



Développement d'un photomètre UV pour des mesures de référence de gaz d'intérêt atmosphérique : ozone et COVs

Barthélémy Daudé

► To cite this version:

Barthélémy Daudé. Développement d'un photomètre UV pour des mesures de référence de gaz d'intérêt atmosphérique : ozone et COVs. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66380 . tel-00828177

HAL Id: tel-00828177

<https://theses.hal.science/tel-00828177>

Submitted on 30 May 2013

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.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique

École doctorale : « La Physique de la Particule à la Matière Condensée »

réalisée au

Laboratoire de Physique Moléculaire
pour l'Atmosphère et l'Astrophysique

présentée par

Barthélémy DAUDÉ

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Développement d'un photomètre UV pour des
mesures de référence de gaz d'intérêt
atmosphérique : ozone et COVs.

soutenue le 08 novembre 2012

devant le jury composé de :

M.	Rémy Jost	Rapporteur
M ^{me}	Christa Fittschen	Rapporteur
M.	Lahouari Krim	Président
M ^{me}	Bénédicte Picquet-Varrault	Examineur
M.	Christof Janssen	Directeur de thèse
M ^{me}	Corinne Boursier	Co-Directeur de thèse

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique

École doctorale : « La Physique de la Particule à la Matière Condensée »

réalisée au

Laboratoire de Physique Moléculaire
pour l'Atmosphère et l'Astrophysique

présentée par

Barthélémy DAUDÉ

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Développement d'un photomètre UV pour des
mesures de référence de gaz d'intérêt
atmosphérique : ozone et COVs.

soutenue le 08 novembre 2012

devant le jury composé de :

M.	Rémy Jost	Rapporteur
M ^{me}	Christa Fittschen	Rapporteur
M.	Lahouari Krim	Président
M ^{me}	Bénédicte Picquet-Varrault	Examineur
M.	Christof Janssen	Directeur de thèse
M ^{me}	Corinne Boursier	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Je commencerai par adresser mes remerciements à l'ensemble du jury, mes directeurs de thèse, M. Christof Janssen et M^{me} Corinne Boursier, qui m'ont aiguillé et accompagné pendant ces trois années, les rapporteurs, M. Rémy Jost et M^{me} Christa Fittschen, qui ont porté un intérêt à mes travaux de recherche. Je remercie également M^{me} Bénédicte Picquet-Varrault qui a bien voulu faire partie de mon jury et M. Lahouari Krim qui a accepté de le présider.

Je continuerai mes remerciements par tout le personnel du laboratoire, permanents aussi bien que non-permanents. Le LPMAA n'est pas le plus gros des laboratoires qu'il m'a été donné de rencontrer, mais l'ambiance qui y règne fut l'une des meilleures. C'est cette bonne ambiance et cette bonne entente qui ont souvent permis de débloquer des situations expérimentales, ne serait ce qu'une lampe de poche lorsque l'on est dans le noir.

J'ajouterais à cette liste de personnes qui m'ont aidé à avancer et à rendre cette aventure agréable les techniciens d'autres laboratoires, que ce soit pour faire un trou (mécanique du LKB) ou pour en boucher un (M^{me} Sandrine Billoire) ou encore souffler le verre (M^{lle} Florence Thibout).

Je finirai mes remerciements par ma famille. Elle, au sens large, fut un soutien indéfectible depuis le début de mes études. Elle a continué à le prouver en venant assister à ma soutenance. Ne pas comprendre ce que je disais n'étant pas une chose importante pour eux, et leur présence en étant une pour moi. Une pensée particulière pour mes trois grands-pères, tous morts, s'ils étaient vivants, ils seraient parmi les personnes les plus fières de moi, et pour cela je les en remercie.

Table des matières

Introduction	9
1 O₃ et COVs – propriétés et rôle atmosphérique	11
1.1 L’ozone	11
1.1.1 Propriétés physico-chimiques de l’ozone	12
1.1.2 La formation de l’ozone	17
1.1.3 Anomalie isotopique de l’ozone	18
1.2 L’ozone et les COVs dans la chimie de l’atmosphère	25
1.2.1 L’atmosphère terrestre	25
1.2.2 Les cycles catalytiques responsables de l’équilibre de l’ozone	27
1.2.3 Les cycles responsables du trou de la couche d’ozone	31
1.2.4 Les cycles polluants de la troposphère	33
1.3 Propriétés physico-chimiques du styrène	34
2 Mesures absolues d’absorption	39
2.1 Loi de Beer-Lambert	39
2.1.1 Définition de la section efficace d’absorption	39
2.1.2 Détermination de la section efficace à partir de la loi de Beer-Lambert	40
2.2 Détection de gaz à l’état de trace par de la spectroscopie UV	41
2.3 Section efficace d’absorption de l’ozone	43
2.3.1 Historique	43
2.3.2 Controverse sur la valeur de cette section efficace	45
2.3.3 Validation des sections efficaces d’absorption calculées	45
2.3.4 Cohérence mesure UV et IR	45
2.4 La transpiration thermique	46
2.4.1 Présentation du phénomène	46
2.4.2 Traitement quantitatif	47
2.4.3 Développement mathématique	48
2.4.4 Généralisation	48

3	Développement du photomètre	51
3.1	Fabrication et manipulation des échantillons	51
3.1.1	La production d'ozone	51
3.1.2	La manipulation des échantillons d'ozone	53
3.1.3	Obtention des échantillons de styrène	54
3.2	Photomètre réalisé	56
3.2.1	Dispositif expérimental	56
3.2.2	La mesure de la température T dans la cuve	59
3.2.3	La mesure de la pression p dans la cuve	60
3.2.4	La cellule d'absorption et la mesure du chemin optique l	62
3.2.5	La mesure des intensités d'entrée I_0 et de sortie I	66
3.3	Dispositif pour la mesure de la section efficace de l'ozone	67
4	Protocole et résultats sur le styrène	71
4.1	La transpiration thermique du styrène	71
4.1.1	Motivation des mesures de la transpiration thermique	71
4.1.2	Le dispositif pour la mesure de la transpiration thermique	72
4.1.3	Mesure de la transpiration thermique de l'argon et du styrène	74
4.1.4	Résultats et comparaison avec le modèle de Šetina	75
4.2	Section efficace absolue d'absorption du styrène	77
4.2.1	Le protocole expérimental	77
4.2.2	Le traitement des données	80
4.2.3	Exploitation des données	81
4.2.4	Analyse d'erreurs	81
4.2.5	Estimation de la section efficace d'absorption du styrène	86
	Conclusion	89
A	Facteur de forme dans le chemin optique	91
A.1	Description du problème	91
A.2	Calcul du chemin optique pour un rayon	92
A.3	Calcul du facteur de forme du faisceau	94
A.4	Le facteur de forme dans notre expérience	96

Introduction

La motivation initiale de ce travail était de disposer d'un photomètre UV permettant des mesures absolues de sections efficaces de l'ozone. L'ozone est un gaz très important dans l'atmosphère malgré sa faible concentration dont la mesure repose sur la connaissance de la section efficace d'absorption prise comme référence à 253,65 nm. La valeur de cette référence est controversée et présente des incohérences avec d'autres mesures, notamment dans l'infrarouge. Il est donc crucial, d'autant plus que les techniques de sondage de l'atmosphère s'affinent, de disposer de valeurs précises et fiables de ces standards UV que ce soit pour l'isotopologue principal de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ ou pour ses isotopologues substitués en ^{17}O ou ^{18}O . Nous avons donc développé un photomètre UV en nous attachant à augmenter la précision et à réduire au maximum les erreurs systématiques dans les mesures. Nous avons abouti à un dispositif fonctionnel que nous n'avons pas pu tester sur l'ozone au terme de cette thèse à cause de diverses difficultés techniques, liées notamment au ré-emménagement du laboratoire à Jussieu. Cependant, nous avons pu démontrer la performance de l'instrument développé en faisant des mesures de section efficace du styrène, composé organique volatil (COV) dont la section efficace à 253.66 nm est proche de celle de l'ozone. Outre sa qualité de molécule test, le styrène et les autres COVs sont des candidats intéressants pour notre photomètre : ils absorbent dans l'UV, leurs sections efficaces d'absorption ne sont pas toujours connues avec précision et ils ont un fort impact dans la pollution urbaine. Nous avons obtenu, pour la première fois, une section efficace du styrène avec une exactitude meilleure que le pour-cent, seuil cible à cette longueur d'onde pour les mesures de section efficace de l'ozone. Pour modéliser l'absorption à basse pression, nous avons tenu compte du phénomène de transpiration thermique et, là aussi, obtenu pour la première fois les valeurs caractéristiques de la transpiration thermique du styrène.

Nous présenterons dans le premier chapitre quelques caractéristiques de l'ozone et des cycles chimiques atmosphériques impliquant l'ozone et des polluants tels que les COVs. Le deuxième chapitre est consacré à la problématique des mesures absolues de section efficace. Les choix expérimentaux sont présentés dans le troisième chapitre. Enfin les résultats obtenus sur la transpiration thermique et la section efficace d'absorption du styrène sont discutés dans le quatrième et dernier chapitre.

Chapitre 1

Ozone, Composés Organiques Volatils et leurs rôles dans l'atmosphère

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord quelques éléments essentiels en ce qui concerne la molécule d'ozone, en particulier ses caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques, les réactions chimiques conduisant à sa formation et la particularité de l'anomalie isotopique que l'ozone présente dans l'atmosphère. Puis, nous nous intéresserons de plus près à la chimie atmosphérique et notamment aux réactions qui font que les composés organiques volatils (COVs) conduisent à la création d'ozone dans la pollution urbaine. Enfin, nous donnerons quelques informations basiques sur le styrène, composé organique volatil étudié comme molécule test du photomètre développé pendant ma thèse.

1.1 L'ozone

L'ozone est un constituant minoritaire de notre atmosphère qui a pourtant un rôle important. Sa présence en haute atmosphère a permis à la vie de se développer sur Terre. *A contrario*, sa présence dans la couche la plus basse de l'atmosphère est nocive sur plusieurs points. L'ozone est un puissant oxydant, toxique pour les organismes vivants. Sa réactivité, néfaste dans la pollution urbaine, trouve des applications dans l'industrie.

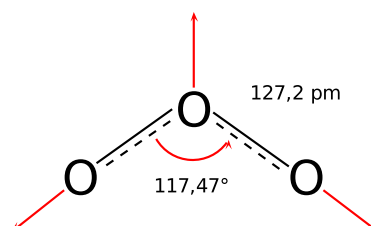


Figure 1.1 – Représentation de la géométrie de la molécule d'ozone à l'équilibre.

