



Recherches sur la transparence de la basse atmosphère et sa teneur en ozone

D. Chalonge, E. Vassy

► To cite this version:

D. Chalonge, E. Vassy. Recherches sur la transparence de la basse atmosphère et sa teneur en ozone. Journal de Physique et le Radium, 1934, 5 (7), pp.309-319. <10.1051/jphysrad:0193400507030900>. <jpa-00233242>

HAL Id: jpa-00233242

<https://hal.science/jpa-00233242v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.



HAL Authorization

RECHERCHES SUR LA TRANSPARENCE DE LA BASSE ATMOSPHÈRE ET SA TENEUR EN OZONE

Par D. CHALONGE et E. VASSY.

Sommaire. — Ces études ont été faites à l'aide d'un spectrographe ultraviolet à prisme objectif d'un nouveau modèle dont la particularité est de pouvoir fournir d'une source ponctuelle éloignée un spectre de hauteur finie, avantage particulièrement important dans les recherches spectrophotométriques : ce résultat est obtenu en donnant de l'astigmatisme au système optique par inclinaison de l'objectif de chambre et en photographiant les focales tangentielles.

Les coefficients d'absorption de l'atmosphère dans l'ultraviolet s'obtiennent en mesurant par photométrie photographique l'absorption exercée par une épaisseur de 1 200 à 1 400 m d'air sur le rayonnement continu d'un tube à hydrogène : on compare, pour cela, deux spectres de l'hydrogène obtenus en photographiant le spectre de la source à une distance égale à 400 m pour le premier, à 1 600 ou 1 800 m pour le second. Ces spectres ont révélé l'existence, pour les longueurs d'ondes plus courtes que 2 700 Å, d'une absorption attribuable à la molécule d'oxygène et constituée par un spectre de bandes suivi, au-dessous de 2 421 Å, par un spectre continu.

En se plaçant en dehors de la région absorbée par l'oxygène, on peut déduire des coefficients d'absorption, la teneur de l'atmosphère en ozone. De telles mesures ont été faites simultanément à Lauterbrunnen (alt. 800 m, pression 690 mm) et près de l'Observatoire du Jungfraujoch (alt. 3 457 m, pression 500 mm) les unes par nous, les autres par Götz, utilisant une méthode analogue. La concentration de l'ozone a été trouvée systématiquement plus forte au Jungfraujoch.

Il semble, de plus, que l'atmosphère de Lauterbrunnen soit plus absorbante, (abstraction faite de l'ozone) au-dessous de 2 500 Å, que celle du Jungfraujoch.

Les méthodes auxquelles on a eu recours jusqu'ici pour étudier la répartition de l'ozone dans l'atmosphère, ne peuvent, ainsi que l'un de nous l'a montré⁽¹⁾, permettre de résoudre avec certitude ce problème. Il semble indispensable, pour lever ou tout au moins diminuer l'indétermination qui subsiste, de compléter les données qu'elles fournissent, par des données expérimentales obtenues par des moyens tout à fait différents. L'étude à laquelle il vient d'être fait allusion⁽¹⁾ ayant montré que l'ozone, loin d'être localisé dans une étroite couche, est sans doute réparti très largement dans l'atmosphère^(*), il nous a semblé intéressant d'étudier d'abord comment l'ozone se distribue dans les couches inférieures. En somme, au lieu de chercher à obtenir la courbe complète de variation de la concentration en ozone en fonction de l'altitude z nous nous sommes proposé simplement ici de déterminer sa tangente à l'origine ($z = 0$) ; cette donnée pourra être utile pour la résolution du problème général.

Pour atteindre ce but restreint, il suffit de faire des dosages d'ozone à diverses altitudes. Il y a longtemps déjà que l'on a essayé de faire une telle étude par voie chimique⁽²⁾. Mais la discordance des résultats obtenus, et l'imprécision que semblaient avoir les méthodes chimiques employées jusqu'ici nous ont incité à opérer

spectroscopiquement. La méthode spectroscopique doit avoir, de plus, l'avantage de fournir des résultats susceptibles d'être comparés avec les épaisseurs totales d'ozone qui, elles, ne peuvent être déterminées, que par spectroscopie.

Un certain nombre de dosages spectroscopiques d'ozone dans l'air des basses couches de l'atmosphère, ont déjà été faits par Buisson, Jausseran et Rouard⁽³⁾, par Götz et Ladenburg⁽⁴⁾ et par Götz et Maier-Leibnitz⁽⁵⁾. Mais nous avons été conduits à apporter aux méthodes employées par ces auteurs des modifications sensibles et nous avons pu ainsi, non seulement effectuer des dosages d'ozone très précis, mais étudier l'absorption de l'oxygène au-dessous de 2 700 Å, sur laquelle on ne possédait encore que des renseignements insuffisants.

Pour qu'une conclusion certaine, relativement à la répartition de l'ozone, puisse être tirée de semblables recherches, il aurait été nécessaire que les dosages d'ozone fussent faits simultanément à diverses altitudes pendant une assez longue période (au moins un an). Nous nous sommes bornés à opérer en deux stations, assez proches l'une de l'autre et d'altitudes aussi différentes que possible, Lauterbrunnen (alt. 800 m) et l'Observatoire du Jungfraujoch (alt. 3 457 m). Pendant que nous faisons des mesures dans l'une de ces stations, Götz assisté de Maier-Leibnitz en faisait dans l'autre, par une méthode spectroscopique également. Chacune des deux équipes occupa successivement les

(*) Dans un travail beaucoup plus complet, actuellement sous presse, Dobson et Götz ont donné une démonstration plus nette de ce fait.

deux stations. Malheureusement notre travail ne put se prolonger plus de deux semaines (18-31 Août 1933): aussi ne pourrions-nous en tirer que des conclusions provisoires. Mais nos résultats sont d'une netteté telle qu'il nous semble très probable que ces conclusions seront confirmées.

Une étroite collaboration ne cessa d'exister entre Götz et nous: les méthodes employées furent les mêmes, bien que présentant des différences de détail, et les résultats se montrèrent parfaitement comparables. Dans le présent article nous donnerons l'ensemble des résultats obtenus par les deux équipes, tout en insistant cependant sur notre propre travail. Un article complémentaire sera publié par Götz dans *Gerlands Beiträge für Geophysik*.

Pour la partie de cette étude qui nous concerne, tout le travail de préparation et de dépouillement a été fait dans le laboratoire de M. Fabry à qui nous exprimons notre reconnaissance pour l'aide qu'il nous a fournie. Nous remercions vivement M. Daniel Barbier, astronome à l'Observatoire de Marseille, qui a collaboré à la prise des spectres. Nous remercions également la Commission de la Station scientifique de Jungfraujoch, de nous avoir permis de travailler dans ce bel établissement et d'en utiliser les nombreuses ressources.

Nos dépenses ont été couvertes par une subvention qui nous a été attribuée, sur les fonds Loutreuil, par l'Académie des Sciences.

Méthode et appareillage.

La méthode qui a été employée jusqu'ici pour les dosages optiques d'ozone consiste essentiellement à photographier, au moyen d'un spectrographe à prisme objectif à optique de quartz, une lampe à mercure sous enveloppe de quartz, placée successivement à deux distances assez différentes, quelques centaines de mètres ou quelques kilomètres, et à comparer les noircissements des deux spectres obtenus (avec le même temps de pose et sur la même plaque): de cette comparaison on peut déduire les coefficients d'absorption de l'atmosphère pour les diverses radiations et sa teneur en ozone.

