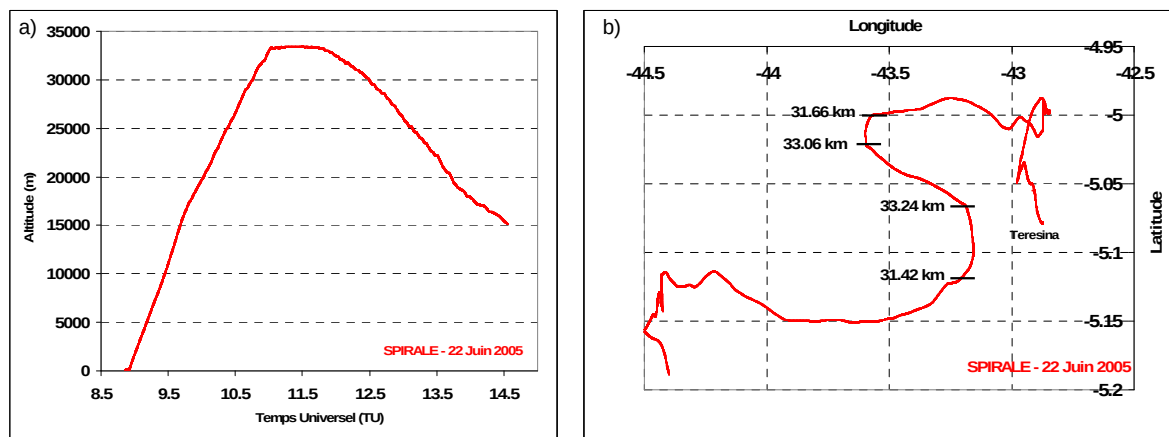


Figure 3-10 – Profil de vol de SPIRALE le 22 Juin 2005 à Teresina (a) et trajectoire de la nacelle (b).

Sur la figure de la trajectoire de la nacelle, trois phases sont clairement distinctes. Au cours de la phase de montée du ballon, la nacelle est déplacée par des vents qui soufflent vers l'ouest (i.e. d'est : Easterlies) puis, après une courte phase transitoire, la nacelle change de direction pendant la phase de plafond pour suivre des vents soufflant vers l'est (d'ouest : Westerlies). Un nouveau changement intervient lors de la descente et oriente la nacelle de nouveau vers l'ouest.

3.3.1.2 Vol de Juin 2008

En ce qui concerne le vol du 9 Juin 2008, l'acquisition des mesures a débuté à 23H30 TU (soit 20H30 heure locale) à partir de 9.6 km pour atteindre le plafond vers 33.6 km. La phase de descente lente a débuté à 1H52 TU (33.7 km) pour se terminer à 05H35 TU (02H35 heure locale), à 16.9 km. La figure suivante présente l'altitude de la nacelle en fonction du temps ainsi que sa trajectoire géographique.

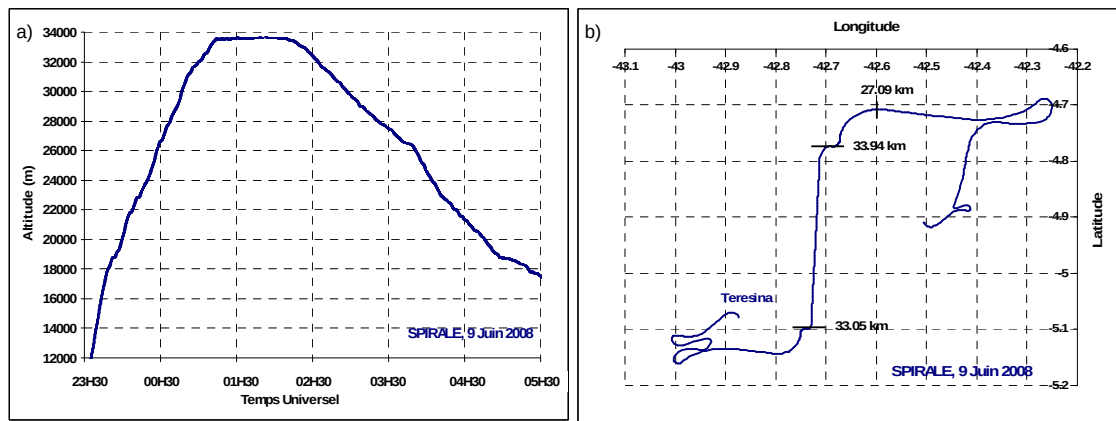


Figure 3-11 – Profil de vol de SPIRALE le 9-10 Juin 2008 à Teresina (a) et trajectoire de la nacelle (b).

Au regard de ces trajectoires fortement variables, il est possible de s’attendre à observer des variations sur les profils verticaux mesurés par SPIRALE. Ceci sera notamment étudié dans le Chapitre 4.

La figure suivante compare les profils de température obtenus au cours des deux vols (en rouge pour Juin 2005 et en bleu pour Juin 2008).

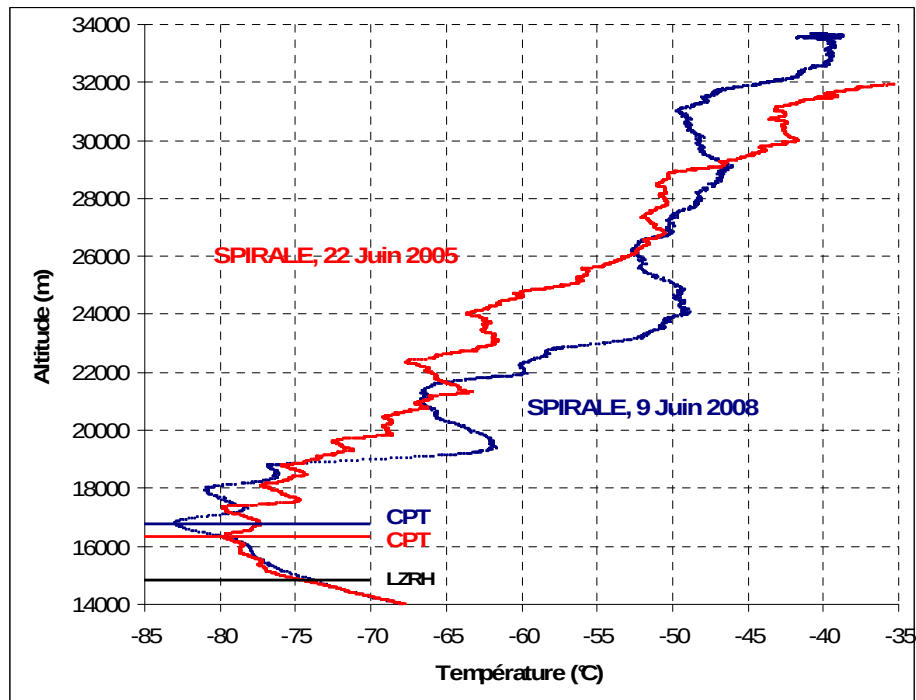


Figure 3-12 – Profils verticaux de température issus des vols de SPIRALE du 22 Juin 2005 (en rouge) et du 9 Juin 2008 (en bleu) à Teresina. Les altitudes du niveau radiatif de chauffage nul (LZRH) ainsi que des minimums de température (CPT) sont indiqués pour les deux vols.

On constate que des valeurs de température différentes d'un vol à l'autre ont été relevées. L'évolution verticale en Juin 2008 est sensiblement moins monotone que celle de 2005, avec la présence de brusques augmentations des valeurs entre 18.6 km et 19.5 km et entre 21.0 et 26.2 km, où jusqu'à plus 10°C d'écart séparent les deux profils. De telles variations suggèrent que des couches atmosphériques d'origine différente par rapport à 2005 ont été sondées par SPIRALE en Juin 2008, ayant un impact potentiel sur les profils verticaux des composés mesurés au cours de ce vol. La tropopause thermique était plus haute et plus froide le 9 Juin 2008 (16.78 km, -83.0°C) qu'elle ne l'était le 22 Juin 2005 (16.25km, -79.9°C).

3.3.2 Profils verticaux de formaldéhyde

Lors du premier vol de SPIRALE en région intertropicale, les spectres d'absorption ont été obtenus de jour, au cours de la montée (entre 09H32 et 11H01 TU) et la descente (de 11H47 à 14H28 TU) du ballon. La Figure 3-13 rassemble trois exemples d'ajustement des raies de formaldéhyde et d'acide nitrique obtenus au cours de la montée de ce vol, à 29.7 km (a), 25.4 (b) km et 21.8 km (c) d'altitude. Sur chaque figure sont représentés les spectres expérimentaux (en noir) ajustés par les spectres synthétiques (en rouge) en absorption directe (fenêtre du haut) et en dérivée seconde (fenêtre du milieu). La fenêtre du bas représente le résidu (expérimental-synthétique), indiquant la qualité de l'ajustement pour chaque composé (en vert pour H_2CO et en rouge pour HNO_3). Les conditions de température et de pression ainsi que les rapports de mélange de H_2CO déduits de l'ajustement sont indiqués sur les figures.

La raie de formaldéhyde à 1701.53 cm^{-1} apparaît progressivement à partir de 21.8 km et est ensuite présente jusqu'au plafond. Ces figures montrent que les raies de H_2CO présentes dans cette micro-fenêtre sont peu intenses : leur absorption est de l'ordre de 10^{-5} , ce qui rend l'ajustement délicat, d'autant que la diode laser utilisée fut de faible qualité. C'est la raison pour laquelle il a été nécessaire de procéder à un ajustement sur une moyenne de plusieurs spectres de façon à améliorer le rapport signal sur bruit et afin que la ligne de base soit reconstruite au mieux. Ainsi, les spectres expérimentaux présentés correspondent à la moyenne de 40 spectres consécutifs. Les signatures spectrales du formaldéhyde, lorsqu'elles sont présentes, sont ainsi mieux distinguées du bruit, ce qui les rend plus exploitables pour l'inversion.

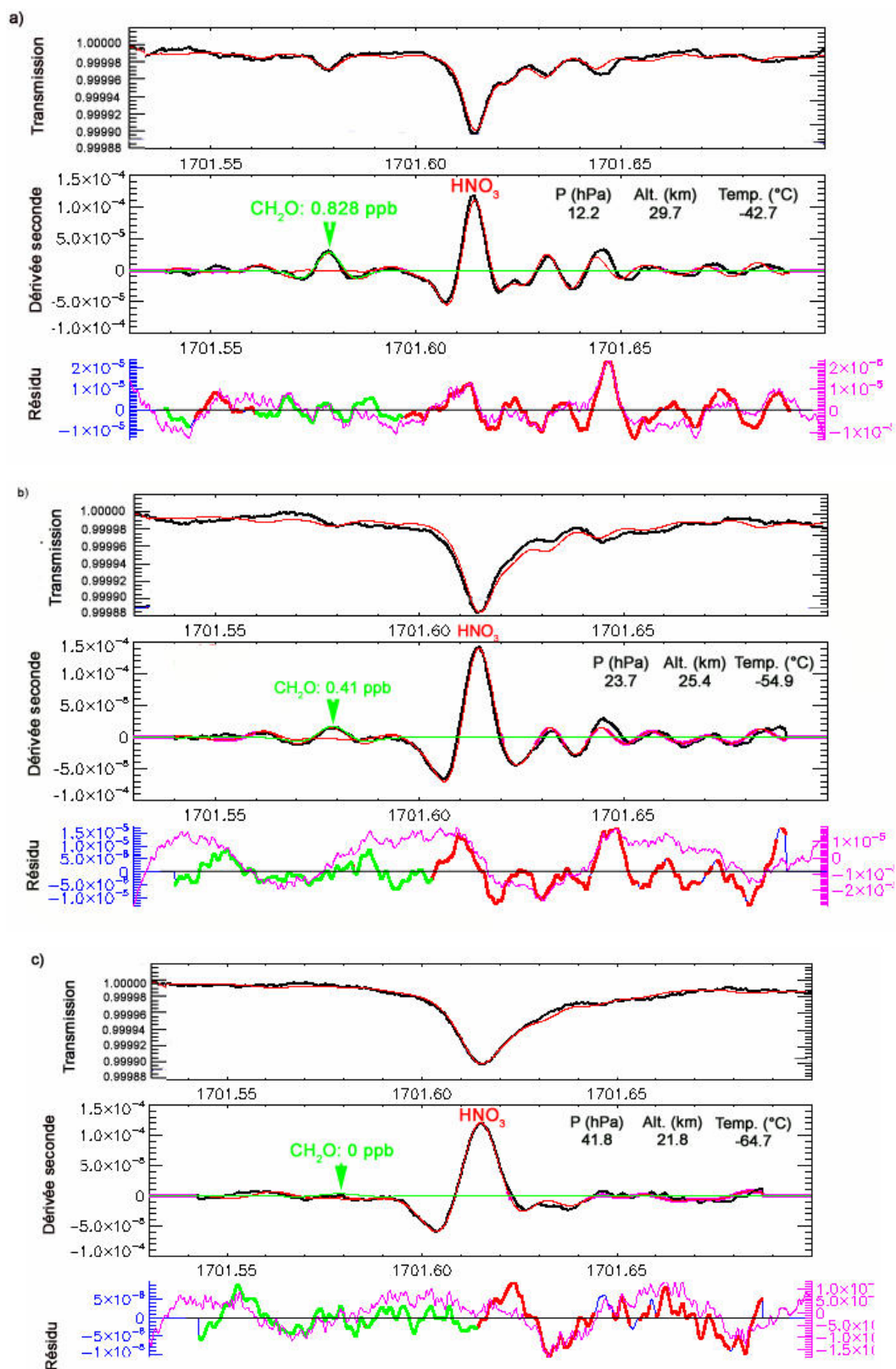


Figure 3-13 – Exemples d’ajustement de raies de formaldéhyde et d’acide nitrique obtenus au cours du vol du 22 Juin 2005 à 29.7 km (a) 25.4 km (b) et 21.8 km (c).

Les profils verticaux de rapports de mélange restitués à la montée et à la descente sont présentés sur la figure suivante.

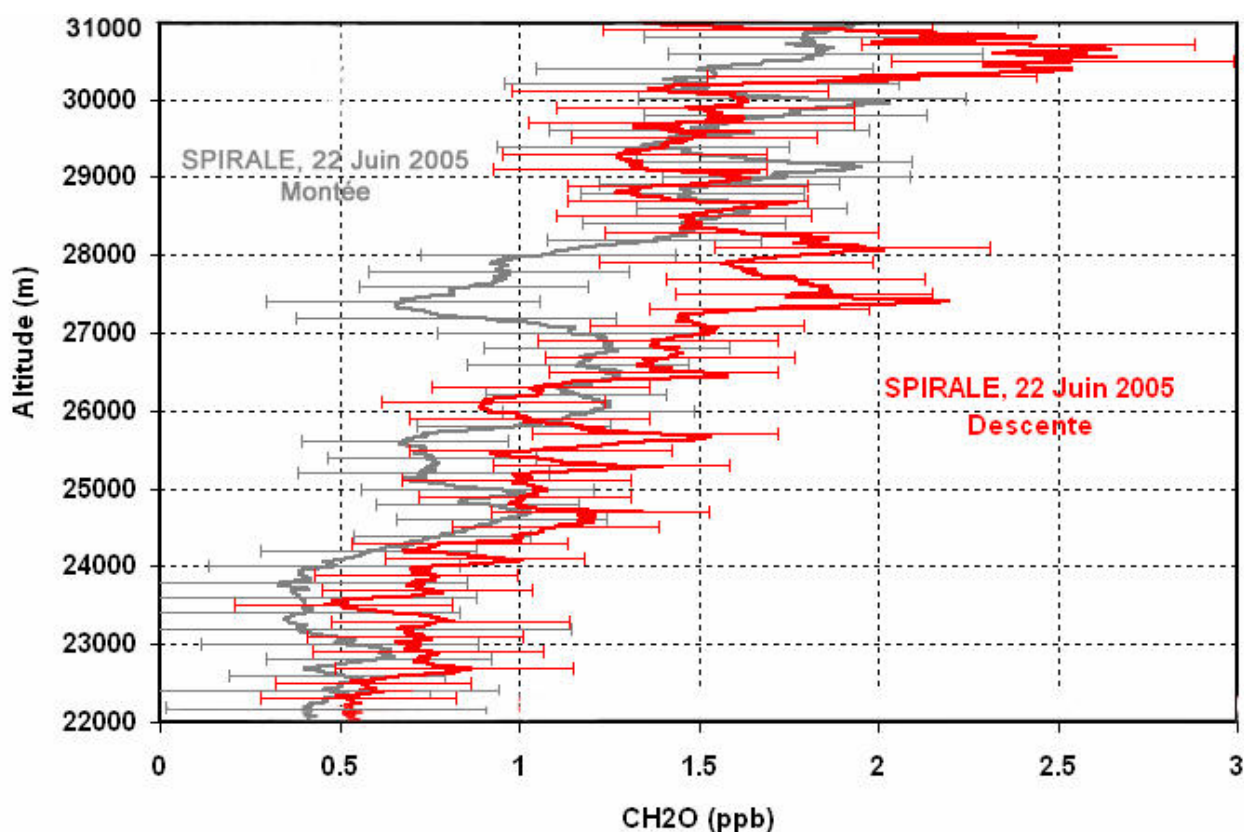


Figure 3-14 – Profils verticaux de formaldéhyde mesurés par SPIRALE le 22 Juin 2005 à Teresina, à la montée (gris) et à la descente (rouge) du ballon.

Les profils verticaux montrent la présence de nombreuses fluctuations, à la montée comme à la descente, et indiquent une augmentation non-monotone des rapports de mélange de H_2CO avec l'altitude. Les valeurs augmentent puis diminuent, depuis 0.5 ± 0.3 ppbv à 22.4 km jusqu'à environ 1.8 ± 0.8 ppbv à 31.0 km. On note que les valeurs obtenues à la montée et à la descente sont du même ordre de grandeur, avec toutefois un écart significatif dans les gammes d'altitude 27.2-28.2 km et 30.2-31.2 km où les valeurs à la descente sont sensiblement plus fortes qu'à la montée. Ces écarts sont en désaccord avec les profils des autres espèces mesurées à la montée et à la descente qui présentent des structures verticales globalement similaires. On peut déjà en conclure que ces structures sont probablement un artefact.

De façon surprenante, ces rapports de mélange de formaldéhyde mesurés par SPIRALE dépassent spectaculairement ceux attendus dans la stratosphère. En effet, la figure suivante

montre le profil vertical de H_2CO obtenu le 24/09/2003 en région intertropicale (14°S , 46°W) par l'instrument satellitaire MIPAS.

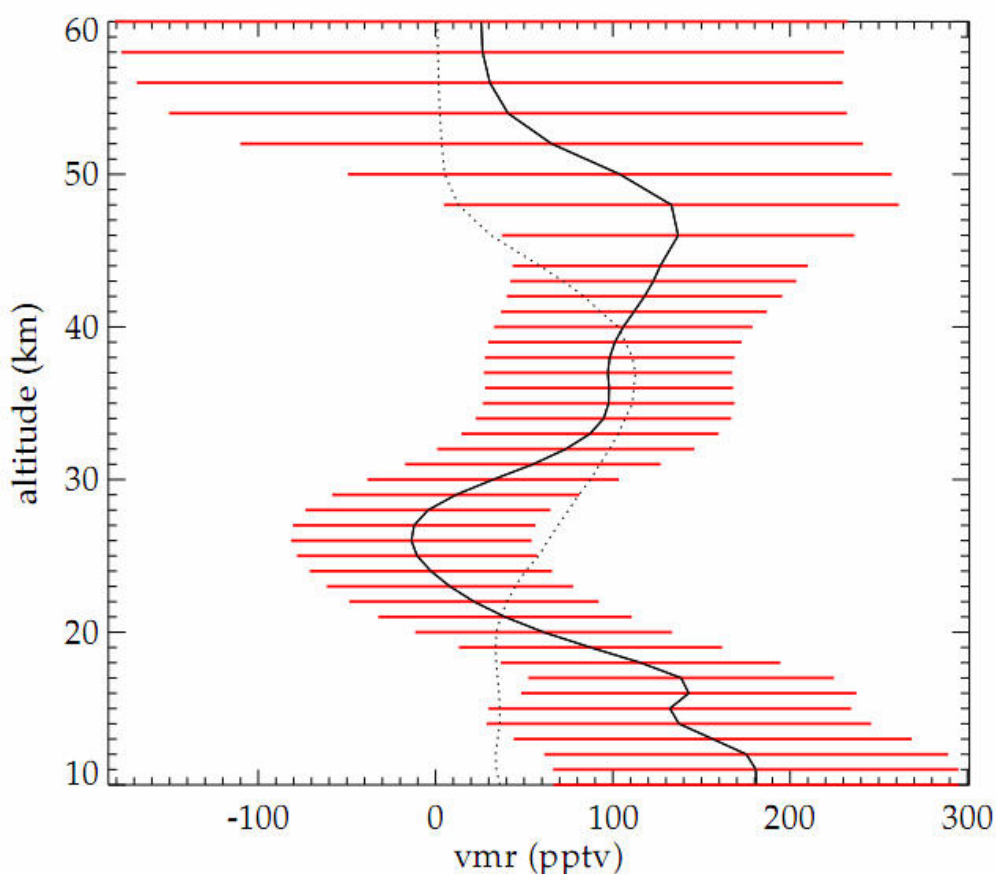


Figure 3-15 – Profil vertical de rapports de mélange de formaldéhyde (trait continu) mesurés par l'instrument MIPAS à bord du satellite ENVISAT (extrait de Steck et al., 2008).

Les rapports de mélange de formaldéhyde mesurés par MIPAS sont marqués par des valeurs comprises entre 20 ± 70 et 55 ± 70 pptv entre 22 et 31 km. Ces valeurs sont près de dix fois inférieures à celles mesurées par SPIRALE pour la même gamme d'altitude. L'une des hypothèses possibles est qu'une pollution de formaldéhyde par la nacelle soit à l'origine des fortes valeurs rencontrées. Cette pollution pourrait avoir deux origines : d'une part le dégazage et d'autre part une production photochimique. Déjà soupçonnée lors de précédents vols de SPIRALE pour le monoxyde de carbone (CO), cette dernière résulterait de l'action du rayonnement solaire sur les nombreux éléments carbonés présents sur la nacelle. L'hypothèse selon laquelle les rapports de mélange mesurés seraient dus à une concentration réelle forte de formaldéhyde est très hasardeuse et constituerait un élément nouveau et majeur dans la chimie de ce composé. Pour discriminer l'hypothèse d'une production photochimique de formaldéhyde par la nacelle, nous avons restitué les profils verticaux de formaldéhyde issus

du second vol tropical de SPIRALE, effectué de nuit. La figure suivante compare les profils verticaux obtenus au cours du vol du 22 Juin 2005 (en rouge) et du 9 Juin 2008 (en bleu).

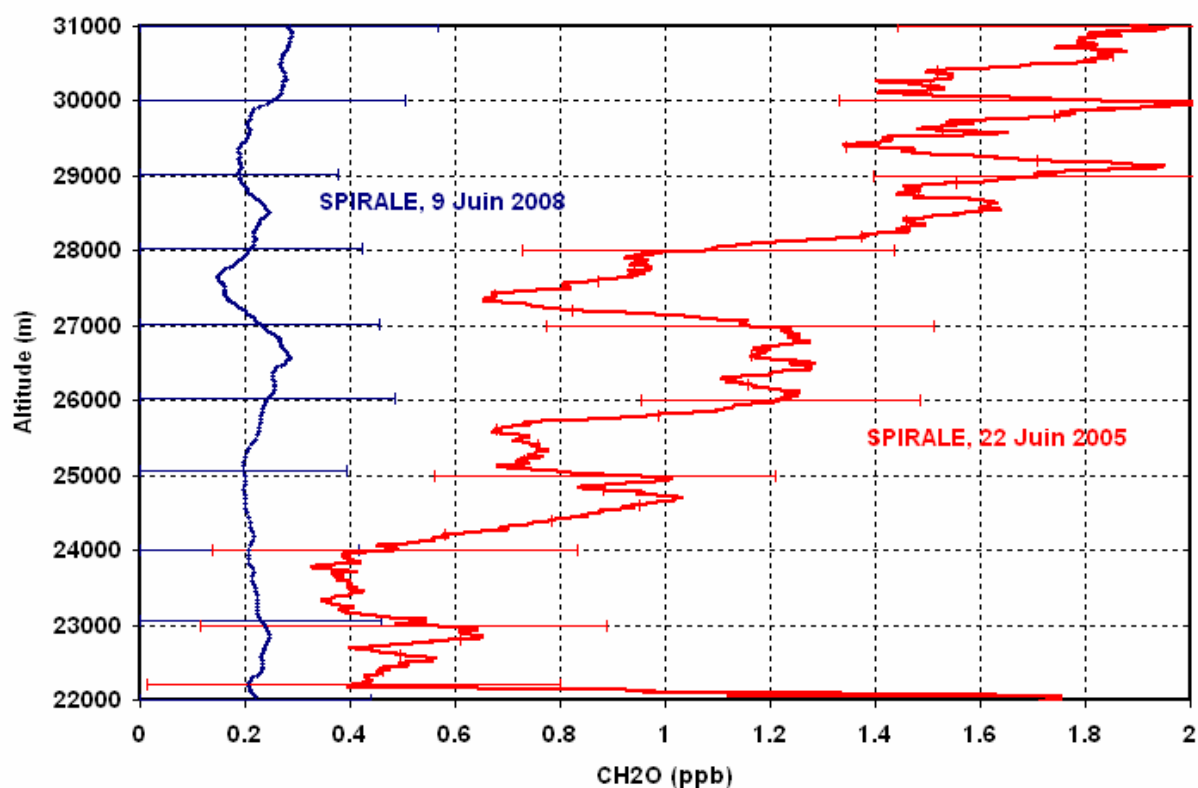


Figure 3-16 – Profil vertical de rapports de mélange de formaldéhyde mesurés par SPIRALE à Teresina le 22 Juin 2005 (rouge) et le 9 Juin 2008 (bleu).

On constate que les rapports de mélange de formaldéhyde mesurés par SPIRALE le 9 Juin 2008 de nuit sont peu variables selon l'altitude et centrés autour de 0.2 ± 0.2 ppbv. L'écart entre les mesures des deux vols est flagrant et les fortes valeurs mesurées de jour le 22 Juin 2005 peuvent s'expliquer par un apport de formaldéhyde issu d'une production photochimique et/ou un dégazage très important lié à une température plus haute sur la nacelle. Cependant, les mesures du 9 Juin 2008 restent bien plus élevées que celles mesurées par l'instrument satellitaire MIPAS (Figure 3-15). Dans le cas de ce vol, l'hypothèse de la production photochimique ne peut pas expliquer ces valeurs, et il est donc possible que seul le dégazage en soit responsable mais à un degré moindre dû à une température moins élevée sur la nacelle. Avant de rejeter définitivement les mesures de SPIRALE, il faudrait encore confirmer que les valeurs de MIPAS sont correctes et comparer celles de SPIRALE à d'autres mesures stratosphériques de ce composé.