Distance inter atomique	127,2 pm
Angle	117,47°
Moment dipolaire électrique	0,53373 D
Énergies de dissociation à 298 K	106,6 kJ.mol ⁻¹
<i>Bandes principales d'absorption UV-VIS</i>	
Hartley	200-320 nm
Huggins	320-350 nm
Chappuis	450-900 nm
<i>Transitions fondamentales de vibration (¹⁶O₃, groupe C_{2v})</i>	
Élongation symétrique	1103 cm ⁻¹
Torsion	701 cm ⁻¹
Élongation antisymétrique	1042 cm ⁻¹

Table 1.1 – Tableau récapitulatif de quelques caractéristiques physico-chimiques de l'ozone [1].

1.1.1 Propriétés physico-chimiques de l'ozone

L'ozone, ou trioxygène¹, est une molécule triatomique, non cyclique, formée de trois atomes d'oxygène, de formule chimique O_3 dont la structure moléculaire à l'équilibre est présentée dans la Figure 1.1. Les valeurs caractéristiques de la liaison chimique à l'équilibre (longueur de liaison et angle) sont reportées dans le Tableau 1.1. L'ozone se liquéfie à 161,8 K sous forme d'un liquide bleu foncé et se solidifie à 80 K en un solide pourpre [1]. Dans les conditions usuelles de températures et de pressions, il se trouve sous la forme d'un gaz bleuté.

L'énergie de dissociation étant faible, 106,6 kJ.mol⁻¹ à 298 K [1], l'ozone est un gaz instable qui se décompose facilement en O_2 . La décomposition est exothermique et en cas de forte concentration (supérieure à quelques dizaines de Torr), il peut y avoir une décomposition en chaîne menant à une explosion. L'atome d'oxygène excité libéré lors de cette décomposition fait de l'ozone une molécule fortement oxydante.

Ce caractère hautement oxydant a été exploité pour diverses applications dans l'industrie. L'ozone commença à être utilisé vers la fin du XIX^{eme}/début du XX^{eme} siècle pour rendre l'eau potable. Il a ensuite aussi été utilisé dans le retraitement des eaux

1. Trioxygène est le nom officiel reconnu par l'IUPAC

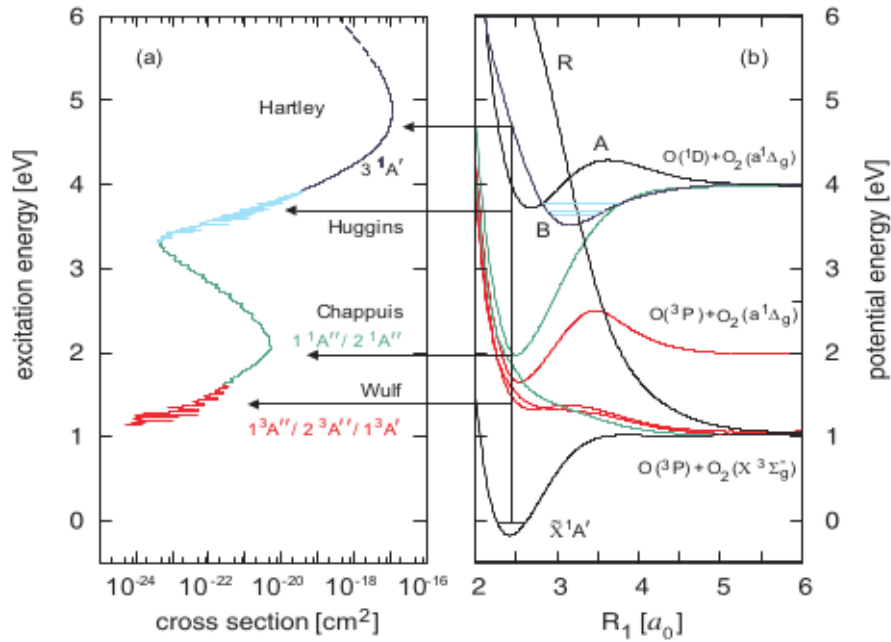


Figure 1.2 – Graphique représentant la correspondance entre les différentes bandes d'absorption de l'ozone et ses transitions électroniques. Extrait de l'article de Grebenshchikov et al [5]

usées [2]. L'ozone pour ce type d'applications est un substitut au chlore. Il a l'inconvénient d'un rendement moindre et, du fait des risques d'explosion, de ne pas être utilisable à de fortes concentrations. En revanche il présente l'avantage de ne pas générer de sous-produits toxiques et de dégrader un panel de micro-organismes plus grand. Depuis la fin du XX^{ème}, l'ozone est également utilisé dans l'agro-alimentaire [3], toujours pour ses propriétés désinfectantes mais aussi pour ralentir la maturation des fruits et légumes. L'ozone sert aussi dans les blanchisseries [4].

D'un point de vue spectroscopique, l'ozone est actif de l'ultraviolet à l'infrarouge. Voici un aperçu rapide des principales bandes d'absorption de l'ozone, elles sont aussi rappelées dans le Tableau 1.1.

Spectroscopie UV-visible : 3 bandes principales d'absorption Les transitions électroniques correspondantes aux différentes bandes sont présentées sur la Figure 1.2. On y voit que les deux bandes les plus efficaces pour la photolyse de l'ozone sont les bandes de Hartley et de Chappuis.

La bande de Hartley qui s'étend de 200 à 320 nm est la zone spectrale de plus forte absorption de l'ozone. C'est pourquoi la raie du mercure à 253,65 nm sert de standard pour les mesures de concentration de l'ozone. La photolyse de l'ozone par absorption d'un photon UV dans cette gamme produit un atome d'oxygène excité $O(^1D)$, atome très réactif et très important dans la chimie atmosphérique. Si l'on s'appuie sur la Figure 1.2, on peut voir que cette bande correspond à une transition vers un continuum. La transition

aboutit à des surfaces liantes de haute énergie ro-vibrationnelle, principalement la B. La surface répulsive R est considérée comme de contribution négligeable [6] à la bande de Hartley.

Pour la bande de Huggins (320-350 nm), la photolyse de l’ozone produit un atome d’oxygène dans l’état triplet $P\ O(^3P)$, atome qui réagit avec l’oxygène moléculaire pour reformer de l’ozone. Comme la bande de Hartley, cette bande correspond aussi à une transition vers la surface B (Figure 1.2). Mais, cette fois dans les états ro-vibrationnels liés. La dissociation se fait ainsi par prédissociation vers l’état R.

La bande de Chappuis, s’étendant de 450 à 900 nm dans le domaine visible, est plus faible que les bandes d’absorption précédentes. Cependant elle contribue à la photodissociation de l’ozone pendant la journée dans les basses couches de l’atmosphère, la puissance du rayonnement solaire étant maximale dans cette gamme de longueurs d’onde et le rayonnement UV étant atténué par l’absorption des couches supérieures. La Figure 1.2 montre également que cette bande correspond principalement à la transition vers deux surfaces du potentiel, une liante et une répulsive. C’est la surface répulsive qui permet la photolyse de l’ozone dans le visible.

La bande de Wulf s’étend dans le proche infrarouge et a une allure dans la continuité de la bande de Chappuis. Cette bande n’est pas souvent mentionnée dans la littérature mais, comme on peut le voir sur la Figure 1.2, ce sont des surfaces de potentiels différentes de celles de la bande de Chappuis qui sont mises en jeu.

L’absorption de l’ozone dans l’UV est présentée dans la Figure 1.3 où les mesures de Ackerman (1971) [7] de sections efficaces ont été reportées dans la gamme 120-350 nm. C’est grâce à cette forte absorption dans l’UV que la couche d’ozone nous protège du rayonnement UV provenant du Soleil. L’ozone présent dans la stratosphère n’aurait une épaisseur que de 3 mm dans les conditions de pression usuelles. Avec le dioxygène, l’ozone forme une barrière d’absorption aux rayonnements UV, le dioxygène entre 100 et 240 nm, et l’ozone entre 200 et 350 nm. D’après la Figure 1.3, de 100 à 240 nm, l’ozone a pourtant globalement une section efficace d’absorption équivalente ou plus forte que le dioxygène. C’est la plus forte concentration du dioxygène (5 à 6 ordres de grandeur entre les deux) qui en fait le responsable principal de l’absorption atmosphérique dans cette gamme de longueur d’onde. L’équilibre de la couche d’ozone est un équilibre cinétique entre la création et la destruction de l’ozone. C’est pourquoi les multiples rejets dans l’atmosphère par l’homme de gaz précurseurs aux radicaux qui détruisent l’ozone est un vrai problème [8].

Spectroscopie infrarouge L’ozone qui possède un moment dipolaire électrique permanent est actif dans l’infrarouge. L’isotopologue principal $^{16}O_3$ est de groupe de symétrie C_{2v} . Ses fréquences fondamentales pour les trois modes de vibration sont données dans la Table 1.1. D’une façon générale, toutes les molécules d’ozone présentant une symétrie dans l’échange des atomes d’oxygène extrémaux appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} , par exemple $^{18}O_3$ ou $^{16}O^{18}O^{16}O$. En revanche si les atomes extrêmes sont des isotopes différents de l’oxygène ($^{16}O^{16}O^{18}O$ par exemple), la molécule d’ozone appartient au

