AÉRONOMIE

Détermination de la distribution verticale du méthane stratosphérique par spectrométrie infrarouge en ballon

par M. ACKERMAN, D. FRIMOUT, C. LIPPENS et C. MULLER (*)
Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique
3, Avenue Circulaire
B - 1180 Bruxelles (Belgique)

Abstract. — Solar spectra recorded by means of a balloon borne spectrometer over the 3 to 4 μm wavelength range at solar zenith angles between 75° and 95° from an altitude of 34 km are presented. The mixing ratio of methane between 16 and 33 km which is deduced from the measurements decreases in the stratosphere. These observational results confirm the conclusion drawn from sampling experiments made by Bainbridge and Heidt up to 23 km and show that the mixing ratio decreases by a factor of about 3 between the tropopause at 13.5 km and the altitude of 33 km in the stratosphere.

1. Introduction

Le méthane est un constituant mineur permanent de l'atmosphère terrestre. Les mesures, effectuées au sol par Migeotte (1948) à Columbus, Ohio, par spectrométrie infrarouge lui ont permis de déterminer un rapport de mélange égal à $1{,}2 \times 10^{-6}$. D'autres auteurs ont renouvelé cette détermination au moyen d'instruments placés en montagne ou au niveau de la mer. L'ensemble des résultats a été discuté par Fink, Rank et Wiggins (1966). Toutes les tentatives effectuées depuis le sol, même à l'altitude du Jungfraujoch (3580 mètres), en vue de mettre en évidence une éventuelle décroissance du rapport de mélange avec l'altitude se sont révélées vaines. D'autre part, avant qu'il ne soit reconnu que l'atome excité d'oxygène puisse

(*) Présentés par M. Nicolet.

jouer un rôle dans la destruction des composés minoritaires hydrogénés, l'oxydation du méthane par des atomes d'oxygène dans leur état normal n'apparaissait avec suffisamment d'importance que dans la stratosphère supérieure (Bates and Witherspoon, 1952; Nicolet, 1964) car l'énergie d'activation de cette dernière réaction n'est pas inférieure à 7 kcal/mole. Si l'on admet, comme l'a fait Caddle (1964) que l'atome d'oxygène excité $O(^1D)$ est présent dans toute la stratosphère, on peut comme l'a amplement montré Nicolet (1971), envisager cette région comme lieu de destruction du méthane atmosphérique.

Jusqu'à présent, les mesures de Brainbridge et Heidt (1966) ont apporté une évidence expérimentale nette indiquant une décroissance du rapport de mélange de CH_4 immédiatement au dessus de la tropopause. La méthode utilisée consistait en l'analyse par chromatographie gazeuse d'échantillons d'air prélevés par ballons stratosphériques jusqu'à l'altitude de 23 km. D'autre part, une observation par fusée (Scholz *et al*, 1970; Ehhalt *et al*, 1972) a conduit à des interprétations différentes: des rapports de mélange de 5×10^{-8} ou 3×10^{-7} au niveau de la stratopause.

De l'absorption par le méthane du rayonnement infrarouge solaire mesurée depuis une nacelle stratosphérique, il a été possible de déduire une distribution verticale du méthane entre 16 et 32 kilomètres d'altitude. Les résultats sont présentés dans cette note.

2. Conditions expérimentales

L'instrumentation utilisée et les résultats d'un premier vol ont déjà été présentés par Ackerman et Frimout (1969). La méthode consiste essentiellement en l'enregistrement du spectre solaire dans un domaine de longueur d'onde relativement étendu (de 3,3 à 4,5 μm dans le cas du vol considéré) au crépuscule du soir et depuis une nacelle stratosphérique à l'altitude de 34 km. Pour des distances zénithales comprises entre 75° et 85°, le spectre ne subit aucune modification attribuable à l'absorption du rayonnement solaire par des constituants atmosphériques, quoique le trajet optique atmosphérique croisse sans cesse. L'intensité mesurée dans ces conditions peut être considérée comme représentative du rayonnement solaire extraterrestre. Lorsque la distance zénithale atteint 90°, des absorptions commencent à apparaître et s'intensifient avec la dépression solaire. Un effet double se marque, en effet, à ce moment: d'une part, le trajet optique s'étend

et, d'autre part, les rayons lumineux traversent l'atmosphère à des altitudes de plus en plus basses, où la pression est de plus en plus élevée. A ce moment, la plus faible altitude d'approche de la terre des rayons lumineux atteignant le spectromètre décroît rapidement. Il est nécessaire d'effectuer un balayage rapide du spectre. Compte tenu de l'étendue du domaine spectral étudié et de l'énergie lumineuse disponible, cette condition impose de limiter la résolution du spectromètre à réseau utilisé. Le temps de cinq minutes nécessaire à l'enregistrement d'un spectre est comparable au temps requis pour que la dépression solaire change d'un degré.

