

L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire

Ch. Fabry, H. Buisson

► **To cite this version:**

Ch. Fabry, H. Buisson. L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1913, 3 (1), pp.196-206. <10.1051/jphystap:019130030019601>. <jpa-00241833>

HAL Id: jpa-00241833

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00241833>

Submitted on 1 Jan 1913

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.

L'ABSORPTION DE L'ULTRA-VIOLET PAR L'OZONE ET LA LIMITE
DU SPECTRE SOLAIRE ;

Par MM. Ch. FABRY et H. BUISSON ⁽²⁾.

La limitation du spectre solaire, un peu au-dessous de la longueur d'onde 3000, certainement due à l'absorption atmosphérique, a été attribuée à la présence de l'ozone dans l'atmosphère. Cette hypothèse, d'abord émise par Hartley, n'est appuyée que sur l'existence d'une forte bande d'absorption de l'ozone dans l'ultra-violet. Pour

(1) *Scientia*, t. VIII, 1910, pages 41 (texte) et 43 (suppl.).

(2) Communication faite à la Société française de Physique : séance du 17 janvier 1913.

la confirmer, des valeurs numériques seraient nécessaires, d'une part, sur l'absorption atmosphérique, d'autre part sur l'absorption par l'ozone. Nous avons entrepris ces deux séries de déterminations.

Les mesures jusqu'ici publiées sur l'absorption par l'ozone sont celles de Meyer ⁽¹⁾ et celles de Krüger et Moeller ⁽²⁾. Faites par la méthode photo-électrique, elles ne s'étendent qu'aux petites longueurs d'onde à partir de 3000 et sont très discordantes; en particulier pour cette dernière radiation, les valeurs données pour la constante d'absorption diffèrent dans le rapport de 1 à 4. Il en résulte que la comparaison avec l'absorption atmosphérique est impossible; de nouvelles déterminations étaient donc nécessaires.

Le problème consiste à mesurer les intensités d'un rayonnement avant et après passage à travers le corps absorbant; c'est un problème de photométrie, pour des radiations non visibles, et qui doit être traité pour un certain nombre de radiations simples. Pour le résoudre, nous avons employé une méthode de photométrie photographique. La seule manière correcte d'utiliser la photographie est de chercher à produire sur la même plaque, avec le même temps de pose, deux impressions identiques, l'une avec la lumière qui a traversé le corps absorbant, l'autre sans absorption, mais avec affaiblissement dans un rapport connu; ce rapport mesurera précisément la proportion de lumière transmise par le corps étudié.

Le rayonnement d'une lampe en quartz à vapeur de mercure traverse un tube à absorption limité par deux lames de quartz, dans lequel on fait passer un courant d'oxygène ozonisé. Une lentille achromatique quartz-fluorine projette une image de la lampe sur la fente de notre spectroscopie en quartz ⁽³⁾. La fente a 1 millimètre de long et 0^{mm},5 de large, de manière que, sur le cliché, l'image de chaque raie soit représentée par un petit rectangle. Sur une même plaque photographique, on fait successivement, *avec la même durée*, une pose avec la lumière qui a traversé l'ozone et plusieurs autres, sans absorption, mais avec des affaiblissements gradués et connus. Ces affaiblissements sont obtenus en diaphragmant la face de sortie du dernier prisme, ce qui fait varier les intensités proportionnellement aux surfaces des diaphragmes, tant que ces surfaces sont complètement et uniformément illuminées et tant que les phénomènes de

(1) MEYER, *Annalen der Physik*, 4^e série, t. XII, p. 849; 1903.

(2) KRÜGER et MOELLER, *Physikalische Zeitschrift*, t. XIII, p. 729; 1912.

(3) *J. de Phys.*, 4^e série, t. IX, p. 932; 1910.

diffraction n'interviennent pas. Les écrans sont rectangulaires ; ils sont de dimension constante dans le sens perpendiculaire aux arêtes des prismes, de façon à ne pas changer le pouvoir de définition, et sont variables dans l'autre direction. Les largeurs adoptées sont, en millimètres : 1,43 ; 3,04 ; 8,46 et 21,85. Dans les poses sans absorption, des lames de quartz identiques à celles qui limitent le tube sont interposées sur le faisceau.

Après développement du cliché, on mesure au microphotomètre ⁽¹⁾, pour chaque raie, l'opacité de chacune des images. Comme on ne peut pas espérer que l'image obtenue à travers l'absorbant se trouve identique à l'une des images obtenues avec un affaiblissement connu, on est amené à chercher par interpolation quelle largeur aurait dû avoir le diaphragme pour que cette égalité fût exactement réalisée.