CHAPITRE 4

PROFILS VERTICAUX DE HCl MESURES PAR SPIRALE EN REGION INTERTROPICALE

4.1. INVERSION DES RAPPORTS DE MELANGE DE HCl	77
4.1.1. <i>Détermination de la fonction d'appareil</i>	77
4.1.2. <i>Inversion des rapports de mélange et profils verticaux</i>	78
4.2. EXPLOITATION DES RESULTATS	81
4.2.1. <i>Mesures de HCl dans la TTL</i>	81
4.2.2. <i>Mesures de HCl dans la basse et moyenne stratosphère</i>	85
4.2.2.1. <i>Interprétation en lien avec la phase de la QBO</i>	87
4.2.2.2. <i>Bilan</i>	94
4.2.3. <i>Comparaison avec les mesures de MLS</i>	94
4.2.4. <i>Conclusion</i>	98

Dans ce chapitre, nous abordons l'analyse des mesures de HCl effectuées par SPIRALE à Teresina, le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008. L'inversion des rapports de mélange a été réalisée en utilisant les spectres obtenus à la montée et à la descente du ballon au cours de ces deux vols. Néanmoins, il s'avère que les mesures effectuées à la montée ont été sporadiquement affectés par une pollution photochimique issue de la nacelle. Nous ne présentons donc que les profils issus du traitement des spectres obtenus à la descente de ces deux vols, en prenant l'exemple du 9 Juin 2008.

4.1. Inversion des rapports de mélange de HCl

La mesure de HCl est réalisée en utilisant la micro-fenêtre spectrale allant de 2925.6 à 2926.3 cm^{-1} , dans laquelle la raie utilisée est inscrite à 2926.8967 cm^{-1} (Figure 4-1).

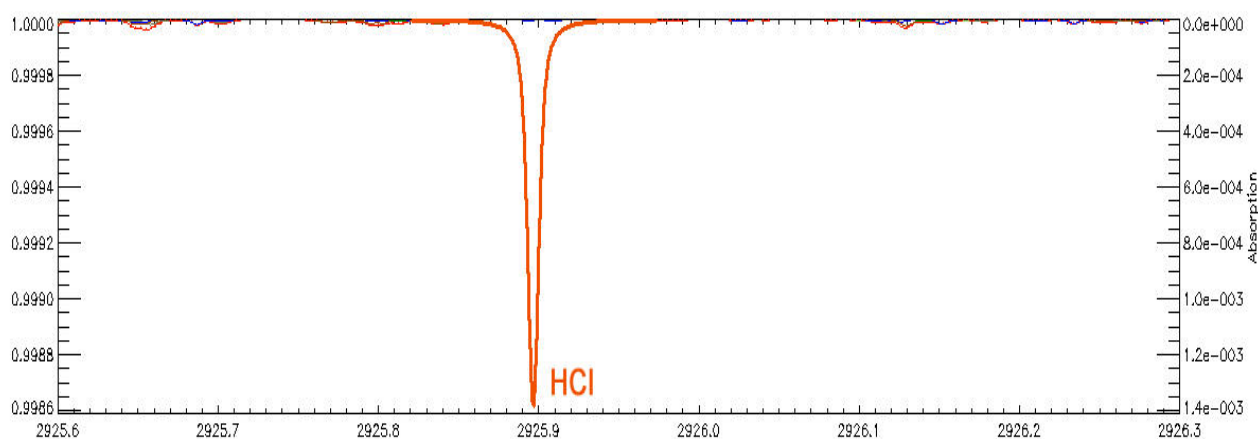


Figure 4-1 – Fenêtre spectrale utilisée par SPIRALE pour la mesure de HCl. La raie utilisée est inscrite à 2925.8967 cm^{-1} . Spectre d'absorption synthétisé à 25 km d'altitude, pour une longueur d'absorption de 440 m.

4.1.1. Détermination de la fonction d'appareil

Comme nous l'avons vu, avant de procéder à l'inversion des rapports de mélange, il est nécessaire de déterminer la fonction d'appareil de la diode laser utilisée. Pour la caractériser, nous utilisons la méthode décrite dans le paragraphe 2.3.1.3, en se servant de spectres obtenus au plafond du vol. La figure suivante montre le résultat de l'ajustement de la raie d'absorption de HCl à 33.6 km. Rappelons que la courbe en rouge représente le spectre de Voigt synthétique ajusté au spectre expérimental en noir. Les composantes gaussienne et lorentzienne de la fonction d'appareil déterminées par le programme d'inversion sont respectivement de 33 et 0 MHz. La fonction d'appareil est donc représentée dans ce cas par une gaussienne pure.

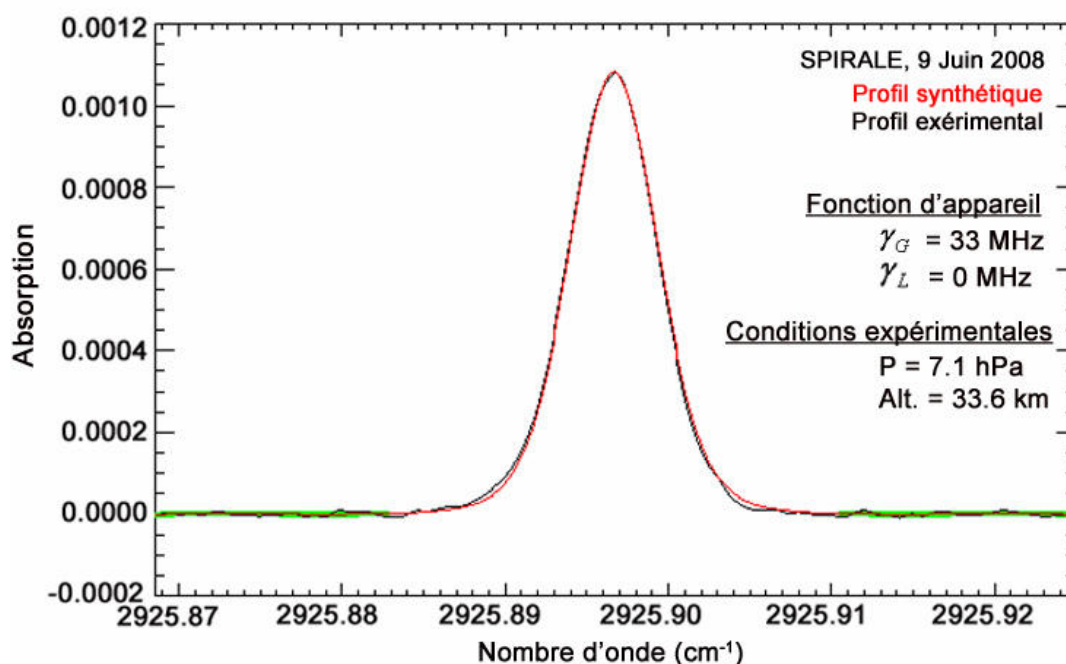


Figure 4-2 – Caractérisation de la fonction d’appareil de la diode utilisée pour la mesure de HCl le 9 Juin 2008. Courbe noire : spectre expérimental ; courbe rouge : spectre synthétique ajusté au spectre expérimental.

4.1.2. Inversion des rapports de mélange et profils verticaux

La Figure 4-3 montre un exemple d’ajustement de la raie de HCl à 25 km d’altitude le 9 Juin 2008. Rappelons que dans chaque fenêtre sont représentés le spectre expérimental (en noir) ajusté par le spectre synthétique calculé à partir d’HITRAN 2004 pour les mêmes conditions (en rouge) en absorption directe (fenêtre du haut) et en dérivée seconde (fenêtre du milieu). La fenêtre du bas représente le résidu (différence entre le spectre expérimental et le spectre ajusté en dérivée seconde). Le très bon ajustement à cette altitude est représentatif de ceux obtenus dans la moyenne stratosphère. Ainsi, au dessus de 19 km d’altitude, le pourcentage d’erreur sur le fit est inférieur à 1 %, ce qui prouve que les spectres expérimentaux sont très bien ajustés par le programme.

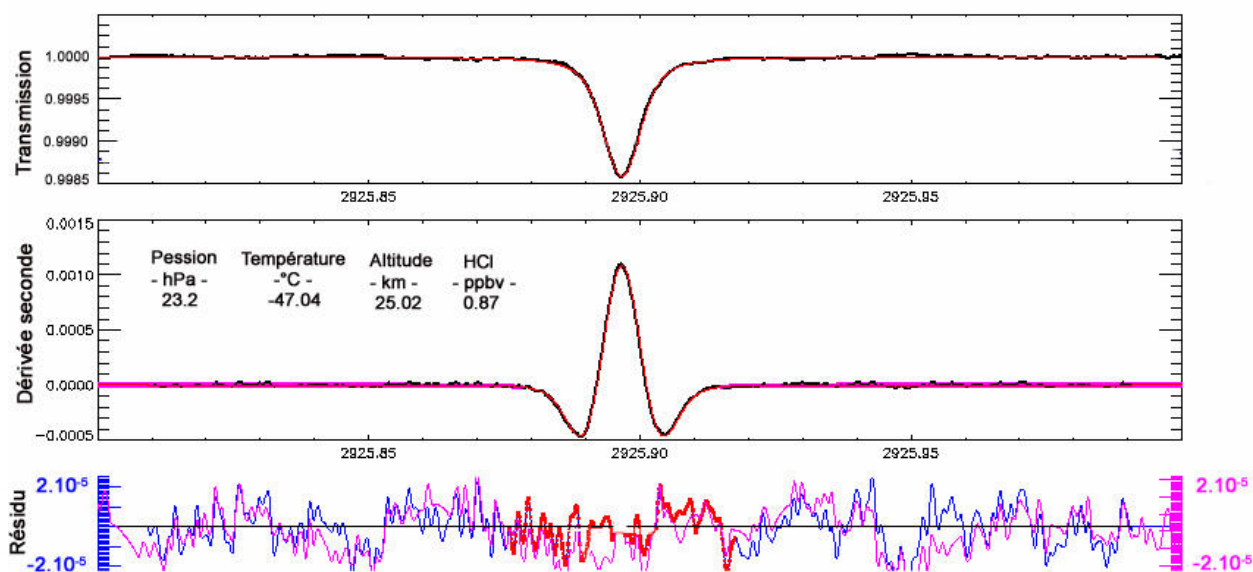


Figure 4-3– Ajustement de la raie de HCl. Courbe noire : spectre expérimental ; courbe rouge : spectre synthétique ajusté au spectre expérimental. Fenêtre du bas : résidu sur l’ajustement en absorption directe (rose) et sur la dérivée seconde du signal (bleu).

La Figure 4-4 présente les ajustements obtenus à 17.70 km (a) et 17.20 km (b) pour le vol du 9 Juin 2008. Ces figures permettent d’illustrer les problèmes (i) de limite de détection et (ii) de la discrimination entre une raie du composé étudié et une structure parasite. A 17.70 km (Figure 4-4a), le faible rapport de mélange de HCl et la présence de bruit sur les spectres rendent l’ajustement moins correct qu’à haute altitude. Cependant, ce niveau d’altitude correspond au premier point au-delà duquel la raie de HCl est persistante et clairement distincte du bruit. En dessous de ce niveau d’altitude, la présence de raies de HCl est très sporadique. De plus, comme le montre la Figure 4-4b, de nombreuses oscillations sont présentes sur la ligne de base et le programme est capable de les confondre avec une raie de HCl, ce qui rend la limite de détection très difficile à définir. Afin de réduire l’influence des oscillations, une moyenne des rapports de mélange sur environ 500 m a été effectuée en dessous de 17.707 km d’altitude. Ceci conduit à une limite de détection de 20 ± 2 pptv dans la TTL.

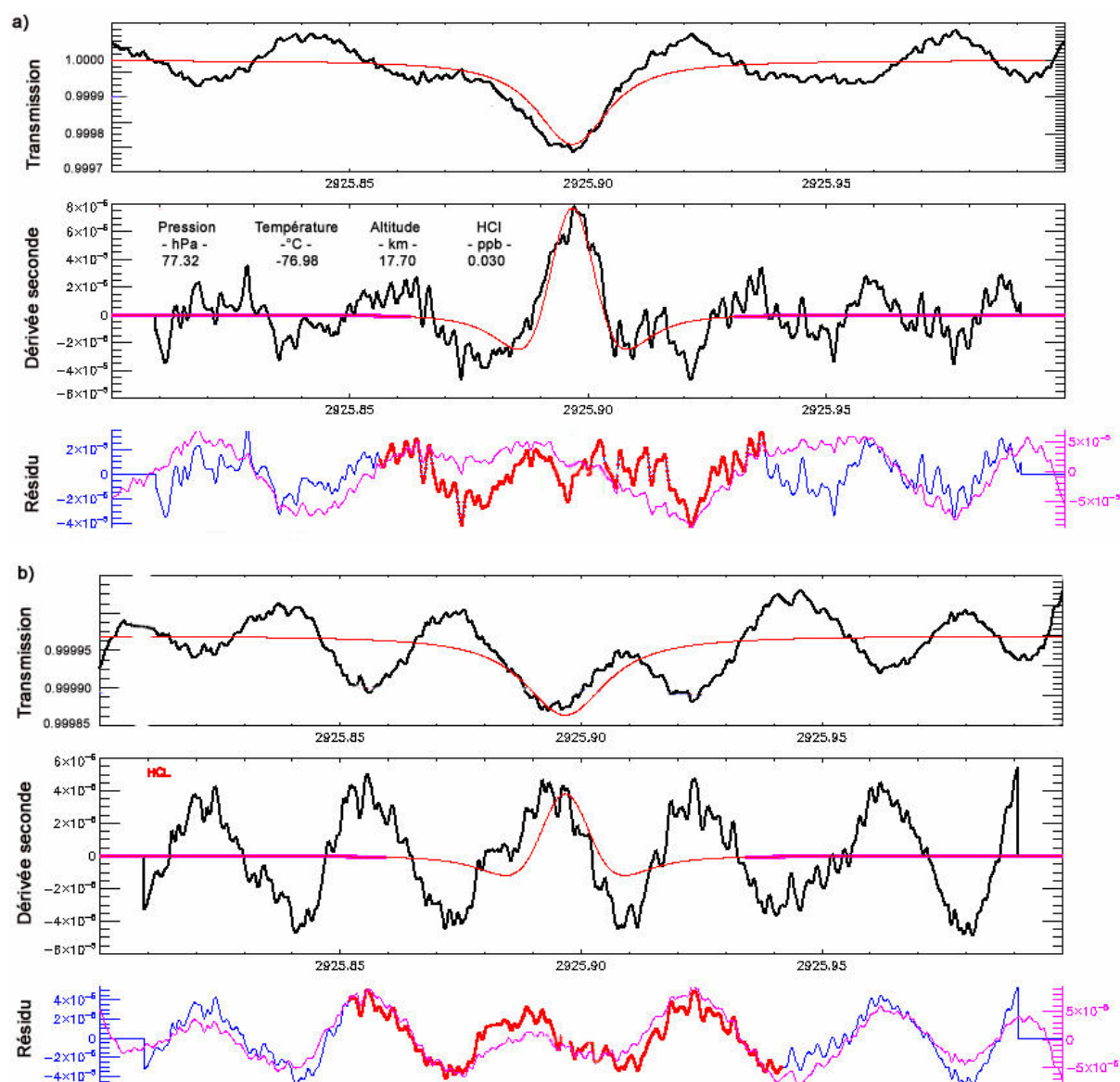


Figure 4-4 – Exemples d’ajustement de la raie de HCl à 17.70 km (a) et 17.20 km (b). Courbe noire : spectre expérimental ; courbe rouge : spectre synthétique ajusté au spectre expérimental.

La même démarche a été menée pour le traitement des spectres d’absorption du vol de Juin 2005. Le premier point à partir duquel la mesure de HCl est certaine est situé à 18.60 km d’altitude (0.065 ± 0.032 ppbv). Dans la TTL, la limite de détection est de 30 ± 3 pptv. Celle-ci est plus élevée qu’en Juin 2008, en raison d’une plus faible qualité de la diode laser utilisée.

La figure suivante montre les profils verticaux de HCl obtenus le 9 Juin 2008 (en bleu) et le 22 Juin 2005 (en rouge) après inversion des spectres expérimentaux. Sur ces profils, on constate la présence de plusieurs couches spécifiques dont les caractéristiques sont détaillées dans la section suivante. Certains de ces résultats ont fait l’objet d’un article paru dans *Atmospheric Chemistry and Physics* par Mébarki et al. (fourni en annexe).

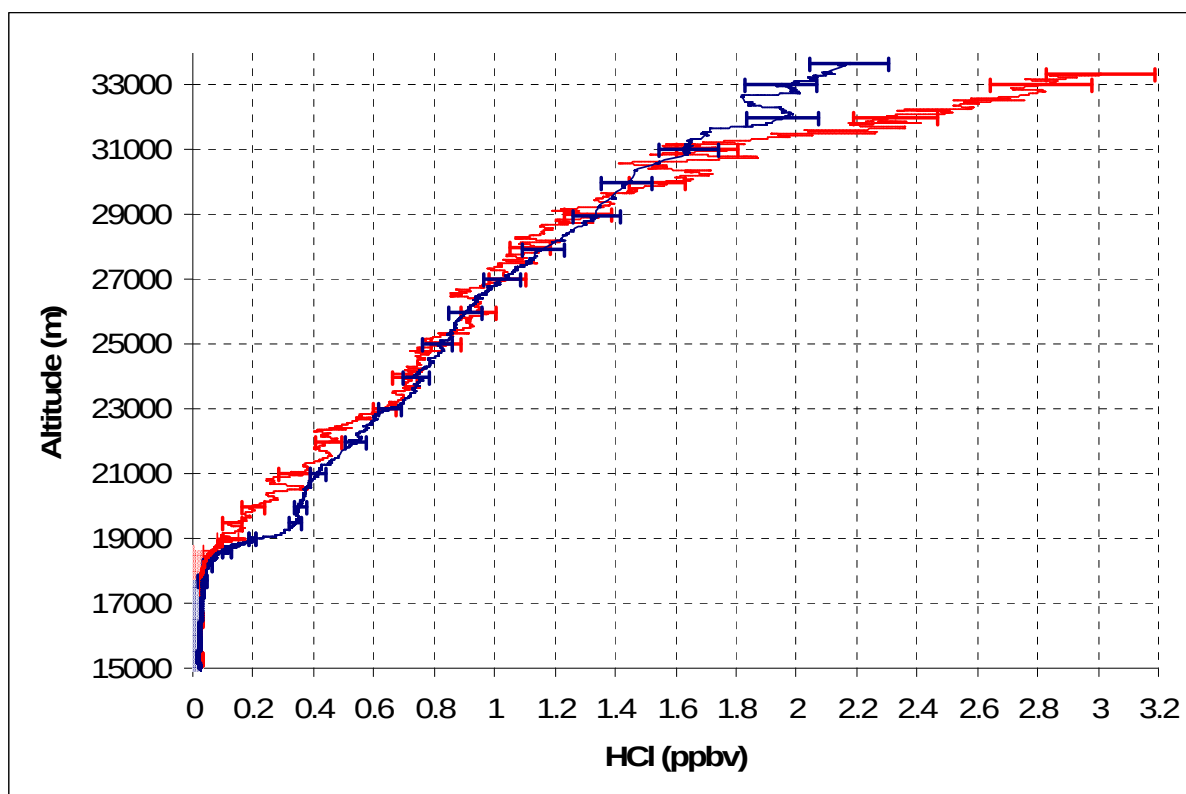


Figure 4-5– Profils verticaux de rapport de mélange de HCl mesurés par SPIRALE à Teresina (Brésil), le 22 Juin 2005 (en rouge) et le 9 Juin 2008 (en bleu).

4.2. Exploitation des résultats

4.2.1. Mesures de HCl dans la TTL

La figure suivante montre un agrandissement de la Figure 4-5 permettant d'examiner les mesures de HCl dans la partie haute de la TTL (de 15 km au niveau d'altitude de la tropopause thermique, CPT). L'étude précédente des spectres d'absorption de HCl a révélé que les premières raies d'absorption attribuables avec certitude à HCl apparaissent à 18.6 km pour le vol de Juin 2005 et 17.7 km pour celui de Juin 2008. En dessous de ces altitudes, la teneur en HCl est inférieure aux limites de détection de l'instrument, soit 30 pptv en 2005 et 20 pptv en 2008, en moyenne. Les barres d'erreur sont représentées tous les 5 m en dessous de ces niveaux d'altitude (conduisant aux régions pleines en bleu et rouge sur cette figure) et tous les 400 m au dessus.

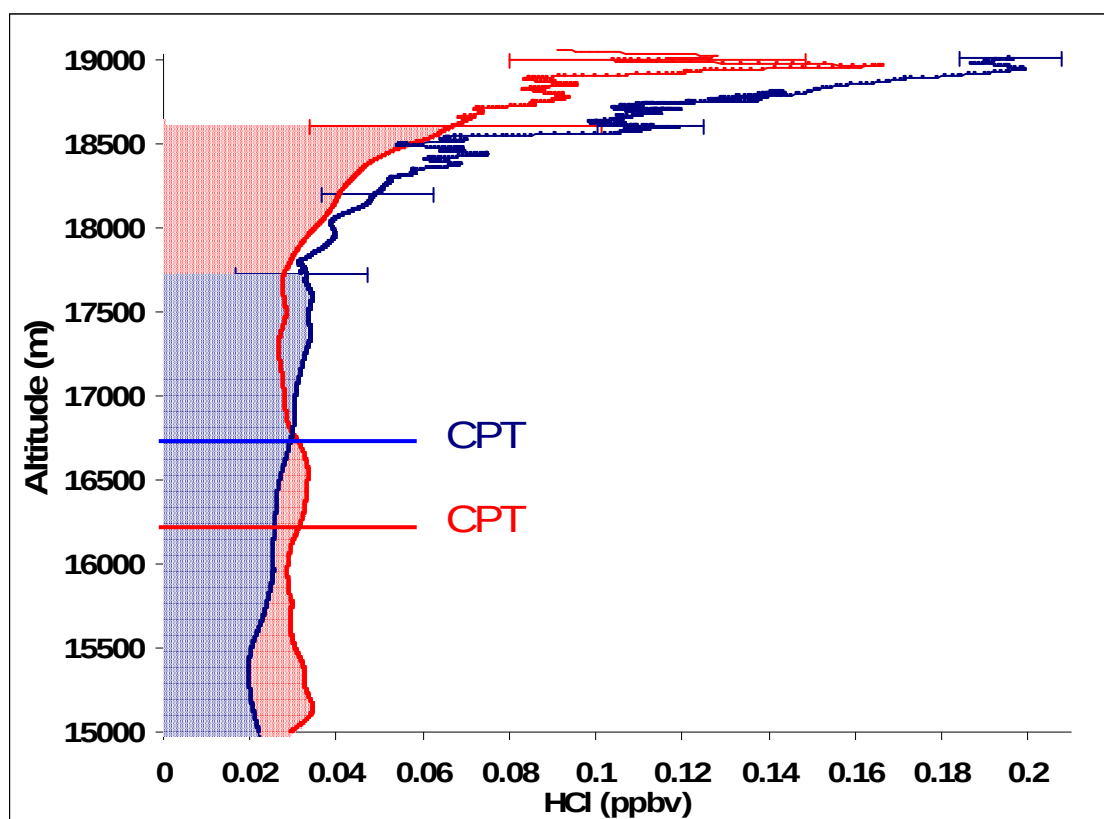


Figure 4-6 – Profils verticaux de rapport de mélange de HCl mesurés par à Teresina (Brésil), le 22 Juin 2005 (en rouge) et le 9 Juin 2008 (en bleu). Les altitudes des tropopauses thermiques (CPT) sont indiquées par les barres horizontales.

Les mesures de SPIRALE révèlent que de très faibles teneurs (25 ± 5 pptv en moyenne pour les deux vols) ont été mesurées dans la TTL. Par ailleurs on note que celles-ci, bien qu'ayant été réalisées à trois ans d'intervalle, sont du même ordre de grandeur entre les deux vols. Comme nous l'avons vu, la TTL est une zone d'échange privilégiée entre la troposphère et la stratosphère intertropicales, de sorte qu'avant d'interpréter les mesures de HCl, une étude trajectographique de l'origine des masses d'air sondées dans cette région a été effectuée. A l'aide du modèle FLEXTRA (Stohl et al., 1993), des rétro-trajectoires de masses d'air ont été calculées à partir du 22 Juin 2005 (12H00 UT) et du 10 Juin 2008 (03H00 UT). Le modèle a été contraint par les analyses des champs de pression, température et de vent du centre européen ECMWF, disponibles toutes les 6 heures. Les rétro-trajectoires ont été calculées dans un domaine autour des positions géographiques de SPIRALE. Ainsi, les trajectoires du 22 Juin 2005 ont été initialisées à 5°S et pour des longitudes allant de 43.6°W à 42.8°W , tous les 0.1° . Celles du 9 Juin 2008 ont été initialisées à 5.1°S et pour des longitudes allant de 43.6°W à 42.8°W , tous les 0.1° . Elles ont été calculées de 15 à 17.5 km d'altitude, tous les 500 m. L'évolution de l'altitude des masses d'air calculée par le modèle pendant les 7 jours précédant les mesures de SPIRALE est présentée sur les figures suivantes.

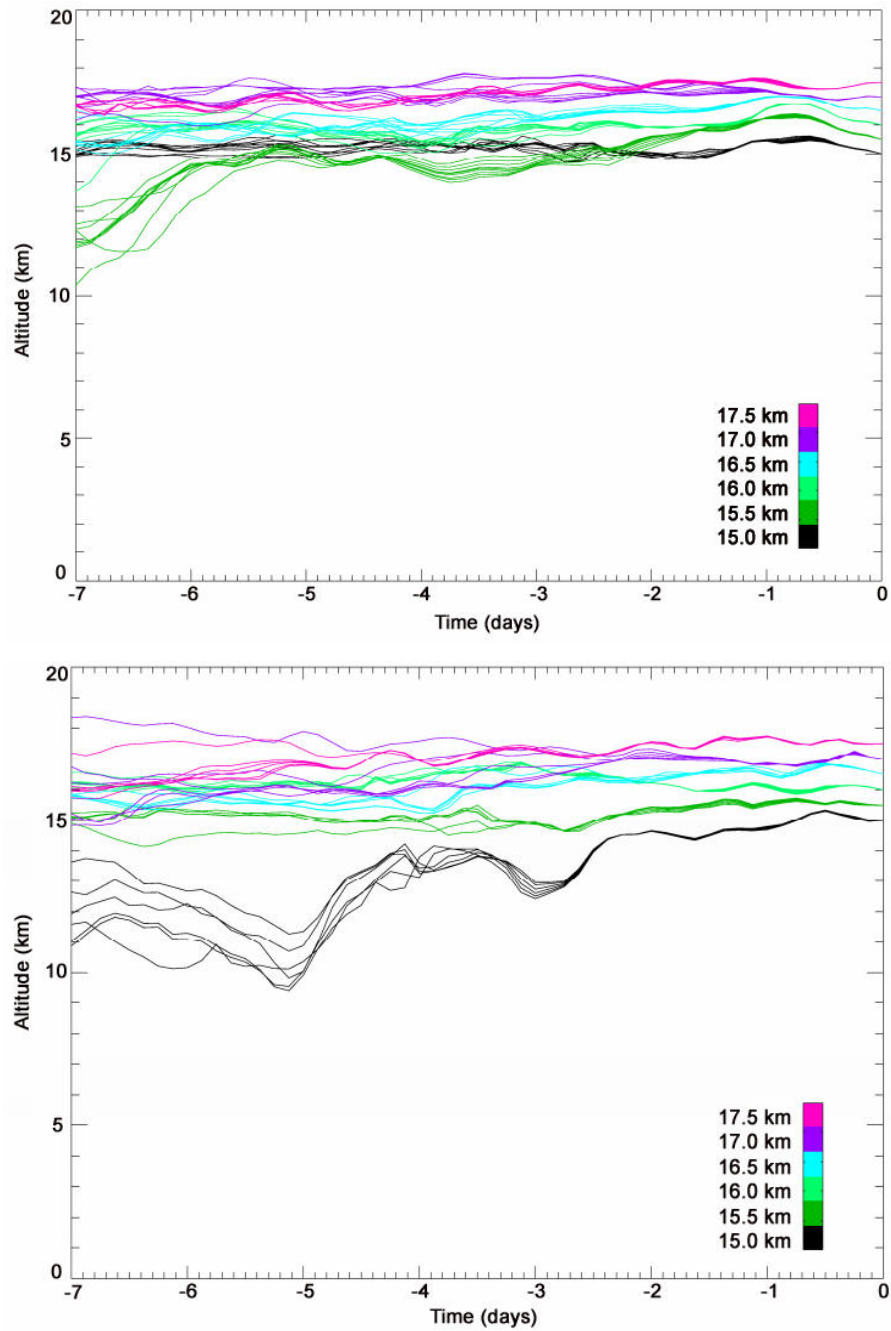


Figure 4-7 – Rétro-trajectoires de masses d’air calculées à partir de la position de SPIRALE, le 22 Juin 2005 **(a)** et le 9 Juin 2008 **(b)**. Le temps $t=0$ correspond au moment de la mesure.

