Sections efficaces absolues de l'ozone à 298 K aux longueurs d'onde de la lampe au mercure : étude critique des données expérimentales existantes

J. Brion, D. Daumont, J. Malicet, P. Marché

► To cite this version:

J. Brion, D. Daumont, J. Malicet, P. Marché. Sections efficaces absolues de l'ozone à 298 K aux longueurs d'onde de la lampe au mercure : étude critique des données expérimentales existantes. Journal de Physique Lettres, 1985, 46 (3), pp.105-110. 10.1051/jphyslet:01985004603010500 . jpa-00232484

HAL Id: jpa-00232484

<https://hal.science/jpa-00232484>

Submitted on 1 Jan 1985

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
33.20L

Sections efficaces absolues de l'ozone à 298 K aux longueurs d'onde de la lampe au mercure : étude critique des données expérimentales existantes

J. Brion, D. Daumont, J. Malicet et P. Marché

Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (*), U.E.R. Sciences, B.P. 347, France
51062 Reims Cedex,

(Reçu le 3 août 1984, révisé le 3 décembre, accepté le 13 décembre 1984)

Résumé. — En raison de l'importance que présente la connaissance des sections efficaces de l'ozone aux longueurs d'onde de la lampe au mercure, en particulier pour le calibrage des mesures relatives, une étude critique des données disponibles dans la littérature est effectuée : elle montre une bonne cohérence entre les résultats connus à 289,36, 296,73 et 302,15 nm et conduit à réviser le résultat admis généralement à 253,65 nm (baisse de 3 % environ).

Abstract. — Considering the importance of the knowledge of the values for the absorption cross-sections of ozone at the mercury lamp wavelengths, specially for the calibration of relative measurements, a critical review of data given by previous workers is presented : it shows a good agreement for the results obtained at 289.36, 296.73 and 302.15 nm, and it needs to reconsider the result generally used up to now at 253.65 nm (about 3 % too high).

La mesure des sections efficaces absolues de l'ozone dans la région 250-350 nm (système de Huggins) est un problème majeur qui conditionne de nombreuses observations et études dans le domaine atmosphérique. Actuellement, quatre équipes, dont la nôtre, sont engagées dans un programme de mesures et de comparaison de leurs résultats respectifs, coordonné par l'IOC-WG/OACS ⁽¹⁾.

Si, sur le plan relatif, la comparaison (Meeting de Reims, Mai 1984 ⁽²⁾) fait ressortir un accord excellent entre les divers auteurs — ce qui constitue déjà en soi un fait nouveau et très important — il n'en demeure pas moins vrai que, sur le plan absolu, des divergences subsistent dont l'origine provient essentiellement de la difficulté de connaître la concentration d'ozone à un instant donné à l'intérieur de la cellule d'absorption [1, 2].

(*) Unité Associée au C.N.R.S., n° 776.

⁽¹⁾ IOC-WG/OACS : International Ozone Commission - Working Group on Ozone Absorption Cross-Sections.

⁽²⁾ Meeting de Reims : réunion préparatoire au Congrès de Grèce du 3 au 7 septembre 1984. Note ajoutée à la révision du manuscrit.

Dans ce problème de comparaison en absolu des sections efficaces de O_3 , les raies du spectre d'émission de la lampe au mercure dans la région 250-350 nm considérée servent le plus souvent de référence, en particulier depuis les travaux de Hearn [3], permettant ainsi de s'affranchir de la question du calibrage en longueur d'onde, sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. Outre l'intérêt de concentrer l'attention des expérimentateurs sur quelques longueurs d'onde spécifiques couvrant bien le domaine étudié du spectre d'absorption de l'ozone ($\lambda_1 = 253,65$ nm à $\lambda_5 = 334,15$ nm), les mesures absolues des sections efficaces à ces 5 longueurs d'onde revêtent une importance primordiale du fait qu'elles sont susceptibles de servir d'étalon aux auteurs travaillant en relatif. Les mesures de Bass et Paur [4] par exemple, sont basées sur la valeur de Hearn [3] $\sigma(\lambda_1) = 114,7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$.

Il importe par conséquent d'effectuer pour ces longueurs d'onde une critique des résultats expérimentaux, en vue de dégager des valeurs de référence cohérentes et d'éliminer celles qui apparaissent douteuses. L'objet de cet article est de présenter le point de vue des auteurs vis-à-vis de l'ensemble des données disponibles.