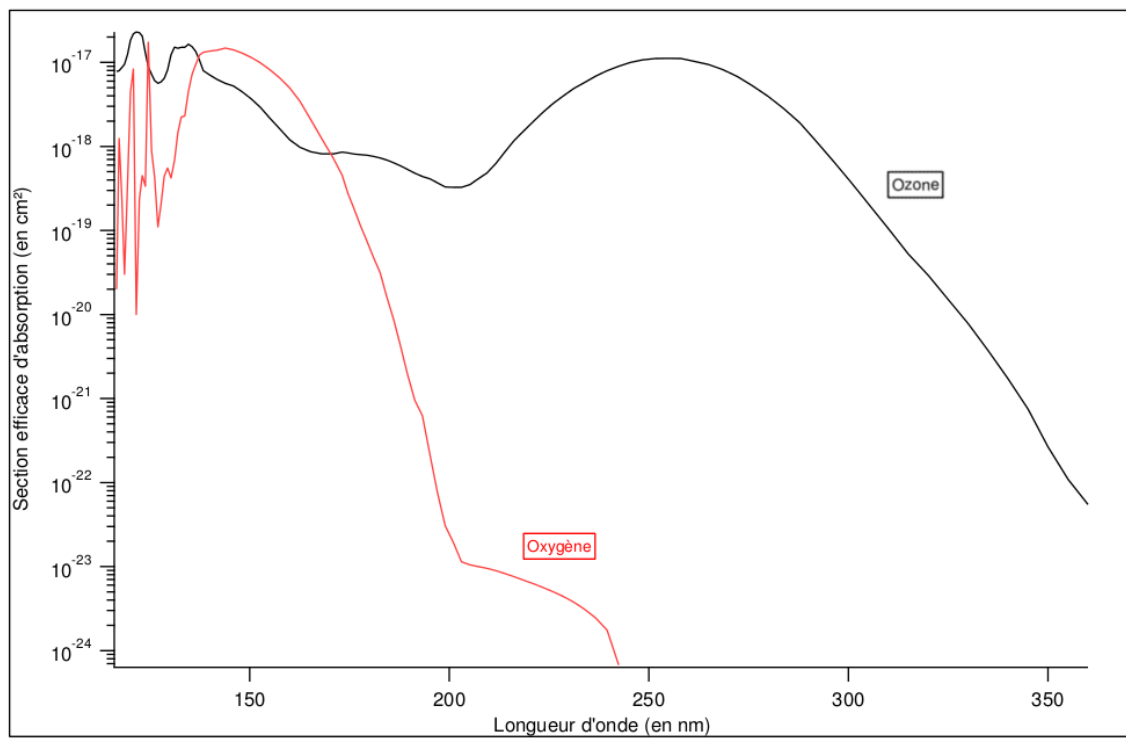


Figure 1.3 – Sections efficaces d'absorption du dioxygène et de l'ozone dans l'ultraviolet. Les données proviennent du MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules (M.Ackerman 1971 [7]).

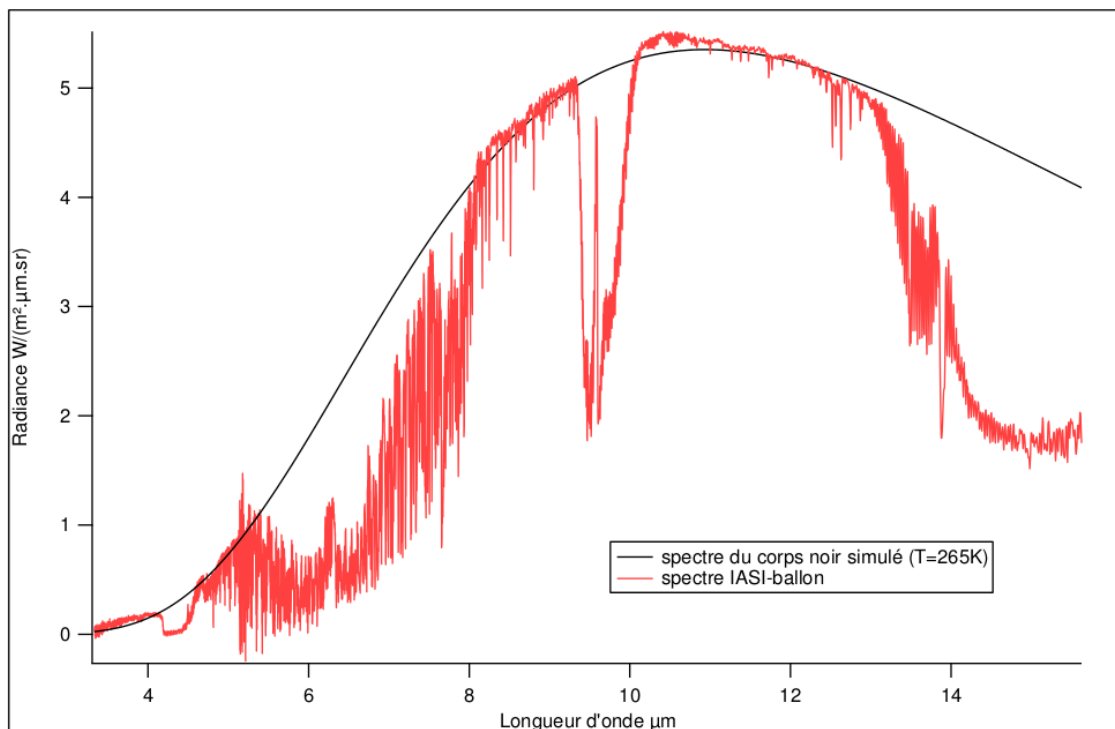


Figure 1.4 – Spectre du corps noir de la Terre mesuré lors de la campagne IASI01 à Kiruna (Suède) le 13 mars 2001 [9].

groupe de symétrie C_s et on parlera d'isotopologues asymétriques. La bande d'absorption la plus intense est la bande ν_3 et des mesures d'intensités à $10\ \mu\text{m}$ (ν_3) et $5\ \mu\text{m}$ ($2\nu_3$) servent aussi à déterminer la concentration de l'ozone.

Ses absorptions dans l'IR font de l'ozone un gaz à effet de serre. La Figure 1.4 présente un spectre de radiance de l'atmosphère obtenu lors d'un vol ballon. Les bandes d'absorption des deux principaux gaz à effet de serre, l'eau (bande à $6\ \mu\text{m}$) et le CO_2 (bande à $15\ \mu\text{m}$), sont bien visibles superposées au fond du rayonnement du corps noir. La double bande (ν_3 et ν_1) entre 9 et $10\ \mu\text{m}$ de l'ozone est bien séparée des bandes de CO_2 et de l'eau contrairement à la bande ν_2 vers $14\ \mu\text{m}$ qu'on devine dans la bande d'absorption du CO_2 . Le fait que les deux bandes d'absorption entre 9 et $10\ \mu\text{m}$ soient dans une région spectrale où l'ozone est l'absorbant principal explique donc que l'ozone, bien qu'à l'état de trace dans l'atmosphère, contribue significativement à l'effet de serre. On remarque que les bandes d'absorptions principales du CO_2 sont saturées, ce qui n'est pas le cas de l'ozone dans ses deux bandes principales. Ce qui fait de l'ozone surnuméraire un gaz 1200 fois plus efficace que le CO_2 surnuméraire. Ce phénomène intervient notamment dans les pics de pollution à l'ozone des grandes métropoles.

1.1.2 La formation de l'ozone

La formation d'ozone dans la stratosphère est décrite, principalement, par le cycle de Chapman [10] (1930). Dans une atmosphère oxygénée soumise à un rayonnement Ultra-violet (130 nm-180 nm), il y a apparition d'une couche d'ozone.

La réaction principale est une réaction à trois corps (O , O_2 et M la molécule partenaire de collision²). Un atome d'oxygène réagit avec une molécule de dioxygène stabilisé par la réaction avec le troisième corps.



Cette réaction peut être découpée en trois étapes : la dissociation de la molécule d'oxygène par un photon ultraviolet (entre 130 nm et 180 nm) (1.2), la recombinaison d'un atome d'oxygène avec une molécule d'oxygène, suivit de la stabilisation via une collision avec une autre molécule (1.3).



Le cycle est complété avec la dissociation de l'ozone par les photons ultraviolet et/ou visible (supérieur à 200 nm) (1.4), ou par réaction avec un atome d'oxygène (1.5) provenant de la dissociation de l'oxygène moléculaire ou de l'ozone.



Si les réactions sont considérées sous l'aspect cinétique, il apparaît que les réactions (1.3) et (1.4) sont très rapides par rapport à la réaction (1.5)[11]. En effet, en utilisant les données recommandées [12, 13], on trouve que les constantes de temps associées aux réactions (1.3) et (1.5), dans les conditions moyennes de température et de concentration dans la couche d'ozone à 20 km ($T = 217\text{ K}$, $n = 1,85 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$), sont $t_{1.3} = 2,1 \cdot 10^{-3}\text{ s}$ et $t_{1.5} = 350\text{ s}$. Par conséquent, la conversion rapide d'un oxygène atomique en molécule d'ozone permet de considérer que la perte de l'un est assimilable à celle de l'autre. On parle alors de la famille de l'oxygène sous forme réactive O_x pour faire référence indifféremment à la molécule d'ozone ou à l'atome d'oxygène dans l'atmosphère (voir Figure 1.5).

Le cycle de Chapman explique bien la présence et la répartition de l'ozone, en fonction de l'altitude. Par contre la concentration est surévaluée d'un facteur deux. La réalité s'explique par l'addition de cycles destructeurs dans l'atmosphère. Ceux-ci seront détaillés par la suite.

2. Dans la stratosphère M est principalement N_2 et/ou O_2 , ce qui sera valable aussi pour les réactions dans la troposphère.

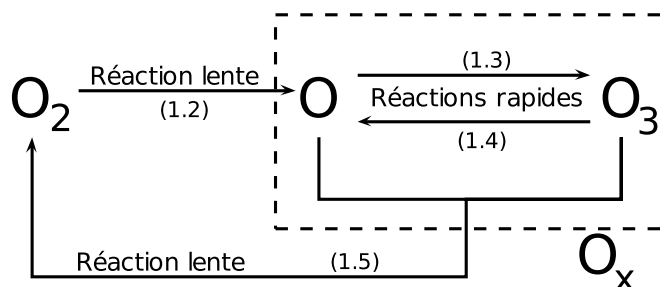


Figure 1.5 – La photolyse du dioxygène et la réaction entre l’oxygène atomique et l’ozone contraignent l’abondance des espèces d’oxygène réactif (O_x). On résume alors le cycle sous la forme : $O_2 \rightleftharpoons O_x$. Les numéros affichés correspondent aux numéros de réactions dans le texte.

Isotope	Masse Atomique (en amu)	Abondance (en %)
^{16}O	15,9949146223(25)	99,757(16)
^{17}O	16,99913150(22)	0,38(1)
^{18}O	17,9991604(9)	0,205(14)

Table 1.2 – Masse, en unité de masse atomique (amu), et abondance relative des différents isotopes stables de l’oxygène [15, 16].