Cette interpolation est facilitée par la connaissance de la loi de noircissement photographique dans les limites d'exposition normale : chaque image est caractérisée par son *opacité*, égale par définition à l'inverse de la proportion de lumière visible qu'elle laisse passer (opacité = $\frac{\text{incident}}{\text{transmis}}$), ou par sa *densité*, qui est le logarithme de l'opacité. Si l'on prend comme abscisses les logarithmes des intensités qui ont agi sur la plaque (ou, ce qui revient au même, les logarithmes des largeurs des diaphragmes), et comme ordonnées les densités correspondantes, on a une ligne droite. On tracera donc la droite : log largeur des diaphragmes — log opacité ; on placera sur cette droite la valeur de log opacité obtenue à travers l'absorbant, et l'on en déduira quel diaphragme il aurait fallu employer pour avoir exactement l'identité d'action photographique.

Pour le tube à absorption, il est rationnel d'employer une longueur d'autant plus grande que le coefficient d'absorption est plus faible, car si, pour une radiation donnée, le tube est trop court, le coefficient se trouve très mal déterminé, et s'il est trop long, plus rien ne passe. Les mesures se font bien quand la proportion de lumière transmise est de l'ordre de $\frac{1}{10}$. On peut agir aussi sur la proportion d'ozone, mais seulement entre certaines limites. Comme l'absorption varie beaucoup d'une radiation à une autre, nous avons employé des tubes ayant comme longueur, en centimètres : 0,92 ; 7,08 ; 49,7 et 194,6.

(1) *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, 3 février 1912.

Un courant d'oxygène sec, provenant d'un réservoir où le gaz est comprimé, traverse un ozoneur Berthelot, puis le tube à absorption, et enfin le dispositif de dosage. Cette dernière opération est faite par la méthode de Ladenburg et Quasig ⁽¹⁾: le gaz barbote dans deux flacons laveurs contenant une solution neutre d'iodure de potassium (166 grammes par litre); on laisse passer 1 litre du gaz à analyser, mesuré dans un ballon jaugé où le gaz sortant est recueilli sur la cuve à eau. Le liquide contenu dans les flacons (100 centimètres cubes) est alors additionné de 10 grammes d'acide sulfurique, et l'iode libre est dosé par une solution d'hyposulfite de sodium. La solution d'hyposulfite contient 24^{gr},8 de sel cristallisé dans 1 litre, et chaque centimètre cube de ce liquide correspond à 2^{mg},4 d'ozone. Ce dosage n'est fait que lorsque le courant a circulé assez longtemps pour assurer l'homogénéité du gaz dans tout l'appareil; un robinet à trois voies permet de diriger le courant de gaz dans les flacons laveurs au moment voulu. Le dosage de l'ozone et la pose photographique à travers le tube à absorption sont faits en même temps. On peut faire varier, d'une expérience à une autre, la proportion d'ozone contenue dans le mélange en employant un courant gazeux plus ou moins rapide; la teneur en ozone a varié entre 13 et 60 milligrammes par litre. Pour le calcul des observations, il est commode de représenter la quantité d'ozone présente dans le tube par l'épaisseur de la couche d'ozone pur à 0° et 76 centimètres équivalente à l'ozone dilué dans toute la longueur du tube: si l est la longueur du tube à absorption et m la concentration en ozone, exprimée en milligrammes par litre, l'épaisseur équivalente en ozone pur mesuré dans les conditions normales est:

$$x = \frac{ml}{2150};$$

x a varié entre 6 centimètres et 80 microns environ.

Manière d'exprimer les résultats. — L'expérience donne la proportion de radiation transmise par une épaisseur connue d'ozone. Il faut ramener par le calcul à ce que l'on aurait si l'épaisseur était 1.

Les résultats s'expriment par la valeur de la *constante d'absorption* α définie par la formule:

$$I = I_0 10^{-\alpha x},$$

(1) Voir TREADWELL, *Chimie analytique*, t. II, p. 631.

dans laquelle I et I_0 sont les intensités avant et après l'absorption et x l'épaisseur, en centimètres, d'ozone gazeux pur, ramené à 0° et 76 centimètres, traversée par la lumière.

Exemple d'une mesure. — La mesure donnée ici comme exemple est relative à la radiation 2536.