Pour réaliser la comparaison entre les différents auteurs, nous nous sommes appuyés sur des critères analogues à ceux employés par R. D. Hudson lors du meeting de Reims et qui ressortent dans les étapes a, b, c qui vont suivre.

a) *Moyennes arithmétiques des différents résultats expérimentaux.*

Nous avons reporté dans le tableau I l'ensemble des valeurs expérimentales disponibles à ce jour.

Nous avons exclu du calcul des moyennes :

- les valeurs de Bass et Paur [4] puisque leurs résultats correspondent à des mesures relatives,
- les mesures provisoires de B.D.M. [7] et Freeman [6] à $\lambda_1 = 253,65$ nm qui demandent à être confirmées,
- la valeur de Vigroux [8] $\sigma_{\lambda_2} = 15,6$ (critère de rejet 2 EQM).

b) *Moyennes arithmétiques des rapports $R_i = \frac{\sigma_{\lambda_i}}{\sigma_{\lambda_3}}$ ($i = 1$ à 5).*

Ces rapports, qui font intervenir les valeurs individuelles de chaque équipe, ont été regroupés dans le tableau II. Ce tableau permet une comparaison en relatif des diverses séries de résultats et dans le cas de divergence constatée de rejeter aisément la valeur expérimentale incriminée. La longueur d'onde λ_3 a été choisie pour base de ces comparaisons, les valeurs y étant peu dispersées et en nombre maximum. De ce tableau, il ressort que :

- à λ_4 une très bonne concordance existe,
- à λ_2 les valeurs de Vigroux et, à un degré moindre, Inn et Tanaka peuvent paraître suspectes,
- à λ_1 et λ_5 , on se trouve en présence de 2 séries de résultats :
 - les valeurs « anciennes »
Vigroux [8], Inn et Tanaka [9], Demoré et Rapper [10] à λ_1
Vigroux [8], Inn et Tanaka [9], Griggs [11] à λ_5 ,
 - les valeurs « récentes » auxquelles il faut ajouter celles de Hearn :
Bass et Paur [4], Molina [5], Freeman [6], Brion-Daumont-Malicet [7], Hearn [3], Griggs [11] à λ_1
Bass et Paur [4], Molina [5], Freeman [6], Brion-Daumont-Malicet [7], Hearn [3] à λ_5 .

On peut penser, d'une façon générale, que ces secondes valeurs sont plus fiables puisque résultant pour l'essentiel d'expérimentations récentes. Ce sont les rapports $R_1 = 18,862$ et $R_5 = 0,00741$ que nous retenons pour la suite de nos calculs.

A ce stade de notre analyse, l'intercomparaison fait apparaître une bonne cohésion entre les différents auteurs particulièrement aux longueurs d'onde λ_2 , λ_3 et λ_4 ; par contre, il ressort qu'aux longueurs d'onde λ_1 et λ_5 , il y a ambiguïté dans le choix des sections efficaces.

Tableau I. — Valeurs expérimentales des sections efficaces ($\sigma \times 10^{19} \text{ cm}^2$) aux longueurs d'onde de la lampe au mercure ($T \simeq 298 \text{ K}$).[Experimental values of cross-sections ($\sigma \times 10^{19} \text{ cm}^2$) at five mercury wavelengths ($T = 298 \text{ K}$).]

Raies du mercure (nm)	[8] Vigroux (1969) VIG.	[9] (*) Inn et Tanaka (1953) I.T.	[3] Hearn (1961)	[10] DeMore Raper (1964) D.R.	[11] Griggs (1968) GRI.	[7] Brion Daumont Malicet (1984) B.D.M.	[4] (°) (d) Bass et Paur (1984) BAP.	[6] (°) Freeman (1984) FRE.	[5] (°) Molina (1984) MOL.	$\bar{\sigma}$	
										EQM(°)	% (°)
λ_1 253,65	113,5	114,05	114,7 $\pm 2,4$	115,6	112,9	(b) $111 \pm 2 \%$	114,7 110,3 (b)		115,0	$\pm 1,0$	114,29 0,9 %
λ_2 289,36	15,6 (*)	14,7	14,7 $\pm 0,3$	14,8	14,8	14,36	15,0	14,88	15,09	$\pm 0,22$	14,76 1,5 %
λ_3 296,73	5,85	5,76	5,971 $\pm 0,026$	5,87	5,998	5,83	6,07	5,97	6,12	$\pm 0,11$	5,92 1,9 %
λ_4 302,15	2,82	2,84	2,86 $\pm 0,011$	—	2,844	2,89	2,94	2,91	3,01	$\pm 0,07$	2,87 2,3 %
λ_5 334,15	0,0497	0,0522	0,0427 $\pm 0,0006$	—	0,0557	0,0428	0,0470	0,0437	0,0463	$\pm 0,0030$ 5,7 % 0,0439 $\pm 0,0017$ 3,8 %	0,0476 $\pm 0,0051$ 10,6 %

(°) Valeurs interpolées par Hearn.

