

I N S T I T U T D ' A E R O N O M I E S P A T I A L E D E B E L G I Q U E

3 - Avenue Circulaire

B - 1180 BRUXELLES

AERONOMICA ACTA

A - N° 132 - 1974

Méthodes de calcul de spectres stratosphériques

d'absorption infrarouge

par

M. MAIGNAN et C. MULLER

B E L G I S C H I N S T I T U U T V O O R R U I M T E - A E R O N O M I E

3 - Ringlaan

B - 1180 BRUSSEL

AVANT-PROPOS

L'article intitulé "Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge" sera présenté au "Second Joint Covos Comesa Seminar, Oxford, England". 24. 26-9. 1974.

FOREWORD

The note entitled "Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge" will be presented at the "Second Joint Covos Comesa Seminar, Oxford, England". 24. 26-9. 1974.

VOORWOORD

Dit werk "Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge" zal voorgedragen worden tijdens het "Second Joint Covos Comesa Seminar, Oxford, England" 24. 26-9. 1974.

VORWORT

Die Arbeit "Méthodes de calcul de spectres stratosphériques d'absorption infrarouge" wird in Oxford, England zum "Second Joint Covos Comesa Seminar" vorgestellt 24. 26-9. 1974.

METHODES DE CALCUL DE SPECTRES STRATOSPHERIQUES D'ABSORPTION INFRAROUGE

par

M. MAIGNAN* et C. MULLER**

**Société Nationale d'Industries Aérospatiales
37. Boulevard de Montmorency, F-75781 PARIS*

*** Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique
3. Avenue Circulaire, B-1180 BRUXELLES*

Résumé

Une méthode de calcul de spectres stratosphériques est présentée et discutée en vue de l'interprétation de résultats expérimentaux.

Abstract

A method for the computation of stratospheric spectra is presented and discussed for interpretation of experimental results.

Samenvatting

Een rekeningtechniek van stratosferische spectra wordt voorgesteld met het oog op de interpretatie van stratosferische proefnemingen.

Zusammenfassung

Eine Rechnungsmethode für die Interpretation der Stratosphärische Spectra, wird vorgelegt und besprochen.

INTRODUCTION

L'étude de spectres d'absorptions dans la stratosphère requiert, pour leur interprétation une simulation numérique du résultat obtenu. On met ici en évidence les problèmes amenés par cette opération et la manière dont ils peuvent être résolus. Cette étude est spécialement axée sur les mesures effectuées lors de coucher de soleil à partir de plateformes stratosphériques. On décrit les propriétés spécifiques du spectre à simuler, la manière dont le problème a été résolu dans le cas de l'ordinateur IBM 1800 de l'Institut d'aéronomie spatiale de Belgique et enfin la solution apportée pour l'ordinateur IBM 370 de la Société nationale d'industries aérospatiales. Ces deux cas sont exposés en raison de la différence fondamentale de philosophie résultant des capacités respectives de mémoire de ces deux ordinateurs. En conclusion la validité des approximations envisagées et l'application d'un travail de ce type au traitement des expériences infrarouges effectuées sont discutées.

II. PROPRIETES DES SPECTRES STRATOSPHERIQUES

Le spectre stratosphérique dans le proche infrarouge est essentiellement un spectre de raies de rotation-vibration appartenant aux bandes d'absorption des constituants mineurs. La largeur de ces raies est déterminée par les élargissements de pression et de température. Leurs profils s'expriment par les expressions :

$$f(\nu - \nu_c) = \frac{1}{2\pi((\nu - \nu_c)^2 + a_L^2)}$$
$$f(\nu - \nu_c) = \frac{1}{a_D \sqrt{\pi}} \left\{ \exp \left(- \frac{(\nu - \nu_c)^2}{a_D^2} \right) \right\}$$

où a_L et a_D sont les demi-largeurs de Lorentz et de Doppler, ils sont discutés dans de nombreux traités dont le plus complet est celui de Breene (1967). Les demi-largeurs sont données par :

$$a_L = a_L^o \left(\frac{P}{P_o} \right)^m \left(\frac{T_o}{T} \right)^n$$

$$a_D = 3.581 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T_o}{M}} \nu_c \quad (\text{Townes et Schallow, 1954}).$$