1.1.3 Anomalie isotopique de l’ozone

L’ozone atmosphérique présente une particularité dans sa composition isotopique qu’on nomme aussi ”anomalie isotopique de l’ozone”. L’origine de cet effet, lié à la formation de la molécule, n’est pas encore entièrement identifiée. La Figure 1.6 présente l’enrichissement isotopique en isotope ^{17}O en fonction de celui en ^{18}O pour certaines molécules atmosphériques. Les molécules présentant un enrichissement ”normal” se trouvent sur la droite de pente 0,5, appelée TFL pour Terrestrial Fractionation Line où l’on retrouve aussi les roches terrestres. Cette droite correspond à un fractionnement isotopique strictement dépendant de la masse. L’ozone atmosphérique se retrouve clairement au dessus de la TFL ainsi que d’autres molécules atmosphériques ce qui laisse penser que l’anomalie isotopique de l’ozone est transférée vers ces molécules lors de réactions dans l’atmosphère. Avant d’aller plus loin, nous allons définir les termes rencontrés puis nous donnerons quelques explications possibles du phénomène de fractionnement isotopique.

Quelques définitions

Les isotopes sont des atomes qui ont le même nombre de protons et d’électrons mais pas le même nombre de nucléons. L’oxygène a trois isotopes stables : ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les abondances respectives de chacun de ces isotopes sont répertoriées dans la Table 1.2.

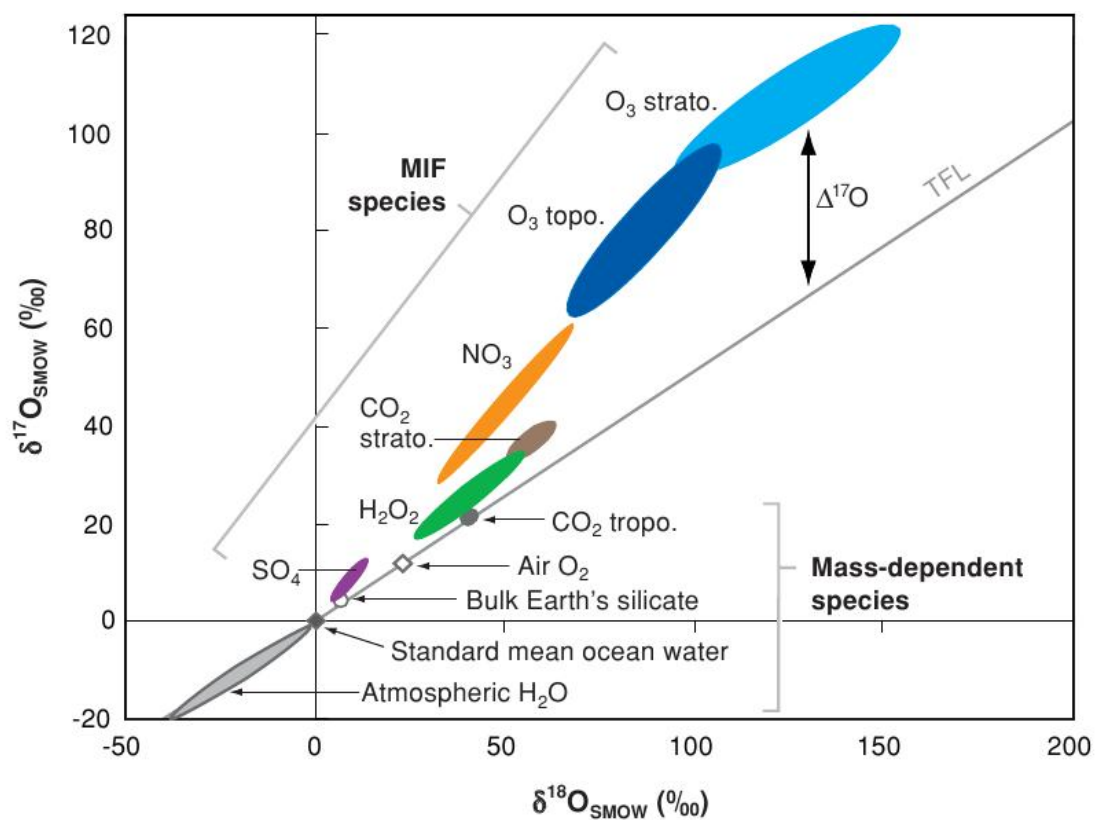


Figure 1.6 — Extrait de Thiemens (2006) [14], Présentation schématique de l'enrichissement isotopique en ^{17}O en fonction de celui en ^{18}O pour diverses molécules atmosphériques (la définition de δ est donné en page 20). La ligne médiane représente la droite de pente 0,5 prévue pour un fractionnement dépendant de la masse. On parle de TFL (Terrestrial Fractionation Line).

Les variations isotopiques d’une molécule. L’International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC³) propose deux dénominations pour caractériser la composition isotopique des molécules.

Isotopologue, regroupe toutes les compositions que peut prendre une molécule dès lors qu’au moins un de ses atomes est remplacé par un de ses isotopes. Par exemple $^{16}O_3$ et $^{18}O^{16}O_2$ sont des isotopologues de l’ozone.

Isotopomère, regroupe toutes les configurations que peut prendre une molécule de composition isotopique donnée. Par exemple $^{16}O^{18}O^{16}O$ et $^{18}O^{16}O^{16}O$ sont des isotopomères. À noter que les stéréoisomères peuvent rentrer dans cette catégorie. Ce terme est une contraction de "isotopic isomer".

Le fractionnement isotopique est le phénomène d’enrichissement ou d’appauvrissement d’isotopes dans un échantillon par rapport à un autre échantillon. Il existe plusieurs variables pour le représenter. Le système de référence part du ratio isotopique R entre la quantité d’un isotope dans une molécule d’un échantillon par rapport à celle d’un autre isotope (par exemple le ratio entre les quantités des isotopes ^{17}O et ^{16}O dans l’eau de mer). On note :

$$R = \frac{n_i}{n_j} \quad (1.6)$$

où n_i et n_j représentent les quantités des deux isotopes i et j (dans la molécule cible). Pour l’exemple des isotopes de l’oxygène dans l’eau de mer, on écrit :

$$R(^{17}O) = \frac{n(^{17}O)}{n(^{16}O)} \quad (1.7)$$

Souvent on ne mesure le rapport R que pour un standard⁴. Dans ce cas les ratios isotopiques utilisent l’isotope principal comme référence (l’isotope ^{16}O dans le cas de l’oxygène). Dans les paragraphes suivants je vais présenter quelques variables qui sont utilisées pour quantifier le fractionnement isotopique.

L’enrichissement isotopique relatif δ représente l’enrichissement ou l’appauvrissement de l’isotope considéré par rapport à un standard.

$$\delta_x = \frac{R_{\text{echantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (1.8)$$

où $R_{\text{echantillon}}$ et R_{standard} sont les ratios isotopiques de l’isotope x dans l’échantillon considéré et dans un standard. Il y a enrichissement lorsque δ est positif, et appauvrissement lorsqu’il est négatif.

Le facteur de fractionnement α représente le ratio d’un rapport isotopique dans

3. L’IUPAC est un institut international qui définit les valeurs standards recommandées en chimie.

4. Ceux-ci sont définis par l’IUPAC.

l'échantillon considéré et du même rapport isotopique dans une référence. α est toujours positif.

$$\alpha = \frac{R_{\text{echantillon}}}{R_{\text{standard}}} \quad (1.9)$$

Il y a un enrichissement lorsque α est supérieur à 1 et un appauvrissement lorsqu'il est inférieur à 1.

Les standards internationaux recommandés par l'IUPAC [17] pour les mesures de la composition isotopique de l'oxygène sont :

Le Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Standard basé sur la composition isotopique de l'eau de mer distillée, récupérée dans les différents océans. Il fait office de standard pour les isotopes stables de l'oxygène et l'hydrogène.

Le Vienna Pee Dee Belemnite (VDPB). Standard basé sur la composition isotopique de fossiles marins datant du crétacé. Il fait office de standard pour les isotopes stables de l'oxygène et du carbone.

Le Standard Light Antarctic Precipitation (SLAP). Standard basé sur la composition isotopique des pluies en Antarctique. Il fait office de standard pour les isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène.

Les trois standards ne sont pas parfaitement en accord. C'est pourquoi l'IUPAC recommande, in fine, d'utiliser ces standards renormalisés avec SLAP. On parle alors, par exemple, de VSMOW-SLAP.

Les valeurs pour l'oxygène sont ⁵ :

$$R(^{18}\text{O}) = \frac{n(^{18}\text{O})}{n(^{16}\text{O})} = 2,055.10^{-3} \quad (1.10)$$

$$R(^{17}\text{O}) = \frac{n(^{17}\text{O})}{n(^{16}\text{O})} = 3,809.10^{-3} \quad (1.11)$$

Les sources du fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique dépendant de la masse Dans une réaction chimique, les molécules contenant les isotopes les plus légers auront une cinétique supérieure à celles contenant des isotopes plus lourds. Cela provient de processus physico-chimiques qui dépendent de la masse inerte (comme la diffusion). On parle aussi de fractionnement isotopique cinétique, lorsque la réaction est irréversible, et de fractionnement isotopique à l'équilibre, lorsque la réaction est réversible. On regroupe ces deux phénomènes sous le terme d'effets isotopiques normaux. Il arrive que la règle s'inverse quand le lourd est le plus rapide, on parle alors d'effets isotopiques inversés. Par exemple, $^{12}\text{CH}_4 + \text{OH}$ est

5. Calculé d'après les valeurs des abondances isotopiques de la Table 1.2, provenant du standard VSMOW.

plus rapide que $^{13}\text{CH}_4 + \text{OH}$ alors que $^{12}\text{CO} + \text{OH}$ est moins rapide que $^{13}\text{CO} + \text{OH}$. α , le facteur de fractionnement, est supérieur à 1 dans le cas normal, et inférieur à 1 dans le cas anormal.

Pour le fractionnement dépendant de la masse, il existe une relation reliant l'enrichissement isotopique relatif de deux isotopes (i et j) d'un même atome X par une constante λ :

$$\delta_{i_x} = \lambda \delta_{j_x} \quad (1.12)$$

où λ a une valeur proche du rapport des écarts relatifs de masses, par rapport à l'isotope principal.

$$\lambda = \frac{m_i - m_r}{m_j - m_r} \quad (1.13)$$

où i et j représentent deux isotopes différents et r représente l'isotope principal. Pour les isotopes de l'oxygène ^{17}O et ^{18}O par rapport à ^{16}O cela ferait :

$$\delta_{^{17}\text{O}} \simeq 0.5 \delta_{^{18}\text{O}} \quad (1.14)$$

C'est de cette relation que provient la pente à 0,5 de la droite de fractionnement isotopique normal (Terrestrial Fractionation Line) représentée dans la Figure 1.6.