Longueur du tube à absorption..	$l = 0,92$ centimètre
Concentration en ozone.....	$m = 19,4$ milligrammes par litre
D'où : épaisseur d'ozone pur.....	$x = 0,0083$ centimètre
Durée des poses photographiques.	1 minute

Quatre poses sont faites sans interposition d'ozone, avec les quatre diaphragmes indiqués plus haut, et une pose à travers l'ozone avec le plus grand de ces diaphragmes. Après développement du cliché, les opacités des diverses images de la raie 2536 sont mesurées au microphotomètre. Le tableau suivant donne les résultats. La première colonne indique les largeurs des diaphragmes ; pour les poses faites sans interposition d'ozone, ces largeurs sont proportionnelles aux intensités agissantes. La deuxième colonne donne les logarithmes de ces largeurs, c'est-à-dire, à une constante près, les logarithmes de ces intensités. La troisième colonne contient les densités de la plaque photographique développée.

Largeur du diaphragme	Log. de l'intensité de la radiation agissante	Densité mesurée sur le cliché	
1,43 mm.	0,155	0,71	} sans ozone.
3,04	0,483	1,03	
8,46	0,927	1,49	
21,85	1,339	1,835	
21,85		0,88	ozone interposé.

L'interpolation est faite graphiquement. En abscisses (*fig. 1*), on porte les valeurs du logarithme de l'intensité et en ordonnées les densités. Les points relatifs aux quatre poses sans ozone se trouvent en ligne droite ; sur cette droite, on place le point dont l'ordonnée est la densité 0,88 obtenue dans la pose à travers l'ozone. L'abscisse de ce point, égale à 0,33, donne le logarithme de l'intensité après passage à travers l'ozone avec diaphragme de 21^{mm},85. Sans ozone, avec le même diaphragme, le logarithme de l'intensité est 1,34. La différence, égale à $-1,01$, est le logarithme de la proportion de radiation transmise par l'ozone.

Dans les mêmes conditions et sur la même plaque, une autre série

de poses a été faite, avec une durée de deux minutes. Elle est traitée comme la série de poses de une minute et donne une seconde détermination de l'absorption. On trouve que le logarithme de la proportion de lumière transmise est $-1,03$.

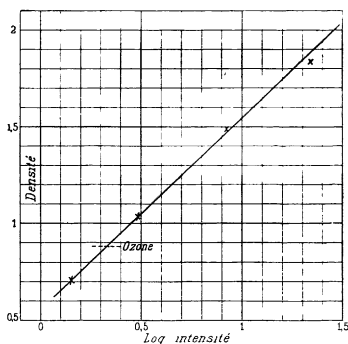


FIG. 1.

Prenant la moyenne des deux déterminations, on admettra que le tube laisse passer, pour la radiation considérée, une proportion de lumière dont le logarithme est $-1,02$, c'est-à-dire que la transmission est de $9,55\ 0/0$.

Si alors α est la constante d'absorption pour la radiation considérée et x l'épaisseur d'ozone contenue dans le tube, on a $\alpha x = 1,02$. Connaissant x ($0^{\text{cm}},0083$), on calcule α et l'on trouve $\alpha = 123$.

Résultats. — Nous avons répété ces mesures pour toute l'étendue du spectre entre les longueurs d'onde 2300 et 3400. Le tableau suivant donne les valeurs trouvées pour les diverses raies du mercure.

λ	Constante d'absorption
2 352	74
2 378	83
2 536	122
2 652	107
2 804	42,2
2 893	20,5
2 967	7,8
3 021	3,6
3 125	0,937
3 341	0,057

Par interpolation on a déduit de ces nombres les valeurs de la

constante pour des valeurs de λ de 100 en 100 angströms :

λ	Constante d'absorption
2 300	50
2 400	95
2 500	120
2 600	120
2 700	91
2 800	46
2 900	16,6
3 000	4,6
3 100	1,23
3 200	0,35
3 300	0,093
3 400	0,023

Le maximum a lieu vers 2550. Dans cette région, l'absorption est énorme : une couche de 25 microns d'ozone gazeux pur réduirait l'intensité à moitié ; à égalité de masse, l'ozone est plus absorbant pour cette radiation que les métaux pour le spectre visible.