Mais un spectrographe ordinaire à prisme objectif donnerait, de chaque radiation, une image ponctuelle dont le noircissement serait difficile à mesurer. Aussi étale-t-on ces images en surface en plaçant la plaque un peu au delà du foyer. Chaque radiation donne ainsi sur la plaque une petite tache plus facile à étudier. Les radiations les plus intenses étant assez peu nombreuses dans le spectre du mercure, il est facile d'obtenir que les taches correspondantes n'empiètent pas en général les unes sur les autres et soient à peu près toutes utilisables.

Cette méthode a l'inconvénient de ne permettre de faire porter les mesures que sur un petit nombre de radiations bien déterminées. Or ces mesures révèlent l'existence, au-dessous de 2600 Å, d'une absorption

nouvelle qui se superpose à celle de l'ozone et rend plus difficile l'interprétation des résultats. Cette absorption que l'on a en général attribuée à l'oxygène demandait à être étudiée en détail dans tout le domaine spectral où elle se manifeste. Aussi avons-nous remplacé dans nos recherches le spectre discontinu du mercure par le spectre continu de la molécule d'hydrogène: mais ce changement de source obligeait à abandonner également la méthode extrafocale d'étalement de la lumière qui aurait occasionné un brouillage de radiations diminuant notablement la pureté des spectres. Nous nous trouvions donc conduits, soit à nous contenter, pour les mesures, des spectres filiformes ainsi fournis par le spectrographe, soit à chercher une méthode permettant d'obtenir des spectres étalés, mais purs.

Götz et Maier-Leibnitz choisirent la première solution; l'étroitesse de leurs spectres ne leur permettant pas d'en faire l'étude continue à l'aide d'un microphotomètre enregistreur, ils les mesurèrent point par point au microphotomètre de Hartmann. Désireux de pouvoir enregistrer nos spectres, nous adoptâmes la seconde solution.

Comment passer d'un spectre filiforme, à un spectre ordinaire, de hauteur finie? En astrophysique on élargit souvent les spectres stellaires filiformes mécaniquement en déplaçant pendant la pose, soit le spectrographe par rapport à la source, soit la plaque dans son plan. Mais cette méthode n'est guère applicable lorsque l'on veut faire, comme c'est le cas ici, de la photométrie photographique et qu'il est nécessaire de connaître exactement le temps de pose. Nous avons eu recours, pour étaler le spectre en hauteur, à une méthode purement optique qui nous mettait à l'abri de cette difficulté, en permettant d'exposer simultanément et pendant un temps bien déterminé tous les points du spectre: elle consiste à introduire de l'astigmatisme dans le système optique. Nous avons fait appel, pour cela, à un procédé dont l'idée est due à A. Couder⁽⁷⁾ et qui ne semble pas avoir été employé jusqu'ici; il consiste à faire tomber obliquement sur la lentille de chambre les divers faisceaux parallèles qui sortent du prisme; si certaines conditions sont remplies, chacun de ces faisceaux viendra s'appuyer sur deux focales et l'une de ces deux familles de focales pourra constituer un spectre dont les focales seront les raies.

Spectrographe. — Le spectrographe (fig. 1 et 2) consiste essentiellement en un prisme de Cornu de 60° (hauteur 45 mm, longueur de l'arête de base 60 mm), suivi d'un achromat quartz-fluorine A de 48 mm de diamètre et de 50 cm de distance focale fixés à l'entrée du tube coudé T qui porte à son autre extrémité le châssis; la position de la plaque et son inclinaison sur l'axe peuvent être modifiées respectivement grâce au tirage du tube T et au dispositif figuré qui permet la rotation du châssis. Si l'achromat est placé en A', normalement au rayon moyen, une source éloignée dans la direction S donne un spectre filiforme sur la plaque

normale p' . Inclignons alors l'achromat autour de son diamètre parallèle à l'arête du prisme de façon à l'amener en A. L'achromat satisfaisant à la condition des sinus, chacun des faisceaux qui, précédemment, venaient converger aux diverses images monochromatiques de la source, dans le plan p' , s'appuie maintenant sur deux focales, situées en avant du plan p' : la focale sagittale située dans le plan de la figure et la focale tangentielle normale à ce plan (parallèle à l'arête du prisme). Les diverses focales tangentielles constituent sur la surface $a b c$, le spectre cherché. Il suffit de raccourcir le tirage du châssis et de l'incliner convenablement pour amener la plaque en p , à être tangente (ou plutôt légèrement sécante) à la surface $a b c$ et à recueillir avec une très bonne netteté une partie importante $a b$ du spectre.

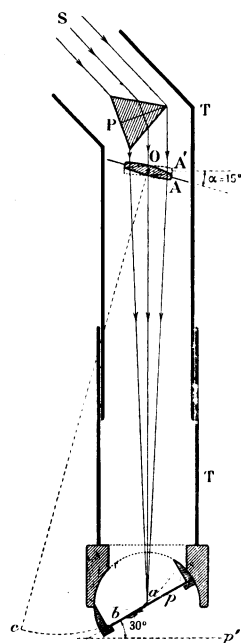


Fig. 1.

Avec une inclinaison de 15° de la lentille A et de 30° du châssis en sens inverse, on obtient sur la plaque un spectre, d'une hauteur moyenne de 1,3 mm, net entre 2300 et 3500 Å et possédant une dispersion moyenne de 15 Å par mm au voisinage de 2600 Å : la définition est suffisante pour que des détails distants de 0,03 mm puissent être décelés au microphotomètre enregistreur (voir l'enregistrement fig. 5). Il faut toutefois remarquer que si la netteté est bonne lorsque la source se trouve dans la direction S elle ne sera plus parfaite dans une autre direction par le fait que la lentille n'est pas rigoureusement achromatique : la surface $a b c$ se déforme légèrement lorsque la direction de la source change. D'où la nécessité, pour opérer dans les conditions de netteté optima, de recevoir toujours les rayons sous la même incidence sur le prisme ; c'est ce que per-

met de faire un petit viseur placé au-dessus du tube qui contient le prisme (fig. 2).

Ce spectrographe présente encore un avantage important : l'astigmatisme, et par suite la hauteur des focales, décroît lorsque l'on va de a vers c , c'est-à-dire lorsque l'on se rapproche de l'axe ; les radiations sont donc d'autant moins étalées en hauteur que leur longueur d'onde est plus courte (hauteur des raies : à 6500 Å, 2 mm ; à 2350 Å, 0,7 mm). Il en résulte que si l'on compare les noircissements de deux spectres d'une même source donnés l'un par ce spectrographe, l'autre par un spectrographe à fente de même dispersion, pour un même noircissement dans le visible, le noircissement dans l'ultraviolet est plus grand pour le premier spectre que pour le second : le premier est analogue à ce que serait le second si l'on accroissait le rayonnement ultraviolet de la source. C'est là un avantage extrêmement précieux dans le cas présent où l'absorption d'une très longue colonne d'air va affaiblir beaucoup les courtes longueurs d'onde (*).