Le fractionnement isotopique des micro-grains extraterrestres [18] Une source de fractionnement isotopique inusuel sur terre peut être l'apport d'un échantillon étranger. Les corps du système solaire ont gardé une composition isotopique très proche⁶ du nuage stellaire originel. Dans les météorites primitives qui n'ont jamais subi les processus géologiques conduisant aux planètes, la composition isotopique de l'oxygène peut être différente de celle de la Terre. Les processus géologiques ont homogénéisé les ratios isotopiques initiaux. Le fractionnement isotopique des corps célestes est un marqueur qui sert à l'étude de l'histoire stellaire. Ce phénomène peut s'étendre aux corps extrasolaires. Cette différence de fractionnement entre un point de l'espace et un autre vient de la formation des atomes eux-mêmes. Une explication de l'origine de ce fractionnement isotopique est la nucléosynthèse.

Le fractionnement isotopique indépendant de la masse (MIF⁷)

Il existe des cas autres que celui de la nucléosynthèse où le ratio isotopique ne s'explique pas par un fractionnement isotopique dépendant de la masse (qui respecte les équations (1.12) et (1.13)). Par exemple l'ozone atmosphérique est enrichi en atomes lourds [19], ce qui se traduit par un rapport $\delta_{^{17}\text{O}}/\delta_{^{18}\text{O}} > 0,5$. L'enrichissement est favorable aux molécules hétéro-nucléaires comme on peut le voir sur la Figure 1.7.

6. Variation de quelques pour-cents

7. Acronyme anglais pour Masse Independant Fractionation

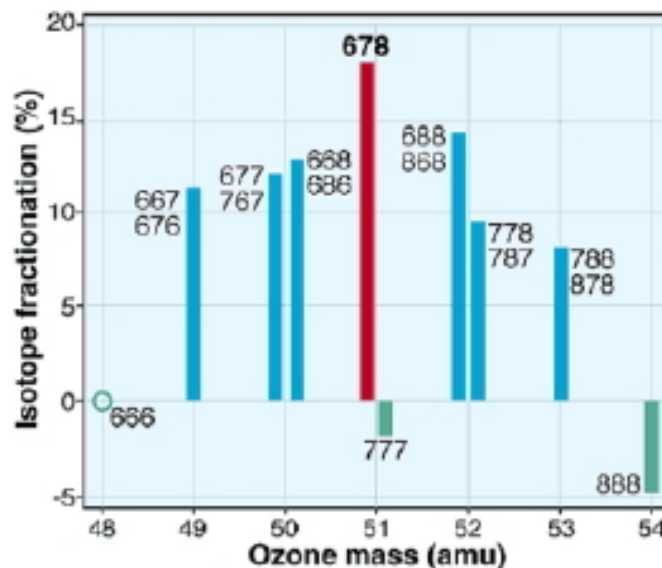


Figure 1.7 – Enrichissement des différents isotopologues de l’ozone. Le graphique est adapté de Krankowsky et al [20]. Les chiffres 6, 7 et 8 représentent, respectivement, ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les enrichissements ont été normalisés par rapport à l’isotopologue principal $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$.

Deux voies d’explication du fractionnement indépendant de la masse de l’ozone

Il y a deux sources potentielles de fractionnement isotopiques indépendantes de la masse pour l’ozone : le fractionnement lors de la formation et le fractionnement lors de la décomposition.

Formation de l’ozone Dans la formation de l’ozone il y a des fractionnements isotopiques importants. La Figure 1.7 montre les abondances relatives des isotopologues de l’ozone après formation à partir de la réaction (1.1). Une forte influence de la symétrie moléculaire est visible conduisant à des fractionnements allant jusqu’à 20%. En effet, si l’on étudie des réactions isotopiques individuelles on trouve à la fois une dépendance en fonction de la symétrie et de la différence d’énergie de point zéro associée à l’échange isotopique.

Notons O un isotope de l’oxygène et Q un autre isotope de l’oxygène. Si l’on considère la réaction $\text{O}_2 + \text{Q} \rightarrow \text{OOQ}$, il y a deux voies de dissociation possibles après l’association de l’atome avec le diatomique (Figure 1.8). L’une donne un retour aux composés originaux (O_2 et Q) et l’autre équivaut à un transfert d’isotope (OQ et O). Janssen *et al.* [21] ont montré que la thermicité de la réaction d’échange atomique est corrélée au taux de formation de l’ozone, dont les constantes de réaction montrent une variabilité relative entre 0,9 et 1,5.

En plus de cette sélectivité liée à une différence de l’énergie de point zéro, il existe

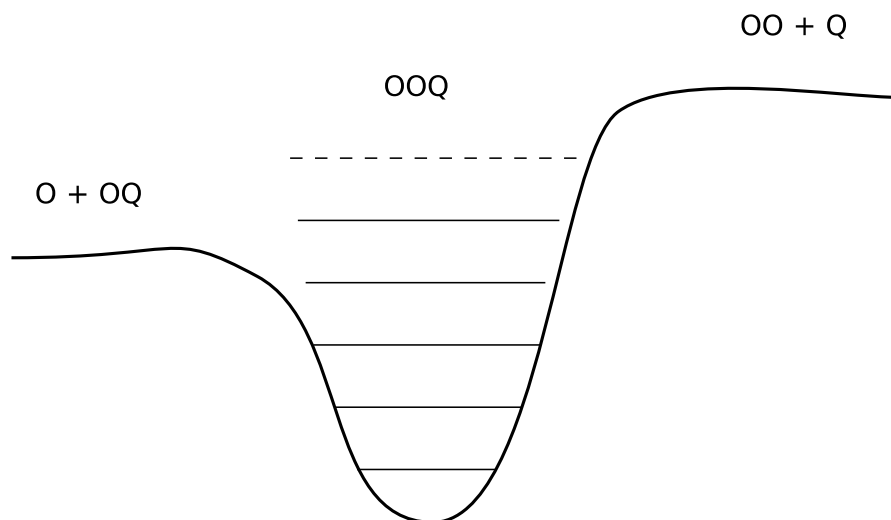


Figure 1.8 – Courbe schématique des énergies potentielles de la stabilisation rotationnelle de l'ozone. O représente un isotope de l'oxygène et Q un autre isotope.

un fractionnement systématique autour de 20% qui favorise la formation des molécules asymétriques. La corrélation avec la dépendance en fonction de la différence de l'énergie de point zéro s'explique directement par la théorie développée dans l'article de Jiang et Babikov [22]. Par contre, le fractionnement associé à la symétrie proposé par R. Marcus [23, 24] n'est pas encore complètement compris.

La décomposition de l'ozone Selon le cycle de Chapman, l'ozone est essentiellement détruit par la photolyse. Les effets isotopiques associés ne sont pas encore complètement établis. Des expériences [25, 26] ont montré un enrichissement indépendant de la masse des isotopologues lourds lors de la photolyse UV et visible de l'ozone. Une tentative d'explication par des différences de section efficace d'absorption dans l'UV et le visible ne s'est pas révélée concluante. En effet, les calculs [26] conduisent à un $\delta(^{18}O) = 0,006\%$ pour l'ozone mono-substitué alors que l'enrichissement mesuré [25, 26] est de l'ordre de quelques pour-cents. Ces expériences sont sujettes à discussion et les résultats ont été critiqués, parce que, lors de l'expérience, l'ozone a pu se reformer [27, 28]. Plus récemment, les calculs dans d'autres domaines spectraux [29] montrent que l'ozone atmosphérique est enrichi par la photo-dissociation de façon dépendante de la masse. Cela est en accord avec des mesures récentes [30] où cet enrichissement par la photolyse est mesuré.

L'ozone marqueur de la chimie atmosphérique

Nous avons vu dans 1.1.2 le cycle de Chapman, source principale de l'ozone stratosphérique et nous verrons dans la sous-section 1.2.2 d'autres cycles qui contribuent à l'équilibre dynamique de l'ozone dans la stratosphère. D'un point de vue des phénomènes de fractionnement isotopique, l'existence de ces autres cycles qui consomment de l'ozone

permet un transfert de l'anomalie isotopique de l'ozone aux autres molécules de la chimie atmosphérique. Ainsi, les mesures d'enrichissement isotopique des molécules oxygénées permettent de mieux identifier les réactions où l'ozone intervient. C'est pourquoi, ces transferts d'anomalie isotopique ont été étudiés pour le CO_2 [31], ou encore pour N_2O [32].

1.2 L'ozone et les COVs dans la chimie de l'atmosphère

L'ozone joue un rôle important dans la chimie atmosphérique. Un problème est qu'il doit être préservé dans la stratosphère et évité au niveau de la biosphère. Dans les deux cas, le problème vient d'une pollution humaine, les composés halogénés pour la couche d'ozone et les NO_x et COVs au niveau du sol. Après un bref rappel sur l'atmosphère terrestre, nous présenterons les cycles responsables de l'équilibre de la couche d'ozone, puis les cycles faisant intervenir les composés halogénés responsables du trou dans la couche d'ozone et enfin les cycles rencontrés dans les pics de pollution urbaine où les COVs interviennent.

1.2.1 L'atmosphère terrestre

Les différentes couches de notre atmosphère [33]

En suivant la courbe de la température en fonction de l'altitude, il est possible de découper l'atmosphère terrestre en différentes couches. À chaque inversion du gradient de température, il y a un changement de couche. Une illustration des différentes couches est représentée sur la Figure 1.9. Le nom des couches est décomposé en deux parties, la première partie dénomme la couche en question (tropo-, strato-, meso-, thermo-, *etc.* ...). La deuxième partie est le suffixe "sphère". Ce suffixe est remplacé par "pause" pour définir la limite supérieure de changement de couche.

