

SPECTROSCOPIE

Mesures des sections efficaces d'absorption de constituants atmosphériques dans l'ultraviolet: description du système expérimental

par J. WISEMBERG et N. VANLAETHEM-MEURÉE (*)

Institut d'Aéronomie Spatiale
3 Avenue Circulaire, 1180-Bruxelles

Abstract. — The technical method, the operation and performance of an instrument for laboratory measurements of absorption cross sections in the spectral ultraviolet range are described. Details are given for an application to atmospheric constituents.

1. INTRODUCTION

Les processus aéronomiques dans les atmosphères planétaires trouvent leur origine dans la photodissociation ou la photoionisation de leurs constituants sous l'effet de la radiation ultraviolette du soleil. La détermination des coefficients d'absorption est donc un problème fondamental en même temps que celle de la valeur absolue du flux ultraviolet du soleil.

Les flux ultraviolets solaires sont observés à des altitudes où l'absorption du rayonnement solaire par l'atmosphère est connue ou n'existe pas; ils ont fait l'objet de plusieurs mesures par ballons, fusées ou satellites (cf. Simon, 1978). Mais les sections efficaces d'absorption doivent être mesurées au laboratoire dans les divers domaines du spectre ultraviolet. Dans le cas de la stratosphère et de la mésosphère, le domaine spectral est limité aux longueurs d'onde supérieures à 175 nm par suite de l'absorption à plus haute altitude du rayonnement de longueurs d'onde inférieures. En fait, le rayonnement du domaine

(*) Présentés par M. M. NICOLET.

spectral proche de 200 nm joue un rôle particulier dans la stratosphère supérieure, car il pénètre jusqu'à des altitudes de l'ordre de 30 km; il correspond, en effet, à la région spectrale des faibles sections efficaces d'absorption de l'oxygène moléculaire et de l'ozone qui sont les deux constituants responsables de l'absorption de la radiation solaire dans la stratosphère.

L'ozone stratosphérique, qui trouve son origine dans la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement de longueurs d'onde inférieures à 242 nm, est lui-même photodissocié par des radiations de longueurs d'onde supérieures. Ainsi, il empêche la pénétration jusqu'au niveau du sol des radiations de longueurs d'onde inférieures à 290 nm et protège de ce fait la biosphère contre le rayonnement solaire abiotique. Mais l'ozone dépend en fait d'un état lié à sa formation photochimique et à sa destruction par diverses réactions chimiques dépendant d'un ensemble de constituants minoritaires d'origine naturelle ou anthropogéniques. On doit retenir à la fois les composés hydrogénés, azotés et halogénés dont le rôle primordial a été analysé en détail (cf. Nicolet, 1975). L'étude de la photodissociation des constituants minoritaires existant dans l'atmosphère est donc indispensable dans le cadre d'une étude approfondie de la stratosphère et de la mésosphère. C'est pourquoi, il convient de s'appliquer à la détermination des sections efficaces d'absorption qui sont imprécises ou même encore inconnues. De plus, étant donné que les températures rencontrées au-dessus de la tropopause se situent entre 200 et 300 K, il est absolument nécessaire de reproduire de telles conditions physiques au laboratoire afin de déterminer l'effet de la température sur les coefficients de photodissociation.

Le but de cette première note est de décrire la technique expérimentale développée pour la mesure des sections efficaces d'absorption en fonction de la température avant de présenter dans d'autres articles les résultats expérimentaux qui seront principalement consacrés aux halocarbures.

2. PRINCIPES DE LA MESURE

La mesure de la section efficace d'absorption d'un gaz $\sigma(\lambda)$ à la longueur d'onde λ est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp [-\sigma(\lambda)nd]$$

où $I_0(\lambda)$ et $I(\lambda)$ représentent respectivement les flux incident et transmis à travers le gaz, n le nombre de particules par unité de volume et d la longueur du trajet optique dans le gaz absorbant.

Le nombre de particules par unité de volume est lié à la température T et à la pression P par la relation

$$n = n_0 \frac{T_0 P}{T P_0}$$

dans laquelle n_0 est le nombre de Loschmidt ($2,6872 \times 10^{19}$ particules/cm³), T_0 et P_0 les conditions standards de température et de pression (760 torrs et 273,16 K). Dans ces conditions, la section efficace est donnée en fonction des paramètres expérimentaux par la relation

$$\sigma(\lambda) = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1}{n_0} \frac{P_0}{P} \cdot \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

dans laquelle on exprime généralement les pressions en torrs, les températures en degrés Kelvin, le trajet optique en centimètres, n_0 en particules/cm³ et la section efficace en cm²/molécule.