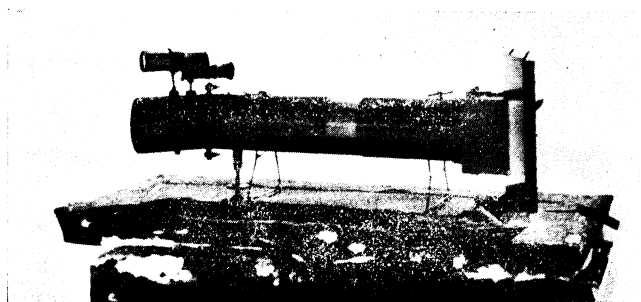


Fig. 2.

Source de lumière. Spectres de gradation. — La source de radiations était un tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey, construit par la Scad (*). Le courant d'alimentation était de 150 m A. Le diamètre du capillaire n'étant que de 6 mm, le temps de pose nécessaire pour obtenir un bon spectre aurait été assez long à grande distance : aussi condensons-nous la lumière au moyen d'une lentille quartz-fluorine de 60 mm de diamètre et 50 cm de distance focale. L'extrémité du capillaire était placée au foyer de la lentille, si bien qu'à la grande distance où se trouvait le spectrographe (de 1550 à 1850 m), l'éclairement était environ multiplié par 100. Une pose de 45 sec. suffisait pour donner, sur plaque Guilleminot Fulgur, un spectre présentant un très bon noircissement jusque vers 2400 Å.

Les spectres de gradation se faisaient à 400 m. La lentille condensatrice était fortement diaphragmée pour que les spectres puissent être pris avec le même temps de pose qu'à la grande distance. Nous faisons varier l'intensité de la source ponctuelle que constituait à

(*) Une étude un peu plus complète de ce spectrographe est parue dans la *Revue d'Optique* (8).

400 m, la lentille diaphragmée en donnant à la surface du diaphragme les valeurs successives de 16, 8, 4, 2 et 1 mm², le régime électrique du tube restant le même. Avec chacun de ces diaphragmes, nous prenions un spectre et ces cinq spectres de gradation nous permirent de construire d'excellentes courbes de noircissement (densité en fonction du log. de la surface du diaphragme).

Le spectre de l'hydrogène étant absolument dépourvu de raies dans toute la région étudiée, nous lui superposions, pour avoir des repères de longueur d'onde, un spectre faible du mercure donné par un arc au mercure placé à une faible distance au-dessus du tube à hydrogène : l'arête du prisme du spectrographe était verticale, de sorte que les deux spectres (mercure et hydrogène) avaient exactement la même dispersion. L'expérience nous montra d'ailleurs qu'il était inutile de superposer le mercure à tous les spectres (voir p. 313, repères par bandes de O²).

La seule petite difficulté de toute cette prise de spectres était l'orientation du tube à hydrogène dans la direction du spectrographe : la lentille condensatrice réduisait en effet beaucoup l'étendue du champ de pleine lumière. Mais, au moyen de signaux lumineux, il était possible de commander le réglage à distance.

Stations. — A Lauterbrunnen, le tube à hydrogène était placé dans un chalet (*) situé un peu au-dessus du village sur la rive droite de la Lutschine, près de la ligne du chemin de fer de Wengen et l'on déplaçait le spectrographe. Pour la prise des spectres de gradation, qui furent tous faits à Lauterbrunnen (même pour les clichés relatifs au Jungfraujoch), le spectrographe était placé sur la rive gauche, à l'hôtel Adler, à 400 m du chalet. La station éloignée la plus courante se trouvait à 1550 m au delà du Staubbach dans la direction de Stechelberg. Deux autres stations furent encore utilisées, l'une à 2400 m près du Trummelbach et l'autre à 6 km, dans une petite prairie dominant l'usine électrique de Stechelberg. Au Jungfraujoch, le tube était installé à l'Observatoire et le spectrographe sur le glacier à 1850 m de distance (fig. 2) à 3300 m d'altitude environ sur les pentes du Gespensterhorn, derrière une petite arête rocheuse qui nous masquait les lumières de l'hôtel Berghaus, voisin de l'Observatoire.

Résultats.

Preuve de la présence d'ozone dans la basse atmosphère. — La caractéristique la plus frappante de tous les spectres obtenus est de contenir, entre 2430 et 2700 Å environ, un spectre d'absorption moléculaire formé d'une dizaine de bandes dégradées vers le rouge dont la structure de rotation

est en grande partie visible malgré la faible dispersion. Cette absorption, faible sur les spectres pris à 400 m, devient très nette pour les distances de 1500 à 2400 mètres et assez intense à 6 km pour couper le spectre vers 2700 Å en arrêtant toutes les radiations plus courtes. Il diffère considérablement du spectre de l'ozone et on peut immédiatement l'identifier avec le nouveau spectre d'absorption signalé par Buisson, Götz et leurs collaborateurs et attribué par eux à l'oxygène.

Si cette absorption est due à l'oxygène, elle doit être constante pour une distance donnée : plus exactement, elle doit varier légèrement, puisque la masse d'oxygène traversée par la lumière varie proportionnellement à la pression atmosphérique, c'est-à-dire de 1 à 2 pour 100 autour de sa valeur moyenne, mais de telles variations sont de l'ordre de grandeur des erreurs des mesures.

Or, certains spectres pris au Jungfraujoch dans des conditions expérimentales identiques révèlent des variations d'absorption si grosses dans ce domaine spectral qu'elles apparaissent immédiatement à l'examen visuel du cliché. L'exemple le plus frappant est celui des spectres pris les soirs du 24 et du 25 août, dont les enregistrements sont représentés sur la figure 3. Ces spectres, pris côte à côte, sur la même plaque, sont identiques au-dessus de 2700 Å, mais les radiations plus courtes apparaissent comme plus absorbées le 24 (courbe 1) que le 25 (courbe 2). Nous allons voir que l'écart entre les courbes 1 et 2 s'explique complètement par la superposition à l'absorption constante de l'oxygène, de l'absorption d'une quantité d'ozone variable, plus grande le 24 que le 25. Cette démonstration se déduit directement des résultats contenus dans le tableau I.

TABLEAU I.

λ	$\log \frac{E_1}{E_2}$	K_λ	ϵ (en μ)
2 760	0,110	70	15,5
2 747	115	76	15,0
2 707	145	96	15,0
2 670	165	110	15,0
2 652	165	119	14,0
2 600	170	135	12,5
2 576	205	141	14,5
2 539	200	142	14,0
2 508	185	138	13,5
2 486	175	135	13,0
2 454	180	125	14,5
2 439	165	122	13,5
2 428	160	114	14,0
2 397	140	98	14,0
2 365	100	79	12,5
			Moyenne 14,0

(*) Nous tenons à remercier ici M. Urfer, ingénieur électricien à Lauterbrunnen, qui eut l'amabilité d'installer une ligne et de fournir gracieusement le courant nécessaire à l'alimentation de notre tube.