Le vol dont une partie des résultats est présentée a eu lieu depuis le centre de lancement du Centre National d'Études Spatiales français d'Aire-sur-l'Adour (Landes) le 22 octobre 1971 entre 13 h 10 et 18 h 16 T.U. La zone atmosphérique absorbant le rayonnement s'étendait au-dessus du Sud Ouest français et de l'Océan Atlantique, au nord de la côte espagnole. Une zone anticyclonique en déplacement vers l'est était centrée sur le golfe de Gascogne. L'altitude de la tropopause y était de 13,5 kilomètres.

Les résultats ont été obtenus par dépouillement des données de télémesure reçues et enregistrées à bord de la station mobile de télémesure de l'Institut d'Aéronomie.

3. Interprétation des résultats relatifs au méthane

Parmi les absorptions observées, celles qui sont dues au méthane dans les bandes ν_3 et $\nu_2 + \nu_4$ sont particulièrement bien marquées, et ont été analysées quantitativement au moyen de l'ordinateur IBM 1800 de l'Institut d'Aéronomie par application de la loi de Beer-Lambert.

$$I_\lambda = I_\infty e^{-\sigma \lambda^{nl}}$$

où la section efficace d'absorption σ et la concentration n des molécules sur le trajet optique de longueur l rendent compte de la réduction de I_∞ l'intensité solaire en dehors de l'atmosphère à l'intensité I_λ mesurée. Cette relation n'est applicable que si la section efficace ne varie que très peu dans l'intervalle de longueur d'onde étudié. Les spectres considérés sont des spectres de raies qu'il s'agit de décomposer en un grand nombre d'éléments dont l'absorption doit être calculée séparément. Ces éléments sont juxtaposés ensuite pour reconstituer

le spectre après absorption. La convolution de celui-ci par la fonction de résolution de l'instrument permet enfin de reconstituer un spectre comparable au spectre mesuré. Diverses valeurs de concentration de la substance absorbante sur le trajet optique sont introduites successivement dans le calcul jusqu'à reproduction du spectre observé. Un profil de raie de Lorentz a été adopté pour les raies. Pour la bande ν_3 surtout les raies sont fortes et souvent saturées et dans ce cas Plass et Fivel (1953) ont montré que l'influence de l'effet Doppler est négligeable par rapport à l'effet de pression sur la largeur des raies. Une fonction de fente triangulaire de 2,5 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur a été utilisée pour la convolution des spectres calculés à partir des paramètres spectroscopiques et moléculaires publiés par Kyle (1968a) et par Yamamoto et Hirono (1971). Les spectres ont été calculés en utilisant des éléments spectraux de trois dimensions différentes dont le plus petit à proximité du centre des raies répond à la condition énoncée par Kyle (1968b). L'écart de longueur d'onde à partir duquel l'absorption par les ailes de raies voisines est négligée répond à la condition énoncée par Deutshman et Calfee (1967).

Par suite de l'effet de pression inhérent à la spectrométrie infrarouge il est nécessaire de diviser, pour l'interprétation correcte des données, l'atmosphère en couches superposées traversées successivement par les rayons lumineux. Comme Calfee et Gates (1966) l'ont montré pour des observations à des distances zénithales inférieures à 90° la division de l'atmosphère en 10 couches permet de rendre correctement compte des observations. Lorsque la distance zénithale est plus grande que 90°, la situation est considérablement plus simple et une couche unique située à l'altitude la plus basse atteinte par des rayons lumineux permet de rendre compte de 90 % de l'absorption observée. La pression totale, la température et la concentration de l'absorbant peuvent y être considérées comme constantes sur un très long trajet optique. On peut dans ces conditions se borner à diviser l'atmosphère en deux couches. L'effet de la seconde couche ne représente dès lors qu'un terme de correction.