L'indice o indique les conditions de pression et de température "standard". m et n indiquent la dépendance en pression et température. Les profils conduisent à la transmission observée par

$$Tr = \exp(-\tau)$$

où $\tau = k(\nu) \cdot w$ et $k(\nu) = S f(\nu - \nu_o)$, S étant l'intensité de la raie considérée et w le nombre de molécules absorbantes sur le trajet optique ; τ porte le nom d'épaisseur optique. La théorie cinétique des gaz prévoit $m = 1$ et $n = 1/2$, dans le cas de CH_4 le paramètre n est mesuré comme proche de 1/2 par Varanasi et Tejwani (1972) et proche de 1 par McMahan *et al* (1972). Des écarts à la théorie cinétique peuvent aussi être mis en évidence pour d'autres constituants, mais leurs effets dans l'atmosphère sont peu importants ; la figure 1 montre la variation des demi-largeurs du méthane dans le cas de la bande ν_3 en tenant compte des deux valeurs de n citées. Les écarts dans les ailes lointaines du profil de Lorentz tels la correction de Benedict (Winters *et al*, 1964) sont significatifs à plusieurs nombres d'onde du centre des raies et donc sont moins importants dans la stratosphère où la demi-largeur de Lorentz est très faible.

Le profil stratosphérique ne correspondra jamais à ces deux cas limites mais au cas intermédiaire du profil de Voigt, convolution des profils de Lorentz et de Doppler, il sera traité ici suivant l'approximation proposée par Whiting (1968).

Des algorithmes ont été proposés pour le calcul rigoureux de la convolution (Young, 1965, Armstrong, 1969) et il existe également d'autres approximations analytiques mais aucun de ces moyens n'offre un gain important de précision tout en étant nettement plus complexes.