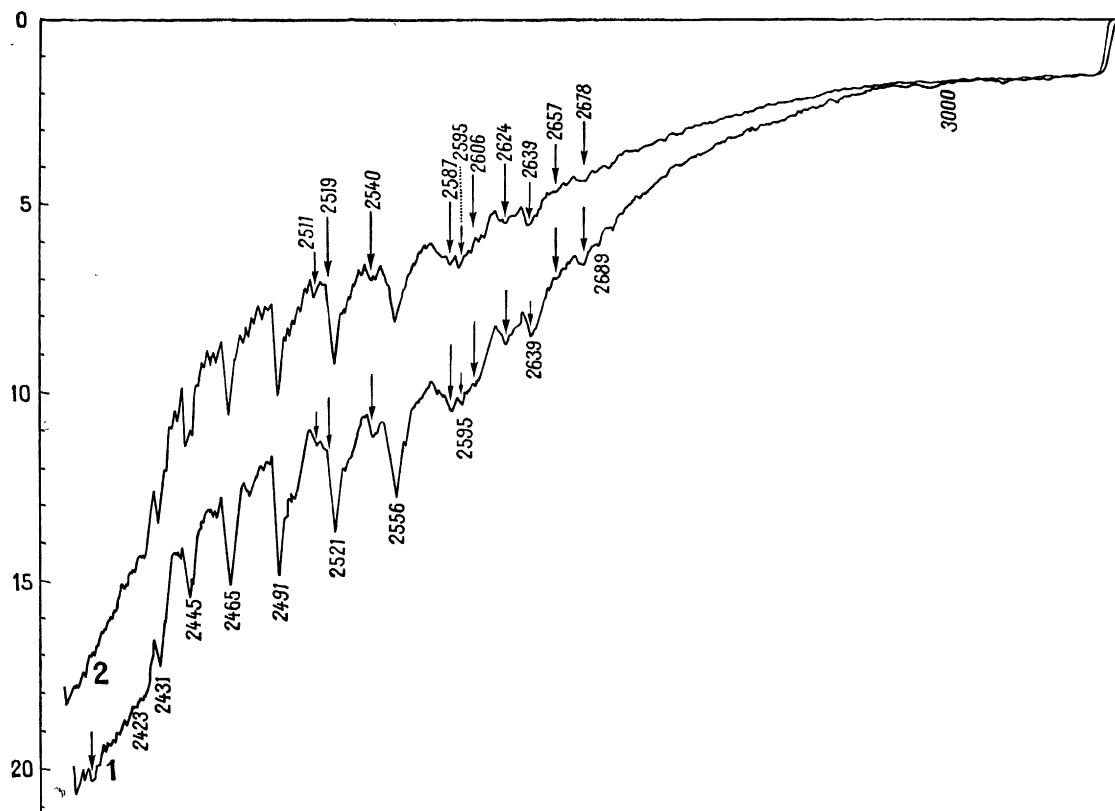


Fig. 3. — L'origine des ordonnées correspond à une transparence nulle.
Les flèches longues indiquent des maxima d'absorption, les courtes des minima.

La deuxième colonne de ce tableau donne, pour un certain nombre de radiations λ , définies par la première, le logarithme du rapport $\frac{E_1}{E_2}$ des éclaircissements du prisme par la radiation λ pendant les deux nuits. Si cette variation d'éclairement est produite par une variation d'ozone, la quantité ε d'ozone supplémentaire contenue entre les deux stations le 24 est égale au quotient de la valeur de $\log \frac{E_1}{E_2}$ correspondant à une certaine longueur d'onde par le coefficient d'absorption K_λ de l'ozone : on doit obtenir évidemment la même valeur de ε pour toutes les radiations. Or, le tableau montre que, si l'on prend pour K_λ (3^e colonne) les valeurs déterminées récemment par Ny et Choong⁽¹⁰⁾ (fig. 4), on obtient des valeurs de ε très voisines (*) (4^e colonne); les écarts peuvent s'expliquer non seulement par les erreurs inhérentes aux méthodes de photométrie photographique, mais aussi par l'incertitude qui peut subsister sur les valeurs des coefficients d'absorption de l'ozone.

(*) Conformément à l'usage, ε représente (en microns), l'épaisseur d'ozone pur à la pression atmosphérique que l'on obtiendrait en rassemblant tout l'ozone contenu entre les deux stations de façon à former une couche normale aux rayons.

Non seulement le résultat précédent explique la variation d'absorption constatée, mais il constitue sans doute la première preuve nette de la présence d'ozone dans la basse atmosphère. Mais les enregistrements de la figure 3 vont en donner une seconde. Le spectre d'absorption de l'ozone dans la région étudiée est formé de la superposition de bandes floues à un spectre continu intense (fig. 4). Malgré la faible importance de ces bandes relativement à l'absorption continue, une épaisseur d'ozone de 14 μ suffit pour amener des différences d'intensité de 2 à 3 pour 100 entre les radiations correspondant à un maximum et à un minimum voisins. On peut donc espérer reconnaître ces maxima et ces minima d'absorption par une comparaison attentive des détails des deux enregistrements de la figure 3. En effet, on constate sur la courbe 1 (beaucoup d'ozone) une dépression plus forte que sur la courbe 2 (moins d'ozone), au niveau des maxima d'absorption de l'ozone : 2678, 2657, 2624, 2606, 2587, 2519. Cela est particulièrement net si l'on compare les couples de creux voisins 2624 — 2639 Å, 2580 — 2595 Å, 2519 — 2511 Å, 2540 — 2511 Å, dont le premier correspond, dans les quatre cas, à un maximum et le second à un minimum. De même, la pointe 2606 de la courbe 2 est transformée par l'absorption en un creux sur la courbe 1. Les autres maxima importants de l'ozone 2554, 2519, etc.,

coïncident sensiblement avec des têtes de bandes très absorbées de l'oxygène, de sorte qu'il est plus difficile de les mettre en évidence.

Il n'est pas superflu de donner ainsi des preuves décisives de l'existence d'ozone dans l'air voisin du sol. Les recherches sur la composition de l'air faites par voie chimique avaient en effet simplement montré qu'il existe dans l'air des couches facilement acces-

sibles des traces d'un corps oxydant (*), mais sans permettre de l'identifier : on avait admis qu'il s'agissait de l'ozone. Le présent travail justifie cette hypothèse (**).

Il ressort également de cette étude que l'air ne contenait ces jours-là aucune autre substance présentant une absorption appréciable dans la région spectrale considérée, ou bien, que s'il contenait une telle substance, c'était dans les mêmes proportions.