- La première couche est **la troposphère**. Elle se situe entre le niveau de la mer et 8 km (aux pôles) jusqu'à 18 km (à l'équateur). C'est dans cette couche qu'a lieu la plupart des phénomènes météorologiques. Dans cette zone la température diminue avec l'altitude. Cela vient du fait que cette partie est chauffée par l'effet de serre entre les nuages et la Terre.
- La seconde couche est **la stratosphère**. Elle monte jusqu'à une cinquantaine de kilomètres. L'augmentation de la température avec l'altitude vient de l'absorption par cette couche d'une grande partie des photons ultraviolets en provenance du soleil.
- La troisième couche est **la mésosphère**. Elle monte jusqu'à 85 km. Son refroidissement est dû à la présence de gaz (CO_2 , O_3 , ...) rayonnant dans l'infrarouge.
- La dernière couche est **la thermosphère**. L'augmentation de la température dans cette couche est due aux rayonnements ultraviolets, de longueur d'onde inférieure

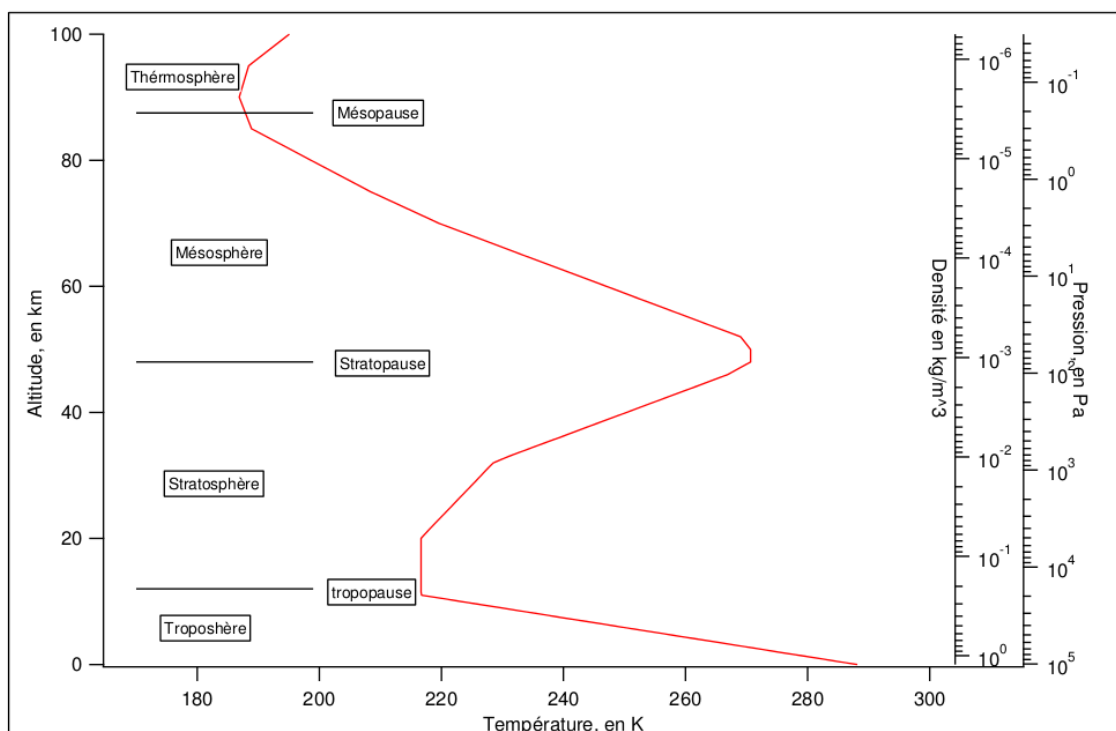


Figure 1.9 – Profil de la température en fonction de l'altitude (axe de gauche) de l'atmosphère terrestre. Les valeurs sont tirées du U.S. Standard Atmosphere de 1976. L'axe de droite représente la pression atmosphérique et la densité atmosphérique à l'altitude correspondante sur l'axe de gauche.

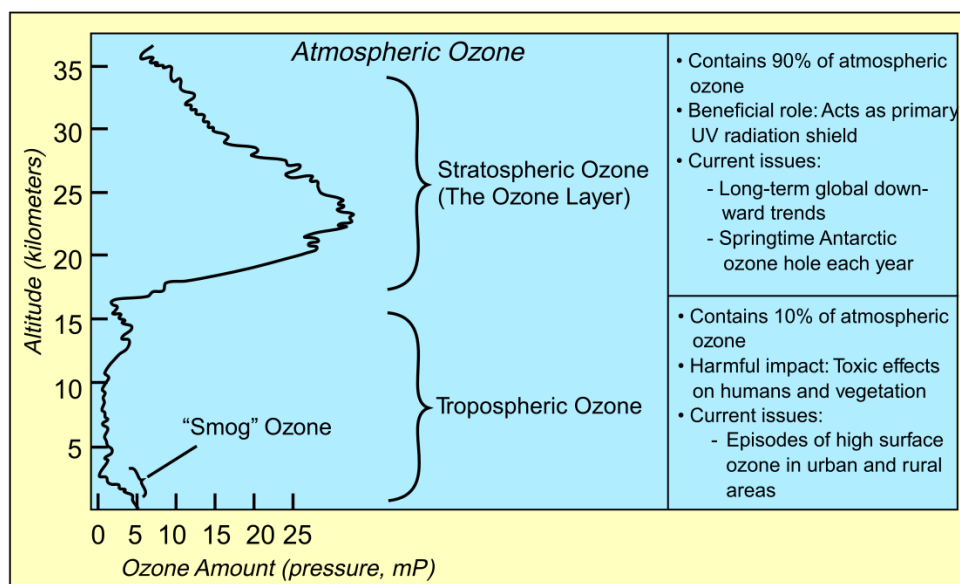


Figure 1.10 – Graphique extrait de :1999 EOS Science Plan (Revised) Chapter 7 - Ozone and Stratospheric Chemistry (Schoeberl).

à 175 nm, en provenance du soleil. La température y est très variable, ainsi que l'altitude à laquelle le gradient devient quasi nul. Ces deux termes sont dépendants de l'activité solaire.

Composition chimique de l'atmosphère

La composition chimique exacte de l'atmosphère dépend du lieu et de l'altitude. Elle est fonction des sources, des puits et des phénomènes météorologiques qui régissent la circulation des masses d'air. La composition chimique peut être découpée en deux volets, les constituants permanents (les principaux étant N_2 , O_2 et Ar) et les constituants variables (comme ceux responsables de l'effet de serre CO_2 , H_2O , CH_4 et O_3 , pour les principaux). À cela il faut ajouter les poussières en suspension. Ces poussières ont une concentration qui décroît rapidement avec l'altitude.

La Figure 1.10 montre la répartition de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère. Cette répartition est variable selon le lieu et l'ozone troposphérique augmente lors des pics de pollution alors que l'ozone stratosphérique diminue à la fin de l'hiver polaire lorsque se forment des vortex et des nuages polaires stratosphériques permettant les réactions de chimie hétérogène à leur surface.

1.2.2 Les cycles catalytiques responsables de l'équilibre de l'ozone

Pour rendre compte de la distribution de l'ozone dans l'atmosphère, il faut tenir compte des cycles catalytiques des radicaux libres et de la chimie hétérogène dans la

stratosphère. Plusieurs radicaux sont impliqués dans les différents cycles catalytiques détruisant l’ozone : les radicaux hydrogénés, les radicaux azotés, les radicaux chlorés et les radicaux bromés [11].

Les radicaux hydrogénés HO_x

Le radical hydroxyle (OH) se forme lors de la réaction entre un atome d’oxygène excité $O(^1D)$ avec une molécule d’eau ou un hydrocarbure.



Le radical hydroperoxyde (HO_2) se forme lors de la décomposition de l’ozone par le radical OH.



Le radical OH est renouvelé lors de la réaction de HO_2 avec l’ozone.



Le cycle régénère les deux radicaux, et peut être résumé ainsi :



Les deux radicaux réagissent aussi avec l’oxygène atomique. Leur réaction fait aussi passer d’un radical à l’autre. Il y a ainsi quatre réactions responsables de la destruction de l’ozone.

Les radicaux hydrogénés sont piégés lorsqu’ils réagissent l’un avec l’autre libérant ainsi une molécule d’eau et une molécule d’oxygène.



Les radicaux azotés NO_x

Les radicaux azotés proviennent de la réaction du protoxyde d’azote avec un oxygène excité.



Le monoxyde d’azote réagit avec l’ozone pour donner du dioxyde d’azote. Celui-ci est photodissocié en une molécule de monoxyde d’azote et un atome d’oxygène. Ce cycle est

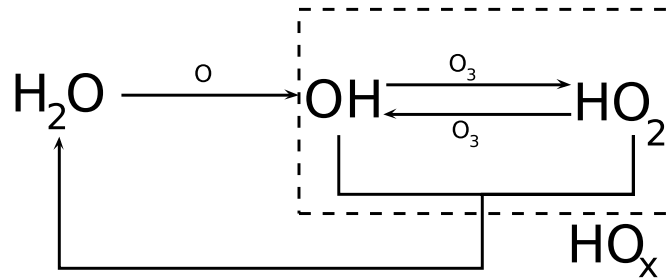


Figure 1.11 – Schéma récapitulatif du cycle de destruction de l'ozone par les radicaux hydrogénés.

équivalent au passage de l'ozone à l'atome d'oxygène et inversement. On parle alors de cycle nul sur O_x .



La destruction de l'ozone vient de la réaction d'une fraction du dioxyde d'azote avec un atome d'oxygène. Il y a une rupture du cycle nul.



Il y a restitution de l'oxyde d'azote. Il y a ainsi un équivalent de consommation de deux molécules d'ozone lors d'un cycle.



Les radicaux azotés sont piégés lorsqu'ils réagissent avec des radicaux hydrogénés :



Cette réaction n'est pas possible la nuit. Ceci est dû à l'absence de $\text{O}(^1\text{D})$, utile à la création du radical OH , provenant de la photodissociation de molécules par un photon UV. Il y a une autre voie de piégeage de NO_2 , lorsque celui-ci réagit directement avec l'ozone et donne du NO_3 .



Cette réaction n'est possible que la nuit, car la photodissociation de NO_3 est très rapide par rapport à la réaction de piégeage.

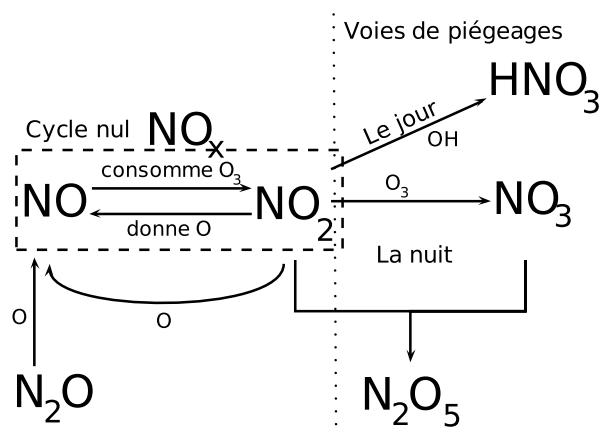


Figure 1.12 – Schéma récapitulatif du cycle de destruction de l'ozone par les radicaux azotés.

Les radicaux halogénés

Les radicaux halogénés proviennent essentiellement de la photodissociation, dans la stratosphère, des halocarbures. Les halocarbures sont des alcanes où les atomes d'hydrogènes sont partiellement ou totalement substitués par des halogènes. La famille de radicaux halogénés principale est celle des radicaux chlorés.