La mesure de la valeur absolue de la section efficace d'absorption nécessite donc la connaissance précise de la longueur de la cellule d'absorption, de la pression et de la température du gaz absorbant, de l'intensité du rayonnement lumineux en présence et en absence du gaz absorbant.

3. DESCRIPTION DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL

L'appareillage, dont un schéma est présenté à la figure 1, et qui permet d'effectuer la mesure de sections efficaces en fonction de la longueur d'onde et de la température, comporte différentes unités qui seront décrites successivement, à savoir :

- Une source lumineuse;
- Un monochromateur;
- Une cellule d'absorption thermostatisée;
- Une unité de mesure de pressions;
- Une rampe d'introduction et de purification des gaz;
- Un détecteur et son électronique associée.

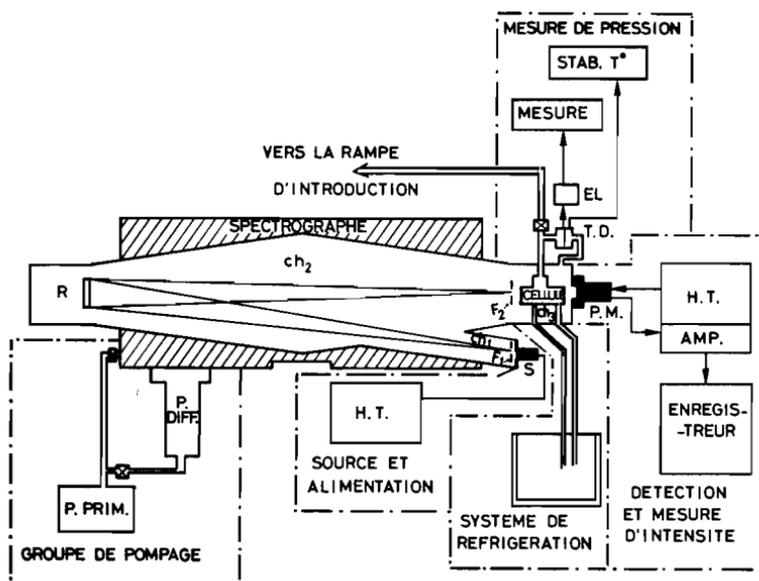


FIG. 1. — Schéma du spectrographe McPherson modèle 241 avec la cellule d'absorption de 13,5 cm et leurs différents sous-ensembles.

La source lumineuse

Pour la détermination des sections efficaces d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde de 175 à 300 nm, une lampe au deutérium du type KERN D-100 est généralement utilisée comme source lumineuse (S). Elle peut être adaptée sous vide devant la fente d'entrée du monochromateur et elle émet un spectre continu dont l'intensité est maximum vers 250 nm et varie de moins de 1 % au cours d'une heure d'utilisation.

Le monochromateur

Deux monochromateurs spécialement conçus pour travailler sous vide poussé sont utilisés pour les mesures de sections efficaces d'absorption; il s'agit de deux instruments différents, un spectrographe McPherson 241 et un monochromateur McPherson modèle 225.

Le spectrographe modèle 241 de 3 m de focale (fig. 1) a un montage optique du type « Eagle » où les faisceaux incident et diffracté sont

proches de la normale du réseau. Il est équipé d'un réseau concave (R) « Bausch et Lomb » possédant 1.200 traits par mm et ayant un rayon de courbure de 2.998,3 mm. Les traits du réseau couvrent une surface de 150 × 650 mm (f/26,4). L'angle de miroitement du réseau est de 10°14' pour une longueur d'onde de 296 nm. L'intervalle spectral théoriquement accessible est compris entre 30 et 362,5 nm, mais l'utilisation de fenêtres en quartz au niveau de la source et de la cellule d'absorption limite cet intervalle aux longueurs d'onde comprises entre 165 et 362,5 nm.