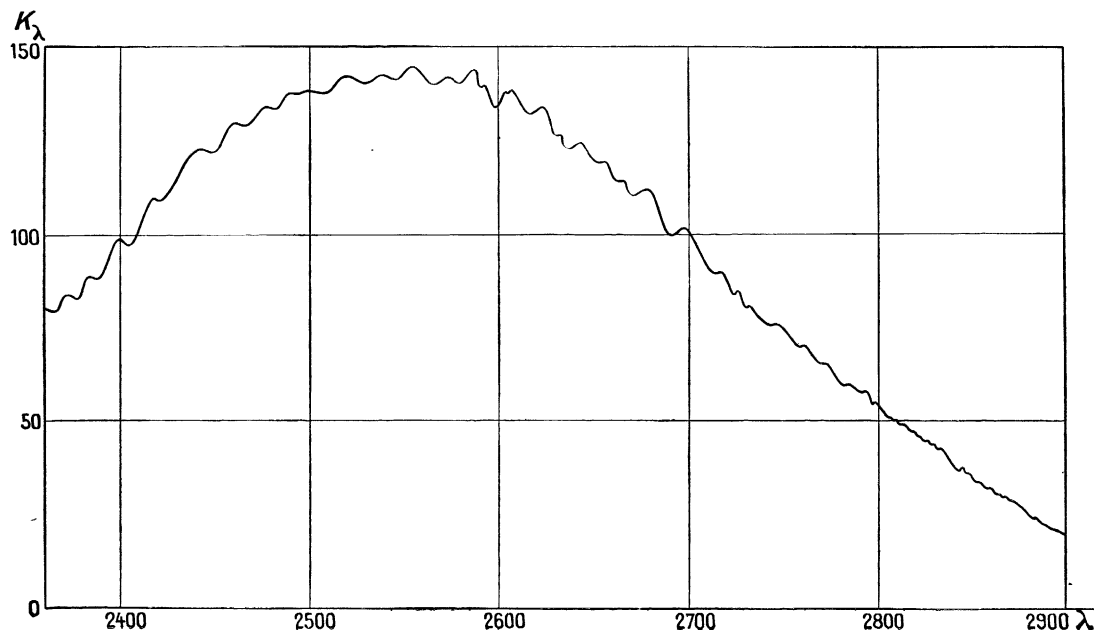


Fig. 4.

Spectre d'absorption de l'oxygène dans la région 2 300-2 700 Å. — Nous allons maintenant revenir sur le spectre de bandes très complexe signalé plus haut et montrer qu'il est, ainsi que nous l'avons admis, attribuable à la molécule d'oxygène.

La figure 5 en représente l'enregistrement (spectre obtenu le 30 août à Lauterbrunnen, distance 1550 m. pression 690 mm). Les longueurs d'onde des têtes de bandes sont 2 423, 2 431, 2 445, 2 465, 2 491, 2 521, 2 556, 2 595, 2 639, 2 689 Å. Elles ne sont pas données avec toute la précision que l'on peut attendre du spectrographe, faute d'un bon étalonnage. Cet étalonnage fut fait au Jungfraujoch en superposant les raies du mercure au spectre de l'hydrogène; mais le transport du spectrographe en traineau, parmi les accidents du glacier avait provoqué un léger dérèglement de la mise au point : il en est résulté une netteté moindre des détails de l'absorption et des raies du mercure qui devaient servir de repère, empêchant la détermination très précise des longueurs d'onde. Les raies du spectre d'absorption, même mesurées grossièrement, constituaient des repères de longueur d'onde très bons pour les études sur l'ozone qui formaient la partie principale de ce travail; aussi ne fut-il pas pris de nouveaux spectres

du mercure. Mais l'étude du spectre de bandes ne put être poussée aussi loin que nous l'aurions voulu par la suite.

Les bandes observées ici coïncident avec celles, extrêmement faibles observées par Herzberg dans l'étude de l'absorption d'une colonne de 25 m d'oxygène pur à la pression atmosphérique⁽¹⁾, et trouvées d'une façon analogue par Herman⁽¹²⁾. L'épaisseur d'oxygène traversée ici étant plus de vingt fois plus grande, il n'est pas étonnant qu'il en résulte une absorption beaucoup plus intense. Nous avons donc une première preuve de la légitimité de l'attribution de cette absorption à l'oxygène.

Les bandes vont en se resserrant du côté des courtes longueurs d'onde et sont suivies par un spectre continu qui n'avait pas encore été observé, mais dont Herzberg avait prévu l'existence. La longueur d'onde du point

(*) C'est ainsi que Lespieau avait intitulé le compte rendu des recherches qu'il publia en 1906 (2) : « Etude du pouvoir oxydant de l'air sur un mélange d'iodure et d'arsénite de potassium en divers points du Mont-Blanc ».

(**) Les dosages spectroscopiques antérieurs faits à partir du spectre du mercure ne prouvaient que d'une façon indirecte et beaucoup moins nette, la présence d'ozone.

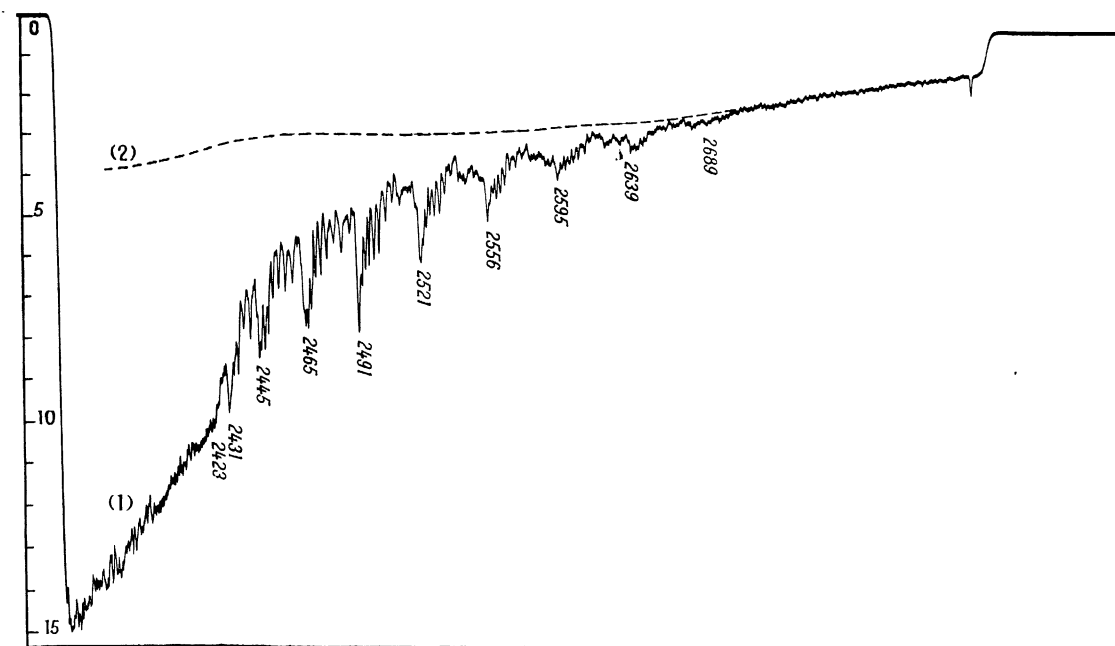


Fig. 5.

de convergence des bandes et de la limite théorique du spectre continu a été déterminée par la méthode de Birge. Pour cela on porte sur un graphique (fig. 6) une

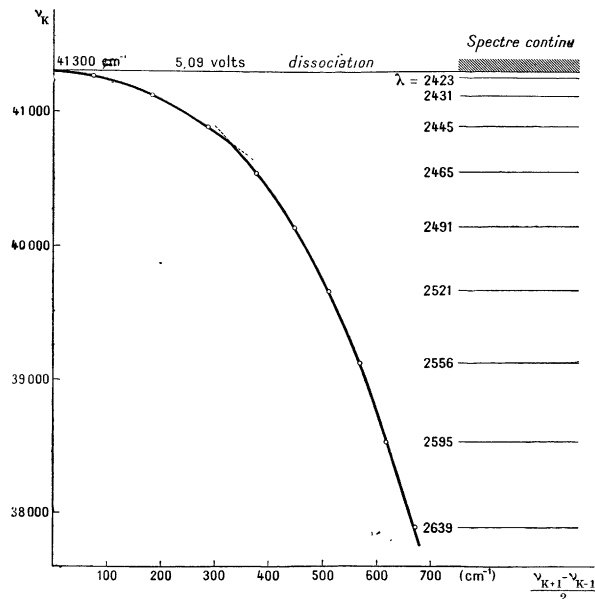


Fig. 6.