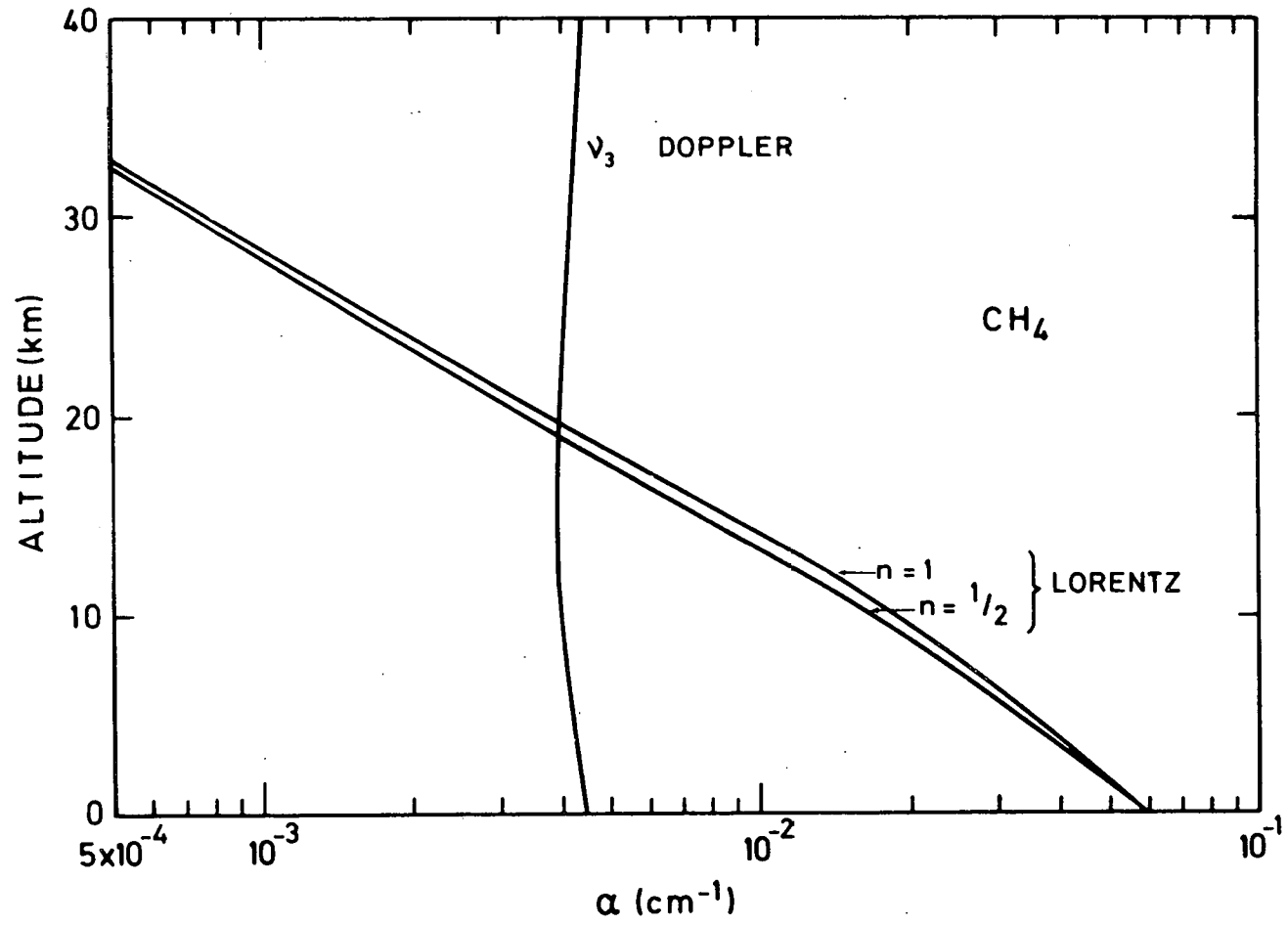


Fig. 1.- Variation des demi-largeurs de raie du méthane en fonction de l'altitude.

La limite de validité du profil de Lorentz peut, en outre, être étendue à des altitudes bien plus élevées que celles de l'égalité des demi-largeurs a_L et a_D dans le cas de saturation de raie (Plass et Fivel, 1952). La majorité de l'absorption s'effectue dans les ailes de raie à prédominance lorentzienne, tandis que le centre est entièrement saturé ($\tau \geq 5$).

Les demi-largeurs de Lorentz aux conditions normales sont comprises entre 0.04 et 0.1 cm^{-1} , elles présentent une variation rotationnelle dont la théorie la plus générale est donnée par Yamamoto et Aoki (1972). Chaque molécule doit faire l'objet d'une étude séparée. Les demi-largeurs de raie et les paramètres du potentiel d'interaction sur lesquels les théories sont basées sont difficilement accessibles à l'expérience; cependant, des vérifications ont pu être faites pour des cas simples où un bon accord entre théorie et expérience est observé.

$$S_{VR} = \frac{\nu}{\nu_0} \cdot S_V^0 \cdot S_R \cdot F$$

où $S_R = L_R \cdot g \cdot [\exp(-E''/kT)]/Q_R$

S_{VR} est l'intensité, ν_0 la fréquence du centre de bande, S_V^0 une constante d'intensité pour toute la bande, S_R : l'intensité rotationnelle et F le facteur correctif d'Hermann-Wallis. L_R est le facteur de Hönl-London d'intensité rotationnelle, g un facteur de poids statistique, E'' l'énergie de l'état fondamental et Q_R la fonction de partition rotationnelle.

Les paramètres utilisés sont basés sur la compilation effectuée par McClatchey *et al* (1973) sauf dans le cas des molécules NO et NO₂ où l'absence de paramètres a nécessité leur calcul (Cieslik et Muller, 1973; Ackerman et Muller, 1973).

Les trajets optiques et le choix des couches ayant déjà fait l'objet de discussions (Ackerman et Muller, 1973), un des buts de ce travail est de montrer un algorithme où le nombre de couches ne soit plus une limite. La limite inférieure de l'épaisseur de la couche la plus mince sera fixée par l'erreur sur l'altitude de la plateforme d'observation et les épaisseurs des couches suivantes sont choisies de manière à correspondre à des nombres de molécules absorbantes équivalents. Dans le cas de constituants en mélange dont les spectres

sont obtenus au dessus de l'horizon, cette dernière condition peut être remplie par des couches définies en intervalles de pression (Kyle, 1969). Cependant, les cas de distributions non uniformes doivent être traités chacun en particulier, dans le cas de mesure avec soleil sous l'horizon, au sol, il a été démontré que la couche correspondant au rayon rasant correspond dans la plupart des cas à la plus grande partie de l'absorption (Ackerman et Muller, 1973).