(b) Valeurs provisoires demandant confirmation par de nouvelles mesures, non introduites dans la moyenne.

(°) Valeurs publiées au Congrès de Grèce (3-7 Sept. 1984).

(d) Valeurs relatives calibrées avec σ_{λ_1} de Hearn, non introduites dans la moyenne.

$$(°) \text{ EQM} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{\sigma} - \sigma_{\text{obs}})^2}{n_{\text{obs}}}}$$

$$(°) \% = \frac{\text{EQM} \times 100}{\bar{\sigma}}$$

(°) Valeurs rejetées dans le calcul de $\bar{\sigma}$.c) Valeurs des sections efficaces calculées à partir de $\bar{\sigma}_i$ et de $\bar{R}_i$.

L'objet de ce calcul est de compléter notre étude, en évaluant le degré de cohérence entre les sections efficaces proposées à chaque longueur d'onde et de lever l'ambiguïté sur la valeur des sections efficaces à λ_1 et λ_5 . Pour cela, nous avons reporté dans un tableau à double entrée (Tableau III) les valeurs que prendraient les sections efficaces σ_j ($j = 1$ à 5) dans la base d'un $\bar{\sigma}_i$ donné ($i = 1$ à 5)

$$\sigma_j = \bar{\sigma}_i \times \frac{\bar{R}_j}{\bar{R}_i} \quad (1)$$

($\bar{R}_i$ et $\bar{R}_j$ sont les rapports moyens calculés dans le tableau II).

Dans ce tableau, nous retrouvons naturellement sur la diagonale principale les valeurs $\bar{\sigma}_i$ de base (extraites du tableau I).

Tableau II. — *Rapports* $R_i = \sigma(\lambda_i)/\sigma(\lambda_3)$.

[Ratios $R_i = \sigma(\lambda_i)/\sigma(\lambda_3)$.]

Raies du mercure	[8] VIG.	[9] I.T.	[3] Hearn	[10] D.R.	[11] GRI	[7] B.D.M.	[4] BAP.	[6] FRE.	[5] MOL.	Moyenne des Rapports $\bar{R}_i$ EQM %
λ_1	19,402	19,800	19,209	19,693	18,823	19,039	18,834	18,476	18,971	18,862 $\pm 0,248$ 1,3 %
λ_2	2,667 (*)	2,552 (*)	2,462	2,521	2,467	2,463	2,465	2,496	2,466	2,490 $\pm 0,032$ 1,3 %
λ_3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00 $\pm 0,0$ 0 %
λ_4	0,482	0,493	0,479	—	0,474	0,485	0,481	0,487	0,492	0,484 $\pm 0,006$ 1,25 %
λ_5	0,00849	0,00906	0,00715	—	0,00928	0,00734	0,00770	0,00732	0,00756	(*) 0,00799 0,00741 $\pm 0,0008$ $\pm 0,0002$ 9,8 % 2,6 %

(*) Moyenne générale.

(b) Valeurs rejetées dans le calcul de $\bar{R}_i$.

Tableau III. — *Valeurs des sections efficaces (aux longueurs d'onde de la lampe au mercure) calculées à partir des $\bar{\sigma}_i$ (Tableau I) et des rapports $\bar{R}_i$ (Tableau II).*

[Cross-sections (at the mercury wavelengths) determined with $\bar{\sigma}_i$ (Table I) and $\bar{R}_i$ (Table II).]

λ_i de base σ_{λ_i}	λ_1 $R_1 = 18,862$	λ_2 $R_2 = 2,490$	λ_3 $R_3 = 1,00$	λ_4 $R_4 = 0,484$	λ_5 $R_5 = 0,00741$	λ_5 $R'_5 = 0,00799$
σ_{λ_1}	<u>114,29</u>	111,60	111,46	111,64	111,48	112,37
σ_{λ_2}	15,09	<u>14,76</u>	14,74	14,77	14,74	14,83
σ_{λ_3}	6,06	5,93	<u>5,92</u>	5,93	5,92	5,96
σ_{λ_4}	2,93	2,87	2,87	<u>2,87</u>	2,87	2,88
σ_{λ_5}	0,0449 (R_5)	0,0439	0,0439	0,0439	<u>0,0439</u>	<u>0,0476</u>

A λ_5 , nous avons fait figurer deux séries de valeurs correspondant aux deux valeurs moyennes de $\bar{\sigma}_i$ (0,0439 et 0,0476) et $\bar{R}_i$ (0,00741 et 0,00799).