On constate que le modèle ne prévoit aucune ascension significative de masses d’air depuis la troposphère, ni de descentes stratosphériques, au moins 7 jours avant la date des mesures de SPIRALE. Même si des phénomènes convectifs locaux peuvent être non résolus par le modèle, l’absence de variations significatives de l’altitude des masses d’air suggère des conditions peu favorables à un transport rapide de gaz traces depuis la troposphère ou la stratosphère vers la TTL. Par ailleurs, la comparaison avec les mesures intertropicales présentées par Marcy et al. (2007) apporte un argument supplémentaire en faveur de l’absence

d'une influence stratosphérique. En effet, les mesures *in situ* de HCl présentées dans cette étude indiquent des rapports de mélange compris entre 0 et 40 pptv au niveau du LZRH (à environ 15 km d'altitude), augmentant ensuite progressivement jusqu'à 20-80 pptv en sommet de la TTL (17.5 km). Les auteurs montrent que cette augmentation des valeurs de HCl, également visible sur celles d'ozone acquises simultanément, est due à un mélange entre de l'air de la TTL et de l'air stratosphérique. Par conséquent, il y a une tendance à l'augmentation vers des rapports de mélange de HCl plus élevés que ceux de la TTL lorsqu'un tel mélange se produit. Or, les valeurs de HCl mesurées par SPIRALE ne montrent aucune augmentation de ce type dans toute la gamme d'altitude de la TTL. Ceci suggère donc une contribution stratosphérique négligeable au moment et quelques jours avant les mesures de SPIRALE. Dans la mesure où les rétro-trajectoires ne montrent pas d'ascendances, ces éléments suggèrent que le transport n'a pas influencé de manière significative les quantités de HCl mesurées par SPIRALE dans la TTL, et donc que celles-ci résultent majoritairement de processus de dégradations photochimiques.

En ce qui concerne les composés à longue durée de vie (CFC, HCFC, CCl₄ et CH₃CCl₃), leur photolyse n'a quasiment pas lieu dans la TTL, ce qui implique que leur contribution à la teneur en HCl est négligeable (inférieure à 1 pptv en considérant un temps de résidence typique de deux mois ; Marcy et al., 2007). En ce qui concerne le chlorure de méthyle CH₃Cl, Marcy et al. (2007) ont évalué que sa dégradation (par photolyse et réaction avec OH) produit autour de 5 pptv (entre 3 et 8 pptv) de HCl. Par conséquent, en tenant compte de cette contribution, nos mesures révèlent que sur les 25±5 pptv de HCl présents en moyenne dans la TTL, environ 20 pptv au maximum proviennent de la dégradation des composés chlorés à courte durée de vie. Or, des mesures *in situ* des principaux composés chlorés à courte durée de vie ont été réalisées récemment, à l'aide de l'instrument sous ballon BONBON, lancé le 8 Juin 2005 depuis Teresina (Laube et al., 2008). Ces mesures indiquent la présence de 49±6 pptv de VSLS chlorés à 15.2 km d'altitude. Par conséquent, en ajoutant à cette valeur : (i) la teneur en HCl (produit final de dégradation des VSLS) : 20 ± 5 pptv selon nos mesures, (ii) la contribution du phosgène (principal intermédiaire de réaction) : 33±11 pptv au maximum selon Fu et al. (2007), nous parvenons à une contribution maximale des VSLS au chlore total de 85 ± 40 pptv. Cette valeur complète ainsi celle présentée dans le dernier rapport de la WMO (2007) qui ne prenait pas en compte la contribution de HCl.

Dans cette section nous nous sommes focalisés sur les mesures de HCl dans TTL. La section suivante examine maintenant les mesures aux plus hautes altitudes.

4.2.2. Mesures de HCl dans la basse et moyenne stratosphère

La comparaison détaillée des profils verticaux de HCl du 9 Juin 2008 et du 22 Juin 2005 met en évidence deux couches spécifiques dans lesquelles les teneurs sont fortement différentes. Entre 18.7 et environ 21 km, (Figure 4-8a) le 9 Juin 2008, les mesures révèlent des rapports de mélange en excès par rapport à ceux mesurés par SPIRALE le 22 Juin 2005. Au dessus de 31.1 km d'altitude on constate un gradient vertical de HCl très fort et des teneurs bien plus élevées (Figure 4-8b) le 22 Juin 2005 que le 9 Juin 2008.

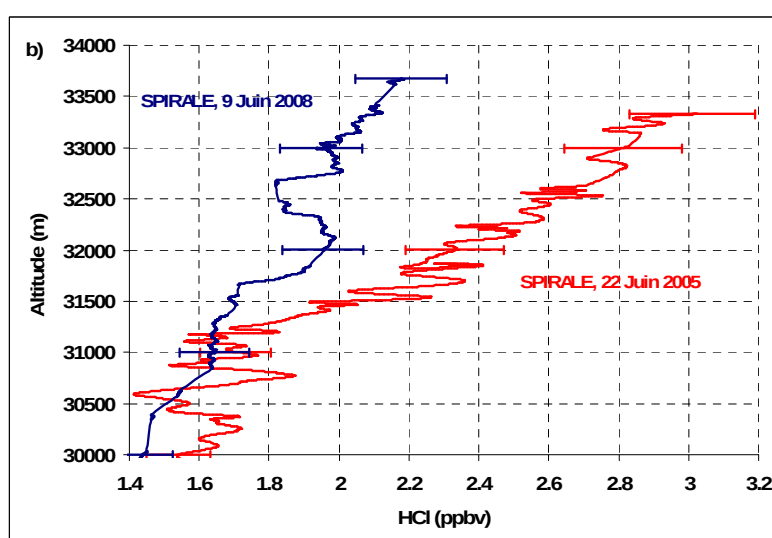
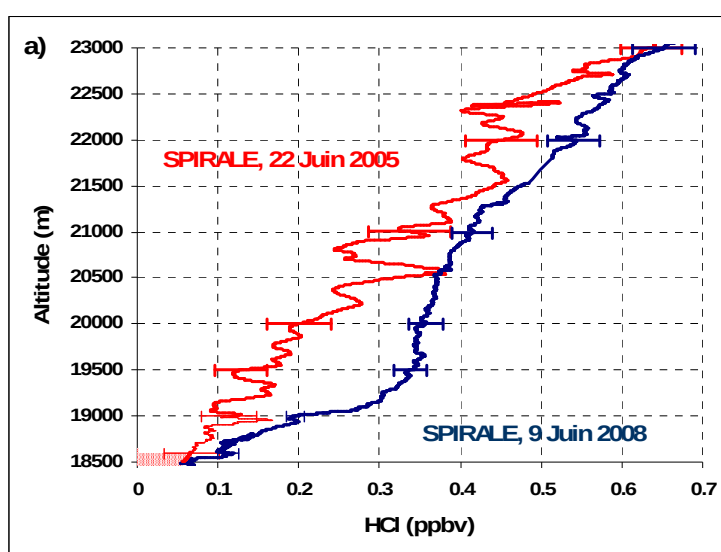


Figure 4-8 – Profils verticaux de rapport de mélange de HCl mesurés par SPIRALE lors de la campagne à Teresina (Brésil), le 22 Juin 2005 (en rouge) et le 9 Juin 2008 (en bleu) entre **(a)** 18.5 et 23 km et **(b)** 30 et 34 km d'altitude.

On constate sur la Figure 4-8a qu'à partir de 18.7 km d'altitude les barres d'erreur ne se recouvrent plus. Les rapports de mélange de Juin 2008 (en bleu) évoluent de 0.14 ± 0.04 ppbv à cette altitude à 0.33 ± 0.02 ppbv à 19.5 km, soit une augmentation d'environ 0.2 ppbv en 800 m. C'est à 19.5 km que l'écart entre les mesures des deux vols est maximum : 0.33 ± 0.02 ppbv en 2008 contre 0.13 ± 0.03 ppbv en 2005, soit près d'un facteur 3 de différence. Au dessus de 19.5 km, l'augmentation des valeurs est nettement plus lente. La teneur en HCl est de 0.40 ± 0.08 ppbv à 21 km, soit 0.07 ppbv de plus qu'à 19.5 km. Au dessus de 21 km, le profil retrouve une tendance proche de celle d'avant le début de l'augmentation. Les rapports de mélange de Juin 2008 restent cependant légèrement plus élevés que ceux mesurés en 2005 (0.53 ± 0.05 ppbv contre 0.47 ± 0.05 ppbv en moyenne de 21 à 23 km, respectivement). Puis, les teneurs au dessus de 23 km d'altitude sont à nouveau identiques entre les deux vols.

D'autre part, sur la Figure 4-8b, les rapports de mélange de HCl mesurés le 22 Juin 2005 évoluent de 1.63 ppbv à 31.1 km à 3.00 ppbv à 33.3 km (altitude du plafond du vol), soit une augmentation d'environ 1.4 ppbv en près de 2 km. A 33.3 km, les rapports de mélange du 22 Juin 2005 sont plus élevés d'environ 1 ppbv par rapport à ceux mesurés le 9 Juin 2008 à la même altitude.

Il est intéressant de constater que les mesures d'ozone obtenues au cours de ces deux vols révèlent également des signatures particulières, intervenant aux mêmes altitudes que celles visibles sur les profils de HCl. Ainsi, les rapports de mélange obtenus le 9 Juin 2008 mettent en évidence une augmentation brutale de la teneur en ozone entre 18.7 et 19.5 km : +0.9 ppbv en 800 m (Figure 4-9a). Le 22 Juin 2005, de plus forts rapports de mélange d'ozone par rapport à celles du 9 Juin 2008 ont été mesurés dans une gamme d'altitude allant de 26 à 31 km d'altitude. A 30 km d'altitude ; l'écart entre les mesures des deux vols est maximum : 11.32 ± 0.14 ppbv en 2005 contre 9.05 ± 0.21 ppbv en 2008, soit plus de 2 ppmv de différence.

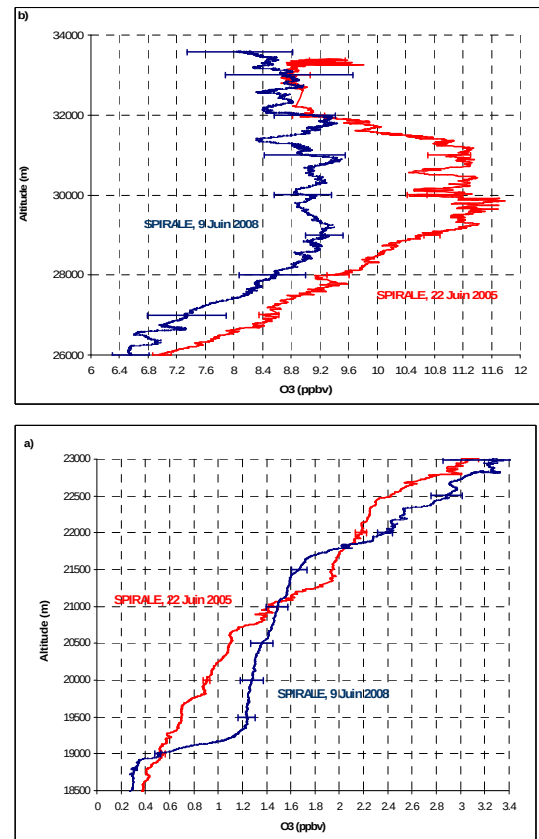
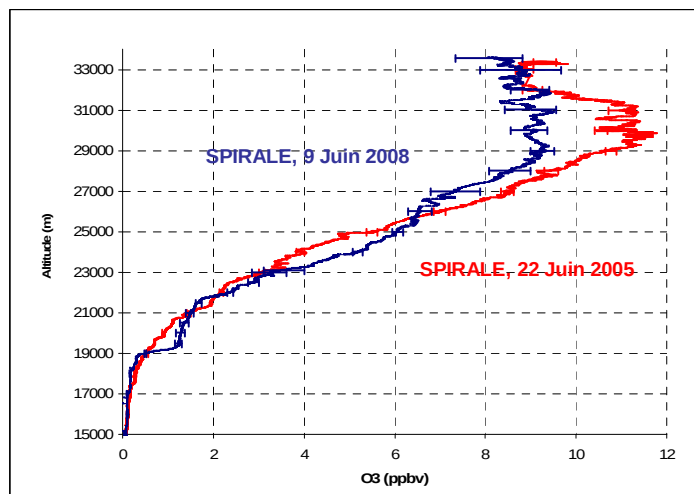


Figure 4-9– Profils verticaux de rapport de mélange d’ozone mesurés par SPIRALE lors de la campagne à Teresina (Brésil), le 22 Juin 2005 (en rouge) et le 9 Juin 2008 (en bleu) et agrandissements entre (a) 18.5 et 23 km et (b) 26 et 34 km d’altitude.

4.2.2.1. Interprétation en lien avec la phase de la QBO

Nous avons vu dans le premier chapitre que l’oscillation quasi-biennale peut être à l’origine de modifications dans la composition chimique des masses d’air. Il est donc possible d’envisager qu’elle ait pu avoir une influence sur la composition chimique des masses d’air sondées par SPIRALE. Un premier élément qui va dans ce sens est présenté sur la Figure 4-10. Celle-ci présente la déviation par rapport à la moyenne (en %) mensuelle des valeurs d’ozone sondées par l’instrument GOMOS (à bord du satellite ENVISAT) dans la bande de latitude 0-15°S (Hauchecorne A., 2009, communication privée). Cette figure a été obtenue en retirant la contribution de la variation saisonnière d’ozone et illustre donc l’influence de la phase de la QBO sur la teneur de ce composé (voir Sofieva et al., 2009 pour une description des mesures d’ozone de GOMOS).

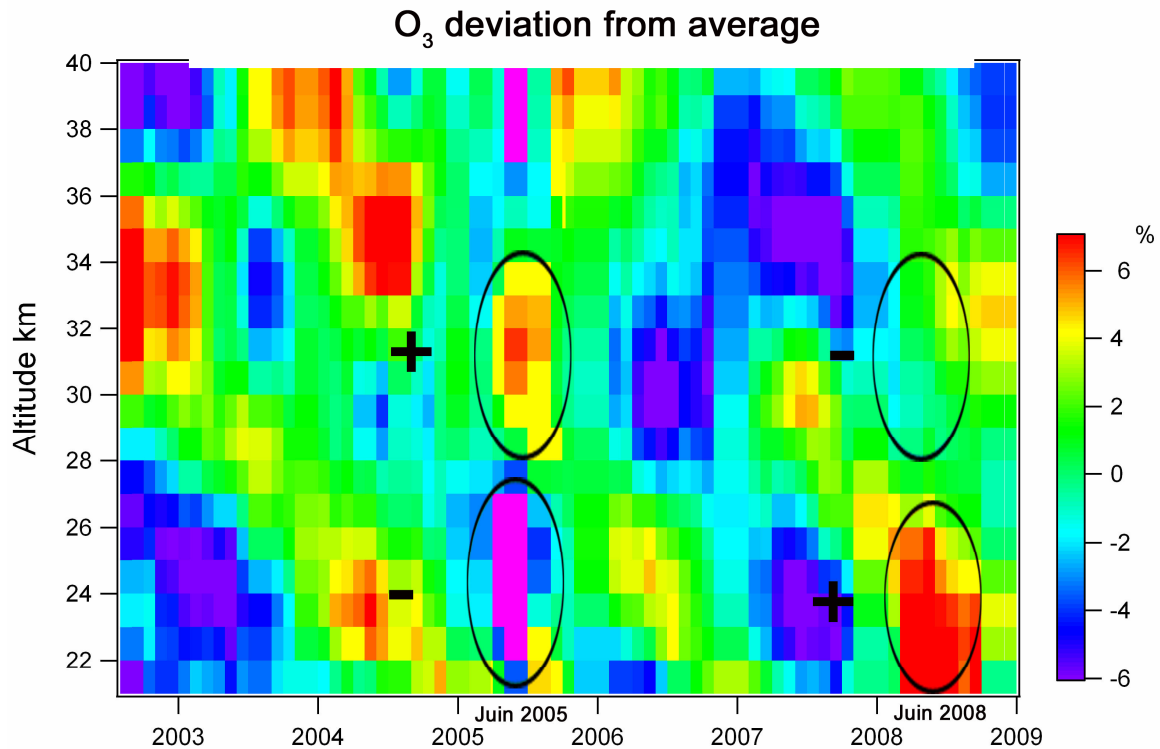


Figure 4-10 – Déviation par rapport à la moyenne zonale (0-15°S) mensuelle des valeurs d’ozone sondées par l’instrument GOMOS, de 2004 à 2009. Les cercles indiquent les résultats au moment des vols de SPIRALE de Juin 2005 et Juin 2008.

En Juin 2005, on constate que de plus faibles valeurs (de l’ordre de 6 % plus faible que la moyenne) sont mesurées en dessous de 27 km d’altitude environ alors que de plus fortes valeurs (entre 4 et 6% plus élevées que la moyenne) sont obtenues entre environ 28 à 34 km d’altitude. A l’inverse, en Juin 2008, l’influence de la QBO se traduit par une augmentation des valeurs dans les basses couches et une diminution au dessus de 27 km d’altitude environ. Les mesures d’ozone de l’instrument SPIRALE présentent la même tendance en fonction de l’altitude au dessus de 26 km avec des teneurs en ozone plus fortes en Juin 2005 comparativement à celles de Juin 2008 (Figure 4-9). On observe de même qu’ en dessous de 26 km que les teneurs en ozone légèrement plus fortes que celles de Juin 2005.

Afin de déterminer précisément dans quelle phase de la QBO ont été effectuées les mesures de SPIRALE, nous avons calculé les vitesses de vents zonaux au moment des deux vols, à partir de la position de la nacelle déterminée grâce au système GPS embarqué. Ces profils sont représentés sur la figure suivante.

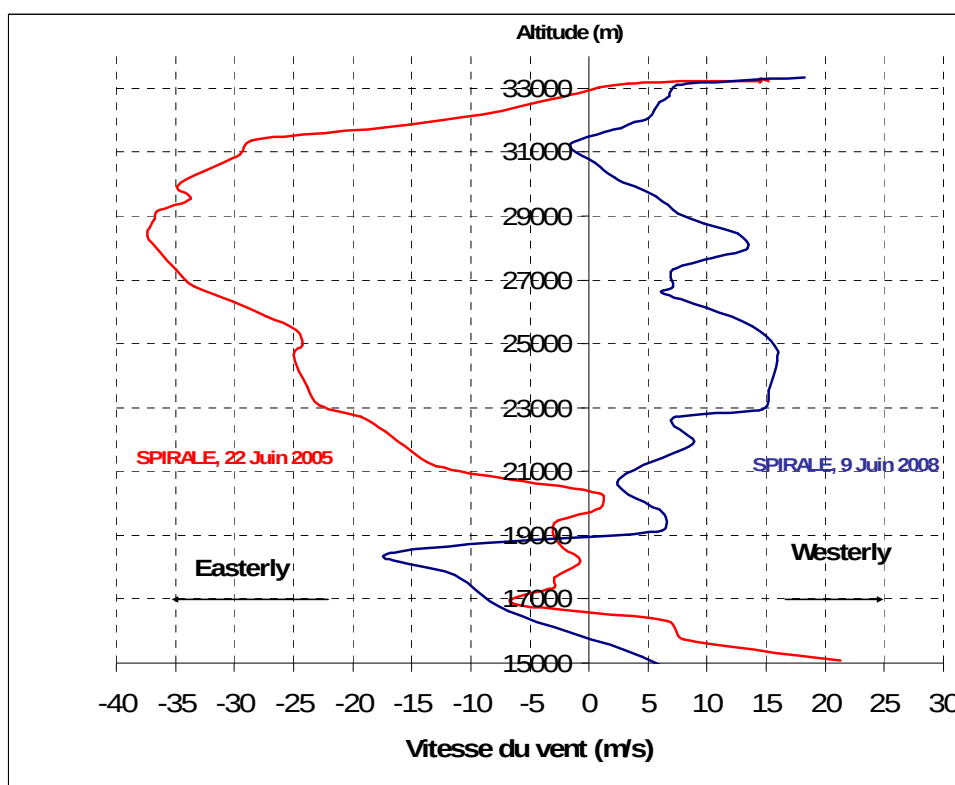


Figure 4-11 – Profils verticaux de vent zonal calculés d’après les positions de la nacelle au cours des vols de Juin 2005 (en rouge) et Juin 2008 (en bleu).

Le profil de vent zonal du vol de Juin 2005 (en rouge sur la figure ci-dessus) indique une première gamme d’altitude dans laquelle le vent est d’Ouest (phase Westerly, notée « W » par la suite) en dessous de 16.5 km. Entre 16.5 et 20.5 km environ une couche caractérisée par des vitesses de vent faibles (de l’ordre de 2 m.s^{-1} en valeur absolue) est visible et constitue une transition entre un régime de vents d’Ouest dans les basses couches et un régime de vents d’Est (phase Easterly, notée « E » par la suite) à plus haute altitude (20-33 km), atteignant 35 m.s^{-1} en valeur absolue vers 29 km d’altitude. Entre 31 et 33 km d’altitude a lieu une phase de transition marquée : la vitesse du vent passe de -30 m.s^{-1} à 31 km à 0 m.s^{-1} à 33 km d’altitude. On remarque que cette gamme d’altitude où se produit cette transition correspond à celle où débutent les augmentations de HCl.

Le profil de vent zonal du vol de Juin 2008 (en bleu sur la figure) montre des caractéristiques différentes. En dessous de 19 km d’altitude, les vents sont d’Est (phase E) alors qu’ils viennent de l’Ouest (phase W) au dessus de cette altitude et ce jusqu’au sommet du profil. On observe donc une alternance vents d’Est-vents d’Ouest, avec une transition entre ces deux phases très brutale. En effet, la vitesse du vent passe de -17 m.s^{-1} à 18.5 km à environ $+2 \text{ m.s}^{-1}$ à 19 km, soit une différence de 19 m.s^{-1} en valeur absolue en l’espace de 500 m environ. De

même qu'en Juin 2005, l'altitude à laquelle se produit cette transition correspond à celle où débutent les augmentations sur les profils de HCl et d'ozone. Nous avons comparé l'orientation des vents zonaux le jour des vols de SPIRALE à ceux calculées d'après les analyses du centre européen (European Center for Medium-range Weather Forecast, ECMWF) au point de grille le plus proche de la position de Teresina. Les figures suivantes montrent les résultats issus des simulations obtenues au cours des mois de Mai à Juillet 2005 (Figure 4-12, à gauche) et Mai à Juillet 2008 (Figure 4-12, à droite). Les phases Easterly (E) et Westerly (W) sont reportées sur les figures le jour des vols de SPIRALE.

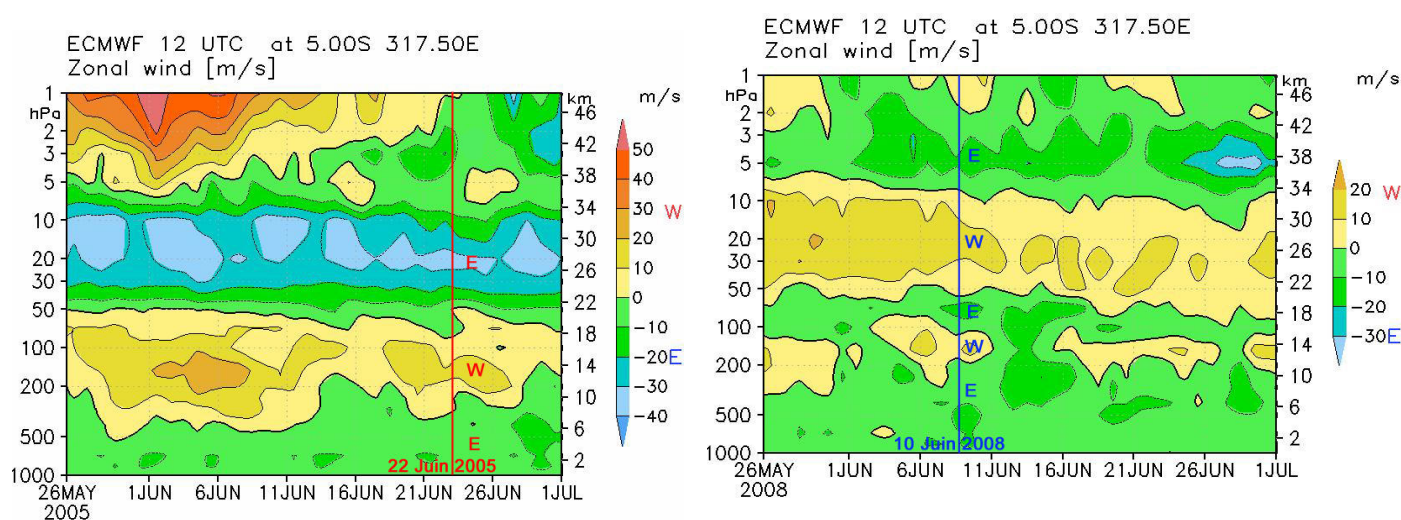


Figure 4-12 – Simulation de la vitesse et du régime des vents zonaux (m.s^{-1}) à Teresina (Grunow K., 2009, communication privée) en 2005 (à gauche) et en 2008 (à droite).