Pour établir une comparaison avec le spectre expérimental, il faut ensuite dégrader le résultat par une fonction d'appareil. Celle-ci correspond à la tache de diffraction du dispositif d'entrée mesurée à la sortie du spectromètre. Dans les calculs de spectres synthétiques, il peut être fait usage (Kyle, 1969) de fonctions triangulaires, gaussiennes ou trapézoïdales pour approcher la véritable fonction de transfert. Ces fonctions conduisent à des résultats équivalents et il ne sera fait ici usage que de fonctions triangulaires. L'opération de convolution est une intégration et donc le pas de calcul maximum sera déterminé pour que l'erreur sur l'intégrale de la raie soit inférieure à la plus petite erreur sur les paramètres moléculaires. En fait, l'intégrale d'une raie (Kyle, 1968) est suffisamment précise si trois points par largeur entière sont considérés et cette condition sera adoptée.

La portée de chaque raie constitue aussi un problème spécifique à ces calculs. Le phénomène de saturation ne permet pas d'en donner une approche rigoureuse. Dans le cas des raies du méthane de la bande ν_3 considérée pour un trajet tangent à 16 km, ce paramètre dépasse les 10 cm^{-1} tandis que pour une raie non saturante à la même altitude $1/10$ de cm^{-1} suffit. Il convient alors de faire croître ce paramètre jusqu'à ce que l'on constate qu'il n'a plus d'incidence sur le spectre convolué.

Si le spectre atmosphérique contient plusieurs constituants, deux possibilités de calcul se présentent : la première est de calculer le spectre global à résolution infinie et de la dégrader ensuite et la seconde est de faire le produit des spectres de transmission dégradés correspondant à chacun des constituants séparés. Cette propriété, découverte expérimentalement par Burch *et al.* (1956), a été vérifiée aux moyens d'instruments plus résolvents (Hoover *et al.*, 1967).

III. CONFIGURATION DU CALCUL POUR ORDINATEUR MOYEN

Le calcul dont les principes sont décrits ici a servi aux mesures de CH_4 et NO_2 effectuées à l'institut d'Aéronomie Spatiale (Ackerman et Muller, 1973) ainsi qu'à la préparation et aux premières interprétations des mesures du NO stratosphérique menées en collaboration entre l'IAS, l'ONERA et la SNIAS.

L'ordinateur IBM utilisé possède une mémoire centrale de 32 K mots de 16 bits et est muni d'une armoire à disques à accès rapide ainsi que de deux dérouleurs de bande magnétique. La vitesse d'exécution des programmes est de plus très inférieure à celle de l'ordinateur IBM 370 dont l'utilisation est discutée au paragraphe IV.

Le but de ce programme étant d'interpréter des spectres à résolution moyenne (2.5 cm^{-1}) ou des spectres où un très grand nombre de raies interviennent dans le calcul (NO_2 à la résolution de 0.5 cm^{-1}), il n'était possible que de déterminer le spectre d'un seul constituant à la fois. Le nombre de couches a dû être limité à deux pour CH_4 et NO_2 et à trois pour NO. Il est alors avantageux d'adopter un pas de calcul variable pour le calcul du spectre à résolution infinie. Le programme utilise quatre pas de calcul dont trois permettent de suivre les discontinuités du spectre. Le quatrième pas sert à signaler le passage d'une raie à une suivante et à éviter que, dans le cas d'un multiplet, un passage prématuré du pas le plus petit au pas moyen n'amène à tronquer des raies. Ces particularités ont permis un gain important de temps lors de calculs de la bande ν_3 de CH_4 où les multiplets sont séparés par un intervalle proche de 10 cm^{-1} vierge de toute raie significative. La capacité de la mémoire centrale fixe la limite du nombre de couches possibles à 2 ou 3 couches suivant le constituant.