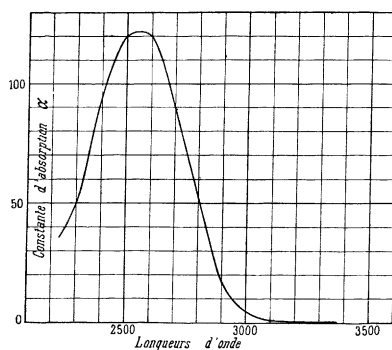


FIG. 2.

La *fig. 2* donne les valeurs de la constante d'absorption α en fonction de λ .

Formule empirique. — Pour la comparaison avec l'absorption atmosphérique, la région intéressante est celle qui s'étend entre 2900 et 3300 environ ; dans cet intervalle, l'absorption par l'ozone décroît extrêmement vite lorsque la longueur d'onde augmente. Il est intéressant de chercher une formule empirique représentant la constante d'absorption en fonction de λ dans cette région. Une formule se présente d'elle-même si l'on porte en ordonnées non les valeurs de α , mais celles de $\log \alpha$. On voit alors que, dans la région

qui nous intéresse, la courbe est très exactement une ligne droite (voir *fig. 3*). La formule qui donne $\log x$ est alors :

$$(1) \quad \log x = 17,58 - 0,00564 \lambda,$$

dans laquelle λ est la longueur d'onde exprimée en angströms.

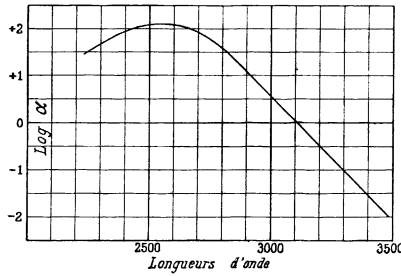


FIG. 3.

Limitation d'un spectre par absorption due à l'ozone. — Si, sur un faisceau de lumière à spectre continu, on interpose une couche de gaz contenant de l'ozone, la rapide variation de x en fonction de λ produit une limitation très brusque de l'extrémité ultra-violette du spectre, et la limite recule vers les grandes longueurs d'onde à mesure que croît l'épaisseur de gaz. Pour trouver la loi de variation de cette limite en fonction de l'épaisseur d'ozone, admettons que le spectre cesse d'être observable lorsque l'intensité est réduite par absorption à la fraction $\frac{1}{N}$ de l'intensité incidente. La limite sera définie par $10^{ax} = N$, ou, en prenant deux fois les logarithmes

$$\log x + \log x = C^{te}.$$

Remplaçant $\log x$ par sa valeur (1), on trouve pour la limite λ_m du spectre après absorption :

$$\lambda_m = 177 \log x + C^{te}.$$

Application à l'absorption atmosphérique. — Lorsque la lumière solaire traverse notre atmosphère, la longueur du chemin parcouru dans chaque couche varie, tant que le soleil n'est pas trop près de l'horizon, comme $\frac{1}{\cos z}$, z étant la distance zénithale du soleil ; par suite, quelle que soit la répartition de l'ozone dans l'atmosphère, l'épaisseur x de ce gaz pur traversée par la lumière varie aussi

comme $\frac{1}{\cos z}$. Si donc c'est l'absorption par l'ozone qui, seule, limite le spectre solaire, l'extrémité λ_m doit varier, en fonction de la distance zénithale z , d'après la formule :

$$(2) \quad \lambda_m = C^{te} - 177 \log \cos z.$$

Comparaison avec les résultats de Cornu. — Il y a trente ans, Cornu a résumé ses observations sur le spectre solaire ⁽¹⁾ par une formule empirique qui donne la limite du spectre en fonction de la distance zénithale. Cette formule, résolue par rapport à la limite λ_m , est :

$$\lambda_m = C^{te} - 200 \log \cos z.$$

Elle est de même forme que la formule (2), et la valeur du coefficient de $\log \cos z$ est presque la même.

Il faut remarquer que l'affaiblissement dû à la diffusion atmosphérique, qui varie en fonction de la longueur d'onde beaucoup moins vite que l'absorption par l'ozone, doit modifier la loi de variation de λ_m avec z . La concordance des deux formules est encore améliorée si l'on tient compte de cette influence.

Les observations de Cornu sont donc en accord avec l'hypothèse qui attribue à l'absorption par l'ozone la limitation du spectre solaire.