Selon ces simulations, le 22 Juin 2005, la QBO était principalement en phase Westerly en dessous de 21 km (~ 50 hPa) et en phase Easterly au dessus de cette altitude. Ceci est cohérent avec l'orientation et la vitesse des vents déduites de la trajectoire de l'instrument. Cependant, on note que le changement de phase visible à 31 km d'altitude n'est pas reproduit par la simulation. Le 10 Juin 2008, les simulations indiquent que la QBO est en phase E en dessous de 20 km d'altitude (~ 50 hPa), puis en phase W jusqu'à environ 33 km (~ 7 hPa) puis à nouveau de phase E au dessus de 33 km d'altitude. Dans ce cas, la comparaison montre que les résultats de simulation reproduisent l'orientation des vents zonaux expérimentaux sur toute la gamme d'altitude.

Dans une étude récente, Chen et al. (2007) ont utilisé des mesures satellitaires de HCl et O_3 obtenues par l'instrument HALOE afin d'étudier l'impact de la QBO sur les distributions stratosphériques de ces composés aux latitudes intertropicales (10°N - 10°S). La Figure 4-13, extraite de cet article, présente les écarts par rapport à la moyenne zonale des rapports de

mélange de (a) HCl (en unité de 0.1 ppbv), (c) d’ozone (en unité de ppmv) et (c) les champs de vents zonaux issus d’analyses météorologiques, entre environ 50 hPa (~21 km) et 5 hPa (~38 km).

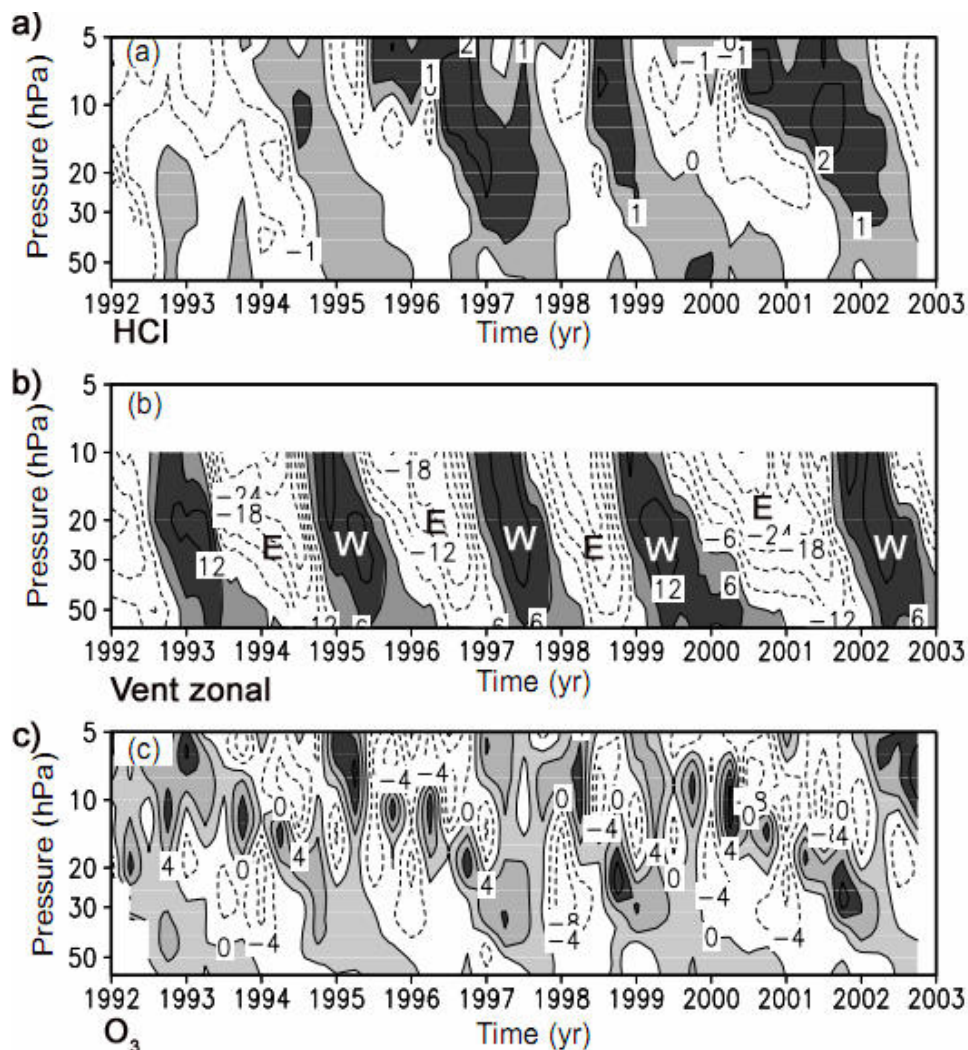


Figure 4-13 – Coupe temps-altitude des écarts par rapport aux moyennes zonales de HCl (a) et d’ozone (c) mesurés par l’instrument HALOE aux latitudes tropicales et orientation des vent zonaux équatoriaux (b). Extrait de Chen et al. (2007).

La comparaison entre la Figure 4-13a et Figure 4-13b permet aux auteurs d’établir une correspondance entre l’oscillation des vents zonaux induite par la QBO et les rapports de mélange de HCl. En effet, ils constatent qu’entre 50 et 5 hPa (environ 20 et 38 km d’altitude), des valeurs plus élevées en rapports de mélange de HCl (0.2 ppbv en plus au maximum d’après ces mesures ; zones plus sombres) sont mesurées lorsque la QBO est en phase W (vents d’ouest) et réciproquement. Il est à noter que l’influence de la QBO sur les teneurs en HCl (augmentation des teneurs en phase W) se propage verticalement depuis la moyenne stratosphère vers la basse stratosphère, et son influence est visible sur une période plus longue

quelle que soit le niveau d'altitude et débute avant le début de la phase W. En ce qui concerne l'ozone, le même constat peut être établi dans la basse stratosphère et moyenne stratosphère, en remarquant toutefois que la corrélation est moins forte que dans le cas de HCl.

La figure suivante présente l'évolution de l'alternance des vents zonaux simulés au point le plus proche de Teresina, de Janvier 2005 à Juillet 2008. Cette figure permet de mettre en perspective l'évolution du régime des vents en fonction de l'altitude sur une période de temps plus longue.

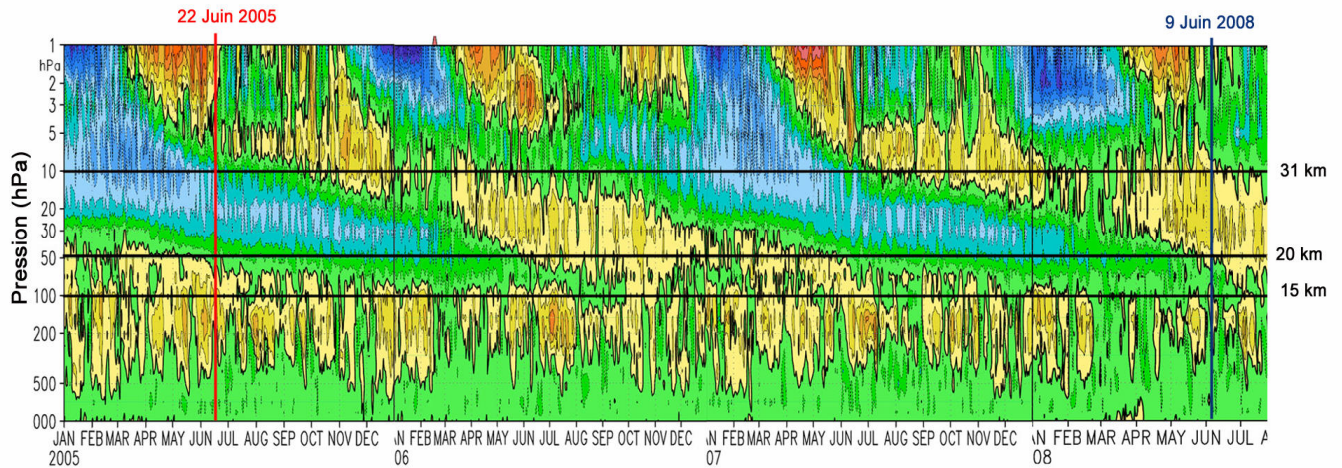


Figure 4-14 – Simulation du régime des vents zonaux (m.s^{-1}) à Teresina de Janvier 2005 à Juillet 2008. Le code des couleurs est identique à celui de la Figure 4-12 (Grunow K., 2009, communication privée).

Le 9 Juin 2008, entre 15 et 20 km d'altitude, la QBO se trouvait dans une phase E établie à ces altitudes depuis environ Juin 2007. Entre 20 et 31 km, la QBO se trouvait au cœur d'une phase W dont la propagation a débuté à haute altitude vers Juin 2007. Le 22 Juin 2005, entre 15 et 20 km d'altitude, la QBO se trouvait en phase W établie à ces altitudes depuis au moins depuis Janvier 2005. Entre 20 et 30 km d'altitude, celle-ci était en phase E établie depuis au moins Janvier 2005 également. On constate donc que l'historique des phases de la QBO précédent les vols de SPIRALE est très différent.

Dans leur étude, Chen et al. (2007) n'ont pas clairement explicité l'origine des plus forts rapports de mélange de HCl constatés lorsque la phase de la QBO est Westerly. Cependant, les figures suivantes (extraites de cette publication), nous permettent d'émettre une hypothèse quant aux signatures observées entre 18.7 et 19.5 km sur les profils du 9 Juin 2008.

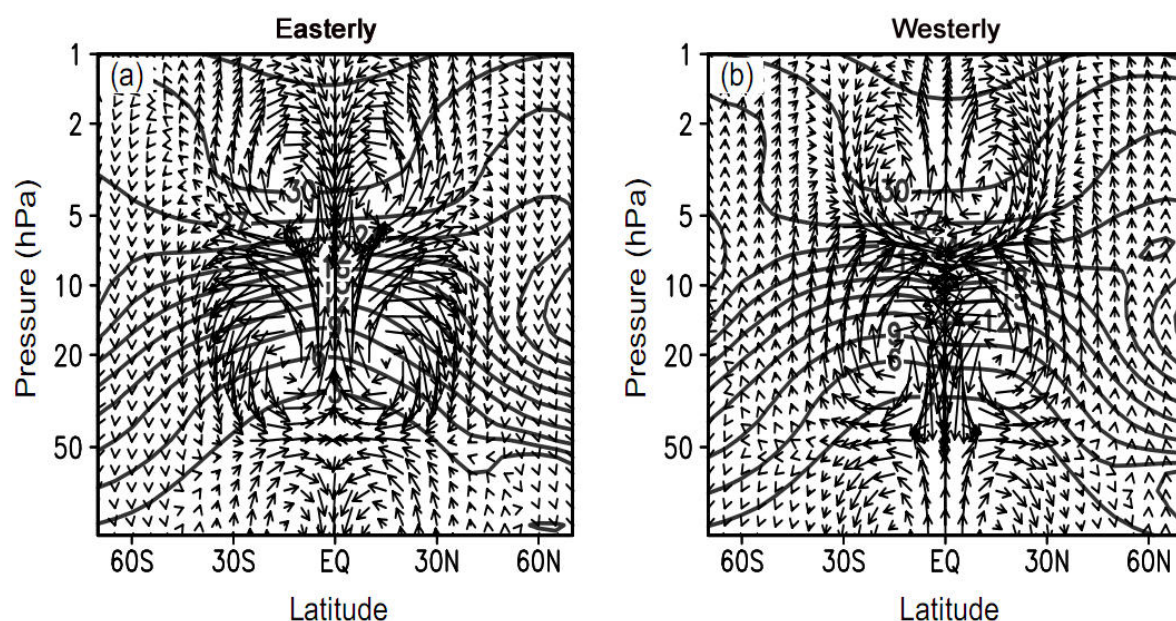


Figure 4-15 – Simulation de la circulation induite par la QBO. Extrait de Chen et al. (2007)

Cette figure montre une simulation des vecteurs vents au cours des phases Easterly et Westerly de la QBO, ainsi que les pressions partielles de HCl (en trait continu). Verticalement, la modification de la circulation méridienne par la QBO a lieu dans trois régions distinctes : en dessous de 50 hPa, entre 50 et 5 hPa et enfin au dessus de 5 hPa.

En dessous de 50 hPa, en phase E, on constate une zone de convergence du champ de vent en région équatoriale avec des masses d'air des moyennes latitudes à même d'être transportées en région intertropicale. A l'inverse, en phase W, la divergence du champ de vent dans cette gamme de pression conduit à un transport privilégié de masses d'air équatoriales vers les moyennes latitudes. Or, comme nous l'avons vu, dans les basses couches, le vol de Juin 2008

est intervenu à la fin d'une phase E établie depuis près d'un an. Ainsi, dans la mesure où à moyenne latitude la teneur en HCl et en ozone est plus élevée qu'aux latitudes intertropicales (cf. Chapitre 1), il est possible que les fortes teneurs sur le profil vertical de HCl et d'ozone présentes dans les basses couches soient la manifestation d'entrées de masses d'air enrichies en HCl et O₃ depuis ces régions vers les tropiques, en lien avec la circulation engendrée par la phase E de l'oscillation quasi-biennale. Cependant, entre 21 et 31 km d'altitude, les rapports de mélange de HCl mesurés par SPIRALE le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008 sont très proches, alors qu'ils ont été mesurés au cours de deux phases différentes de QBO. L'hypothèse précédente n'est donc plus appropriée à ces altitudes. L'interprétation de ce dernier point doit encore être recherchée.

4.2.2.2. Bilan

Les mesures de HCl effectuées par SPIRALE le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008 à Teresina ont révélé des signatures spécifiques, présentes entre 18.7 et 19.5 km pour le vol du 9 Juin et au dessus de 31 km d'altitude pour le vol du 22 Juin 2005, caractérisées par des valeurs enrichies en HCl. Nous avons pu mettre en évidence des signatures sur les profils verticaux d'ozone simultanément mesurés par SPIRALE intervenant aux mêmes altitudes que celles présentes sur les profils verticaux de HCl. L'étude fine des conditions de mesures de l'instrument SPIRALE en termes de régime des vents rencontré en fonction de l'altitude pour chacun des deux vols montre que ces signatures interviennent lors d'un changement brutal de régime, ce qui suggère une influence de la QBO sur les teneurs en HCl et en O₃.

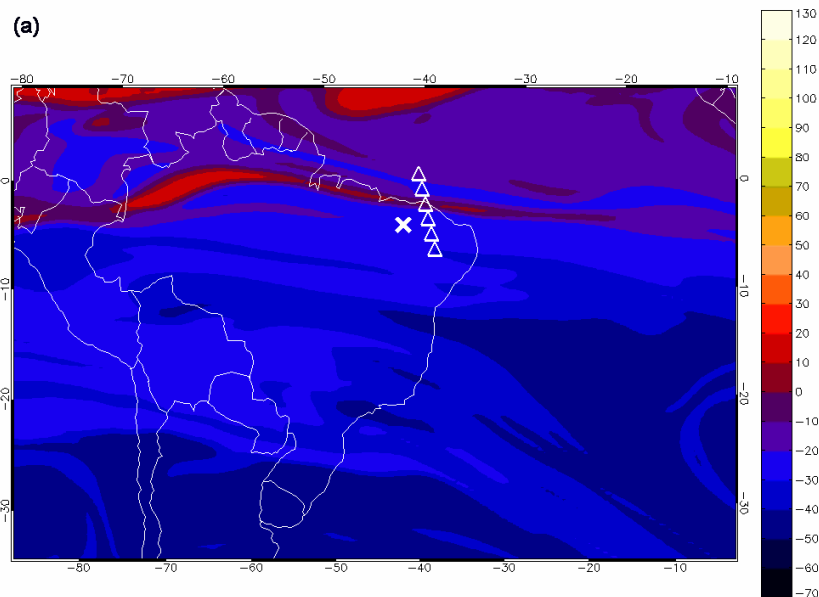
Cependant, des travaux plus approfondis doivent être entrepris pour comprendre l'ensemble des profils et déterminer les mécanismes responsables de ces signatures. En particulier l'étude des corrélations de traceurs N₂O :CH₄ permettra de déterminer la provenance des masses d'air (Huret et al., 2006) et de confirmer ces hypothèses. Cette étude ouvre donc des perspectives importantes vis-à-vis de l'influence de la QBO sur les rapports de mélange de HCl et d'ozone en région intertropicale.

4.2.3. Comparaison avec les mesures de MLS

Dans un contexte de divergences entre les mesures satellitaires de HCl à haute altitude (cf. § B.2.4), nous avons voulu comparer les mesures *in situ* de SPIRALE obtenues dans la basse et moyenne stratosphère à celles de l'instrument satellitaire MLS. Au moment des deux vols, plusieurs mesures de HCl provenant de MLS sont disponibles à différentes positions

géographiques au voisinage de celle de SPIRALE. Le 22 Juin 2005, les mesures de MLS sont distantes d'environ 455 km de celles de SPIRALE et ont été effectuées seulement 3 heures avant. Le 9 Juin 2008, celles-ci ont été effectuées à environ 1000 km de la position de SPIRALE et environ 11 heures avant le vol. Dans le but de comparer de façon pertinente les mesures des deux instruments, nous avons étudié la situation dynamique au moment des mesures des deux instruments et sélectionné les mesures de MLS réalisées dans les conditions les plus proches de celles de SPIRALE.

Pour cela, nous avons examiné la distribution de vorticité potentielle (PV) calculées par le modèle d'advection de contour MIMOSA (Modèle Isentrope Méso-échelle de l'Ozone Stratosphérique par Advection, Hauchecorne et al. 2002). Les cartes de PV ont été calculées à tous les niveaux isentropes correspondant aux niveaux de pression de MLS, allant de 100 à 10 hPa (de 16.5 à 31.3 km environ). Les figures suivantes montrent les cartes de PV issues de MIMOSA à 570 K (~23.5 km) **(a)** et 753 K (~28.6 km) **(b)**, au moment de la mesure de MLS, le 22 Juin 2005 à 16:00 UT. Les triangles blancs indiquent la position des mesures de MLS disponibles et la croix blanche indique celle de SPIRALE.



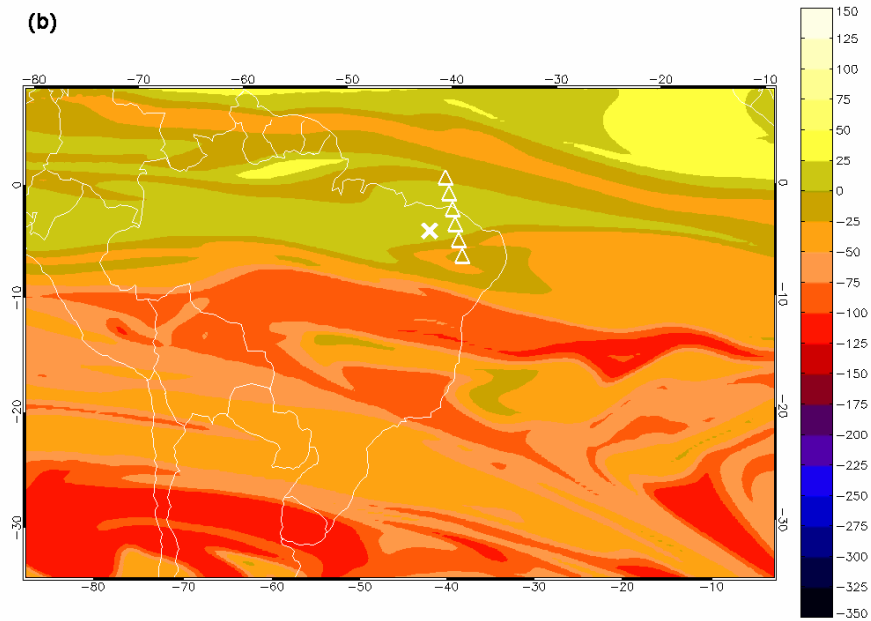


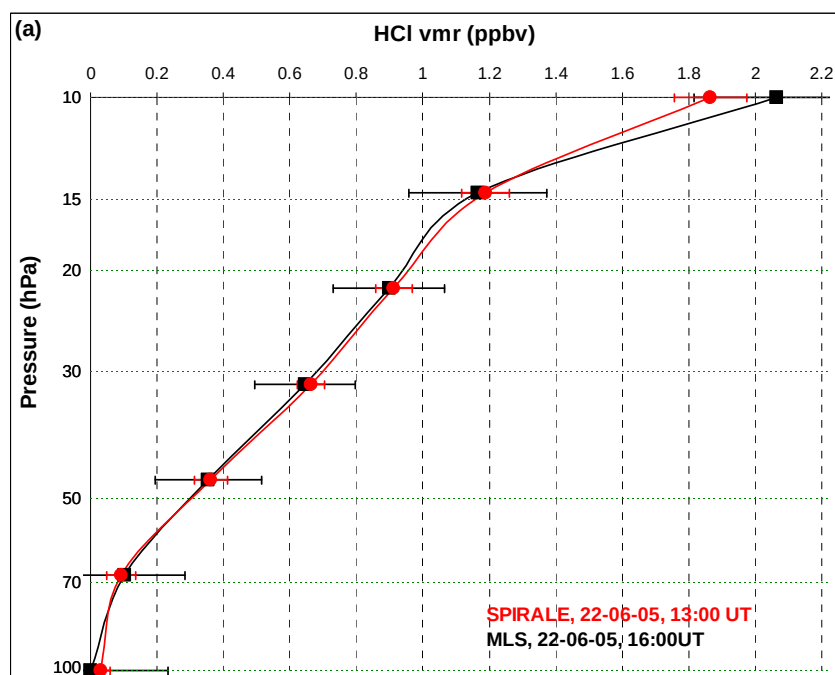
Figure 4-16 – Cartes de vorticité potentielle calculées par le modèle MIMOSA le 22 Juin 2005. La position de SPIRALE est indiquée par une croix, la position de MLS est indiquée par des triangles.

Sur la Figure 4-16a, seules les trois mesures de MLS réalisées au sud de la faible barrière dynamique et se situant dans la même gamme de valeurs de PV que celles de SPIRALE ont été sélectionnées pour la comparaison. De même, sur la Figure 4-16b, seules trois mesures de MLS ont des valeurs de PV similaires à celles de SPIRALE et ont été sélectionnées. Cette approche a été utilisée pour sélectionner l'ensemble des mesures de MLS disponibles, pour chaque niveau de pression, le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008. A titre d'exemple, le tableau suivant résume le résultat de cette sélection pour les mesures du 22 Juin 2005.

MLS					SPIRALE		
Niveaux de pression (hPa)	N# de points sélectionnés	Moyenne de HCl (ppbv)	Incertitude (ppbv)	Altitude équivalente (km)	HCl (ppbv)	Incertitude (ppbv)	Niveau isentrope (K)
100.00	3	0.00	0.23	16.5	0.030	0.030	374
68.13	3	0.10	0.18	18.9	0.092	0.044	434
46.42	3	0.35	0.16	21.3	0.362	0.049	501
31.62	3	0.65	0.15	23.5	0.66	0.04	570
21.54	6	0.90	0.17	26.1	0.91	0.05	668
14.68	3	1.17	0.21	28.6	1.19	0.07	753
10.00	5	2.07	0.25	31.3	1.86	0.11	878

Tableau 4-1 Comparaison entre les rapports de mélange de HCl mesurés par MLS et SPIRALE le 22 Juin 2005.

Afin de tenir compte de la différence entre les résolutions verticales des deux instruments, les profils verticaux de SPIRALE ont été lissés à l'aide d'une fonction triangulaire de largeur 3 km à la base, correspondant à la résolution verticale de MLS. Les profils verticaux de rapports de mélange sont présentés sur les figures suivantes, le 22 Juin 2005 (a) et le 9 Juin 2008 (b).



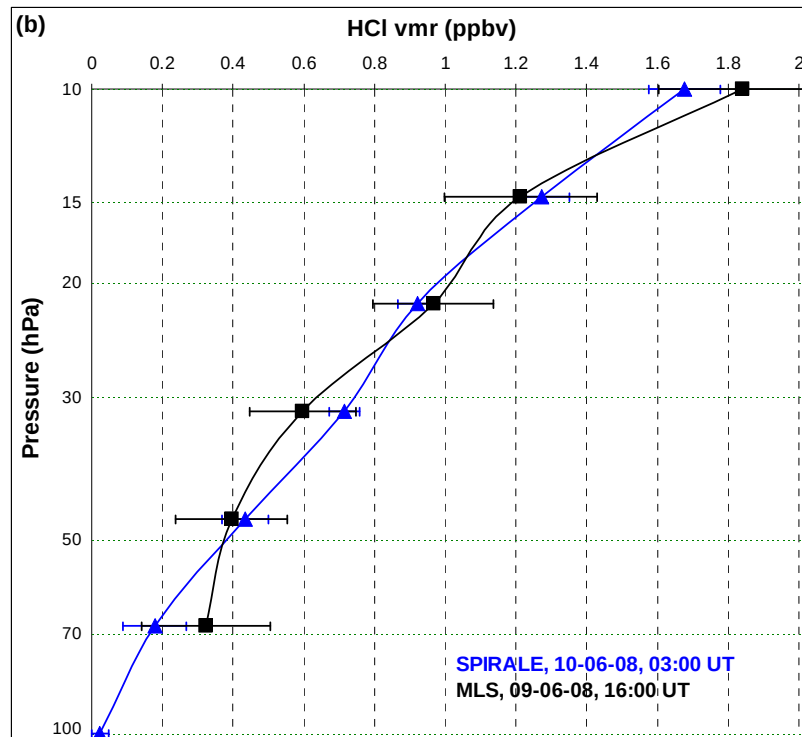


Figure 4-17 - Profils verticaux de rapports de mélange de HCl mesurés par SPIRALE et MLS (a) le 22 Juin 2005 et (b) le 9 Juin 2008.

La comparaison montre un accord quasi-parfait entre les mesures de HCl des deux instruments le 22 Juin 2005 et un très bon accord le 9 Juin 2008, dans la basse et moyenne stratosphère. Entre 21 et 31 km d'altitude, les pourcentages d'écart entre les valeurs sont de 0.45 ± 5.5 % pour Juin 2005 et 6.5 ± 26.8 % en Juin 2008, en moyenne.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1 (paragraphe B.2.4) parmi les mesures satellitaires de HCl réalisées à haute altitude, seules celles de MLS sont en accord avec une contribution des VSLS au chlore stratosphérique de 100 pptv. Par conséquent, le très bon accord entre les mesures de SPIRALE et MLS apporte un élément supplémentaire en faveur de l'estimation de la contribution des VSLS déduite des mesures de SPIRALE dans la TTL (85 ± 40 pptv).

4.2.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les profils verticaux de rapports de mélange de HCl restitués d'après les mesures de l'instrument sous ballon SPIRALE effectuées en région intertropicale les 22 Juin 2005 et 9 Juin 2008.