Une fois le point de calcul choisi, on sélectionne les raies intervenant au moyen d'une sous-routine appropriée et le coefficient d'absorption est ensuite déterminé par une sous-routine calculant l'approximation de Whiting. Les fréquences et coefficients d'absorption sont ensuite conservés en zone permanente d'un disque où ils servent au calcul des transmissions et de la convolution.

Ce second programme présente l'avantage de ne devoir dimensionner aucun des paramètres du calcul par l'utilisation des propriétés d'accès direct du disque. Des fichiers d'un nombre d'enregistrements pratiquement illimité peuvent donc être traités. L'opération de convolution s'effectue par la règle du trapèze modifiée pour tenir compte du pas variable du réseau de transmission. Les trajets optiques ne sont lus qu'à cette occasion ; cette procédure permet de faire des essais en faisant varier les concentrations et donc de déterminer les rapports de mélange.

Dans le cas de molécules "toupies asymétriques" aux raies nombreuses et rapprochées, cette méthode est la seule applicable car le chevauchement des raies rend difficile l'établissement d'une relation analytique entre l'absorption mesurée et l'épaisseur optique et de fait NO_2 est la seule molécule de ce type dont la distribution verticale ait été étudiée, par spectrométrie infrarouge dans la stratosphère.

IV. CONFIGURATION POUR GROS ORDINATEURS

Les programmes décrits ici ont été écrits pour l'ordinateur IBM 370/155 de la SNIAS caractérisé par une capacité de mémoire de 550 K mots de 16 bits utilisables en multiprogrammation. Cette capacité a permis d'établir un programme pouvant accepter jusqu'à 10 constituants présentant 250 raies chacun dans l'intervalle étudié et permettant le calcul de 10 couches. Pour optimiser le temps de calcul, le passage à des fichiers périphériques a été systématiquement évité; la convolution est donc calculée dans le programme principal et les seuls résultats conservés sont les fréquences et les transmissions. Deux versions existent : une version à 1 seul constituant et une version à 5 constituants, deux sous-routines sont utilisées comme dans le programme précédent. Le pas de calcul du spectre à résolution infinie est constant parce que le spectre à résolution infinie ne doit être conservé sur aucun périphérique. en effet un calcul à pas constants sur 100 cm^{-1} conduirait à 100000 points obtenus par enregistrements séparés.

Seuls sont gardés en mémoire centrale les points susceptibles d'être pris en considération pour le calcul de la convolution. La convolution s'effectue également par la méthode du trapèze et la normalisation de la fonction d'appareil est intégrée également à chaque point de convolution pour minimiser d'éventuelles erreurs d'intégration.

L'avantage majeur de ce programme est de pouvoir discuter les phénomènes de contamination intervenant dans les spectres expérimentaux et il permet, en outre, de donner une confirmation supplémentaire à des résultats déjà obtenus au sujet des rapports de mélange.

DISCUSSION DES RESULTATS

Comme toute théorie physique, ce calcul n'a de valeur que s'il permet de reproduire des expériences et de prédire les résultats d'expériences ultérieures. Le programme présenté en troisième partie donne la possibilité d'examiner les résultats de vols ballons et avions de spectromètres à grille (Ackerman *et al*, 1973; Ackerman *et al*, 1974). Ce travail fera l'objet d'une publication portant sur les conclusions qui peuvent en être tirées pour la stratosphère. On ne discutera ici que les éléments spécifiques au calcul.

Des essais ont été faits pour vérifier la validité du paradoxe de Burch. La figure 2 montre le spectre combiné de H_2O , CO_2 , NO et N_2O ainsi que le spectre produit de ces constituants calculé dans les mêmes conditions, on en constate la quasi-identité, ce qui veut dire que cette approximation est encore valable à la résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. L'inconvénient présenté est de cumuler les erreurs de calcul tandis qu'un calcul global présente la même erreur que le spectre d'un seul constituant. Elle est pourtant avantageuse dans deux cas. D'abord, c'est le cas du calcul d'un constituant du type toupie asymétrique fortement contaminé par des constituants connus où le spectre connu est calculé une fois pour toutes et ensuite multiplié par le spectre inconnu jusqu'à coïncidence avec le spectre expérimental. Le second cas est celui où la source elle-même présente un spectre qu'il n'est pas possible de calculer en même temps que les spectres stratosphériques; les raies des constituants solaires sont dans ce cas.