Trois compartiments peuvent être mis séparément sous vide: la chambre d'entrée (Ch 1) comprenant la fente d'entrée (F 1), la chambre principale (Ch 2) comprenant le réseau et la chambre de sortie (Ch 3) comprenant la détection photographique prévue à l'origine. Celle-ci a été remplacée par une fente de sortie (F 2) permettant l'usage de ce spectrographe en monochromateur. Cette fente de sortie est animée d'un mouvement de translation et de rotation, lié à la rotation du réseau en fonction de la longueur d'onde du faisceau diffracté. Le détecteur (PM) est placé à l'extérieur de cette chambre de sortie tout en assurant son étanchéité au vide poussé. Le déplacement de la fente de sortie laisse toutefois entre elle et le détecteur un espace libre de 15 à 20 cm qui permet le logement d'une cellule d'absorption relativement courte et qui, vu son implantation, est donc placée sous vide poussé. Des passages étanches permettent de connecter la cellule d'absorption aux différents ensembles extérieurs au monochromateur et qui sont décrits plus loin. Les fentes d'entrée et de sortie ont des largeurs réglables de 10 μ à 2 mm, leur hauteur étant de 10 mm maximum. La résolution maximum de ce monochromateur est de 0,007 nm. Le balayage spectral est assuré par un moteur synchrone permettant de sélectionner onze vitesses de défilement comprises entre 0,05 nm et 50 nm par minute.

Un vide de l'ordre de 10^{-6} torr peut être obtenu dans les trois chambres à l'aide d'un système de pompage classique comprenant une pompe primaire (P. PRIM) et une pompe à diffusion à huile (P. DIFF.).

Le monochromateur modèle 225 de 1 m de focale (fig. 2) est muni d'un réseau « Bausch et Lomb » de 1.200 traits par mm et ayant un rayon de courbure de 945,4 mm. La surface utile est de 56 × 96 mm (F/10,4) et son angle de miroitement de 5°10' pour une longueur d'onde de 150 nm. L'intervalle spectral théoriquement accessible est compris entre 30 et 300 nm. Il est toutefois limité aux longueurs supérieures à

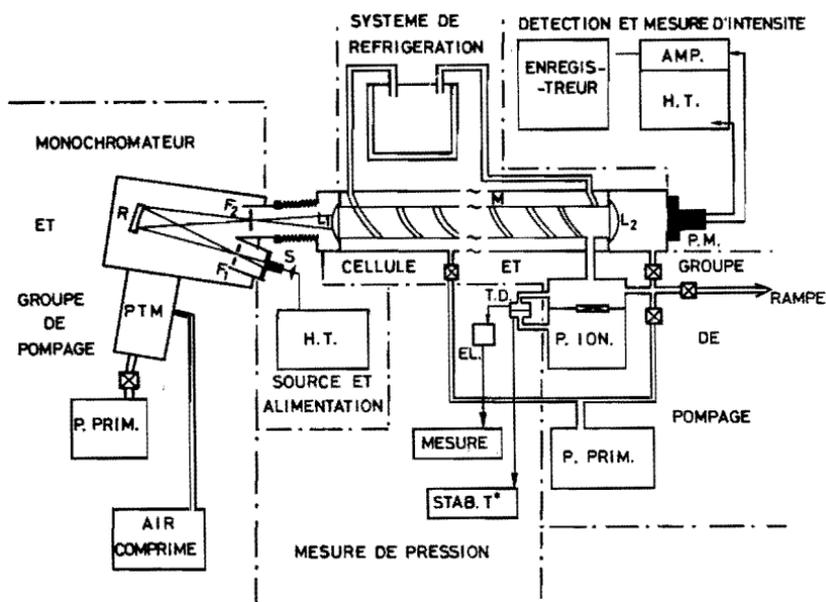


FIG. 2. — Schéma du monochromateur McPherson modèle 225 avec la cellule d'absorption de 200 cm et leurs différents sous-ensembles.

165 nm par l'usage des fenêtres en quartz au niveau de la source et de la cellule d'absorption. Les fentes d'entrée (F1) et de sortie (F2), identiques à celles du modèle 241, sont fixes étant donné le rayon de courbure relativement petit (≤ 1.000 mm) du réseau. Ceci constitue une des différences essentielles avec le modèle décrit précédemment et permet le montage d'une optique de focalisation à la sortie du monochromateur, indispensable pour l'usage de cellules d'absorption plus longues, étant donné l'ouverture numérique du monochromateur. La résolution maximum est de 0,015 nm. Le balayage spectral est réalisé à l'aide d'un moteur pas à pas. Il peut de ce fait être programmé, ce qui permet une automatisation de la mesure. Seize vitesses de défilement sont utilisables, allant de 0,01 nm à 100 nm par minute, avec un pas minimum de 0,1 nm lorsque le monochromateur est équipé d'un réseau de 1.200 traits par mm. Le système de pompage comprend une pompe rotative (P. PRIM) munie d'un filtre à tamis moléculaire et une pompe turbomoléculaire (PTM) sur coussin d'air ayant une vitesse de pompage de

450 litres par seconde. Ce système (Alcatel-Riber) permet l'obtention dans le monochromateur d'un vide exempt de vapeurs d'hydrocarbures inférieur à 10^{-7} torr. Son fonctionnement nécessite de l'air comprimé sec et un circuit de refroidissement à eau.