Dans la TTL, les mesures de HCl nous ont permis d'estimer la contribution des VSLS chlorés au bilan du chlore dans la stratosphère. Dans cette région, les rapports de mélange de HCl se

sont révélées être inférieures à 30 pptv en Juin 2005 et 20 pptv en Juin 2008, soit 25 ± 5 pptv en moyenne. Des calculs de rétro-trajectoires de masses d'air révèlent que ces teneurs n'ont pas été influencées de façon significative par celles présentes dans la troposphère ou la stratosphère, ce qui suggère que la teneur en HCl dans la TTL résulte de processus de dégradations photochimiques uniquement. En tenant compte de la faible contribution des composés à longue durée de vie, il s'avère que sur les 25 ± 5 pptv de HCl mesurés dans la TTL, environ 20 pptv au maximum proviennent de la dégradation des composés chlorés à courte durée de vie. En y ajoutant la contribution du phosgène (33 ± 11 pptv) et la teneur en composés sources (49 ± 6 pptv) issues de mesures récentes, nous avons estimé que la contribution maximale des VSLs chlorés au chlore stratosphérique est de 85 ± 40 pptv. Cette valeur confirme et complète l'estimation précédente (50-100 pptv ; WMO, 2007) établie sans tenir compte de la contribution de HCl.

Entre 18.5 et 21 km, l'instrument SPIRALE a sondé le 9 Juin 2008 des masses d'air enrichies en HCl et en ozone. Le profil vertical de vent zonal montre un changement brusque dans le régime des vents intervenant dans cette gamme d'altitude. Un transport de masses d'air depuis les moyennes latitudes vers les régions tropicales engendré par l'Oscillation Quasi Biennale pourrait être à l'origine des signatures observées. La confirmation de cette hypothèse et l'étude de l'influence de la QBO à plus haute altitude nécessite des travaux complémentaires, basés par exemple sur l'analyse des profils verticaux de traceurs dynamiques mesurés simultanément par SPIRALE au cours de ces vols.

Enfin, le résultat de nos comparaisons entre les mesures de HCl de SPIRALE et celles de l'instrument satellitaire MLS montre un très bon accord dans la basse et moyenne stratosphère. Ceci suggère que ce dernier est très précis dans la mesure de HCl et semble valider le modèle de contenu en chlore stratosphérique indiquant une contribution des VSLs au chlore total de 100 pptv.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit a été consacré à la restitution et à l'interprétation des profils verticaux de rapports de mélange de chlorure d'hydrogène (HCl) et de formaldéhyde (H₂CO) mesurés par l'instrument sous ballon SPIRALE (Spectromètre InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués), le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008 à Teresina (Brésil, 5.1°S-42.9 °W).

Dans la première partie, nous avons présenté un aperçu de notre région d'étude : la haute troposphère et la basse stratosphère tropicale, aussi bien du point de vue de la structure dynamique que de la composition chimique. Une description sommaire de la chimie de l'ozone en a montré la complexité et la nécessité de disposer de mesures précises de constituants en concentrations parfois très faibles mais ayant une action chimique importante sur le milieu atmosphérique.

Dans le chapitre 2, nous avons donné une description de la spectroscopie ro-vibrationnelle qui est utilisée pour effectuer des mesures optiques en physique de l'atmosphère et remonter jusqu'aux concentrations des molécules atmosphériques. Nous avons énoncé les principes de la spectroscopie d'absorption infrarouge afin de comprendre le principe de fonctionnement de l'instrument SPIRALE. Nous avons ensuite décrit le processus d' « inversion » permettant la restitution des profils verticaux de rapports de mélange à partir des spectres d'absorption mesurés par notre instrument ainsi que les différentes sources d'erreur affectant les rapports de mélange.

Le troisième chapitre a été dédié à l'étude de la faisabilité de la mesure *in situ* du formaldéhyde. Dans une première partie, la simulation des raies d'absorption de ce composé nous a permis de définir la raie inscrite à 2912.09 cm⁻¹ comme la plus appropriée pour la mesure stratosphérique. Cependant, des incertitudes sur les paramètres spectroscopiques de cette raie nous ont conduit à réaliser une étude expérimentale en chambre de simulation atmosphérique. Après avoir intercalibré les raies de formaldéhyde avec la méthode FTIR, nous avons confirmé la valeur de Hitran 2008 (Perrin et al., 2009) de l'intensité de la raie à 2912.09 cm⁻¹. Ce travail est en cours de finalisation par la rédaction d'une publication à

soumettre au journal de l'European Geophysical Union « Atmospheric Measurement Techniques ». Les profils verticaux de rapports de mélange de H_2CO obtenus au cours des vols intertropicaux de SPIRALE de Juin 2005 et Juin 2008 ont été restitués et présentés. Le profil vertical du vol du 22 Juin 2005 a révélé la présence de très forts rapports de mélange dans la moyenne stratosphère. La comparaison avec celles obtenues de nuit le 9 Juin 2008 a suggéré que ces valeurs sont issues d'une production photochimique de formaldéhyde provenant de la nacelle. Les valeurs de formaldéhyde obtenues dans ce second vol sont moins élevées mais semblent encore erronées et indiquent un dégazage possible mais moindre de la nacelle. Ceci montre donc qu'une telle pollution peut avoir un impact significatif sur les rapports de mélange mesurés par SPIRALE. A cet égard, réaliser des mesures de ce composé dans une cellule fermée avec un prélèvement via un tube éloigné de la nacelle permettrait de s'affranchir de cette pollution. Compte tenu du rôle prépondérant du formaldéhyde dans la chimie des radicaux HO_x , une comparaison des mesures du 9 Juin avec d'autres mesures stratosphériques de formaldéhyde stratosphériques est nécessaire et permettrait d'évaluer la validité des teneurs mesurées par SPIRALE au cours de ce vol.

Enfin, les rapports de mélange de HCl mesurés par SPIRALE ont été restitués et analysés dans le chapitre 4. Le résultat majeur est la faible teneur en HCl dans la TTL : 25 ± 5 pptv au maximum en moyenne pour les deux vols. Basés sur ce résultat et sur des mesures récentes de VSLS chlorés, nous avons pu estimer que la contribution de ces composés au bilan du chlore total présent dans la stratosphère est de 85 ± 40 pptv. Ce résultat affine l'estimation précédente de l'organisation mondiale de la météorologie (WMO, 2007) qui indiquait une contribution des VSLS au chlore total allant de 50 à 100 pptv mais sans tenir compte de HCl . Les signatures présentes sur les profils verticaux de ce composé et sur ceux d'ozone acquis simultanément montrent que des masses d'air ayant des caractéristiques différentes ont été sondées par SPIRALE. L'examen des profils verticaux de vents zonaux et de l'alternance du régime de vents liée à l'oscillation quasi-biennale montre qu'un transport de masses d'air depuis les moyennes latitudes vers les régions tropicales engendré par l'oscillation quasi biennale pourrait être à l'origine des signatures observées. Cette hypothèse nécessite d'être confirmée par des travaux complémentaires, en lien avec les mesures d'autres composés mesurés simultanément par SPIRALE au cours de ces vols. Enfin, dans le contexte des incertitudes existant sur la contribution des VSLS chlorés au chlore stratosphérique, démontrées par les désaccords entre les mesures à haute altitude de HCl , l'excellent accord obtenu entre les mesures de HCl de SPIRALE et celles de l'instrument satellitaire MLS dans

la basse et moyenne stratosphère intertropicale montrent la validité des mesures de ce dernier instrument dans cette région. Ceci conforte donc la détermination de la contribution des VSLs au chlore stratosphérique déduite des mesures de SPIRALE. Néanmoins, des mesures supplémentaires de VSLs dans la TTL et dans la stratosphère intertropicale sont nécessaires dans d'autres zones géographiques et à d'autres périodes, afin d'étudier la variabilité géographique et saisonnière de ces composés.

Références bibliographiques

- Appenzeller, C. et al., *Seasonal variation of mass transport across the tropopause*, J. Geophys. Res., 101 (D10), 15071-15078, 1996.
- Arlander, D.W. et al., *The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II*, J. Atmos. Chem., 251-269, 1995.
- Arnold, F. et al., *Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: impact of trace gases and aerosols*, Geophys. Res. Lett., 24, 3017-3020, 1997.
- Atticks, M.G. and G.D. Robinson, *Some features of the structure of the tropical tropopause*, Quart. J. R. Met. Soc., 109, 295-308, 1983.
- Baldwin, M. et al., *The Quasi-Biennial Oscillation*, Rev. Geophys., 39(2), 179-229, 2001.
- Bernath, P. F. et al., *Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview*, Geophys. Res. Lett., 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386, 2005.
- Brauers, T. et al., *Investigation of the formaldehyde differential absorption cross section at high and low spectral resolution in the simulation chamber SAPHIR*, Atmos. Chem. Phys., 7, 3579-3586, 2007.
- Cairo, F. et al., *Morphology of the tropopause layer and lower stratosphere above a tropical cyclone: A case study on cyclone Davina (1999)*, Atmos. Chem. Phys., 18319-18360, 2007.
- Chance, K. et al., *Satellite observations of formaldehyde over North America from GOME*, Geophys. Res. Lett., 21, 21, 3461-3464, 2000.
- Chapman, S., *A theory of upper-atmospheric ozone*, Mem. R. Met. Soc., 3, 103-125, 1930.
- Chédin, A. et al., *Une banque de données pour l'étude des phénomènes de transfert radiatif dans les atmosphères planétaires: la banque GEISA*, Bulletin d'information du Centre de données Satellitaires (France), 22, 121-21.
- Chen, Y. et al., *HCl Quasi-Biennial Oscillation in the Stratosphere and a Comparison with Ozone QBO*, Adv. Atmos. Sci., 22, 5, 2005.
- Coheur, P.F. et al., *ACE-FTS observation of a young biomass burning plume : first reported measurements of C₂H₄, C₃H₆, H₂CO and PAN by infrared occultation from space*, Atmos. Chem. Phys., 7907-7932, 2007.
- Cordero, E., S. Kawa, and M. Schoeberl, *An analysis of tropical transport: Influence of the quasi-biennial oscillation*, J. Geophys. Res., 102(D14), 16453-16461., 1997.
- Crutzen, P.J. et al., *High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests Surinam*, Atmos. Environ., 34, 1161, 2000.

- Danielsen, E.F., *In situ evidence of rapid, vertical, irreversible transport of lower tropospheric air into the lower tropical stratosphere by convective cloud turrets and by larger-scale upwelling in tropical cyclones*. J. Geophys. Res., 98, 8665-8681, 1993.
- De Smedt, I. *Twelve years of global observation of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors*. Atmos. Chem. Phys., 8,16, 4947-4963, 2008.
- Folkins, I., et al., *A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: Evidence from ozonesondes and aircraft measurements*. J. Geophys. Res., 104(D18), 22095-22102, 1999.
- Folkins, I. et al., *OH,HO₂ and NO in two biomass burning plumes: sources of HO^x and implications for ozone production*, Geophys. Res. Lett., 24, 3185-3188, 1997.
- Fried, A. et al., *Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons*. J. Geophys. Res., 108 (D20); 8798, 2003.
- Froidevaux, L. et al., *Temporal decrease in atmospheric chlorine*, Geophys. Res. Lett., 22, L23812, doi:10.1029/2006GL027600, 2006.
- Froidevaux, L. et al., *Validation of Aura Microwave Limb Sounder HCl measurements*, J Geophys Res, 113, D15S25, doi :10.1029/2007JD009025, 2008.
- Fu, D., et al., *Global phosgene observations from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) mission*, Geophys. Res. Lett., 34, L17815, 2007
- Fueglistaler, S., et al., *The Tropical Tropopause Layer*. Rev. Geophys., 47, 2009.
- Gettelman, A., et al., *Radiation balance of the tropical tropopause layer*. J. Geophys. Res., 109(D7), 1-12, 2004.
- Gettelman, A. and Forster, P.M. *A climatology of the tropical tropopause layer.*, J. Met. Soc. Japan, 80 (4B), 911-924, 2002.
- Gettelman, A., et al., *Transport of water vapor in the tropical tropopause layer*. Geophys. Res. Lett., 29(1), 2002.
- Grant,W. et al., *Use of volcanic aerosols to study the tropical stratospheric reservoir.*, J. Geophys. Res., 101(D2), 3973-3988, 1996.
- Gratien, A. B. *Laboratory intercomparison of the formaldehyde absorption cross sections in the infrared (1660–1820 cm⁻¹) and ultraviolet (300–360 nm), spectral regions*, J. Geophys. Res., 112, D05305, doi:10.1029/2006JD007201, 2007.
- Gunson,,M.R., *Increase in levels of stratospheric chlorine and fluorine loading between 1985 and 1992*, Geophys. Res. Lett., 21(20), 2223-2226, 1994.
- Hasebe,F., *Quasi-Biennial Oscillations of oone and dabatic circulation in the equatorial stratosphere*. J.Atmos.Sci., 51, 721-745, 1994.

- Hauchecorne, A., et al., *Quantification of the Transport of Chemical Constituents from the Polar Vortex to Middle Latitudes in the Lower Stratosphere using the High-Resolution Advection Model MIMOSA and Effective Diffusivity*, J. Geophys. Res., 107, 8289–8302, 2002.
- Haynes, P.H. & Shuckburgh, *Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport 1. Stratosphere.*, J. Geophys. Res., 105, 22777-22794, 2000.
- Highwood, E. and B.J. Hoskins, *The tropical tropopause*. Q.J.R.Meteorol.Soc, 124, 1579-1604., 1998.
- Herman, R.L. et al., *Tropical entrainment time scales inferred from stratospheric N₂O and CH₄ observations*, Geophys. Res., 25(15), 2781-2784, 1998.
- Herndon, S. C. et al., *Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer*, J. Geophys. Res., 112, D10S03, doi:10.1029/2006JD007600, 2007.
- Hoerling, M.P. et al., *Global objective tropopause analysis*. Mon. Weather. Rev., 119, 1816-1831, 1991.
- Holton, J. et al., *Stratosphere-Troposphere Exchange.*, Rev. Geophys., 33(4), 403-439, 1995
- Jaéglé, L. et al., *Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere*, Atmos. Envir. 35(3), 469-489, 2000.
- James, R. and Legras, B., *Mixing processes and exchanges in the tropical and the subtropical UT/LS*, Atmos. Chem. Phys., 9, 25-38, 2009.
- Jucks, K.W. et al., *Ozone production and loss rate measurements in the middle stratosphere*, J. Geophys. Res., 101, 28785, 1996.
- Laube, Y. et al., *Contribution of very short lived organic substances to stratospheric chlorine and bromine in the tropics – a case study*, Atmos.Chem.Phys., 8, 7325-7334, 2008.
- Lee, Y.N. et al. *Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study.*, J. Geophys. Res. 103, 22449-22462, 1998.
- Levine, J.G., et al., *Pathways and timescales for troposphere-to-stratosphere transport via the tropical tropopause layer and their relevance for very short lived substances*. J. Geophys. Res., 112(D4),1-15, 2007.
- Levy, H. *Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted*. Science 173, 141-143 (1971).
- Logan, J.A. et al. *Quasi-Biennial oscillation in tropical ozone as revealed by ozonesonde and satellite data.*, J. Geophys. Res., 108(D8), 4244, 2003.

McIntyre, M.E., *Middle atmosphere dynamics and transport: Some current challenges to our understanding*. Kluwer ed. 1990: Dynamics, Transport and Photochemistry in the Middle Atmosphere of the Southern Hemisphere.

Marcy, T.P. et al. *Measurements of trace gases in the tropical tropopause layer*, Atmos. Environ., 41, 7253–7261, 2007.

Molina, M.J. et Rowland, F.S., *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*, Nature, 259, 810-812, 1974.

Moreau G., et al., *SPIRALE: A multispecies in situ balloon-borne experiment with six tunable diode laser spectrometers*, Appl. Opt., 44(28), 5972– 5989, 2005.

Mote, E. et al., *Vertical velocity, vertical diffusion, and dilution by midlatitude air in the tropical lower stratosphere.*, J. Geophys. Res., 103, 8651-8666, 1998.

Nassar, R. et al., *A global inventory of stratospheric chlorine in 2004*, J. Geophys. Res., 111, D22312, doi:10.1029/2006JD007073, 2006.

Perrin, A., *Absolute line intensities measurements and calculations for the 5.7 and 3.6 μm bands of formaldehyde*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110(9-10), 700-716, 2009.

Perrin, A., *New analysis of the $2\nu_4$, $\nu_4 + \nu_6$, $2\nu_6$, $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_6$, ν_1 , ν_5 , $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_3$ and $\nu_2 + \nu_3$ bands of formaldehyde H_2CO : Line positions and intensities in the 3.5 μm spectral region*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110(9-10), 700-716, 2009.

Plumb, A.R. *The Quasi-Biennial oscillation*. Dynamics of the Middle Atmosphere, Proceedings of a Seminar held 8-12 November, 1982 in Honolulu, Hawaii. Edited by J.R. Holton and T. Matsuno. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1984.

Randel, W., et al., *Seasonal cycles and QBO variations in stratospheric CH_4 and H_2O observed in UARS HALOE data*. J.Atmos.Sci, 55, 163-185., 1998.

Reed, R. J.: *A tentative model of the 26-month oscillation in tropical attitudes*, Q. J. R. Meteorol. Soc., 90, 441–466, 1964.

Ricaud, P. et al., *Measurements of mid-stratospheric formaldehyde from the Odin/SMR instrument*. J. Quant. Spec. Rad. Trans., 107, 1, 91-104, 2007.

Rinsland, C.P. et al., *Long term trends in inorganic chlorine from ground based infrared solar spectra : Past increases and evidence for stabilization*, J. Geophys. Res., 108(D8), 4252, 2003.

Robert, C., *Simple, stable, and compact multiple-reflection optical cell for very long optical paths*, Appl. Opt., 46 (22), 5408-5418, 2007.

- Romaro, R. et al., *A box model for on-line computations of diurnal variations in a 1D model: potential application in multidimensional cases*. *An. Geophysicae*, 10, 416-418, 1992.
- Rothman, L.S. et al., *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database*. *J. Quant. Spec. Rad. Trans.*, 96(2), 139-204, 2005.
- Selkirk, H.B., *The tropopause cold trap in the Australian monsoon during STEP/AMEX 1987*, *J. Geophys. Res.*, 98(D5), 8591-8610, 1993.
- Sen, B. et al., *The budget and partitioning of stratospheric chlorine during the 1997 Arctic summer*, *J. Geophys. Res.*, 104, D21,26653.
- Schaffler, S.M. et al., *Chlorine budget and partitioning during the Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE III) Ozone loss and Validation Experiment (SOLVE)*. *J. Geophys. Res.*, 108(D5), 4173, 2003.
- Schoeberl, M.R. et al., *An estimation of the dynamical isolation of the tropical lower stratosphere using UARS wind and trace gas observations of the quasibiennial oscillation*, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 53-56, 1997.
- Shapiro, M.A., *Further evidence of the mesoscale and turbulent structure of upper level jet stream-frontal zone systems*. *Mon. Wea. Rev.*, 106, 1100-111, 1978.
- Sharpe, S. W. et al. *Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy*, *Appl. Spectrosc.* **58**, 1452-1461, 2004.
- Sivakumar, V. et al., *Tropopause characteristics over southern tropical site, Reunion Island (21°S, 55°E) ; Using radiosonde-ozonesonde data*, *J. Geophys. Res.*, 111, D19111, 2005.
- Sofieva, V.F. et al., *Spatio-temporal observations of the tertiary ozone maximum*, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4439-4445, 2009.
- Spaete, P. et al., *Stratospheric-tropospheric mass exchange during the President's Day Storm*, *Mon. Weather Rev.*, 122, 424-439, 1994.
- Schoeberl, M.R., et al., *QBO and annual cycle variations in tropical lower stratosphere trace gases from HALOE and Aura MLS observations*. *J. Geophys. Res.*, 113(D5), 1-15., 2008.
- Solomon, S. et al., *Time-dependant ozone depletion potentials for short-and long-term forecasts*, *nature*, 357 (6373), 33-37, 1992.
- Steck, T. et al., *Retrieval of global upper tropospheric and stratospheric formaldehyde (H₂CO) distributions from high-resolution MIPAS-Envisat spectra*, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 463-470, 2008.
- Stohl, A., et al., *Stratosphere-troposphere exchange: A review, and what we have learned from STACCATO*. *J. Geophys. Res.*, 108(D12), STA 1-1 - STA 1-15, 2003.

Toon, G. C., Blavier, J.-F., Sen, B. and Drouin, B. J.: *Atmospheric COCl₂ measured by solar occultation spectrometry*, Geophys. Res. Lett., 28, 2835–3838, 2001.

Toon, G.C., *The JPL MkIV interferometer*, Opt, Photonics News, 2, 19-21, 1991.

Waters, J.W. et al., *The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura satellite*, IEEE Trans. Geosci. Remote Sens., 44(5), 1075–1092, doi:10.1109/TGRS.2006.873771, 2006.

Wert, B.P. et al., Design and performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for airborne formaldehyde measurements, J. Geophys. Res., 108(D12), 4350, doi:10.1029/2002JD002872, 2003.

White et al., *The Quasi-Biennial Oscillation and annual variations in tropical ozone from SHADOZ and HALOE.*, Atmos.Chem.Phys., 8, 6355-6378, 2008.

WMO (World Meteorological Organization): United Nations Environment Programme, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Report N° 50, Geneva, Switzerland, 2007.

WMO (World Meteorological Organization): United Nations Environment Programme, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991, Rep 25, Geneva, Switzerland, 1994.

Annexe:

Publication parue dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* (<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/16163/2009/acpd-9-16163-2009.html>)

More evidence for very short-lived substance contribution to stratospheric chlorine inferred from HCl balloon-borne in situ measurements in the tropics

Y. Mébarki, V. Catoire, N. Huret, G. Berthet, C. Robert and G. Poulet

Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), UMR 6115 CNRS–Université d'Orléans, 45071 Orléans cedex 2, France

Correspondence to: V. Catoire (Valery.Catoire@cnrs-orleans.fr)

Abstract

Volume mixing ratio (vmr) vertical profiles of hydrogen chloride (HCl) are retrieved from in situ measurements performed by a balloon-borne infrared tunable diode laser absorption spectrometer (SPIRALE) during two balloon flights in the tropics (Teresina, Brazil, 5.1°S–42.9°W) in June 2005 and June 2008. HCl vertical profiles obtained from 15 to 31 km are presented and analysed to estimate the contribution of very short-lived substances (VSLs) to total stratospheric chlorine. Both retrieved vertical profiles of HCl from these flights agree very well with each other, with estimated overall uncertainties of 6% on vmr between 23 and 31 km. Upper limits of HCl vmr as low as 20 pptv in June 2008 and 30 pptv in June 2005 are inferred in the upper part of the tropical tropopause layer (TTL). Backward trajectory calculations and such low amounts suggest that the air masses sampled correspond to typical background conditions, i.e. neither influenced by recent tropospheric nor stratospheric air. Taking into account the recently reported VSL source gas measurements obtained in similar conditions (Laube et al. 2008) and the main intermediate degradation product gas COCl_2 (Fu et al., 2007), a total VSLs contribution of 85 ± 40 pptv to stratospheric chlorine is inferred. This refines the WMO (2007) estimation of 50 to 100 pptv, which was not taking into account any HCl contribution. In addition, comparisons of HCl measurements between SPIRALE and the Aura MLS satellite instrument in the tropical lower and middle stratosphere lead to a very good agreement. The previous agreement between MLS-deduced upper stratospheric total chlorine content and modelled values including 100 pptv of VSLs (Froidevaux et al., 2006) is thus supported by our present result about the VSLs contribution.

1 Introduction

Active chlorine species (Cl, ClO) have been recognized to be very efficient for stratospheric ozone depletion (WMO, 2007 and references therein). For a vast majority, they originate from long-lived source gases (in the troposphere) that release chlorine atoms in the stratosphere, directly through photodissociation or indirectly through reactions with radicals (e.g., O(¹D), OH). The ozone destruction catalytic cycles are mainly terminated by recombination reactions of the Cl atoms with hydrogenated compounds, especially methane (CH₄). These reactions produce the most abundant stratospheric chlorine reservoir, hydrogen chloride (HCl). Satellite observations are relevant for providing the total stratospheric chlorine abundance (Cl_{TOT}) through measurements of HCl at high altitudes. In the upper stratosphere Cl_{TOT} is dominated by HCl, which thus serves as a good proxy for estimating this budget. For example, HCl/Cl_{TOT} ratios ranging from 0.89 to 0.98 at ~46–55 km height have been determined, depending on the altitude and the latitude (Nassar et al., 2006; Froidevaux et al., 2006). The last WMO review (2007), based on the Froidevaux et al. (2006) study, compared the HCl observations from the most recent satellite instruments, including HALogen Occultation Experiment (HALOE) aboard UARS (Russell et al., 1993), Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) aboard SCISAT-1 (Bernath et al., 2005) and Microwave Limb Sounder (MLS) aboard EOS Aura (Waters et al., 2006). It highlights that the upper stratospheric HCl measurements agree with each other within the stated accuracies (at the 2 standard deviations (2σ) level), but not sufficiently well to definitely answer the open questions about chlorine content. In particular, these satellite observations were compared to calculated HCl volume mixing ratios (vmr) at about 53 km based on tropospheric source gas (SG) measurements of ground-based networks and modelling taking into account the air mixing and the delay for the transport to the stratosphere. ACE and MLS showed good agreement in 2006 (within 6% at this altitude, i.e. 0.2 parts per billion in volume (ppbv)), with the generally lower MLS values in very good agreement with HCl vmr derived from the tropospheric data taking into account chlorine contributions from long-lived source gases (SGs) and 0.10 ppbv from very short-lived substances (VSLS). In contrast there was a systematic difference in HCl observations of about 0.2–0.4 ppbv (i.e. about 7–15%) between MLS and HALOE in 2004–2006, with lower HALOE values being consistent with supply of chlorine from long-lived source gases only. These differences precluded any firm conclusion about a possible total contribution from

VSLs of about 0.05–0.10 ppbv (or 50–100 parts per trillion by volume (pptv)) to stratospheric chlorine and demonstrate the need for more accurate HCl measurements (WMO, 2007) or a more direct determination of the abundance of VSLs in the upper troposphere and lower stratosphere.

In the light of observed and predicted decreases of anthropogenic ozone-depleting long-lived substances regulated by the revised Montreal Protocol, it is important to quantify the contribution of the VSLs to the chlorine loading in the stratosphere, both from anthropogenic origin (but without regulation until now) and from natural origin (in a changing climate which should be favourable to emission increase). The uncertainty in the amount of VSLs reaching the stratosphere is due to the high chemical reactivity of these species in the troposphere leading to short lifetimes (from hours to a few months) with respect to transport time to the stratosphere, and to the paucity of the measurements in the tropical tropopause layer (TTL), the main entrance region of the chemical species into the global stratosphere. In the last WMO report (2007), a VSL SGs contribution of 55 ± 3 pptv to the chlorine budget has been estimated in the upper tropical troposphere (> 10 km height) including the TTL. Since then, Laube et al. (2008) have confirmed this result, with a chlorine vmr estimated to 49 ± 6 pptv at 15.2 km, resulting from their VSL SGs measurements and an additional contribution of 1.5 pptv from chloroethane (WMO, 2007). These authors performed simultaneous measurements of CH_2Cl_2 (11.2 pptv), $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (6.2 pptv), CHCl_3 (2.7 pptv), C_2Cl_4 (1.0 pptv) and other very minor contributors to chlorine vmr during a balloon flight in the tropics (near Teresina, Brazil, 5.0°S – 42.9°W).