4. Résultats

La figure 1 montre cinq spectres enregistrés entre 3,30 et 3,75 μm pour des distances zénithales moyennes respectives de 90,5°; 91,5°;

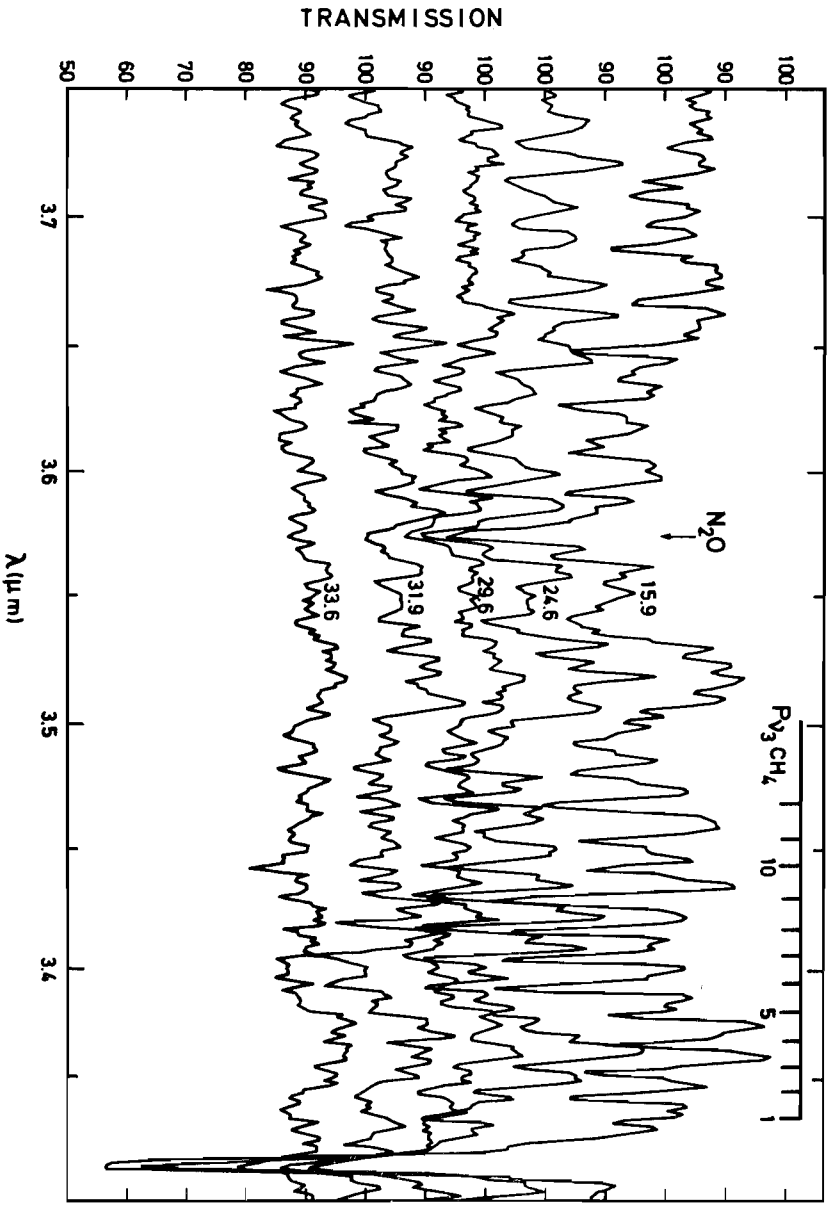

FIG. 1. — Pourcentage d'absorption atmosphérique en fonction de la longueur d'onde (λ) observé depuis une altitude de 34 km pour des distances zénithales de 90,5°; 91,5°; 92,4°; 93,3° et 94,5° correspondant aux altitudes les plus basses atteintes par les rayons solaires indiquées pour chaque spectre. Les absorptions sont principalement dues à CH_4, N_2O et O_3 (bande de 3,6μm). La fonction de fente instrumentale triangulaire est de 2,5 cm^{-1} à mi-hauteur.