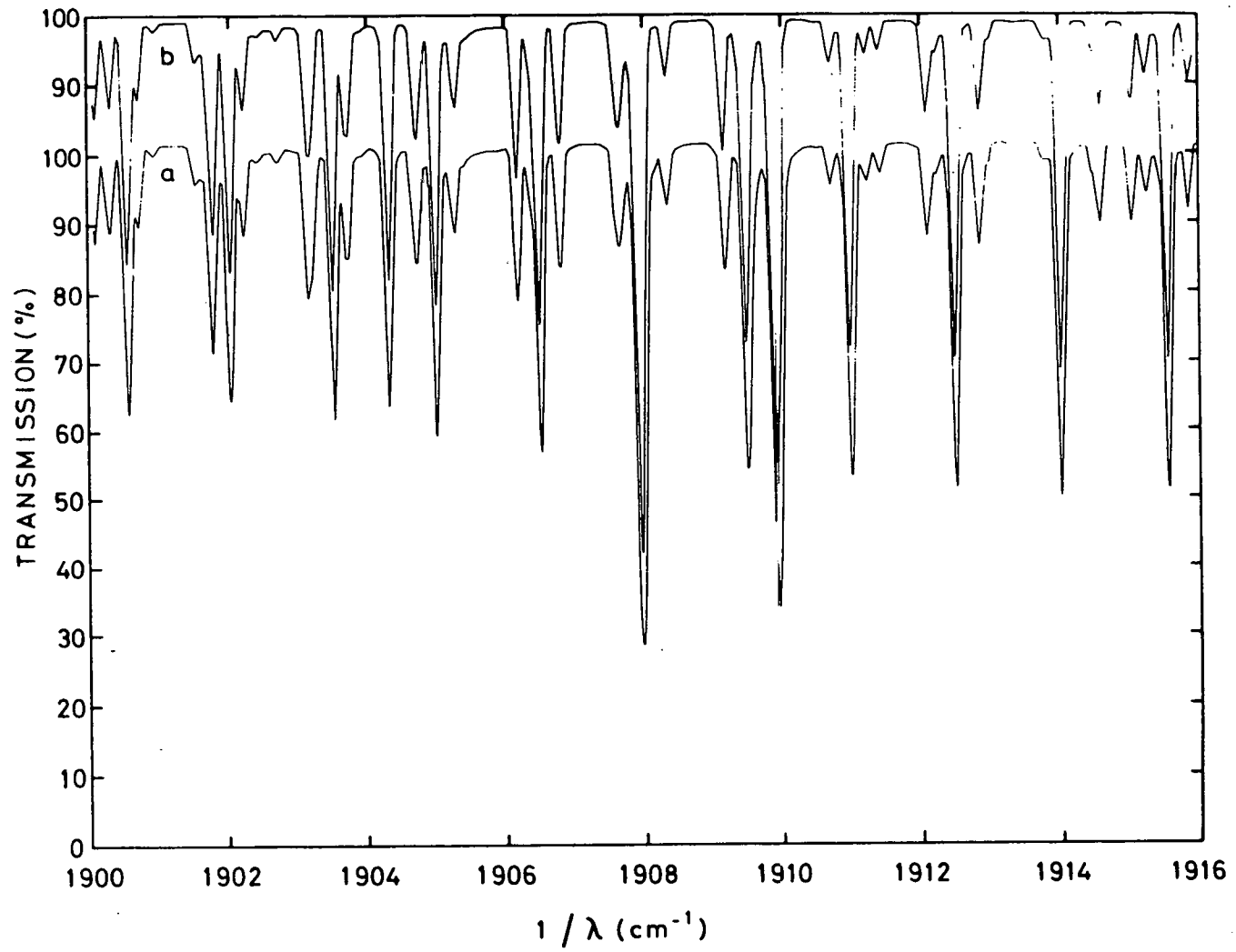


Fig. 2.- Comparaison de deux spectres stratosphériques (altitude du ballon de 20 km) calculés à l'approximation de Burch (a) et sans approximation (b).