Le chlore a un cycle catalytique similaire aux NO_x :



Soit :



Le piégeage des radicaux chlorés a lieu lorsqu'un chlore réagit avec un hydrocarbure pour se stabiliser en HCl ou lorsque le radical ClO réagit avec du dioxyde d'azote.



Le cycle est similaire pour les radicaux bromés. Le brome, quoique moins abondant dans l'atmosphère que le chlore, a une réaction avec l'ozone bien plus efficace. Il a finalement un impact similaire sur la destruction d'ozone.

Ces radicaux (HO_x , NO_x et halogénés) sont à l'état de trace dans la stratosphère. Mais, ils ont des cycles très efficaces. Avec la prise en compte de ces cycles, la concentration d'ozone dans la stratosphère est plus en accord avec les mesures que celle obtenue en ne

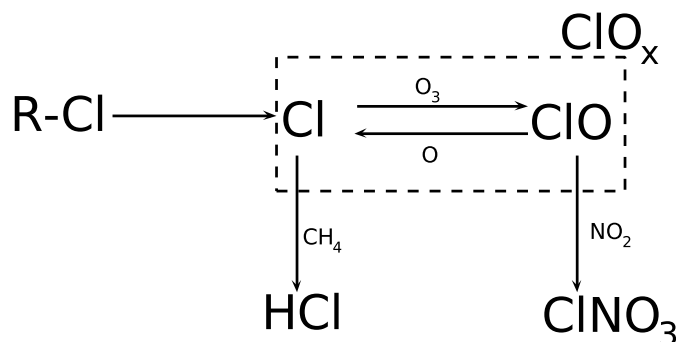


Figure 1.13 – Schéma récapitulatif du cycle de destruction de l'ozone par les radicaux chlorés.

tenant compte que du cycle de Chapman.

1.2.3 Les cycles responsables du trou de la couche d'ozone

Le trou de la couche d'ozone au niveau des pôles vient pour une grande part de ce que le chlore et les autres radicaux halogénés ont vu leurs concentrations au niveau de la couche d'ozone augmenter à cause de la grande utilisation des ChloroFluoroCarbures (CFCs) et de leurs dérivés pendant le siècle dernier. Les cycles vus précédemment (1.2.2) vont donc être déplacés vers une plus grande destruction d'ozone et il faudra tenir compte d'autres cycles catalytiques destructeurs négligeables pour des concentrations plus faibles de composés halogénés.

Les halocarbures qui impactent le plus la couche d'ozone outre les CFCs sont les HydroChloroFluoroCarbures (HCFCs) et les halons.

Les CFCs sont des gaz qui firent leur apparition dans les années 30. Ce sont des alcanes totalement substitués en fluor et/ou en chlore. Ils ont le grand avantage d'être très stables dans la troposphère. Appelés aussi fréons, ils étaient utilisés principalement comme gaz propulseur ou comme gaz calo-porteur (dans les groupes frigorifiques) et aussi dans les matériaux d'isolation. Une fois arrivés dans la stratosphère ils sont photolysés et libèrent un atome de chlore. Le transit jusqu'à la stratosphère est long (une dizaine d'années), mais la durée de vie des CFCs (de 40 à 100 ans), leur permet d'y arriver.

Les HCFCs sont apparus dans les années 70. Ils sont une alternative aux CFCs. Ce sont des alcanes non totalement substitués en fluor et/ou chlore. Leur avantage est d'être moins stable et donc de se dégrader dans la troposphère. Une partie arrive quand même jusque dans la stratosphère.

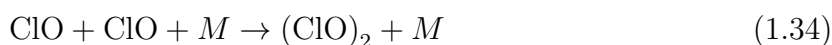
Les halons sont arrivés à la suite des CFCs. Sur le même principe, ce sont des alcanes où tous les hydrogènes sont substitués par des atomes de fluor de brome et de chlore. Ils ont le même comportement que les CFCs.

Les CFCs sont interdits depuis fin 2000 et les HCFCs depuis fin 2004 dans la Communauté Européenne. Les anciennes installations frigorifiques utilisant ce type de gaz sont

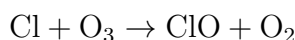
cependant tolérées et les temps de montée des CFCs dans la stratosphère étant longs, la concentration en CFCs dans la stratosphère commence seulement à diminuer pour certains composés (par exemple le CFC-11 de durée de vie ~ 45 ans) et pas encore pour d'autres (comme le CFC-12 de durée de vie ~ 100 ans).

De nouveaux cycle destructeurs de l'ozone [11]

L'augmentation de la concentration des radicaux halogénés a permis à d'autres réactions d'être suffisamment efficaces pour être prises en compte dans l'équilibre de la couche d'ozone.



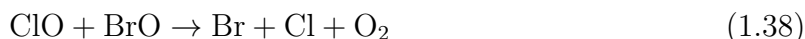
Le cycle est bouclé par l'équation (1.29) vue en 1.2.2 :



Ce qui fait une voie de destruction de l'ozone, équivalente à :



Il y a aussi la réaction croisée avec BrO :



Le trou polaire antarctique, qui se produit en septembre et octobre, de la couche d'ozone est dû pour environ 70% à la réaction $\text{ClO} + \text{ClO}$ et pour environ 30% à la réaction $\text{BrO} + \text{ClO}$. En hiver, les régions polaires sont privées de rayonnement solaire conduisant à un refroidissement de la masse d'air. De plus, lorsque se forme un vortex polaire, cela entraîne un isolement qui favorise encore la chute des températures, la masse d'air polaire continentale n'ayant pas d'échanges gazeux avec la masse d'air océanique. Ces deux phénomènes permettent à la stratosphère d'atteindre des températures très basses autour de 190 K (ou inférieures à 200 K), propices à la formation des nuages polaires stratosphériques (PSC pour Polar Stratospheric Cloud). Ces PSC permettent des réactions de chimie hétérogène faisant passer le chlore d'un réservoir inactif à un réservoir actif (par exemple $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$ et $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HOCl}$). La formation des PCS conduit aussi à une sédimentation des composés inhibiteurs des radicaux chlorés (comme le HNO_3), l'absence d'échange ne permettant pas un renouvellement avec les masses d'air extérieures. Le vortex polaire permet ainsi une augmentation de concentration de précurseurs des radicaux chlorés au sein des PSC. Lors de l'arrivée

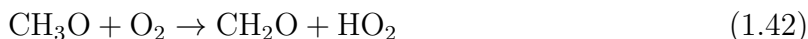
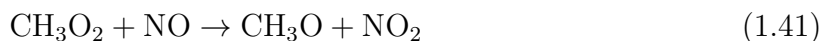
des premiers rayons solaires, en septembre (pôle sud) ou en février (pôle nord), il y a libération des radicaux par photolyse des espèces réservoirs (HOCl et Cl_2), ce qui entraîne une baisse conséquente de la concentration en O_3 au niveau du pôle.

1.2.4 Les cycles polluants de la troposphère

Dans la troposphère, l'activité humaine est responsable de la production de précurseurs de l'ozone (tels que les oxydes d'azote NO_x et les composés organiques volatils ou COVs). Pour être plus précis, les COVs ont été définis légalement par l'UE [34] comme : "tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières". Sachant que le terme composé organique regroupe : "tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques". Lors des épisodes de pollution urbaine, on parle de SMOG [35]. Le SMOG⁸ est un brouillard brunâtre qui apparaît dans les grandes agglomérations, lorsqu'il fait chaud et ensoleillé et contient, outre des gaz, des particules fines générées par la circulation automobile et les combustions en général. Le caractère oxydant de l'ozone fait que sa présence à certaines concentrations au niveau du sol, a des effets sur la santé des hommes [36] et des écosystèmes [37]. Sur l'homme, l'ozone provoque des irritations des muqueuses des yeux et voies respiratoires, ainsi que l'affaiblissement du système immunitaire. Sur la végétation, il pénètre dans les feuilles et se dégrade au contact des cellules, entraînant rapidement la mort de celles-ci.

Dans la réaction qui mène à l'ozone, les polluants primaires réagissent avec le radical OH afin de créer HO_2 . Ce dernier réagit avec NO pour aboutir à NO_2 . Celui-ci est ensuite photodissocié, libérant un atome d'oxygène excité, ce dernier réagissant avec l'oxygène moléculaire, comme dans le cycle de Chapman (équation (1.3)), pour donner de l'ozone.

Un cycle plus détaillé pour le COV le plus simple, le méthane :



Une fois que l'on a un atome d'oxygène pouvant réagir avec une molécule d'oxygène, il reste CH_2O . Celui-ci peut refaire un cycle, en remplaçant CH_3O par CH_2O . De même

8. Le terme "smog" est apparu au début du XX^{ème} siècle. C'est une contraction des deux mots anglais "SMOke" et "fOG", qui signifient "fumée" et "brouillard".

pour le CHO ainsi obtenu. On voit ainsi qu'une molécule de méthane peut aboutir à la production de 4 molécules d'ozone.

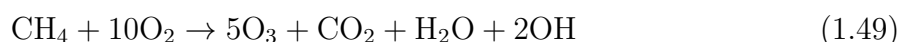


Après la perte successive des quatre hydrogènes du méthane, on obtient du monoxyde de carbone, lui aussi un polluant précurseur de l'ozone troposphérique. Le monoxyde de carbone réagit aussi avec le radical OH. Il libère ainsi un atome d'hydrogène qui pourra réagir avec une molécule d'oxygène pour donner le radical HO_2 .

Voici les premières étape du cycle du monoxyde de carbone :



Il est possible de résumer le cycle du méthane, dans son entier, sous l'équation :



Le mécanisme réactionnel est similaire pour les autres COVs.

On voit ainsi que la dégradation du méthane en dioxyde de carbone, dans une atmosphère polluée, consomme dix molécules d'oxygène et permet la création de deux radicaux hydroxyle. Ces radicaux, qui avec le monoxyde d'azote, sont catalyseurs de la dégradation peuvent être inhibés, comme vu en 1.2.2, par les deux réactions suivantes :



Que ce soit dans la stratosphère ou dans la troposphère, les cycles néfastes de l'ozone sont dépendants de la concentration de divers polluants. L'activité humaine a un fort impact sur cet équilibre.