In order to fully quantify the VSLs contribution to total inorganic chlorine in the stratosphere, one must also include the intermediate and final product gases (PGs) from VSLs degradation injected into the stratosphere. Phosgene (COCl_2) is the main intermediate product present in the upper troposphere, resulting from the degradation of VSL SGs, since its lifetime is much longer than any other intermediate products (WMO, 2007). The last WMO report (2007), based on the work of Toon et al. (2001), indicates a COCl_2 vmr of 22.5 ± 2.5 pptv, i.e. 45 ± 5 pptv of chlorine, from measurements of the MkIV balloon-borne instrument-performed in the latitudinal zone 34 – 68°N , between 1992 and 2000. Phosgene is also produced by long-lived SGs so that the total VSLs contribution to stratospheric chlorine in the form of organic species (SGs and intermediate PGs) ranges between about 50 and 100 pptv according to WMO (2007). The COCl_2 vmr values should be adapted for tropical latitudes and updated by more recent ones. Fu et al. (2007) recently performed COCl_2 measurements using the ACE-

FTS satellite instrument in agreement with those of MkIV over the same latitudes (30–35°N) and the same period (2004-2006). Averaging more than fifty FTS vertical profiles at 0–5°S latitudes they reported vmr ranging from 15 ± 5 pptv to 18 ± 6 pptv, i.e. $\sim 33 \pm 11$ pptv of chlorine, on average, in the upper TTL (~ 15 – 17 km). Combining them with the VSL SG contribution reported by Laube et al. (2008), we arrive at an updated total VSLS contribution to stratospheric chlorine of about 50–80 pptv, or more safely 50–100 pptv if all the associated uncertainties and variabilities are accounted for. In addition, the contribution of the final VSLS degradation product, HCl, should be included. However, measurements of HCl in the tropical upper troposphere and stratosphere are particularly missing, leading to uncertainty in the total VSLS contribution. To our knowledge, only one recent study using in situ HCl measurements in this region has been reported, but only up to 19 km (Marcy et al., 2007), with values ranging from 0 to 80 pptv, depending on the occurrence of stratosphere to troposphere transport.

Our in situ balloon-borne instrument SPIRALE (SPectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués, i.e. infrared absorption spectroscopy by embarked tunable laser diodes) is able to perform measurements of HCl vertical profiles with high vertical resolution and accuracy in the upper troposphere and the stratosphere. Within the framework of the ENVISAT satellite chemical species validation campaign and the SCOUT-O₃ integrated project of the European Commission, it was flown, on 22 June 2005 and on 9–10 June 2008 near Teresina, giving unique tropical in situ vertical profiles of HCl. In the present paper, we give upper limits of HCl vmr in the TTL for each of the two SPIRALE flights. Air mass backward trajectory calculations have been performed and indicate that air characteristics in this region were not influenced by lower or higher levels. This is further corroborated by the very low HCl amounts we found. The total contribution of VSLS to stratospheric chlorine is then deduced, including HCl potentially produced from their degradation. In addition, the SPIRALE HCl measurements in the lower and middle stratosphere are used for validation purpose of the Aura MLS profiles in spatial and temporal coincidence. The result of such comparisons can lead to an assessment of the validity of previous estimates regarding the potential contribution of about 100 pptv from VSLS to total stratospheric chlorine.

2 Instrument and model descriptions

2.1 SPIRALE instrument

SPIRALE is a balloon-borne instrument devoted to in situ measurements of trace gases from the upper troposphere to the middle stratosphere. SPIRALE measurements have been used to study the dynamical structure of the mid-latitude (Huret et al., 2006; Pirre et al., 2008) and the high-latitude stratosphere (Engel et al., 2006; Müller et al., 2007), as well as the modelling of the NO_y partitioning (Berthet et al., 2006; Berthet et al., 2007a). They have been also used for validation of both long-lived and short-lived species abundances measured by satellite instruments such as the Sub-Millimeter Radiometer (SMR) aboard Odin (Urban et al., 2005a), the Global Ozone Measurement by the Occultation of Stars (GOMOS) and the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) aboard Envisat (Renard et al., 2008; Wang et al., 2007) and ACE-FTS (Mahieu et al., 2008; Wolff et al., 2008). A detailed description of the SPIRALE instrument measurement concept and the concentration retrieval can be found in Moreau et al. (2005). This optical absorption spectrometer uses six lead salt laser diodes as light sources in the mid-infrared region (3 to 8 μm), enabling the simultaneous measurements of a number of chemical species (e.g., O₃, CH₄, CO, CO₂, OCS, N₂O, HNO₃, NO₂, HCl, COF₂, H₂O₂) with high frequency sampling (~ 1 Hz). The laser beams are injected into a multipass Herriott cell located under the gondola and fully open to the atmosphere for reducing the pollution by the latter. Laser absorptions take place in the cell (~ 3.5 m long) deployed during the ascent and descent when pressure is lower than 300 hPa, limiting the lower altitude measurements to ~ 10 km. The absorption limit is close to 10^{-5} , and with the very high spectral resolution (0.0005 – 0.0010 cm^{-1}) and the long optical path (300.31 m in June 2005 and 430.78 m in June 2008), it allows measuring trace gas vmr with a good sensitivity and with a vertical resolution of a few metres (~ 5 m), depending on the vertical velocity of the gondola.

Species concentrations are retrieved on direct infrared absorption signal or after derivative processing, by adjusting synthetic spectra calculated using the HITRAN 2004 database (Rothman et al., 2005) to match the observation. Specifically, the ro-vibrational line at 2925.8967 cm^{-1} was used for HCl. Figure 1 presents an example of an in situ HCl absorption spectrum acquired in the stratosphere during the balloon flight of 9–10 June 2008. Signal variations due to the fluctuations of the laser background emission signal and to fringes of interferences between the laser emission and the scattered light from optical components complicate retrievals with the direct absorption line fitting method, because the zero

absorption signal is difficult to reconstruct. An adopted alternative method consists of applying a numerical derivative that efficiently removes the continuous component of the signal. The second derivative is preferred, because it transforms absorption lines into symmetrical signatures (which are easier to handle) and reduces the fringes efficiently for very weak lines. The numerical second derivative retrieval method has a physical link with the high frequency modulation technique (Cooper and Warren, 1987). Statistical noise is smaller in the second derivative due to the associated filtering. This is illustrated in Fig. 1 with the residual for the direct absorption larger than the second derivative one. Measurements of pressure (from two calibrated and temperature-regulated capacitance manometers) and temperature (from two probes made of resistive platinum wire) aboard the gondola allow the species concentrations to be converted to volume mixing ratios.

An assessment of the error sources on the vmr retrieved has been already performed in a previous paper (Moreau et al., 2005). In brief, uncertainties in the pressure and temperature parameters have been evaluated to be negligible relative to the other uncertainties discussed below. The overall uncertainties have been assessed by taking into account the random and systematic errors, and combining them as the square root of their quadratic sum. The two important sources of random errors are the fluctuations of the laser background emission signal and the signal-to-noise ratio. At lower altitudes, these are the main contributions to overall uncertainties. Systematic errors originate essentially from the laser linewidth (an intrinsic characteristic of the laser diode), which contributes more at lower pressure (higher altitudes) than at higher pressures. The impact of the spectroscopic parameter uncertainties (essentially the molecular line intensities and pressure broadening coefficients) on the vmr retrievals is almost negligible ($< 2\%$; Rothman et al., 2005). The overall uncertainties are estimated to be 100% below 18.6 km in 2005 and 17.7 km in 2008, decreasing to 50% at these minimum altitudes at which HCl is unambiguously detected, and continuously decreasing to 30% at 19 km, 20% at 20 km, 15% at 21 km, 10% at 22 km and to an almost constant value of 6% from 23 to 31 km (i.e. from 0.04 to 0.1 ppbv).

The SPIRALE HCl measurements were performed on 22 June 2005, from 09:30 to 14:30 UT (i.e. 06:30–11:30 local time), and during the night of 9 to 10 June 2008, from 23:30 to 05:30 UT (i.e. 20:30–02:30 local time).

2.2 MLS measurements

The MLS instrument aboard the EOS Aura satellite observes the millimetre and sub-millimetre thermal emission from the limb of Earth's atmosphere. Detailed information on the measurement technique, spectral bands and target molecules can be found in Waters et al., (2006). MLS HCl measurements in the lower and middle stratosphere have a ~ 3 km vertical resolution and a precision typically ranging from 0.2 ppbv (at 100 hPa) to 0.5 ppbv (at 1 hPa). Publicly available MLS HCl measurements in version 2.2 (v2.2) for 22 June 2005 and for 9 June 2008 are used for comparisons with SPIRALE measurements. They were filtered to include only measurements with values of status even, of quality > 1.0 , of convergence < 1.5 , and of precision positive. Detailed descriptions of the characteristics of the MLS HCl measurements used in this study can be found in "EOS MLS Level 2 data quality and description document" available for v2.2 (Livesey et al., 2007). Early detailed validation of MLS HCl, including comparisons with other satellite and balloon data (further discussed in section 3), are provided by Froidevaux et al. (2008).

2.3 Backward trajectory model

Backward trajectories have been computed by the FLEXTRA trajectory model (Stohl et al., 1995). As input data, three-dimensional (3-D) wind fields from the (ECMWF) analysis are used, with a 6-hour temporal resolution and a $1^\circ \times 1^\circ$ horizontal resolution. There were 60 vertical levels from the ground to 1 hPa for June 2005 and 91 levels from the ground to 0.1 hPa for June 2008. In our study, trajectories have been performed in a geographical domain around SPIRALE measurement locations. Hence, each trajectory was initialised at 5°S latitude and longitudes ranging from 43°W to 42.5°W at 0.1° intervals on 22 June 2005, and at 5.1°S latitude and longitudes ranging from 43.6°W to 42.8°W at 0.1° intervals on 10 June 2008, for an altitude range between 15 and 17.5 km, with 500 m vertical resolution. All the trajectories originated from 12:00 UT on 22 June 2005 and from 03:00 UT on 10 June 2008 and were integrated 7 days backward in time.

3 Results and discussion

3.1 Air mass origin

The trajectory calculations have been performed to determine the origin of the air masses sampled by SPIRALE in the upper part of the TTL. This upper TTL corresponds to the TTL defined by Folkins et al. (1999) as the region extending from the level of zero net radiative heating (LZRH; Gettelman et al., 2004) to the cold point tropopause (CPT). The LZRH is

found at an almost constant value of 360 K, i.e. $\sim 15 \pm 0.5$ km (Gettelman, et al., 2004; Fueglistaler et al., 2008). The tropopause heights for both flights were derived from high resolution measurements of temperature performed aboard the gondola. Vertical profiles of temperature are shown in Fig. 2 with the CPT indicated. The CPT was higher and colder in June 2008 (16.78 km; -83.0 °C) than in June 2005 (16.25 km; -79.9 °C).

Since air parcels above the LZRH are expected to move slowly to the stratosphere (Gettelman et al., 2004), the HCl amounts potentially present above this level will be further transported into the stratosphere. Strong convection in combination with HCl tropospheric source areas arising from dechlorination of sea-salt aerosols (WMO 2007; Kim et al., 2008) or volcanoes (Edmonds et al., 2002) can influence the HCl amounts present in the TTL. Stratosphere-to-troposphere transport can also affect the chlorine content of the TTL (Marcy et al., 2004). Therefore trajectory calculations are a useful tool to determine if such upward or downward transport has occurred prior to SPIRALE measurements. Of course, one must keep in mind that subgrid convection is not resolved in three-dimensional trajectories (e.g. Berthet et al. 2007b) so that our calculations possibly miss advection due to individual convective cells.

Figure 3 shows the 7 day backward trajectories of air masses reaching the SPIRALE measurements vicinity in the 15–17.5 km altitude range (i.e. including the upper TTL and lower stratosphere) for the June 2005 and the June 2008 flights. According to this figure, the air masses sampled in June 2005 originated southwest and northwest of Teresina. The air masses probed by SPIRALE in 2005 at and above the LZRH did not undergo significant upward or downward transport at least 7 days before the flight. For June 2008, the backward trajectories reveal that air masses originated west (around 15.5 km) and east (around 17 km) of Teresina. Despite these distinct air mass origins, an agreement is found with the corresponding HCl values obtained in 2005 in the upper TTL. As in 2005, Fig. 3b also indicates that transport inside this region in June 2008 occurred predominantly at constant altitudes with no downward motion and limited upward motion prior to the SPIRALE flight. This reveals unfavourable conditions for fast transport of trace gases vertically from the troposphere to the TTL as well as transport of stratospheric air into the TTL. Since the TTL is an exchange zone, air masses in this region might be exposed to those from above. On short time-scales, episodic stratospheric intrusions may penetrate from the extra-tropics down to the TTL. Potential vorticity fields, which are useful tools to highlight such relatively “sporadic” phenomena (see, e.g. Waugh and Polvani, 2000), have been calculated over the few days preceding the SPIRALE observations and did not show any evidence for stratospheric

intrusions likely to affect the HCl amounts. Therefore these results suggest that the HCl amounts measured by SPIRALE in the TTL in June 2005 and June 2008 were not influenced by layers below or above this region on a short time scale. Thus HCl potentially present in the TTL appeared to be the result of photochemical degradations only, including those of VSLS. More precisely, from a simple calculation based on typical residence timescale of two months in the TTL we derived a contribution of CFC and other long-lived species to HCl budget lower than 1 pptv in this region. This negligible contribution was also indicated by Marcy et al. (2007). In addition, using the CH₃Cl lifetimes towards photolysis and reaction with OH, these authors have shown that the depletion of CH₃Cl over a 1–2 month period in the TTL is only 3–8 pptv.

Besides, the BONBON instrument performed a balloon flight on 8 June 2005 near Teresina (Laube et al., 2008). This cryogenic whole air sampler allows for the collection of several whole air samples at different altitudes, which are analysed by gas chromatography mass spectrometry after the flight. Backward trajectories associated with the BONBON flight presented the same characteristics as ours in the TTL region. This further supports the use of the VSLS mixing ratio values presented in their study in combination with our HCl measurements to assess the contribution of the VSLS to chlorine budget of the upper TTL.

3.2 SPIRALE in situ measurements of HCl in June 2005 and June 2008

For both flights, retrievals of volume mixing ratios have been performed using ascent and descent spectra, leading to four vertical profiles of HCl. Unfortunately, the ascent vertical profiles were sporadically affected by chemically polluted air arising from the gondola. Nevertheless, it has to be mentioned that they agree perfectly with the descent ones in the vertical ranges where they were not affected by this contamination. We only present the descent vertical profiles.

3.2.1 HCl measurements in the TTL

The HCl volume mixing ratios measured by SPIRALE in the upper TTL are shown in the inset of Fig. 4. They are below the detection limit for both flights, i.e. below 30 pptv on 22 June 2005 and below 20 pptv on 10 June 2008, on average over the whole upper TTL. These lower limits of detection correspond to a signal-to-noise ratio of one with the noise defined as the 2σ precision of the signal. The systematic errors have been evaluated to negligibly contribute ($< 6\%$) to the overall uncertainties in the TTL and up to 21 km, consistently with

our previous paper (Moreau et al., 2005), so that the precisions reported as detection limits in the TTL are the only important uncertainties. These detection limits are found to be variable with altitude because of optical interference fringes. These fringes generate an undulating background structure on the signal, which is sometimes mistaken for the HCl ro-vibrational line. Consequently the detection limits quoted above are the result of smoothing the signal with a moving average over 500 m altitude to lower them a maximum. In addition, this reduces their variations over the whole altitude range of the upper TTL to less than 20% (2σ). In the inset of Fig. 4, the shaded areas (in red and blue for 2005 and 2008 profiles, respectively) represent the ranges of HCl possible values, between 15 km and the first altitude points where HCl has been unambiguously detected, i.e. at 18.6 km in the 2005 flight and at 17.7 km in the 2008 flight.

Thus the HCl content in this region was very low in June 2005 and June 2008. Besides a higher detection limit for the 2005 measurements due to a poorer laser diode quality, the HCl upper limit values did not change dramatically, though being performed at a three year interval. These low values are in agreement with those presented by Marcy et al. (2007) around the LZRH (at approximately 15 km). These authors reported HCl mixing ratios ranging from about 0 to 40 pptv at the LZRH, and gradually increasing to 20–80 pptv at the top of the TTL. However their more elevated HCl mixing ratios were attributed to mixing of stratospheric air in the TTL, as revealed by enhanced O_3 amounts. Thus a clear tendency in the vertical profile of HCl with increasing values toward those typical of the stratosphere is to be expected as a consequence of a significant stratospheric influence. Given that our vmr values were below SPIRALE detection limit (≤ 30 pptv) for the whole range of the upper TTL and without significant increase toward stratospheric values, they reasonably suggest a weak or insignificant contribution of stratospheric air at the time of our observations. Since our measurements were also negligibly affected by tropospheric air (see Sect. 3.1), we conclude that they provide a reasonable quantification of HCl under typical background conditions. Moreover, we confirm that in the absence of convection, HCl coming from the VSLS degradation in the lower and middle troposphere is rather removed by scavenging by clouds and aerosols before being transported into the TTL (WMO, 2007).

Such low amounts of HCl reveal important insights into the chlorine content of the TTL, at least at the time of our observations, especially with regards to the contribution of chlorinated VSLS. From this mean upper limit of 25 ± 5 pptv for HCl, a CH_3Cl mean contribution of 5 ± 3 pptv (Marcy et al., 2007; see Sect. 3.1) should be subtracted, indicating that no more than

20±5 pptv of VSLS is converted into HCl in the TTL. This represents the maximum contribution of VSLS in the form of final degradation product to stratospheric chlorine. Hence chlorinated VSLS are essentially present in their source and intermediate product gas forms in this region. Then summing this range of HCl values (0 to 20±5 pptv) with the value of 49±6 pptv for total chlorine coming from tropospheric VSL SGs measured in situ under the same conditions (Laube et al., 2008) and with a COCl₂ contribution to VSLS of 0–(33±11) pptv (Fu et al., 2007; see Sect. 1), we can estimate a total contribution of VSLS to stratospheric chlorine ranging from about 45 to 125 pptv if all the associated uncertainties are accounted for, or in other words of about 85±40 pptv by simply averaging the lower and higher limits of this range. This refines the estimated 50–100 pptv range of WMO (2007), which was not taking into account the final VSL PG (HCl) due to a lack of measurements. However it should be stated that this estimate is based on only two balloon flight observations at the same location and during the same season. So, further data are still required.

3.2.2 HCl measurements in the lower and middle stratosphere

Between the CPT (16.25 km in 2005 and 16.78 in 2008) and 31 km, both the 2005 and 2008 vertical profiles of HCl show a monotonic increase with altitude. This can be explained as a result of the reaction of Cl with CH₄ following photolyses and reactions with radicals (e.g., O(¹D), OH) of chlorinated source gases rising into the tropical stratosphere. Between 21 and 31 km, both vertical profiles agree very well with each other within the estimated overall uncertainties of 6%. One remarkable feature revealed by the high resolution of the SPIRALE measurements (shown in Fig. 4) is a specific layer visible between 19 and 21 km on the vertical profile of the June 2008 flight, with enriched values of HCl compared to those of June 2005. In this layer, the average values were 0.34±0.04 ppbv in June 2008 and 0.22±0.09 ppbv in June 2005. In addition, temperature values in this layer were significantly higher compared to those obtained in June 2005. The average values were –64.2±1.8 °C in June 2008 and –68.6±1.7 °C in June 2005. These 2008 HCl and temperature values are higher than typical tropical ones and shifted toward expected mid-latitude ones.

In order to investigate the origin of these differences, potential vorticity (PV) maps have been calculated using the “Modèle Isentrope de transport Méso-échelle de l’Ozone Stratosphérique par Advection” (MIMOSA) contour advection model (Hauchecorne et al., 2002). This model performs high resolution advection calculations based on the ECMWF wind fields to provide

PV fields on isentropic surfaces. These PV maps give information about the location of the SPIRALE measurements relative to the different dynamical barriers. Distributions of PV have been calculated at the time of SPIRALE measurements in the 440 K to 500 K range (corresponding to the 19–21 km altitude range) every 5 K. Figure 5 shows the PV maps derived at 465 K (~ 19.5 km) on (a) 22 June 2005 and (b) 10 June 2008. On each map, the instrument location is indicated by a white cross. It appears that SPIRALE sampled air masses of low PV values on 22 June 2005 and was located on the south side of the strong dynamical barrier (marked by a high PV contour gradient around $0\text{--}5^\circ\text{N}$). On 10 June 2008 the situation was strongly different as SPIRALE sampled air masses on the north side of this barrier (marked by a high PV contour gradient around $15\text{--}20^\circ\text{S}$) with much higher PV values. Interestingly, the PV map of 10 June 2008 does not show a clear filament coming from mid-latitudes as higher HCl values could have suggested. Another explanation for this phenomenon could come from the influence of the different quasi biennial oscillation (QBO) phases in which the two flights occurred. In the altitude range of interest, the 2008 flight took place in a well-established easterly phase whereas in 2005 the flight was performed at the end of a westerly QBO-phase (see <http://www.geo.fu-berlin.de/en/met/ag/strat/produkte/qbo/index.html>). Based on the study of Chen et al. (2005), for pressures larger than 50 hPa (below ~ 21 km), the easterly and westerly QBO phase are not associated with the same induced circulation. During the easterly phase, the tropical region is characterized by a convergent wind flow from higher latitudes. As a consequence, the SPIRALE instrument might have captured the effect of this easterly QBO phase with air masses under the influence of mid-latitude air at these low altitude levels leading to higher HCl values.

Between 21 and 30 km, both the 2005 and 2008 SPIRALE measurements agree very well with each other (see Fig. 4). This good consistency suggests an atmospheric state without strong dynamical and chemical perturbations over the middle tropical stratosphere. At these altitudes, our measurements were made in very favourable conditions for direct absorption detection because of the higher HCl vmr values and the lower pressure reducing the ro-vibrational line broadness. We find vmr values ranging from 0.37 ± 0.05 ppbv at 21 km to 1.49 ± 0.09 ppbv at 30 km for 2005 and 2008, on average. These results are in fairly good agreement with previous measurements for $30^\circ\text{S}\text{--}30^\circ\text{N}$ during 2004 by ACE-FTS, yielding 0.50 ± 0.14 ppbv of HCl at 20 km and 1.8 ± 0.3 ppbv at 30 km (Nassar et al., 2006; Mahieu et al., 2008), with ACE-FTS measuring about 20% more than SPIRALE at 30 km. Additionally

it has to be mentioned that the two SPIRALE measurements performed at only three years interval cannot confirm the current slow decay in chlorine content expected since 2000 (WMO, 2007).

3.3 Comparison of SPIRALE with MLS measurements

In this section we compare SPIRALE HCl measurements with those from MLS obtained during the Aura satellite overpass on the days of the SPIRALE flights. On 22 June 2005 and 9 June 2008, a set of several HCl measurements from MLS are available in the neighbourhood of the SPIRALE measurement locations. On 22 June 2005, HCl measurements from MLS were separated from those of SPIRALE by ~ 455 km and were acquired only 3 hours after the flight. The spatial and temporal differences were larger on 9 June 2008, as the MLS measurements were performed ~ 11 hours before the SPIRALE flight and ~ 1000 km away. Therefore, in order to ensure the consistency of the comparisons, the dynamical situation at the time and location of each measurement was examined using PV maps derived from MIMOSA model. Distributions of PV have been calculated over the isentropic surface levels listed in Tables 1a and 1b and corresponding to each pressure level of the MLS measurements. As an illustration, Fig. 6a and 6b present PV maps derived from MIMOSA at 570 K (~ 23.5 km) and 753 K (~ 28.6 km) at the time of MLS measurements (22 June 2005 at 16:00 UT). The black crosses denote all the geographical locations of the available HCl measurements of MLS obtained on that day. Also shown is the location of the SPIRALE flight (indicated by a white cross), which occurred 3 hours earlier. Clearly, in both cases, three MLS measurements out of six are found to be relevant with SPIRALE data. Indeed, at 570 K (Fig. 6a) SPIRALE and three MLS measurements are located southward of the weak dynamical barrier and are in the same PV range; at 753 K (Fig. 6b) the PV values are similar for SPIRALE and three MLS measurement locations only. Following the same approach, the MLS measurements made on 9 June 2008 were selected based on the analysis of MIMOSA output PV-maps on 9 and 10 June 2008. Table 1a and 1b summarize the results of the data set averaging the selected individual measurements. Furthermore, in order to take into account the difference in the vertical resolution of the two instruments, a triangular weighting function of width equal to 3 km at the base (corresponding to the MLS estimated vertical resolution) was applied to SPIRALE measurements. HCl vertical profiles of both instruments are shown in Fig. 7a and 7b. In June 2008, the negative values of MLS retrieved at 100 hPa were excluded.

Between 46.4 hPa and 10.0 hPa (i.e. ~21 km and 31 km) the percentage differences are $0.4 \pm 5.5\%$ on average for June 2005 and $6.5 \pm 26.8\%$ on average for June 2008. Despite the major differences between the remote and in situ methods and the geographical distance between the two measurements, these comparisons indicate a very good agreement between SPIRALE and MLS in the tropical middle stratosphere, without any systematic bias. Low HCl mixing ratios for pressures larger than 46.4 hPa (< 21.1 km) lead to a poorer agreement between the two instruments where the MLS HCl mixing ratios are less accurate (see section 2.2). A comparison of MLS HCl measurements with in situ aircraft ones has been performed up to ~18.8 km (68 hPa) and revealed a rather mediocre agreement (Froidevaux et al., 2008). In the same study, other remote (MkIV, FIRS-2) and in situ tunable laser diode (ALIAS-II) balloon-borne measurements yielded good agreement ($\leq 10\%$ difference) with those of MLS from the middle to the upper stratosphere (≥ 21.1 km) where HCl abundances are larger, but again, poorer agreement (about 20 to 40% difference) at lower altitudes. As a conclusion, MLS measurements of HCl are essentially valid in the tropical middle and upper stratosphere, as demonstrated by SPIRALE and other balloon-borne instruments.

Froidevaux et al. (2008) also compared the MLS HCl measurements to other satellite instruments (HALOE and ACE-FTS). They found MLS HCl values ~7 to 20% larger than those of HALOE for the whole stratosphere, consistent with previous studies illustrating a similar offset in HALOE measurements (Russell et al., 1996; McHugh et al., 2005). Over a great range of latitudes and longitudes including thousands of collocated measurements, ACE HCl values have been shown to be 2 to 10% larger than MLS ones from 50 to 10 hPa (~21–31 km) and from 1 to 0.2 hPa (~48–55 km). On the other hand, a SPIRALE single profile recorded at high latitude (near Kiruna, 67.6°N–21.5°E) in January 2006 was compared to a ACE-FTS profile collocated 413 km away. The agreement was fairly good in the altitude range where the SPIRALE HCl measurements were not perturbed by the presence of a polar stratospheric cloud (Grossel et al., submitted), i.e. from 16.5 to 19.5 km and from 23.5 to 27.5 km, but with a slight positive bias (ACE-SPIRALE) of about 4–11%. In summary, ACE measurements are larger by about $7 \pm 4\%$ than SPIRALE and MLS values between 21 and 31 km height and than MLS values between 48 and 55 km. Among these satellite measurements at about 53 km, the MLS value were found in excellent agreement with calculated HCl vmr based on tropospheric measurements of ground-based networks and modelling including long-lived source gases and 100 pptv of VSLS contribution (Froidevaux et al. 2006), whereas the ACE values were larger than calculated HCl values by about 200 pptv. The very good

agreement between SPIRALE and MLS measurements suggests further evidence for the VSLs contribution of about 85 ± 40 pptv that we derived in the TTL from the present analysis, even if satellite accuracy cannot constrain this VSLs contribution to better than 200 pptv.