série de points ayant respectivement pour ordonnée la fréquence ν_K des arêtes de bandes et pour abscisse la quantité $\frac{\nu_{K+1} - \nu_{K-1}}{2} = \Delta\nu_K$ qui représente la valeur moyenne de l'intervalle de deux bandes au niveau de

la bande ν_K . Lorsqu'on arrive au point de convergence des bandes la quantité $\Delta\nu_K$ doit être nulle. Pour avoir la fréquence ν_l de cette limite, il suffit donc de joindre par une courbe régulière (*) les divers points marqués et de prendre l'ordonnée du point d'intersection de cette courbe extrapolée avec l'axe des ordonnées. On obtient $\nu_l = 41\,300\text{ cm}^{-1}$ ou $\lambda_l = 2\,420\text{ Å}$. L'absorption d'une radiation de longueur d'onde plus courte est suivie de la dissociation de la molécule et le potentiel de dissociation est donné par la relation

$$D = h\nu_l.$$

C'est 5,09 volts, valeur identique au potentiel de dissociation de la molécule d'oxygène à son état normal en deux atomes d'oxygène normaux (3P). Il résulte de là que l'absorption est due à la molécule d'oxygène elle-même et non à un polymère tel que O_4 .

L'état initial est le niveau de vibration nulle ($\nu'' = 0$) de la molécule d'oxygène dans son état normal $^3\Sigma_g^-$ dont la courbe d'énergie potentielle est représentée figure 7. Quant à l'état final, on peut simplement en dire qu'il doit être représenté par une courbe analogue à la courbe en trait discontinu, c'est-à-dire ayant même asymptote que la première puisque les produits de la dissociation sont les mêmes dans les deux états, et dont le minimum a une abscisse plus grande puisque les bandes sont dégradées vers le rouge. Les coefficients d'absorption de l'oxygène peuvent être déterminés d'après nos clichés mais il faut noter qu'ils n'ont vrai-

(*) On voit très nettement dans cette courbe une cassure comme dans beaucoup de courbes analogues. Elle est attribuable à un changement dans l'arrangement interne de la molécule.

ment de sens que dans la région d'absorption continue : dans la région quantifiée ils ne pourraient avoir leur signification ordinaire que si la dispersion était suffisante pour permettre de séparer très largement les raies. Dans le cas présent ils ne peuvent être considérés que comme des constantes caractéristiques de l'absorption de l'oxygène pour le spectrographe et l'épaisseur d'air considérée, mais intéressantes néanmoins dans les recherches qui sont exposées ici.

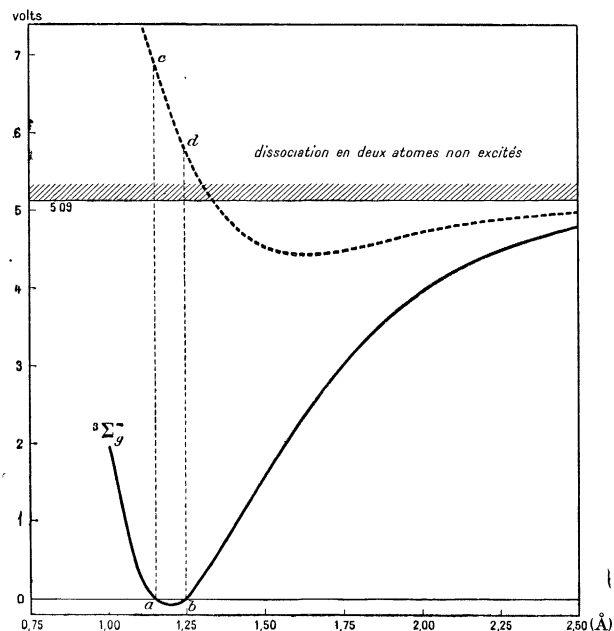


Fig. 7.

La méthode employée pour l'étude quantitative de cette absorption est exposée plus loin. La courbe 2 de la figure 5 est obtenue en corrigeant la courbe 1 de l'absorption de l'oxygène; c'est la courbe qu'aurait donnée le microphotomètre si les seules causes d'affaiblissement de la lumière avaient été l'absorption par l'ozone et la diffusion. Le rapport des ordonnées de longueur d'onde λ des courbes 1 et 2 (mesurées à partir de la droite correspondant à la transparence nulle) est égal à l'opacité, pour la longueur d'onde λ , de la couche d'oxygène pur considérée (225 m). La densité de la quantité d'oxygène contenue dans 1 km d'air normal, calculée de cette façon, est égale à 0,58 pour la radiation 2 401 qui appartient à la région d'absorption continue. Or, Buisseron, Jausserand et Rouard ⁽³⁾ donnent pour cette même quantité (*) la valeur 0,62. L'accord est donc bon, et l'on peut admettre que la suite des densités croissantes obtenues par ces auteurs pour des

(*) Exactement : pour la densité de 1 km d'air sans diffusion et sans ozone. Il est possible, comme nous le verrons plus loin, que dans ces nombres 0,58 et 0,62 se trouve comprise, outre l'absorption de l'oxygène, formant le terme principal, une absorption faible due à quelque autre constituant de l'atmosphère.

longueurs d'onde de plus en plus courtes (jusqu'à 2 139 Å), et qui ont l'air de prolonger, de façon très régulière, nos déterminations, est bien attribuable à l'absorption de l'oxygène.

Tout cet ensemble de résultats et même, plus simplement, l'examen des deux courbes de la figure 5, montre que l'absorption de l'oxygène va en croissant à partir de 2 780 Å lorsqu'on se déplace vers les plus courtes longueurs d'onde : ceci est vrai aussi bien lorsque l'on compare l'importance successive des diverses bandes que lorsque l'on compare les radiations du spectre continu. Ladenburg et Van Voorhis (13) observent un fait analogue pour les bandes de Schumann-Runge de l'oxygène $^3\Sigma_u^- \leftarrow ^3\Sigma_g^-$: l'absorption croît dans le système de bandes lorsque l'on se rapproche de la limite et continue à croître au delà, dans la zone d'absorption continue, jusqu'à 1 450 Å. Le minimum de la courbe d'énergie potentielle du niveau final inconnu des bandes nouvelles serait donc tel que les transitions les plus probables, à partir du niveau $v'' = 0$ (*ab* sur la fig. 7) seraient, d'après le principe de Franck et Condon, *ac* et *bd* et conduiraient à la dissociation et au spectre continu. Les radiations quantifiées résulteraient de transitions moins probables et cela peut permettre d'expliquer, au moins partiellement, leur faible coefficient d'absorption.

Herzberg ⁽¹¹⁾ pense que ces bandes se réduisent à leurs branches *Q* et seraient dues à la transition interdite $^3\Sigma_u^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$.