92,4°; 93,3° et 94,5°. Les altitudes les plus basses atteintes par les rayons solaires sont indiquées pour chaque spectre. Pour le spectre obtenu à 94,5° de distance zénithale, l'absorption par la bande $\nu_2 + \nu_4$ a été utilisée pour la détermination de l'abondance du méthane sur le trajet optique. En effet, la bande ν_3 absorbe déjà trop pour qu'une détermination précise soit possible et elle est d'autre part contaminée par des raies de la bande $2\nu_2$ de la vapeur d'eau déjà observée dans l'atmosphère à partir d'avions par Houghton *et al* (1961). La détermination du méthane à partir des autres spectres est basée sur l'absorption dans la bande ν_3. Dans ces cas la bande $\nu_2 + \nu_4$

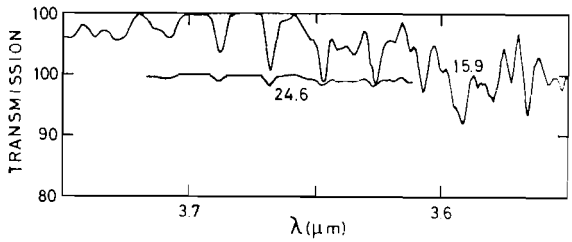

FIG. 2. — Spectre du méthane dans la bande $\nu_2 + \nu_4$ calculé en fonction de la longueur d'onde (λ) pour une fonction de fente instrumentale triangulaire de 2,5 cm^{-1} à mi-hauteur et pour des rapports de mélange respectifs de $2{,}2 \times 10^{-6}$ et de 2×10^{-6} aux altitudes de 15,9 et de 24,6 km.

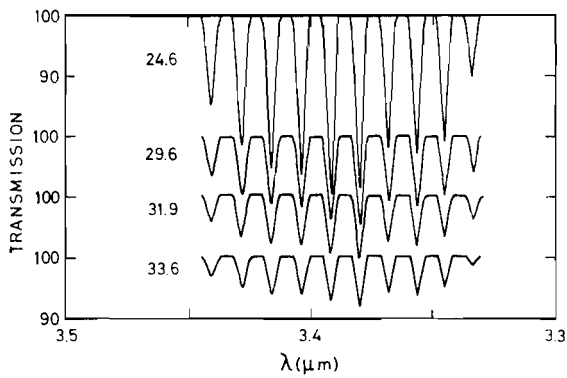

FIG. 3. — Spectre du méthane dans la bande ν_3 calculé en fonction de la longueur d'onde (λ) pour une fonction de fente instrumentale triangulaire de 2,5 cm^{-1} à mi-hauteur et pour des rapports de mélange respectifs de 2×10^{-6}; $1{,}3 \times 10^{-6}$; 1×10^{-6} et $7{,}5 \times 10^{-7}$ aux altitudes de 24,6; 29,6; 31,9 et 33,6 km.

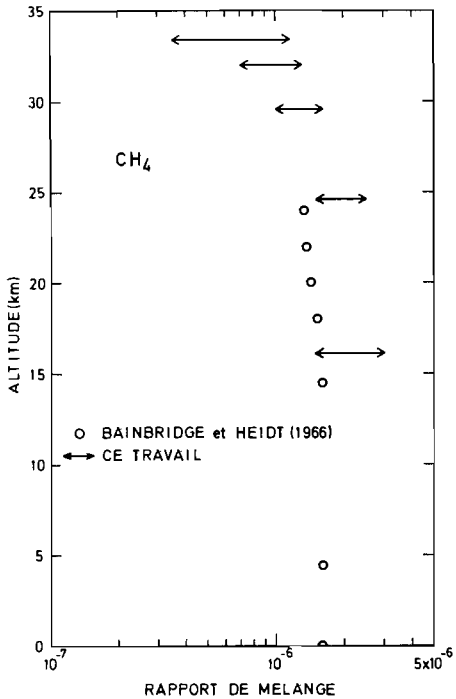

FIG. 4. — Rapport de mélange du méthane atmosphérique déterminé dans ce travail et valeurs obtenues par BAINBRIDGE et HEIDT (1966). Les altitudes de la tropopause étaient respectivement de 13,5 et de 14,5 km.