Différents points sont à relever :

— A λ_1 (colonne 1) les valeurs calculées s'écartent nettement de l'ensemble des résultats obtenus dans les autres bases.

— Dans les bases λ_2 , λ_3 , λ_4 et λ_5 (avec le rapport R_5) (colonnes 2, 3, 4 et 5), nous notons la très bonne homogénéité des sections efficaces calculées, qui conduit à attribuer à σ_{λ_1} la valeur

moyenne 111,5. Ce sont à notre avis les valeurs moyennes obtenues dans ces bases qui constituent le meilleur compromis actuel dans la connaissance des sections efficaces aux longueurs d'onde λ_1 à λ_5 de la lampe au mercure. Ces valeurs ont été regroupées dans le tableau IV.

Il est à remarquer que la valeur moyenne σ_{λ_1} déduite directement de l'expérience (= 114,29) est surévaluée; par contre la valeur σ_{λ_1} que nous proposons aux termes de notre comparaison critique n'est pas très éloignée des valeurs σ_{λ_1} expérimentales obtenues récemment par nous-mêmes (B.D.M.) et par Freeman. (Ces valeurs que nous publions ici avec quelques réserves demandent confirmation par de nouvelles mesures.)

Enfin, nous relevons que les mesures de Hearn [3] (0,0427), de Freeman [6] (0,0437) et de nous-mêmes B.D.M. [7] (0,0428) pour σ_{λ_5} sont proches de la valeur calculée dans ces bases (0,0439).

Si, dès à présent, nous tenons compte de la modification de la référence σ_{λ_1} ($111,5/114,7 = 0,972$) sur les données relatives de Bass et Paur [4], on constate que l'écart entre nos deux séries de mesures à température ambiante ($T = 298\text{ K}$) (Tableau V) diminue notablement et se situe à environ 1 % à l'exception de σ_{λ_5} où l'écart reste de 6,8 %.

Tableau IV. — *Sections efficaces proposées par les auteurs aux longueurs d'onde de la lampe au mercure.*

[Cross-sections recommended by the authors at the five mercury wavelengths.]

Raies du mercure (nm)	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
	253,65	289,36	296,73	302,15	334,15
$\sigma (\times 10^{19} \text{ cm}^2)$	111,5	14,75	5,92	2,87	0,0439

Tableau V. — *Effet de la modification de la référence σ_{λ_1} sur les résultats de Bass et Paur.*

[Effect of the change for the σ_{λ_1} reference on Bass and Paur's results.]

	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
BAP. Réf. $\sigma_{\lambda_1} = 114,5$	15,0	6,07	2,94	0,0470
BAP. Réf. $\sigma_{\lambda_1} = 111,5$	14,58	5,90	2,86	0,0457
B.D.M.	14,36	5,83	2,83	0,0428
Hearn	14,7	5,97	2,86	0,0427

Bibliographie

- [1] BRION, J., DAUMONT, D. et MALICET, J., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **297** (1983) 401.
 - [2] BRION, J., DAUMONT, D. et MALICET, J., *J. Physique Lett.* **45** (1984) L-57.
 - [3] HEARN, A. G., *Proc. Phys. Soc.* **78** (1961) 932.
 - [4] BASS, A. M. et PAUR, R. J., Quadrennial Ozone Symposium 3-7 Septembre 1984, Grèce.
 - [5] MOLINA, L. T. et MOLINA, M. J., Quadrennial Ozone Symposium 3-7 Septembre 1984, Grèce.
 - [6] FREEMAN, D. E., Quadrennial Ozone Symposium 3-7 Septembre 1984, Grèce.
 - [7] BRION, J., DAUMONT, D. et MALICET, J., Quadrennial Ozone Symposium 3-7 Septembre 1984, Grèce.
 - [8] VIGROUX, E., *Ann. Géophys.* **25** (1969) 169.
 - [9] INN, E. C. Y. et TANAKA, Y., *J. Opt. Soc. Am.* **43** (1953) 870.
 - [10] DEMORÉ, W. B. et RAPER, O., *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 412.
 - [11] GRIGGS, M., *J. Chem. Phys.* **49-2** (1968) 857.
-