La cellule d'absorption

Selon les conditions de pression imposées par la nature du gaz étudié et le domaine de température exploré, deux types de cellules d'absorption de longueurs différentes ont été utilisées.

a) *Cellule courte* (13,5 cm)

Aux températures comprises entre 260 et 300 K, la tension de vapeur saturante de la plupart des composés présents à l'état de trace dans la stratosphère est suffisante pour permettre la mesure de sections efficaces supérieures à 10^{-21} cm²/molécule en limitant le trajet optique à environ 10 cm. Une cellule courte (13,5 cm) avec régulation en température a donc été conçue et adaptée au monochromateur McPherson modèle 241. Elle est formée par un tube en T, Riber RT 38 ultra-haut vide, en acier inoxydable dont deux extrémités sont munies de fenêtres en quartz, la troisième extrémité servant à l'introduction du gaz. Cette cellule est entourée par un serpentín de cuivre permettant la circulation d'un fluide de réfrigération ou d'azote préalablement refroidi dans un bain cryogénique. L'ensemble est placé sous vide dans la chambre de sortie du monochromateur.

La température de la cellule est contrôlée au moyen de deux thermostats placées sur la paroi extérieure. Après obtention de l'équilibre, le gradient de température entre les deux extrémités de la cellule est inférieur à 3 degrés.

b) *Cellule longue* (2 m)

Lorsque la tension de vapeur saturante du composé à étudier est basse, le domaine de pressions utilisables est considérablement réduit par les risques de condensation. La détermination quantitative des sections efficaces faibles nécessite dès lors l'utilisation d'une cellule d'absorption comportant un long trajet optique. C'est pourquoi une unité présentant ce caractère a été conçue et adaptée au monochromateur McPherson modèle 225.

La cellule est constituée par un tube d'un diamètre de 9 cm et de deux mètres de long en acier inoxydable, entouré d'un serpentin permettant la circulation d'un fluide de réfrigération. L'ensemble (Alcatel-Riber) est inclus dans un manchon pouvant être mis sous vide pour assurer au maximum l'isolation thermique de la cellule. Les deux extrémités de cette cellule sont munies de lentilles plan-convexe en quartz suprasil qui rendent parallèle le faisceau sortant du monochromateur et assurent sa focalisation à la sortie de la cellule d'absorption sur le tube photomultiplicateur servant de détecteur. D'autre part, le diamètre de la cellule et des lentilles a été choisi de manière à éviter des réflexions du faisceau lumineux sur les parois.

Le contrôle de la température à l'intérieur de la cellule est effectué au moyen de trois thermistances placées aux extrémités et au centre de la cellule. Après l'obtention de l'équilibre, le gradient de température entre les deux extrémités de la cellule est inférieur à deux degrés.

L'évacuation de la cellule est assurée par une pompe primaire munie d'un filtre à tamis moléculaire et une pompe ionique « Riber » d'un débit de 100 litres par seconde, garantissant l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-7} torr excluant toute contamination organique.

La mesure de pression

Chaque cellule est munie d'une sortie permettant son couplage à une tête de mesure de pression capacitive du type MKS Baratron. Ces unités assurent une mesure de pression sur quatre décades avec une précision supérieure à 1 %, et fonctionnent de manière différentielle en utilisant comme niveau de référence le vide atteint dans le monochromateur. Suivant le domaine de pression exploré, des unités interchangeables permettant la mesure de pressions maxima de 1, 10, 100 ou 1.000 torrs peuvent être utilisées. Chaque tête de mesure peut être stabilisée en température de manière à limiter au maximum les fluctuations de la mesure et la lecture de la pression est effectuée par affichage digital.

L'ensemble cellule d'absorption/tête de mesure de pression pouvant être isolé du reste de la rampe d'introduction du gaz, on peut admettre que la mesure de pression est effectuée au niveau même de la cellule d'absorption. Outre sa grande précision, la méthode capacitive présente également l'avantage d'éliminer les risques de contamination liés à

l'utilisation de manomètres conventionnels à huile, à mercure ou à acide sulfurique.