ne peut plus rendre compte de l'absorption observée. Celle-ci peut être attribuée à la bande de 2779 cm^{-1} de l'ozone et à la bande de 2798 cm^{-1} de N_2O. L'absorption par le formaldéhyde pourrait aussi jouer un rôle. Les absorptions par le méthane dans la bande $\nu_2 + \nu_4$ calculées pour des rapports de mélange de $2{,}2 \times 10^{-6}$ et de 2×10^{-6} sont représentées à la figure 2 pour des altitudes respectives de 15,9 km et de 14,6 km. Les absorptions par le méthane dans la bande ν_3 calculées pour des rapports de mélange de 2×10^{-6}; $1{,}3 \times 10^{-6}$; 1×10^{-6} et $7{,}5 \times 10^{-7}$ sont représentées à la figure 3 pour des altitudes respectives de 24,6; 29,6; 31,9 et 33,6 km. Les rapports de mélange correspondants sont représentés en fonction de l'altitude à la figure 4. Les barres représentent l'erreur probable sur nos résultats et les cercles correspondent aux valeurs obtenues par Bainbridge et Heidt

(1966) pour une altitude de la tropopause de 14,5 km. L'augmentation avec l'altitude de l'incertitude sur les résultats obtenus à partir de la bande ν_3 est principalement due à la réduction progressive du trajet optique.

5. Conclusion

Les résultats obtenus par spectrométrie infrarouge et présentés dans cette note confirment les résultats obtenus par chromatographie gazeuse en indiquant une décroissance importante du rapport de mélange du méthane atmosphérique au-dessus de la tropopause. La méthode optique s'avère susceptible d'étendre les mesures à plus haute altitude surtout si la résolution du spectromètre employé est encore augmentée.

RÉFÉRENCES

M. Ackerman et D. Frimout, Mesure de l'absorption stratosphérique du rayonnement solaire de 3,05 à 3,70 microns. *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sc.*, **55**, 948 (1969).

A. E. Brainbridge and L. E. Heidt, Measurements of methane in the troposphere and lower stratosphere. *Tellus*, **18**, 221 (1966).

D. R. Bates and A. E. Witherspoon, The photochemistry of some minor constituents of the earth's atmosphere. *Monthly Notices, R.A.S.*, **112**, 101 (1952).

R. D. Caddle, Daytime atmospheric O(^{1}D). *Disc. Faraday Soc.*, **37**, 66 (1964).

R. F. Calfee and D. M. Gates, Calculated slant-path absorption and distribution of atmospheric water vapor. *Appl. Opt.*, **5**, 287 (1966).

E. M. Deutshman and R. F. Calfee, Two computer programs to produce theoretical absorption spectra of water vapor and carbon dioxide. *ESSA Technical Report I.E.R.* **31** - *ITSA* **31** (1967).

D. H. Ehhalt, L. E. Heidt and E. A. Martell, The concentration of atmospheric methane between 44 and 62 kilometers altitude, submitted to *J. Geophys. Res.* (1972).

U. Fink, D. H. Rank and T. A. Wiggins, Abundance of Methane in the earth's atmosphere. *J. Opt. Soc. Amer.*, **54**, 472 (1964).

J. T. Houghton, N. D. P. Hugues, T. S. Moss and J. S. Seeley, An atlas of the infrared solar spectrum from 1 to 6.5μ observed from a high-altitude aircraft. *Philos. Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **254**, 47 (1971).

T. G. Kyle, Line parameters of the infrared methane bands. *Scientific Report A.F.* 19 (628 - 5706 (1968a).

T. G. KYLE, Net interval for calculating absorption spectra. *J. Opt. Soc. Amer.* **58,** 192 (1968b).

M. MIGEOTTE, Spectroscopic evidence of methane in the earth's atmosphere. *Phys. Rev.* **73,** 519 (1948).

M. NICOLET, Introduction to chemical aeronomy. *Disc. Faraday Soc.,* **37,** 7 (1964).

M. NICOLET, Aeronomic reactions of hydrogen and ozone, in Mesospheric models and related experiments, 1-51, Fiocco (ed.). *D. Reidel Publ. Cy.* Dordrecht, Holland (1971).

G. N. PLASS and D. I. FIVEL, Influence of Doppler effect on line-absorption coefficient and atmospheric radiation transfer. *Ap. J.,* **117,** 225 (1953).

T. G. SCHOLZ, D. H. EHHALT, L. E. HEIDT and E. A. MARTELL, Water vapor, molecular hydrogen, methane and tritium concentration near the stratopause. *J. Geophys. Res.,* **75,** 3049 (1970).

G. YAMAMOTO and M. HIRONO, Rotational line width of methane. *J. Quant. Spectry. Rad. Transf.,* **11,** 1537 (1971).