La validité même des résultats est difficile à vérifier : les divers paramètres du calcul (pas, intervalle autour des raies) ont été variés sans que l'on observe de différence dans les résultats. La meilleure vérification et peut-être la seule possible est la coïncidence observée entre calcul et résultats expérimentaux obtenue en utilisant les valeurs des rapports de mélange publiées précédemment.

REMERCIEMENTS

Les auteurs ont à coeur de remercier vivement le Professeur Nicolet, directeur de l'Institut d'Aéronomie Spatiale. Ils remercient également Monsieur Ackerman, pour ses encouragements constants et l'impulsion qu'il a donnée à ce travail, et Monsieur Peetermans, qui par ses conseils a permis l'optimisation des programmes présentés. Nous remercions aussi vivement Monsieur Joatton de la SNIAS qui a rendu possibles les passages effectués sur les ordinateurs de la SNIAS.

REFERENCES

- ACKERMAN, M. et MULLER C., Stratospheric Methane and nitrogen dioxide from infrared spectra, *PAGEOPH*, **106-108**, 1325-1335; 1973.
- ACKERMAN M., FONTANELLA, J.C., FRIMOUT D., GIRARD A., LOUISNARD N., MULLER C. et NEVEJANS D., Stratospheric nitric oxide from infrared spectra. *Nature*, **245**, 205, 1973.
- ACKERMAN M., FONTANELLA, J.C., FRIMOUT, D., GIRARD. A., GRAMONT. L., LOUISNARD, N., MULLER, C. et NEVEJANS, D., Recent stratospheric spectra of NO and NO₂, *Can. J. Chem.*, **52**, 1532-1535, 1974.
- ARMSTRONG, B.H., Spectral line profiles, the Voigt function, *J.Q.S.R.T.*, **7**, 61-88, 1968.
- BURCH, D.E., HOWARD, J.N. et WILLIAMS, D., Infrared transmission of synthetic atmospheres. V. Absorption laws for overlapping bands, *J.O.S.A.*, **46**, 452, 1956.
- BREENE, R.G., The shift and shape of spectral lines, Pergamon Press, London, 1961.
- HOOVER, G.M., HATHAWAY, C.E. et WILLIAMS, D., Infrared absorption by overlapping bands of atmospheric gases, *App. Opt.*, **6**, 481-487, 1967.
- KYLE, T.G., Net interval for calculating absorption spectra, *J. Opt. Soc. Amer.*, **58**, 192-195, 1968.
- KYLE, T.G., Calculations of atmospheric transmittance from 1.7 to 20 μ , *J.Q.S.R.T.*, **9**, 1477-1488, 1969.
- McMAHON, J., TROUP, G.J., HUBERT, G. and KYLE, T.G., The effect of pressure and temperature on the half-width of the methane absorption at 3,39 μ , *J.Q.S.R.T.*, **12**, 797-805, 1972.
- PLASS, G.N. et FIVEL, D.I., Influence of Doppler effect on line-absorption coefficient and atmospheric radiation transfer, *Ap. J.*, **117**, 225-233, 1953.
- TOWNES. C.H. et SCHALLOW, A.L., Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York. 1955.
- VARANASI. P. et TEJWANI, G.D.T., Experimental and theoretical studies on collision broadenend lines in the ν_4 fundamental of methane, *J.Q.S.R.T.*, **12**, 849-855, 1972.
- WHITING. E.E., An empirical approximation to the Voigt profile. *J.Q.S.R.T.*, **8**, 1379-1384, 1968.

- WINTERS, B.H., SILVERMAN, S. et BENEDICT, W.S., Line shape in the wings beyond the band head of the 4.3μ band of CO_2 , *J.Q.S.R.T.*, 12, 1151-1156, 1972.
- YAMOMOTO, G. et Aoki, T., Line broadening theory of asymmetric-top molecules. *J.Q.S.R.T.*, 12, 227-241, 1972.
- YOUNG, C., Calculation of the absorption coefficient for lines with combined Doppler and Lorentz broadening, *J.Q.S.R.T.*, 5, 549-552, 1965.