Quantité d'ozone présente dans notre atmosphère. — Les résultats qui précèdent laissent indéterminée la quantité d'ozone présente dans l'atmosphère. Pour la fixer, il faudrait avoir, au moins pour une radiation, la valeur numérique de l'absorption atmosphérique. Cette valeur peut être obtenue en étudiant la loi de décroissance de l'intensité de la radiation considérée en fonction de la distance zénithale du Soleil, selon la marche qui a été suivie par Langley, puis par Abbot dans la partie visible et infra-rouge du spectre solaire. Leurs mesures, faites par la méthode bolométrique, cessent vers $\lambda = 3300$, là où l'intensité des radiations solaires est trop faible pour être mesurée par les procédés qui réussissent dans les autres régions, et où précisément se pose la question que nous voulons étudier.

Nos mesures ont été faites par photométrie photographique, comme celles d'absorption par l'ozone. Nous n'avons jusqu'ici que des déterminations provisoires, faites pendant l'été très défavorable

⁽¹⁾ *J. de Phys.*, 1^{re} série, t. X, p. 5, 1881, et *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, t. CXI, p. 941; 1890.

de 1912. Nous pouvons indiquer comme probable que, pour la radiation 3000, le Soleil étant au zénith, la proportion de radiation transmise est de l'ordre de $\frac{1}{100}$.

Pour produire cette absorption, il faut que l'atmosphère contienne une quantité d'ozone équivalente à une couche de 5 millimètres d'ozone pur sous la pression normale. Une pareille quantité d'ozone explique très bien l'ensemble des phénomènes observés, en particulier l'impossibilité absolue d'observer dans le spectre solaire les radiations de faible longueur d'onde. C'est ainsi que pour 2900 la proportion d'énergie transmise à travers cette couche d'ozone serait $\frac{1}{250.000.000}$. Il n'est donc pas surprenant que cette radiation n'ait jamais pu être observée dans le spectre solaire.

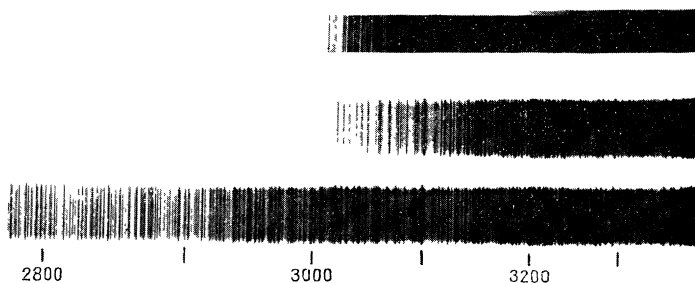


FIG. 4.

Comme illustration des propriétés absorbantes de notre atmosphère, nous avons réuni sur la *fig. 4* les spectres suivants :

1° L'extrémité du spectre solaire obtenu lorsque le Soleil est près du zénith; 2° le spectre de l'arc au fer photographié à travers une couche d'ozone de 5 millimètres d'épaisseur; 3° le même spectre sans absorption. On voit que la loi de diminution d'intensité est tout à fait la même dans les deux cas.

Si la quantité d'ozone ainsi trouvée était répartie uniformément dans l'atmosphère, la proportion en volume serait de 0^m3,6 par mètre cube d'air. C'est là une teneur bien supérieure à celle que donnent les dosages chimiques de l'air des couches accessibles. Les dosages faits sur l'air des couches inférieures ⁽¹⁾ conduisent à des

(1) A. LEVY, *Ciel et Terre*, t. XIX, p. 291; 1898.

proportions d'ozone de l'ordre de $0^{\text{cm}^3},008$ par mètre cube, soit 75 fois moins que celle qui est nécessaire pour expliquer l'absorption. Si la proportion était constante dans toute l'atmosphère et égale à celle que les dosages chimiques indiquent pour les couches inférieures, l'absorption atmosphérique serait très faible : la radiation 3000 serait transmise dans la proportion de 93 0/0 et la radiation 2900 dans la proportion de 79 0/0. De telles transparences sont absolument inadmissibles, puisque la radiation 2900 n'a jamais pu être observée dans le spectre solaire (1). L'hypothèse la plus probable est que l'ozone existe seulement dans la très haute atmosphère, où il serait produit par la partie extrême du rayonnement ultra-violet solaire, qui, étant fortement absorbé par l'oxygène, ne peut agir que sur les couches les plus élevées de l'atmosphère.

Il serait intéressant de vérifier par une méthode optique le résultat des dosages chimiques de l'ozone contenu dans l'air des couches inférieures. Il suffirait pour cela d'étudier l'absorption atmosphérique sur le rayonnement ultra-violet d'une source artificielle entre deux stations distantes de quelques kilomètres.