4 Conclusions

Hydrogen chloride (HCl) has been measured in situ for the first time in the tropical tropopause layer (TTL) and the tropical stratosphere (5.1°S – 42.9°W), by the infrared tunable diode laser spectrometer balloon-borne instrument SPIRALE. Two vertical profiles were obtained at three year interval (in June 2005 and June 2008), from 15 to 31 km height, with very high vertical resolution. These measurements allowed for a study of the HCl content in the TTL and the tropical middle stratosphere, as well as an investigation of the total contribution from VSLs to stratospheric chlorine content. In the upper TTL, HCl mixing ratios were below 30 pptv in June 2005 and below 20 pptv in June 2008, neither influenced by tropospheric nor stratospheric air. By combining these HCl vmr with a VSL source gas contribution to chlorine of 49 ± 6 pptv derived from another balloon-borne instrument performed on 8 June 2005 near Teresina under similar atmospheric conditions (Laube et al., 2008) and a 33 ± 11 pptv contribution at most from phosgene COCl_2 (Fu et al., 2007), an estimate of 45 to 125 pptv (or 85 ± 40 pptv) for the total VSLs contribution to stratospheric chlorine is inferred. Thus, even though the SPIRALE measurements have limited spatial sampling, they lead us to conclude that the current estimated contribution of 50–100 pptv from VSLs to stratospheric chlorine presented in WMO (2007) is approximately correct.

From 19 to 21 km height in the 2008 flight, SPIRALE sampled air masses of significantly enhanced HCl and temperature values. These anomalies have been tracked and lead to the reasonable assumption that they may come from transport of mid-latitude air into the tropics induced by the quasi-biennial oscillation.

From the lower to the middle stratosphere (21–31 km), SPIRALE HCl measurements are found to be in excellent agreement with each other as well as with those from Aura MLS instrument, acquired in the neighbourhood of SPIRALE locations. This consolidates the reliability of the tropical MLS measurements of HCl in this altitude range. Our result regarding a VSLs contribution of 85 ± 40 pptv to stratospheric chlorine supports the previous agreement between MLS-inferred upper stratospheric total chlorine and model chlorine, taking into account about 100 pptv from VSLs, although satellite results do not constrain the VSLs contribution to better than 200 pptv.

As a conclusion, the present paper, based on HCl in situ measurements combined with examination of dynamical conditions, helps to quantify the influence of VSLs on the stratospheric chlorine content as required by WMO (2007). Finally further investigations in the TTL and tropical stratosphere would help to quantify the influence of season, location and deep convection on this contribution.

Acknowledgements

The authors thank G. Moreau (LPC2E) for fruitful discussions, the LPC2E SPIRALE technical team (L. Pomathiod, B. Gaubicher, M. Chartier, G. Chalumeau, G. Jannet, S. Chevrier, M.-A. Drouin) for the instrument preparation, the CNES balloon team for successful operations, and A. Hauchecorne for providing the MIMOSA advection model data. The authors also thank the European Space Agency (ESA) for funding the 2005 flight as part of the Envisat validation program and the European Commission for funding the 2008 flight through the Integrated Project SCOUT-O3 (505390-GOCE-CT-2004).

References

Bernath, P. F., McElroy, C. T., Abrams, M. C., Boone, C. D., Butler, M., Camy-Peyret, C., Carleer, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Colin, R., DeCola, P., DeMazière, M., Drummond, J. R., Dufour, D., Evans, W. F. J., Fast, H., Fussen, D., Gilbert, K., Jennings, D. E., Llewellyn, E. J., Lowe, R. P., Mahieu, E., McConnell, J. C., McHugh, M., McLeod, S. D., Michaud, R., Midwinter, C., Nassar, R., Nichitiu, F., Nowlan, C., Rinsland, C. P., Rochon, Y. J., Rowlands, N., Semeniuk, K., Simon, P., Skelton, R., Sloan, J. J., Soucy, M.-A., Strong, K., Tremblay, P., Turnbull, D., Walker, K. A., Walkty, I., Wardle, D. A., Wehrle, V., Zander, R., and Zou, J.: Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S01, doi:10.1029/2005GL022386, 2005.

Berthet, G., Huret, N., Lefèvre, F., Moreau, G., Robert, C., Chartier, M., Catoire, V., Barret, B., Pisso, I., and Pomathiod, L.: On the ability of chemical transport models to simulate the vertical structure of the N₂O, NO₂ and HNO₃ species in the mid-latitude stratosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1599-1609, 2006.

Berthet, G., Renard, J.-B., Catoire, V., Chartier, M., Robert, C., Huret, N., Coquelet, F., Bourgeois, Q., Rivière, E. D., Barret, B., Lefèvre, F., and Hauchecorne, A.: Remote sensing measurements in the polar vortex: comparison to in situ observations and implications for the simultaneous retrievals and analysis of the NO₂ and OClO species, *J. Geophys. Res.*, 112, D21310, doi:10.1029/2007JD008699, 2007a.

Berthet, G., Esler, J. G., and Haynes, P. H.: A Lagrangian perspective of the tropopause and the ventilation of the lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 112, D18102, doi:10.1029/2006JD008295, 2007b.

Cooper, D. E., and Warren, R. E.: Two-tones optical heterodyne spectroscopy with diode lasers: Theory of line shapes and experimental results, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4, 470–480, 1987.

Chen, Y., Shi, C. and Zheng, B.: HCl Quasi-Biennial Oscillation in the stratosphere and a comparison with ozone QBO, *Adv. Atmos. Sci.*, 22 (5), 751–758, 2005.

Edmonds, M., Pyle, D., and Oppenheimer, C.: HCl emissions at Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies, during a second phase of dome building: November 1999 to October 2000, *B. Volcanol.*, 64, 21–30, 2002.

Engel, A., Mobius, T., Haase, H.-P., Bonisch, H., Wetter, T., Schmidt, U., Levin, I., Reddmann, T., Oelhaf, H., Wetzell, G., Grunow, K., Huret, N., and Pirre, M.: Observation of mesospheric air inside the arctic stratospheric polar vortex in early 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 267–282, 2006.

Folkens, I., Loewenstein, M., Podolske, J., Oltmans, S. J., and Proffitt, M.: A barrier to vertical mixing at 14 km in the tropics: Evidence from ozonesondes and aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, 104(D18), 22 095–22 102, 1999.

Froidevaux, L., Livesey, N. J., Read, W. G., Salawitch, R. J., Waters, J. W., Rinsland, Drouin, B., Walker, MacKenzie, I. A., Pumphrey, H. C., Bernath, P., Boone, C., Nassar, R., Montzka, S., Elkins, J., Cunnold, D., and Waugh, D.: Temporal decrease in atmospheric chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, 22, L23812, doi:10.1029/2006GL027600, 2006.

Froidevaux, L., Jiang, Y. B, Lambert, A., Livesey, N. J., Read, W. G., Waters, J. W., Fuller, R. A., Marcy, T. P., Popp, P. J., Gao, R. S., Fahey, D.W., Jucks, K. W., Stachnik, R. A., Toon, G. C., Christensen, L. E., Webster, C. R., Bernath, P.F., Boone, C.D., Walker, K. A., Pumphrey, H. C., Harwood, R. S., Manney, G. L., Schwartz, M. J., Daffer, W. H., Drouin, B. J., Cofield, R. E., Cuddy, D. T., Jarnot, R. F., Knosp, B. W., Perun, V. S., Synder, W. V., Stek, P. C., Thurstans, R. P., and Wagner, P.A.: Validation of Aura Microwave Limb Sounder HCl measurements, *J Geophys Res*, 113, D15S25, doi :10.1029/2007JD009025, 2008.

Fu, D., Boone, C. D., Bernath, P. F., Walker, K. A., Nassar, R., Manney, G. L., and McLeod, S. D.: Global phosgene observations from the Atmospheric Chemistry Experiment (ACE) mission, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L17815, doi:10.1029/2007GL029942, 2007.

Fueglistaler, S., Dessler, A. E., Dunkerton, T. J., Folkens, I., Fu, Q., and Mote, P.W.: Tropical Tropopause Layer, *Rev. Geophys.*, 47, RG1004, doi:10.1029/2008RG000267, 2008.

Gettelman, A., Forster, P. M. de F., Fujiwara, M., Fu, Q., Vomel, H., Gohar, L. K., Johanson, C., and Ammerman, M.: Radiation balance of the tropical tropopause layer, *J. Geophys. Res.*, 109, D07103, doi:10.1029/2003JD004190, 2004.

Grossel A., Huret, N., Catoire, V., Berthet, G., Renard, J.-B., Robert, C. and Gaubicher, B.: In situ balloon-borne measurements of HNO₃ and HCl stratospheric vertical profiles influenced by PSC formation during winter 2006, *J. Geophys. Res.*, submitted.

Hauchecorne, A., Godin, S., Marchand, M., Heese, B., and Souprayen, C.: Quantification of the Transport of Chemical Constituents from the Polar Vortex to Middle Latitudes in the Lower Stratosphere using the High-Resolution Advection Model MIMOSA and Effective Diffusivity, *J. Geophys. Res.*, 107, 8289–8302, 2002.

Huret, N., Pirre, M., Hauchecorne, A., Robert, C., and Catoire, V.: On the vertical structure of the stratosphere at midlatitudes during the first stage of the polar vortex formation and in the polar region in the presence of a large mesospheric descent, *J. Geophys. Res.*, 111, D06111, doi:10.1029/2005JD006102, 2006.

Kim, S. Huey, L. G., Stickel, R. E., Pierce, R. B., Chen, G., Avery, M. A., Dibb, J. E., Diskin, G. S., Sachse, G. W., McNaughton, C. S., Clarke, A. D., Anderson, B. E., and Blake, D. R.: Airborne measurements of HCl from the marine boundary layer to the lower stratosphere over the North Pacific Ocean during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 3563–3595, 2008.

Laube, J.C., Engel, A., Bönisch, H., Möbius, T., Worton, D.R., Sturges, W. T., Grunow, K., and Schmidt, U.: Contribution of very short-lived substances to stratospheric chlorine and bromine in the tropics – a case study, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7325–7334, 2008.

Livesey, N. J., Read, Lambert, A., Cofield, R.E., Cuddy, D.T., Froidevaux, L., Fuller, R.A., Jarnot, R.F., Jiang, J.H., Jiang, Y.B., Knosp, B.W., Kovalenko, L.J., Pickett, H.M., Pumphrey, H.C., Santee, M.L., Schwartz, M.J., Stek, P.C., Wagner, P.A., Waters, J.W., and Wu, D.L.:

Version 2.2 level 2 data quality and description document, Tech. Rep. JPL D-33509, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif., 2007.

McHugh, M., B. Magill, K. A. Walker, C. D. Boone, P. F. Bernath, and J. M. Russell III, Comparison of atmospheric retrievals from ACE and HALOE, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L15S10, doi:10.1029/2005GL022403, 2005.

Mahieu, E., Duchatelet, P., Demoulin, P., Walker, K. A., Dupuy, E., Froidevaux, L., Randall, C., Catoire, V., Strong, K. Boone, C. D., Bernath, P. F., Blavier, J.-F., Blumenstock, T., Coffey, M., De Maziere, M., Griffith, D., Hannigan, J., Hase, F., Jones, N., Jucks, K. W., Kagawa, A., Kasai, Y., Mébarki, Y., Mikuteit, S., Nassar, R., Notholt, J., Rinsland, C. P., Robert, C., Schrems, O., Senten, C., Smale, D., Taylor, J., Tétard, C., Toon, G. C., Warneke, T., Wood, S.W., Zander, R., and Servais, C.: Validation of ACE-FTS v2.2 measurements of HCl, HF, CCl₃F and CCl₂F₂ using space-, balloon- and ground-based instrument observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6199–6221, 2008.

Marcy, T.P., Fahey, D.W., Gao, R.S., Popp, P.J., Richard, E.C., Thompson, T.L., Rosenlof, K.H., Ray, E.A., Salawitch, R.J., Atherton, C.S., Bergmann, D.J., Ridley, B.A., Weinheimer, A.J., Loewenstein, M., Weinstock, E.M. and Mahoney, M.J.: Quantifying stratospheric ozone in the upper troposphere with in situ measurements of HCl, *Science*, 304, 261–265, 2004.

Marcy, T.P., Popp, P.J., Gao, R.S., Fahey, D.W., Ray, E.A., Richard, E.C., Thompson, Atlas, E.L., Loewenstein, M., Wofsy, S.C., Park, S., Weinstock, E.M., Swartz, W.H. and Mahoney, M.J.: Measurements of trace gases in the tropical tropopause layer, *Atmos. Environ.*, 41, 7253–7261, 2007.

Mébarki, Y., Catoire, V., Berthet, G., Huret, N., and Robert, C.: More evidence for very short-lived substance contribution to stratospheric chlorine inferred from HCl balloon-borne in situ measurements in the tropics. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 16163-16195, 2009.

Michelsen, H., Salawitch, R.J., Gunson, M.R., Aellig, C., Kämpfer, N., Abbas, M. M., Brown, T.L., Chang, A.Y., Goldman, A., Irion, F.W., Newchurch, M.J., Rinsland, C.P., Stiller, G.P. and Zander, R.: Stratospheric chlorine partitioning: Constraints from shuttle-borne measurements of [HCl], [ClNO₃], and [ClO], *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2361–2364, 1996.

Moreau G., Robert, C., Catoire, V., Chartier, M., Camy-Peyret, C., Huret, N., Pirre, M., Pomathiod, L., and Chalumeau, G.: SPIRALE: A multispecies in situ balloon-borne experiment with six tunable diode laser spectrometers, *Appl. Opt.*, 44(28), 5972– 5989, 2005.

Müller, R., Tilmes, S., Grooß, J.-U., Engel, A., Oelhaf, H., Wetzol, G., Huret, N., Pirre, M., Catoire, V., Toon, G and Nakajima, H.: Impact of mesospheric intrusions on ozone-tracer relations in the stratospheric polar vortex, *J. Geophys. Res.*, 112, D23307, doi:10.1029/2006JD008315, 2007.

Nassar, R., Bernath, P. F., Boone, C. D., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Dufour, G., Froidevaux, L., Mahieu, L., McConell, J. C., McLeod, S. D., Murtagh, D. P., Rinsland, C. P., Semeniuk, K., Skelton, R., Walker, K. A., and Zander, R.: A global inventory of stratospheric chlorine in 2004, *J. Geophys. Res.*, 111, D22312, doi:10.1029/2006JD007073, 2006.

Pirre, M., Pissot, I., Maréchal, V., Catoire, V., Mébarki, Y. and Robert, C.: Intrusion of recent air in midlatitude stratosphere revealed by in situ tracer measurements and trajectory calculations, *J. Geophys. Res.*, 113, D11302, doi: 10.1029/2007JD009188, 2008.

Renard, J.-B., Berthet, G., Brogniez, C., Catoire, V., Fussen, D., Goutail, F., Oelhaf, H., Pommereau, J.-P., Roscoe, H.K., Wetzol, G., Chartier, M., Robert, C., Ballois, J.-Y., Verwaerde, C., Auriol, F., François, P., Gaubicher, B., and Wursteisen, P.: Validation of GOMOS-Envisat vertical profiles of O₃, NO₂, NO₃, and aerosol extinction using balloon-borne instruments and analysis of the retrievals, *J. Geophys. Res.*, 113, A02302, doi:10.1029/2007JA012345, 2008.

Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown Jr., L. R., Chackerian, C., Chance, K., Coudert, L. H., Carleer, M. R., Dana, V., Devi, V. M., Flaud, J.-M., Gamache, R. R., Goldman, A., Hartmann, J.-M., Jucks, K. W., Maki, A. G., Mandin, J. Y., Massie, S. T., Orphal, J., Perrin, A., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Tennyson, J., Tolchenov, R. N., Toth, R. A., Vander Auwera, J., Varanasi, P., and Wagner, G.: The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 96, 139–204, doi:10.1016/j.jqsrt.2004.10.008, 2005.

Russell III, J. M., Gordley, L. L., Park, J. H., Drayson, S. R., Hesketh, W. D., Cicerone, R. J., Tuck, A. F., Frederick, J. E., Harries, J. E., and Crutzen, P. J.: The Halogen Occultation Experiment, *J. Geophys. Res.*, 98(D6), 10777–10797, doi:10.1029/93JD00799, 1993.

Russell, J. M. III, Deaver, L. E., Luo, M., Park, J. H., Gordley, L. L., Tuck, A. F., Toon, G. C., Gunson, M. R., Traub, W. A., Johnson, D. G., Jucks, K. W., Murcray, D. G., Zander, R., Nolt, I., and Webster, C. R.: Validation of Hydrogen Chloride Measurements made by HALOE from the UARS Platform, *J. Geophys. Res.*, 101, D6, 10.151–10.162, 1996.

Stohl, A., Wotawa, G., Seibert, P. and Kromp-Kolb, H.: Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *J. Appl. Meteor.*, 34, 2149–2165, 1995.

Toon, G. C., Blavier, J.-F., Sen, B. and Drouin, B. J.: Atmospheric COCl_2 measured by solar occultation spectrometry, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2835–3838, 2001.

Urban, J., Lautie, N., Flochmoen, E. L., Jimenez, C., Eriksson, P., de La Noe, J., Dupuy, E., Amraoui, L. E., Frisk, U., Jegou, F., Murtagh, D., Olberg, M., Ricaud, P., Camy-Peyret, C., Dufour, G., Payan, S., Huret, N., Pirre, M., Robinson, A. D., Harris, N. R. P., Bremer, H.,

Kleinbohl, A., Kullmann, K., Kunzi, K., Kuttippurath, J., Ejiri, M. K., Nakajima, H., Sasano, Y., Sugita, T., Yokota, T., Piccolo, C., Raspollini, P., and Ridolfi, M.: Odin/SMR limb observations of stratospheric trace gases: Validation of N₂O, *J. Geophys. Res.*, 110, D09301, doi: 10.1029/2004JD005394, 2005a.

Wang, D. Y., Hopfner, M., Blom, C. E., Ward, W. E., Fischer, H., Blumenstock, T., Hase, F., Keim, C., Liu, G. Y., Mikuteit, S., Oelhaf, H., Wetzell, G., Cortesi, U., Mencaraglia, F., Bianchini, G., Redaelli, G., Pirre, M., Catoire, V., Huret, N., Vigouroux, C., De Mazière, M., Mahieu, E., Demoulin, P., Wood, S., Smale, D., Jones, N., Nakajima, H., Sugita, T., Urban, J., Murtagh, D., Boone, C. D., Bernath, P. F., Walker, K. A., Kuttippurath, J., Kleinbohl, A., Toon, G., and Piccolo, C.: Validation of MIPAS HNO₃ operational data, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4905–4934, 2007.

Waters, J.W., Froidevaux, L., Harwood, R. S., Jarnot, R. F., Pickett, H. M., Read, W. G., Siegel, P. H., Cofield, R. E., Filipiak, M. J., Flower, D. A., Holden, J. R., Lau, G. K., Livesey, N. J., Manney, G. L., Pumphrey, H. C., Santee, M. L., Wu, D. L., Cuddy, D. T., Lay, R. R., Loo, M. S., Perun, V. S., Schwartz, M. J., Stek, P. C., Thurstans, R. P., Boyles, M. A., Chandra, K. M., Chavez, M. C., Chen, G.-S., Chudasama, B. V., Dodge, R., Fuller, R. A., Girard, M. A., Jiang, J. H., Jiang, Y., Knosp, B. W., LaBelle, R. C., Lam, J. C., Lee, K. A., Miller, D., Oswald, J. E., Patel, N. C., Pukala, D. M., Quintero, O., Scaff, D. M., Van Snyder, W., Tope, M. C., Wagner, P. A., and Walch, M. J.: The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura satellite, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 44(5), 1075–1092, doi:10.1109/TGRS.2006.873771, 2006.

Waugh, D., and Polvani, L.: Climatology of Intrusions into the Tropical Upper Troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 27(23), 3857-3860, 2000.

Wolff, M. A., Kerzenmacher, T. Strong, K., Walker, K. A., Toohey, M., Dupuy, E., Bernath, P.F., Boone, C. D., Brohede, S., Catoire, V., Von Clarmann, T., Coffey, M., Daffer, W. H., De Mazière, M., Duchatelet, P., Glatthor, N., Griffith, D. W. T., Hannigan, J., Hase,

F., Höpfner, M., Huret, N., Jones, Jucks, N. K., Kagawa, A., Kasai, Y., Kramer, I., Küllmann, H., Kuttippurath, J., Mahieu, E., Manney, G., McElroy, C. T., McLinden, C., Mébarki, Y., Mikuteit, S., Murtagh, D., Piccolo, C., Raspollini, P., Ridolfi, M., Ruhnke, R., Santee, M., Senten, C., Smale, D., Tétard, C., Urban, J., and S. Wood: Validation of HNO_3 , ClONO_2 , and N_2O_5 from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS), *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3529–3562, 2008.

WMO (World Meteorological Organization), United Nations Environment Programme, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 50, Geneva, Switzerland, 2007.

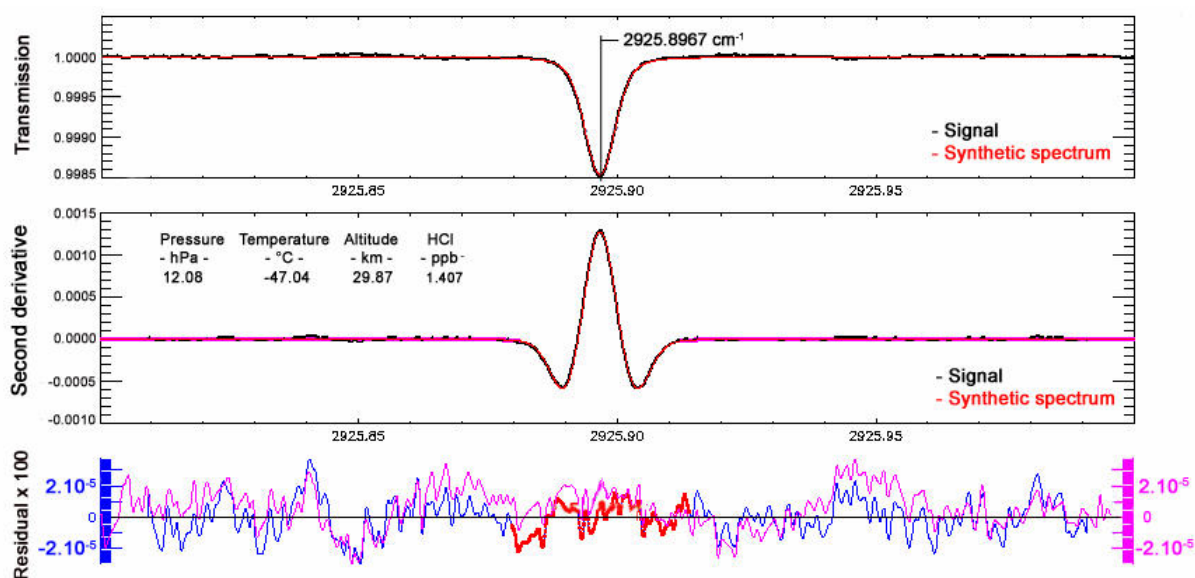


Fig. 1. Retrieval of HCl near 2925.9 cm^{-1} from spectra obtained on 10 June 2008 at 12.08 hPa ($\sim 29.87 \text{ km}$). The signal is the average of 3 consecutive spectra over 3.3 s. The optical path length is 430.78 m. Top: Experimental transmission (black curve) with the retrieval of the baseline and synthetic spectrum (red curve); Middle: Second derivative of the synthetic and experimental spectra; Bottom: Residual of the direct absorption signal (pink line) and of the second derivative signal (blue line). Statistical precision on the fit is 1.6 % (2σ).

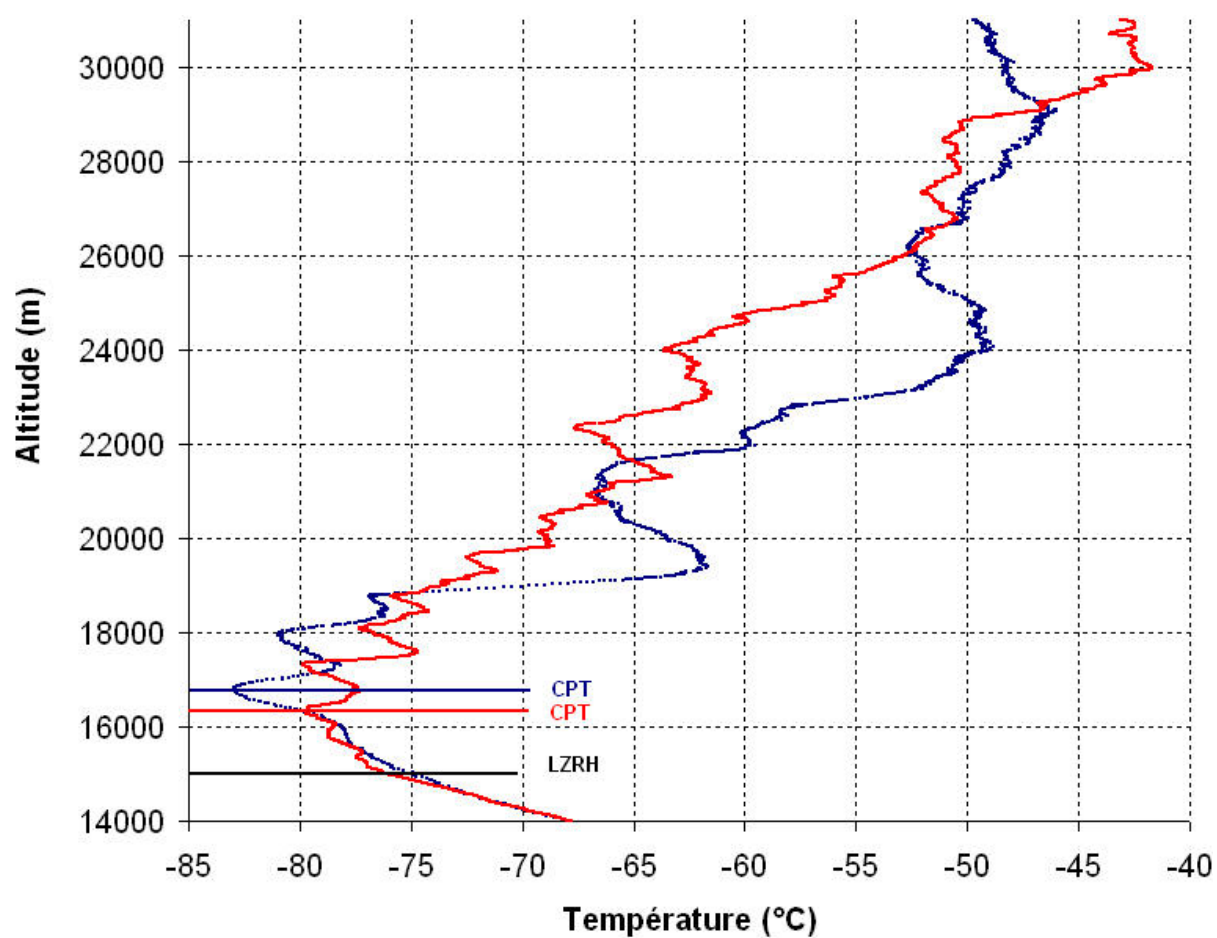


Fig. 2. Vertical profiles of temperature measured on the payload during the June 2005 flight (red line) and the June 2008 flight (blue line). The cold points (CPT) and level of zero radiative heating (LZRH) are indicated on each profile.