Le détecteur

L'étage de détection du flux lumineux est constitué par un photomultiplicateur EMR-ASCOP type 542 P-09-18 muni d'une fenêtre en MgF_2 , sensible aux radiations comprises entre 120 et 320 nm, et assurant un courant noir de l'ordre de quelques picoampères pour une tension d'utilisation de l'ordre de 2.500 V. Le courant de sortie du photomultiplicateur est mesuré au moyen d'un picoampèremètre Keithley modèle 417 et affiché sur un enregistreur potentiométrique.

La rampe d'introduction et de purification des gaz

Le schéma de principe de la rampe d'introduction et de purification des gaz est présenté à la figure 3. Cette rampe, réalisée en pyrex, possède trois entrées, deux réservoirs, un système permettant la distillation sous vide, et deux manomètres d'orientation conventionnels à acide sulfurique et à huile. Elle est raccordée à la cellule de mesure par un flexible démontable muni d'un raccord « VCO-CAJON ».

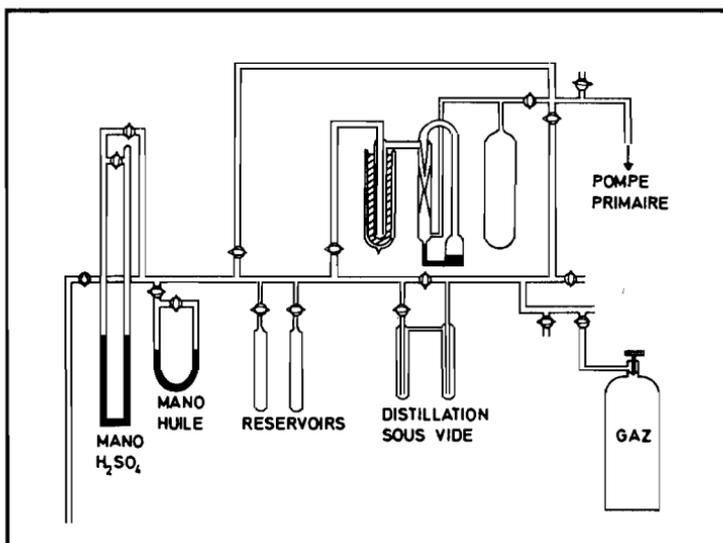


FIG. 3. — Rampe d'introduction et de purification des gaz.

Le vide est réalisé dans la cellule et dans la rampe par une pompe rotative servant d'étage primaire tandis que le pompage secondaire est assuré par une pompe à diffusion au mercure. La rampe est protégée des vapeurs de mercure par un piège à azote liquide. L'ensemble du système est lui protégé des vapeurs d'huile provenant de la pompe primaire par un piège à tamis moléculaire.

4. TRAITEMENTS DES RÉSULTATS

La détermination des sections efficaces d'absorption est effectuée par la méthode dite « à simple faisceau », par enregistrement séquentiel des intensités lumineuses incidente et transmise en fonction de la longueur d'onde avec analyse graphique des spectres obtenus. Dans chaque cas, la mesure est répétée pour plusieurs valeurs de la pression des gaz; cette technique permet, d'une part, de vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert et, d'autre part, d'effectuer la détermination des sections efficaces d'absorption dans des conditions optima à chaque longueur d'onde, c'est-à-dire à une épaisseur optique proche de l'unité.

Dans le domaine de pressions habituellement utilisé (1 à 500 torrs), on peut admettre que le gaz analysé est en équilibre thermique avec les parois de la cellule. Toutefois, aux basses températures, les différentes vannes, les passages électriques et la tête de mesure de pression solidaires de la cellule ne pouvant être refroidis, la température moyenne du gaz ne peut être assimilée à celle de la paroi froide mesurée par les thermistances, mais lui est légèrement supérieure. La température effective du gaz peut dès lors être estimée sur base de la loi des gaz parfaits en fonction de la variation de pression mesurée en cours de refroidissement, les conditions initiales à température ambiante étant connues. Nous estimons ainsi que les erreurs expérimentales sur les valeurs des sections efficaces d'absorption sont de l'ordre de $\pm 2\%$ à température ambiante et de $\pm 3\%$ aux basses températures.

Les résultats détaillés de diverses mesures concernant les chlorométhane et les chlorofluorométhane sont publiés dans le même recueil.

RÉFÉRENCES

- NICOLET, M., Stratospheric ozone: An introduction to its study, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 593, 1975.
SIMON, P. C., Irradiation solar flux measurements between 120 and 400 nm. State of the art and future needs, *Planet. Space Sci.*, **26**, xxx, 1978.