Mais l'examen des enregistrements de nos spectres (fig. 5, par exemple), qui sont probablement plus détaillés que les siens montre la complexité des raies de rotation : beaucoup présentent un dédoublement et certaines une complexité plus grande. Cette observation rend un peu douteuse l'hypothèse de Herzberg.

Finkelburg et Steiner ⁽¹⁴⁾ ont observé, après d'autres auteurs, dans l'oxygène fortement comprimé, un spectre qui semble être une modification par l'effet de la pression du spectre que nous étudions. La plupart des « triplets » qu'ils signalent se reconnaissent parfaitement surtout du côté des grandes longueurs d'onde, parmi les groupes de raies que met bien en évidence la figure 5.

L'insuffisance de dispersion et le manque de précision de nos déterminations de longueur d'onde, ne nous ont pas permis de pousser plus loin l'étude de ce spectre.

Mesure de la teneur en ozone. — Le calcul de la teneur de l'air en ozone est légèrement compliqué par l'existence de l'absorption de l'oxygène dans la zone spectrale où le coefficient d'absorption de l'ozone passe par un maximum et où les évaluations d'ozone seraient les plus précises. Heureusement l'absorption de l'oxygène devient pratiquement nulle, pour les distances utilisées ici, aux environs de 2 700 Å, région où l'ozone est encore fortement absorbant. Il est donc possible de faire les évaluations d'ozone dans ce domaine spectral où l'oxygène n'absorbe pas. Le pro-

cédé de calcul est le suivant : les méthodes connues de photométrie photographique permettent de calculer l'absorption globale a_λ de l'atmosphère pour chacune des longueurs d'onde considérées : a' est la somme de l'absorption apparente par diffusion ($a_{1\lambda}$), des absorptions sélectives de l'ozone ($a_{2\lambda}$) et de l'oxygène ($a_{3\lambda}$) et de l'absorption non sélective due à la brume et aux poussières (a_4). Le terme $a_{1\lambda}$ est bien connu ; $a_{3\lambda}$ est nul dans la région spectrale choisie ; quant à a_4 on le calcule facilement : il suffit de choisir une longueur d'onde λ_0 où $a_{2\lambda_0} = a_{3\lambda_0} = 0$ (de préférence pas trop éloignée des radiations étudiées pour le cas où a_4 varierait un peu avec la longueur d'onde) et dans ce cas la relation

$$a_{\lambda_0} = a_{1\lambda_0} + a_4$$

détermine a_4 (qui peut varier notablement d'un jour à l'autre). Les valeurs de a_λ calculées pour les diverses longueurs d'onde permettent donc d'obtenir les valeurs $a_{2\lambda}$ de l'absorption par l'ozone :

$$a_{2\lambda} = a_\lambda - a_{1\lambda} - a_4$$

ou
$$a_{2\lambda} = (a_\lambda - a_{\lambda_0}) - (a_{1\lambda} - a_{1\lambda_0})$$

Le quotient e de $a_{2\lambda}$ par le coefficient d'absorption correspondant K_λ de l'ozone représente l'épaisseur d'ozone contenue dans une colonne d'air de longueur égale à la différence entre les deux distances source-spectrographe. La valeur de e doit évidemment être indépendante de λ .

L'absorption par l'ozone n'est mesurable avec quelque précision, dans les conditions de notre étude, que pour les longueurs d'onde plus courtes que 2 750 Å environ, région où commence à apparaître faiblement l'absorption de l'oxygène. Mais, faisant toutes nos mesures sur les enregistrements des spectres au microphotomètre, nous pouvions facilement opérer sur des radiations situées en dehors des bandes d'absorption ; il ressort de l'allure des courbes (fig. 3 et 5) que l'absorption par l'oxygène doit y être négligeable, si l'on se cantonne entre 2 650 et 2 750 Å.

Le tableau II donne un exemple de déterminations :

TABLEAU II. — Spectres pris le 19/8 à Lauterbrunnen.

λ	$a_\lambda - a_{\lambda_0}$	$a_{1\lambda} - a_{1\lambda_0}$	K_λ	e (en μ)
2 760	0,165	0,120	70	17,5
2 707	0,21	0,155	96	17,0
2 670	0,27	0,210	110	19,0
				Moyenne 18,0

La longueur d'onde λ_0 est ici 3 145 Å ; l'absorption par l'ozone y est absolument inappréciable. Les valeurs de $a_{1\lambda}$ sont celles adoptées par Buisson, Jausseran et Rouard (3). On voit que la concordance entre les trois déterminations est très satisfaisante.

Remarque. — L'explication précédente suppose

évidemment que les spectres (grande et petite distance) sont pris à des instants assez rapprochés, dans la même région et que la composition de l'atmosphère est restée homogène et constante. Si les deux poses sont prises deux nuits différentes ou en des lieux différents la quantité e représente la différence entre les deux épaisseurs d'ozone traversées par la lumière pendant la prise de deux spectres ; les mesures étaient conduites de telle sorte que la plus petite des deux épaisseurs était toujours préalablement déterminée, un spectre à grande distance étant toujours pris peu de temps avant ou après un spectre à petite distance (mais pas l'inverse). Dans tous les cas la quantité e fournit donc la teneur de l'atmosphère en ozone au moment de la prise du spectre à grande distance.

Résultats. — Les résultats sont contenus dans les tableaux III et IV. Le premier renferme nos propres déterminations et permet d'en juger la précision. Chacun des nombres inscrits dans la troisième colonne résulte d'une moyenne de trois mesures (correspondant aux mêmes radiations que dans le tableau II), faites à partir d'un même cliché, dont le numéro est inscrit, à la suite, entre parenthèses : il représente l'épaisseur e d'ozone que contient une colonne d'air qui aurait 1 km de longueur si on la ramenait à la pression normale et dont la longueur réelle est par conséquent égale à $\frac{760}{H}$ km sous une pression de

H mm. La précision est bonne et les écarts entre les nombres relatifs à une même nuit et déduits des divers clichés ne sont jamais supérieurs à ceux du tableau II.

TABLEAU III.

LIEU	DATE	e			
L. brunnen..	18/8/33	14,5 (4)			
— ..	19	16 (11)	16,5 (6)		
J. joch.....	21	27 (6)			
—	24	35 (13)	33 (17)	36 (18)	
—	25	25 (13)	23 (17)	25 (18)	
—	27	25,5 (11)	23,5 (13)	22,5 (18)	
L. brunnen..	28	15 (11)			
— ..	29	13 (17)	15 (14)		
— ..	30	19 (23)	17 (24)		
— ..	31	17 (23)	19,5 (23)	20 (24)	

Le tableau IV contient l'ensemble des résultats obtenus par Götz et par nous, ces derniers marqués d'une astérique, toujours exprimés en épaisseur d'ozone par kilomètre normal.

Il apparaît immédiatement que, pendant la période considérée la teneur de l'atmosphère en ozone est restée beaucoup plus forte au Jungfraujoch qu'à Lauterbrunnen et ceci bien que les conditions météorologiques aient beaucoup varié. Il est donc vraisemblable qu'il doit en être toujours ainsi et que la concen-

tration de l'ozone dans l'atmosphère doit s'accroître lorsqu'on s'élève et ceci dès le niveau du sol (*).