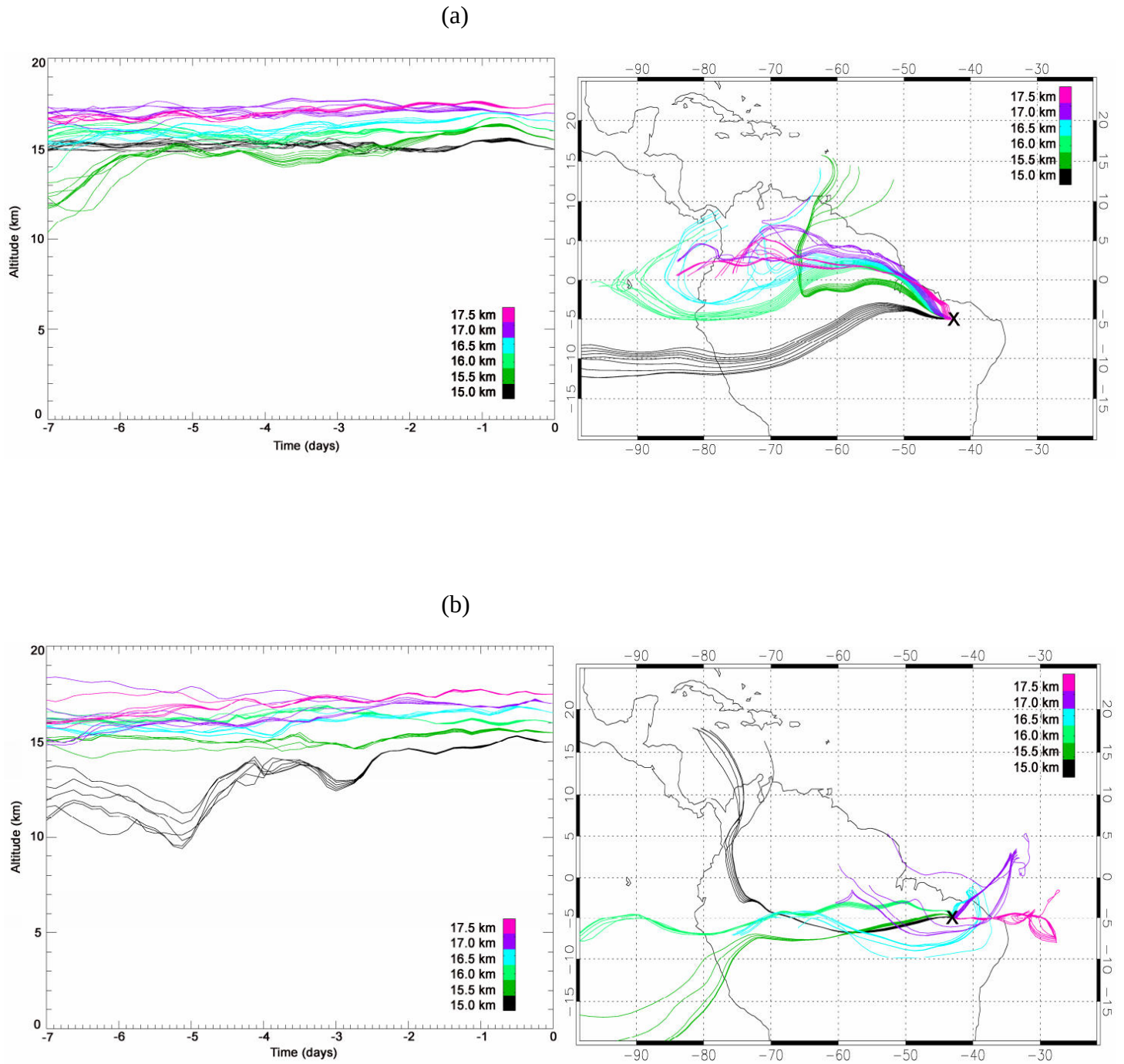


Fig. 3. Seven-day backward trajectories associated with SPIRALE measurements on **(a)** 22 June 2005 at 12:00 UT and **(b)** 10 June 2008 at 03:00 UT. The different trajectory colours indicate the altitude ranges. Left panels represent the altitude evolution with Time = 0 corresponding to the time of measurements. Right panels represent the geographical locations of the air masses along the trajectories ending at the measurement location, near Teresina (indicated by a black cross).

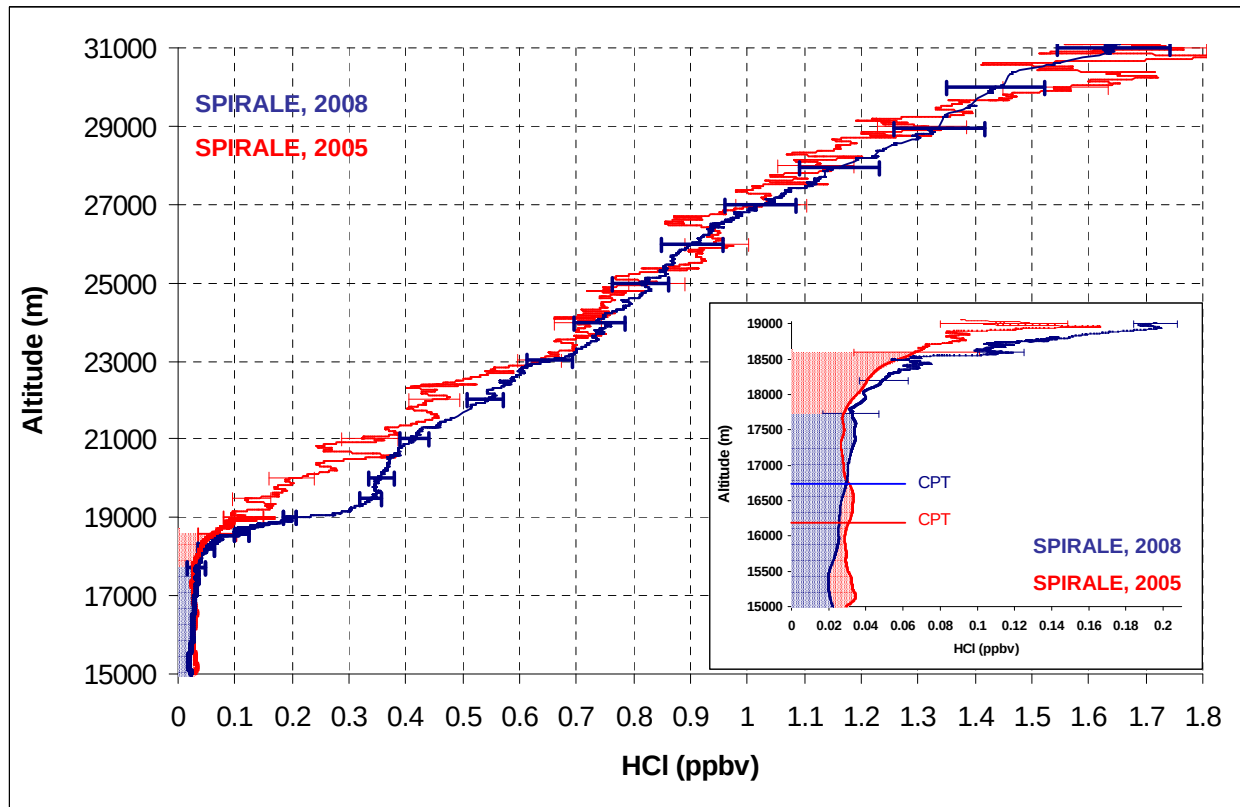


Fig. 4. Vertical profiles of HCl volume mixing ratios measured in situ by SPIRALE on 22 June 2005 (red line) and 9–10 June 2008 (blue line) above Teresina (5.1°S-42.9°W). Inset: zoom on the TTL measurements with the altitude of the cold points (CPT). The overall uncertainties are represented by horizontal error bars displayed every km between 20 km and 31 km, every 400 m between 20 km and the first altitude points where HCl has been unambiguously detected (18.6 km in 2005 and 17.7 km in 2008), and every ~5 m below, leading to the shaded areas representing the ranges of HCl possible values.

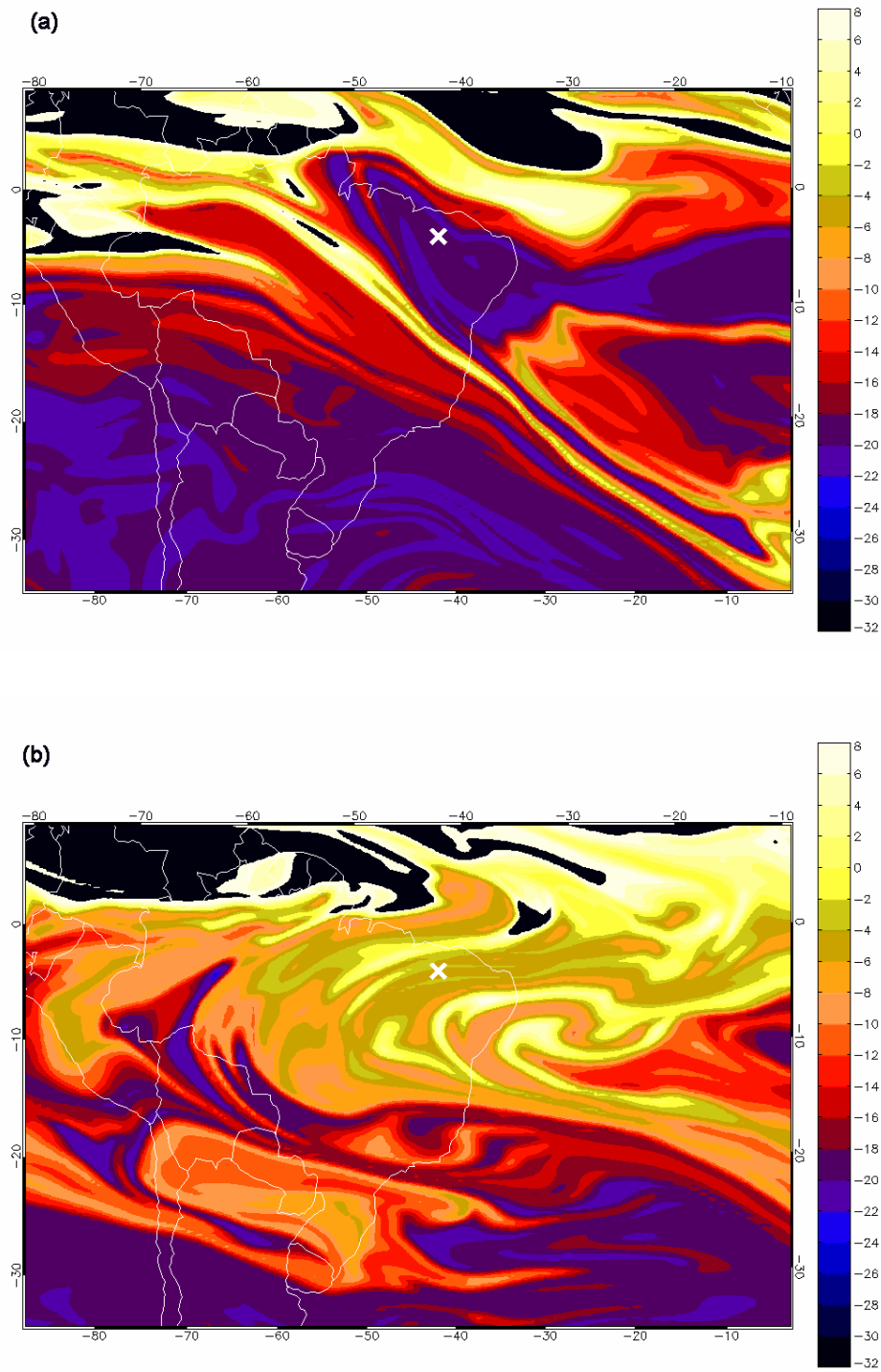


Fig. 5. Latitudinal and longitudinal maps of potential vorticity isocontours ($1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) calculated by the MIMOSA model on **(a)** 22 June 2005 at 13:00 UT for the 465 K isentropic surface ($\sim 19.5 \text{ km}$) and **(b)** 10 June 2008 at 03:00 UT for the same isentropic surface. The white cross denotes the SPIRALE instrument locations.

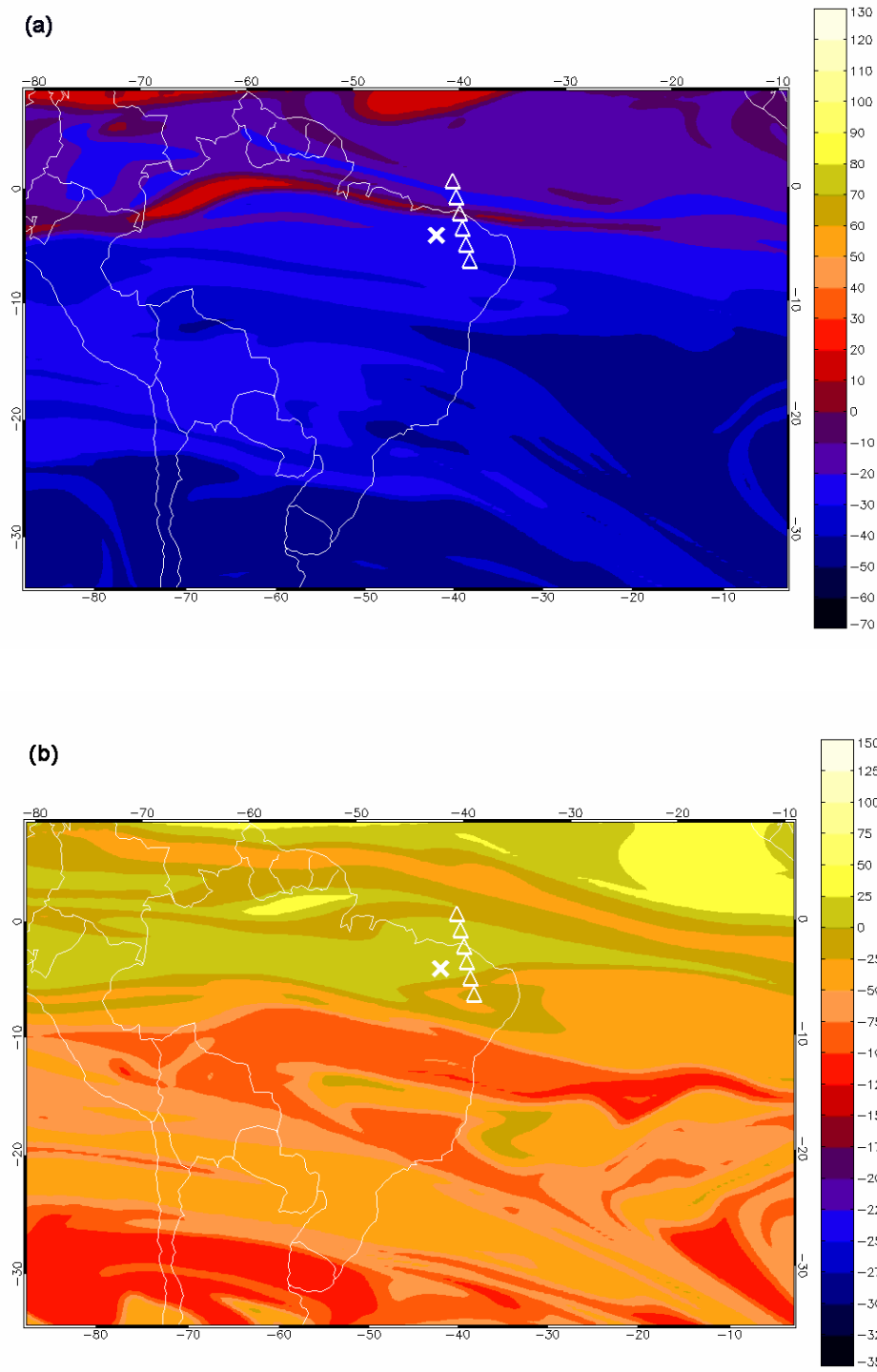


Fig. 6. Latitudinal and longitudinal maps of potential vorticity isocontours ($1 \text{ PVU} = 10^{-6} \text{ K m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) calculated by the MIMOSA model on 22 June 2005 at 16:00 UT for **(a)** the 570 K isentropic surface ($\sim 23.5 \text{ km}$) and **(b)** the 753 K isentropic surface ($\sim 28.6 \text{ km}$). The white crosses and triangles denote the SPIRALE and MLS measurement locations, respectively.

Table 1a. HCl mixing ratios derived from SPIRALE and MLS measurements in June 2005.

MLS					SPIRALE		
Pressure (hPa)	N [#] of selected points ^a	Mean HCl (ppbv)	Precision ^b (ppbv)	Approximate altitude (km)	HCl (ppbv)	Overall uncertainty ^c (ppbv)	Theta (K)
100.00	3	0.00	0.23	16.5	0.030	0.030	374
68.13	3	0.10	0.18	18.9	0.092	0.044	434
46.42	3	0.35	0.16	21.3	0.362	0.049	501
31.62	3	0.65	0.15	23.5	0.66	0.04	570
21.54	6	0.90	0.17	26.1	0.91	0.05	668
14.68	3	1.17	0.21	28.6	1.19	0.07	753
10.00	5	2.07	0.25	31.3	1.86	0.11	878

^a Selections based on comparisons of the dynamical situation between SPIRALE and MLS, as illustrated on Fig. 6. See the text (Sect. 3.3) for details.

^b Averaged values based on random errors only, affecting the selected single measurements. Estimated systematic errors are generally equal to the estimated random ones in the given altitude range and are provided by Froidevaux et al. (2008).

^c Taking into account the random and systematic errors, and combining them as the square root of their quadratic sum.

Table 1b. HCl mixing ratios derived from SPIRALE and MLS measurements in June 2008.

MLS					SPIRALE		
Pressure hPa	N# of selected points	Mean HCl (ppbv)	Precision ^a (ppbv)	Approximate altitude (km)	HCl (ppbv)	Overall uncertainty ^b (ppbv)	Theta (K)
100.00				16.6	0.020	0.020	369
68.13	3	0.32	0.18	18.8	0.180	0.090	430
46.42	3	0.40	0.16	21.2	0.430	0.065	502
31.62	6	0.60	0.15	23.6	0.72	0.04	597
21.54	5	0.97	0.17	26.1	0.92	0.05	656
14.68	3	1.21	0.22	28.6	1.27	0.07	760
10.00	2	1.84	0.24	31.2	1.68	0.10	850

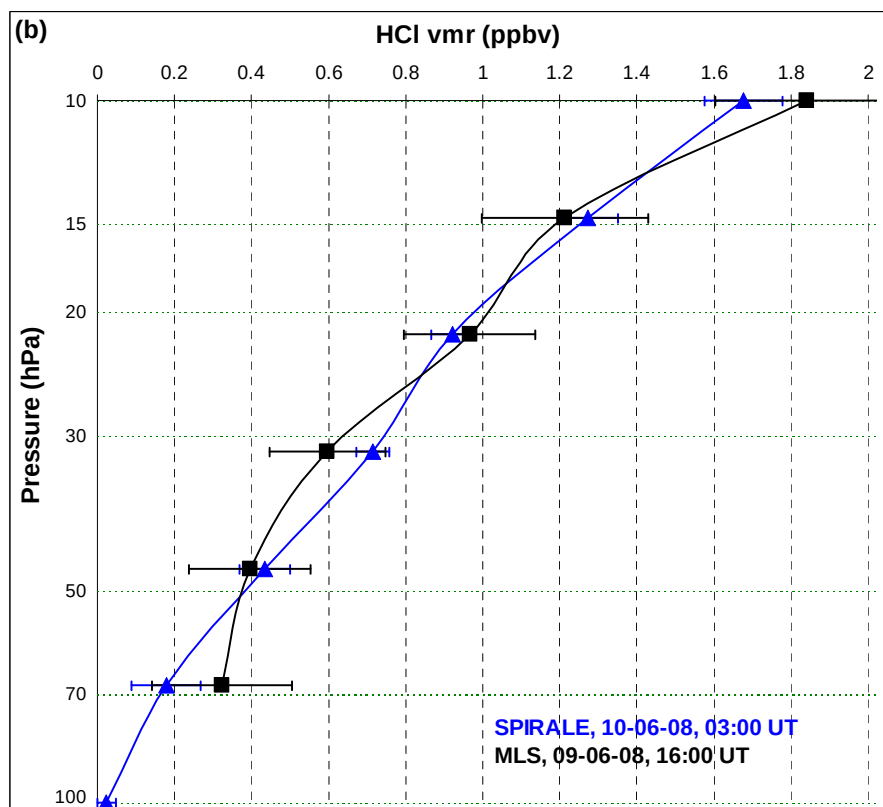
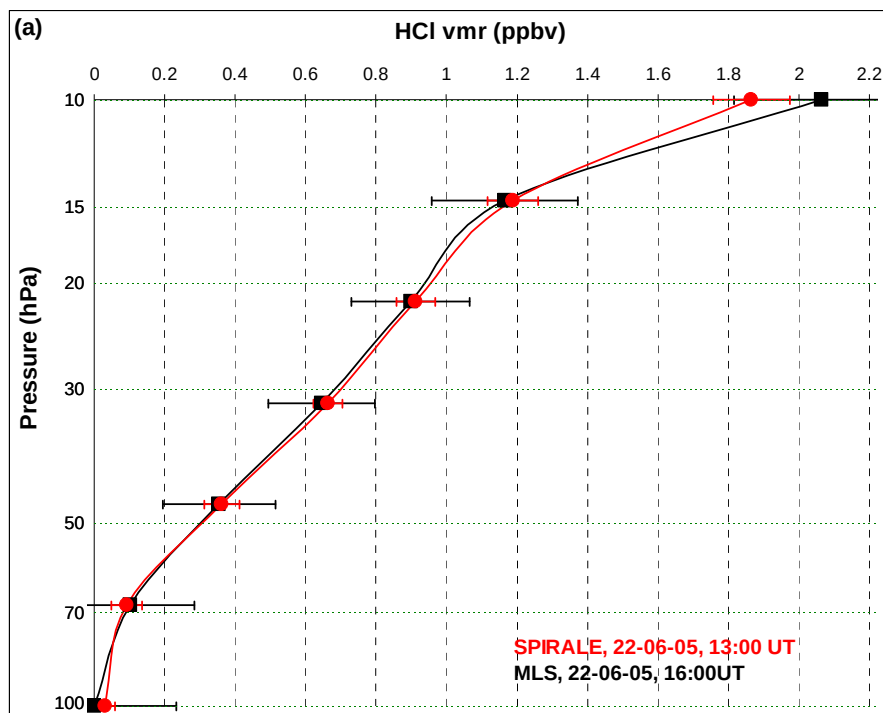


Fig. 7. HCl mixing ratios vertical profiles derived from SPIRALE measurements on **(a)** 22 June 2005 (red circles) and **(b)** 10 June 2008 (blue triangles) compared to the selected MLS associated averages (black squares) at each MLS pressure level. Error bars represent overall uncertainties for SPIRALE instrument and only precision at 1σ level for MLS instrument.

Mesures du chlorure d'hydrogène (HCl) et du formaldéhyde (H₂CO) sous ballon stratosphérique en région intertropicale et interprétations

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré à la restitution et à l'interprétation des profils verticaux de rapports de mélange du chlorure d'hydrogène (HCl) et du formaldéhyde (H₂CO) mesurés par l'instrument sous ballon SPIRALE (SPectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués), au cours de deux vols effectués en région intertropicale depuis Teresina (Brésil, 5.1°S-42.9°S), le 22 Juin 2005 et le 9 Juin 2008. Les problématiques scientifiques liées à l'étude de ces composés, les caractéristiques de la haute troposphère et de la basse stratosphère intertropicale et enfin celles du spectromètre SPIRALE sont décrites. L'étude de faisabilité de la mesure de H₂CO a permis de définir la position et l'intensité de la raie d'absorption la plus adéquate pour la mesure stratosphérique de ce composé (à 2912.1 et 1701.5 cm⁻¹). Les profils verticaux de rapports de mélange de H₂CO obtenus au cours de ces vols de SPIRALE sont présentés et comparés. Les mesures de HCl sont les premières à avoir été réalisées *in situ* dans la basse et moyenne stratosphère intertropicale. Dans la couche de transition intertropicale, celles-ci sont utilisées en lien avec des mesures récentes de composés à très courte durée de vie (VSLs), afin d'estimer la contribution de ceux-ci au bilan du chlore stratosphérique. Dans la moyenne stratosphère, les signatures visibles sur les profils verticaux de HCl et sur ceux d'ozone acquis simultanément sont étudiées en lien avec l'oscillation quasi-biennale. En outre, le bon accord entre SPIRALE et l'instrument MLS du satellite Aura a permis de conforter la fiabilité de celui-ci pour la mesure de HCl.

Mots clés : Stratosphère, haute troposphère, intertropicale, mesure *in situ* sous ballon, laser infrarouge, HCl, VSLs, formaldéhyde

Balloon-borne measurements of hydrogen chloride (HCl) and formaldehyde (H₂CO) in the tropics and interpretations

Summary :

The work presented in this manuscript is devoted to the retrieval and the interpretation of the mixing ratio vertical profiles of hydrogen chloride (HCl) and formaldehyde (H₂CO), derived from the measurements performed by the SPIRALE balloon-borne instrument (SPectroscopie InfraRouge par Absorption de Lasers Embarqués) over Teresina (Brazil, 5.1°S-42.9°S), on 22 June 2005 and 9 June 2008. The scientific questions associated with the study of these compounds, the characteristics of the tropical upper troposphere and lower stratosphere and those of the SPIRALE spectrometer are described. The feasibility study of the H₂CO measurement has allowed to define the position and the intensity of the most suitable absorption line for the stratospheric measurement of this compound (at 2912.1 and 1701.5 cm⁻¹). The mixing ratio vertical profiles of H₂CO obtained during the SPIRALE flights are presented and compared. The HCl measurements presented are the first to be made *in situ* in the lower and mid-stratosphere. In the tropical transition layer, they have been combined with recent very short-lived species (VSLs) ones in order to estimate the contribution of these compounds to the chlorine budget of the stratosphere. In the mid-stratosphere, the signatures present on the vertical profiles of HCl and ozone acquired simultaneously are studied in connection with the quasi-biennial oscillation.

Keywords : Stratosphere, upper troposphere, tropics, *in situ* balloon-borne measurements, infrared laser, HCl, VSLs, formaldehyde



LPC2E
Laboratoire de Physique et Chimie de
l'Environnement et de l'Espace
3A Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans Cedex 2