Il faut toutefois remarquer que, si les matières organiques ou leurs produits de décomposition jouent un rôle dans la destruction de l'ozone au voisinage du

sol, cette action doit être particulièrement importante dans une vallée aussi encaissée et aussi boisée que celle de Lauterbrunnen : peut-être l'écart entre les concentrations moyennes aux deux altitudes s'est-il trouvé accru de ce fait.

TABLEAU IV.

DATE (août 1933)	18	19	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31	MOYENNE
L.brunnen	14*	16*	11	26	19	20	—	—	15*	14*	18*	19*	17
J.joch	—	—	27*	—	35*	25*	33	$\left. \begin{matrix} 24 \\ 24^* \end{matrix} \right\}$	35	33	—	—	30

Il est encore possible de présenter autrement les résultats, en donnant l'épaisseur e' d'ozone contenue dans 1 km d'air à la pression du lieu : alors que les variations de e sont proportionnelles aux variations de concentration de l'air en ozone, celles de e' sont proportionnelles aux variations de la quantité d'ozone contenue dans un même volume d'air pris aux 2 altitudes.

Dans le tableau V les résultats du tableau IV sont exprimés de cette seconde manière.

On voit qu'en moyenne e' a peu changé d'une station à l'autre pendant nos mesures : il semble donc que la quantité d'ozone contenue dans un volume donné d'air soit en moyenne presque indépendante de l'altitude dans les couches basses de l'atmosphère (*).

TABLEAU V.

DATE (août 1933)	18	19	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31	MOYENNE
L.brunnen	13	15	10	24	17	18	—	—	14	13	16	17	16
J.joch	—	—	17	—	22	16	21	15	22	21	—	—	19

L'ultraviolet lointain est-il absorbé par d'autres corps que l'oxygène et l'ozone ? — Connaissant l'épaisseur e d'ozone interposée entre la source et le spectrographe et les coefficients d'absorption de l'ozone, il est facile de calculer l'absorption $a_{2\lambda}$ exercée par cette épaisseur e sur les radiations plus courtes que 2650 Å, qui subissent déjà l'absorption de l'oxygène. Si l'on retranche de l'absorption totale a_{λ} observée la somme de cette quantité $a_{2\lambda}$ et des absorptions $a_{1\lambda}$ due à la diffusion et a_4 due aux poussières, on obtient le terme $a_{3\lambda}$ donné plus haut comme représentant l'absorption sélective de l'oxygène (voir p. 317). C'est par un calcul de cette sorte qu'a été déterminée la courbe 2 de la figure 5 (**).

Or on constate (Tableau VI) que, lorsque la longueur d'onde décroît, les valeurs de $a_{3\lambda}$ déterminées pendant plusieurs jours successifs, sont en accord satisfaisant jusque vers 2500 Å puis qu'elles peuvent présenter entre elles des écarts notables et croissants. Les valeurs les

plus petites sont celles du Jungfraujoch (en bonne concordance entre elles) : elles correspondent sans doute à l'absorption de l'oxygène seul. L'atmosphère est sensiblement plus absorbante à Lauterbrunnen et les valeurs de $a_{3\lambda}$ correspondantes sont voisines de celles trouvées par Götz et Maier-Leibnitz à Arosa (5) et par Buisson, Jausseran et Rouard en Provence (3).

Il semble donc qu'aux basses altitudes, dans les régions où la vie se manifeste, l'atmosphère soit moins pure et que les substances supplémentaires qu'elle contient puissent se déceler par l'étude de sa transparence dans l'ultraviolet lointain. Dans le travail relaté ici, les spectres n'ont pas le noircissement suffisant dans ce domaine spectral pour permettre d'étudier plus en détail cette absorption supplémentaire et d'essayer d'en trouver l'origine (*).

(*) Il est assez curieux de constater que si e' était réellement indépendant de l'altitude et égal à 20 μ par km, les 100 km de l'atmosphère voisins du sol contiendraient une épaisseur totale de 2 mm d'ozone, ce qui n'est pas très loin de la réalité.

(**) Voir à ce sujet le travail de Götz et Maier-Leibnitz (5) qui avaient déjà signalé des variations de transparence de l'air à Arosa, entre le printemps et l'automne. Ils avaient noté également une plus grande transparence en mars, c'est-à-dire au moment où le sol est couvert de neige.

(*) Ce résultat est en accord avec ceux de certaines mesures chimiques et en désaccord avec d'autres (2).

(**) Si cette détermination avait été faite avec une très grande exactitude la courbe 2 présenterait les dentelures de la courbe d'absorption de l'ozone (fig. 4).

TABLEAU VI.

λ	$a_{3\lambda}$ ⁽¹⁾	
	J. joch 24-25-27/8	L. brunnen 19/8
2 539	0,085	0,06
2 508	0,11	0,095
2 486	0,12	0,14
2 454	0,16	0,22
2 439	0,18	0,28
2 428	0,265	0,365

(1) Donné pour un kilomètre sous la pression 760 mm.

Nous nous proposons de reprendre ultérieurement cette étude.

Conclusion.

Ce travail a eu pour premier résultat de montrer que la concentration de l'ozone dans l'air doit croître avec l'altitude dès le niveau du sol et de fournir ainsi un argument de plus en faveur de l'existence d'une distribution étendue de ce gaz dans l'atmosphère. Il prouve en second lieu qu'une partie importante de la forte absorption de l'air atmosphérique dans l'ultraviolet lointain est attribuable à la molécule d'oxygène, mais qu'il doit exister aussi, au moins dans les couches d'air les plus voisines du sol, de petites quantités de corps, dont la nature reste à élucider, et qui se manifestent par un accroissement notable de l'opacité de l'air aux courtes longueurs d'onde.

Manuscrit reçu le 31 mai 1934.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHALONGE, *J. Phys.*, 1932, **3**, 24.
 (2) DE THIERRY *C. R.*, 1897, **124**, 604; LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1906, **35**, 616; REYNOLDS, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, 1930, **49**, 168.
 (3) BUISSON, JAUSSEMAN et ROUARD, *C. R.*, 1930, **190**, 808, et *Revue d'Optique*, 1933, **12**, 70.
 (4) GÖTZ et LADENBURG, *Naturw.*, 1931, **19**, 373.
 (5) GÖTZ et MAIER-LEIBNITZ, *Geophysik.*, 1933, **9**, 253.
 (6) WULF, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1928, **14**, 609 et *Phys. Rev.* 1932, **41**, 375.
 (7) COUDER, *C. R.*, 1933, **197**, 1199.
 (8) CHALONGE et VASSY, *Revue d'Optique.*, 1934, **13**, 113.
 (9) CHALONGE et LAMBREY, *Revue d'Optique.*, 1929, **8**, 332.
 (10) NY TSI-ZÉ et CHOONG SHIN PIOW, *C. R.*, 1933, **196**, 916.
 (11) HERZBERG, *Naturw.*, 1932, **20**, 577.
 (12) HERMAN, *C. R.*, 1933, **196**, 577.
 (13) LADENBURG et VAN VOORHIS, *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 315.
 (14) FINKELNBURG et STEINER, *Z. Physik.*, 1932, **79**, 69.