1.3 Propriétés physico-chimiques du styrène

Le styrène, ou aussi éthylnylbenzene,⁹ est un composé organique aromatique de formule chimique C_8H_8 . C'est un liquide à température et à pression ambiantes. Il se liquéfie [1] à 418 K et se solidifie à 242,5 K. Le styrène est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable. Il est naturellement présent en faibles quantités dans certaines plantes, et est produit industriellement à partir du pétrole. De faibles concentrations de

9. Nom officiel reconnu par l'IUPAC

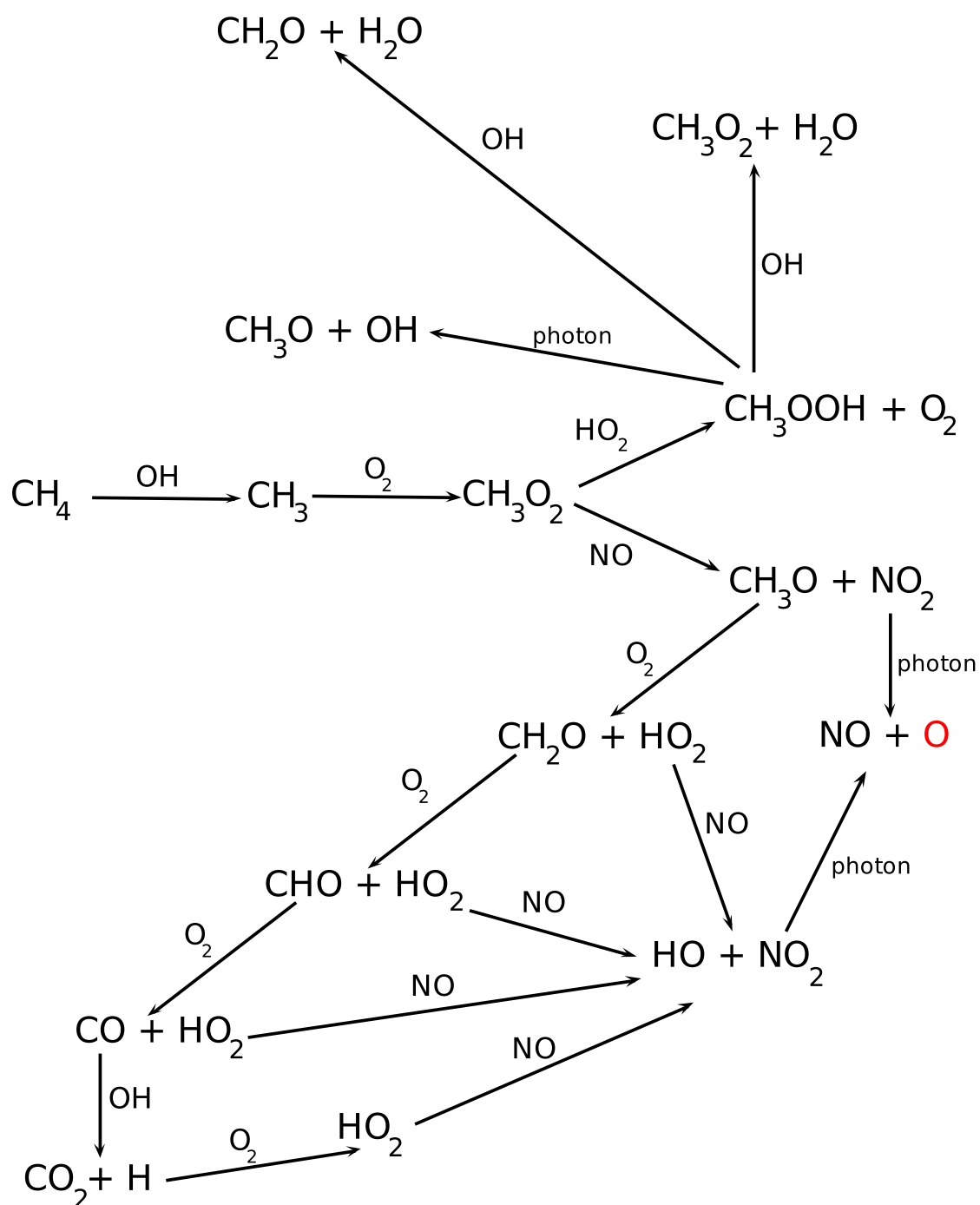


Figure 1.14 – Mécanisme d'oxydation du méthane en atmosphère polluée [11]. Le méthane est oxydé jusqu'au dioxyde de carbone. Il a, au cours du mécanisme, libéré jusqu'à cinq atomes d'oxygène, qui pourront réagir avec l'oxygène moléculaire pour donner cinq molécules d'ozone.

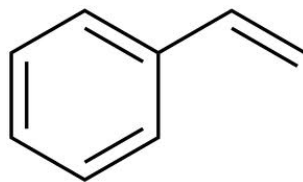


Figure 1.15 – Représentation topologique du styrène. La polymérisation se fait par la double liaison du groupe éthylène.

styrène sont également présentes dans les fruits, les légumes et la viande. Le styrène est très utilisé dans l'industrie chimique. La présence de chaleur ou de lumière le fait polymériser. Le styrène peut polymériser dans des réactions où il n'est pas le seul monomère. On le retrouve ainsi dans de nombreuses matières plastiques autres que le polystyrène, telles que le caoutchouc ou le latex.

À l'ambiante, le styrène a une pression de vapeur saturante de 0,7 kPa à 293,15 K, ce qui répond bien à la définition des COVs. Sa grande utilisation dans la chimie des polymères en fait un polluant industriel que l'on retrouve dans la troposphère à quelques ppb¹⁰[38].

Comme la plupart des composés organiques aromatiques le styrène absorbe dans l'UV [39]. La variation de sa section efficace en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la Figure 1.16. On remarque que le styrène absorbe fortement dans l'UV. L'absorption présente deux régions de section efficace à peu près constante : la première entre 200 et 255 nm pour laquelle la section efficace est de l'ordre de quelques 10^{-17} cm² et ne présente pas de structure et la deuxième entre 255 et 300 nm avec une section efficace de l'ordre de 10^{-18} cm² et une structure de pics. La valeur de la section efficace absolue d'absorption du styrène pour la raie du mercure à 253,65 nm est de l'ordre de 10^{-17} cm². Cette valeur est du même ordre de grandeur que la section efficace de l'ozone pour la même raie du mercure. La plupart des composés organiques aromatiques a une section efficace à 253,65 nm comprise entre 10^{-19} et 10^{-17} cm². Ces similarités font que le photomètre développé sera optimal aussi bien pour des mesures de références pour ces COVs à groupement aromatique que pour l'ozone. Nous nous intéresserons surtout au styrène comme molécule test de notre dispositif expérimental car c'est le composé avec l'absorption la plus forte pour la raie du mercure à 253,65 nm.

10. ppb est un acronyme anglais pour « parts per billion », qui signifie un rapport de mélange de 10^{-9}

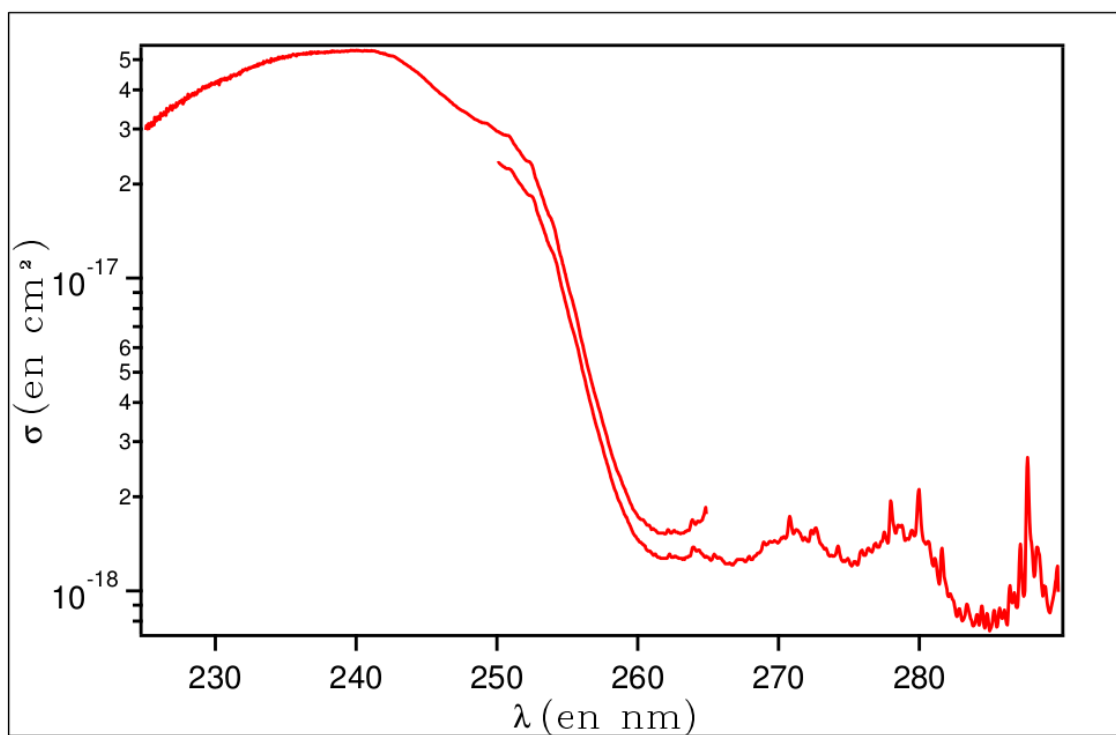


Figure 1.16 – Graphique de la section efficace du styrène dans l'UV en fonction de la longueur d'onde, réalisé à partir des valeurs de Etzkorn (1999) accessibles sur le site du MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules.

Chapitre 2

Mesures absolues d'absorption

Beaucoup de mesures de concentration des gaz à l'état de trace dans l'atmosphère reposent sur des mesures d'absorption. La concentration est déduite de l'absorption par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui nécessite la connaissance de sections efficaces d'absorption. Je vais commencer par rappeler la loi de Beer-Lambert et les hypothèses simplificatrices utilisées. Je continuerai sur une brève explication comparative des méthodes de mesure de sections efficaces dans l'UV. J'expliquerai ensuite l'importance d'une mesure précise de la section efficace d'absorption à 253.65 nm de l'ozone en présentant un bref historique. Je finirai par exposer le phénomène de transpiration thermique, qui est un effet faible, susceptible d'intervenir à basse pression mais qui doit être envisagé dans le cadre de mesures de haute précision.

2.1 Loi de Beer-Lambert

2.1.1 Définition de la section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption est reliée à la probabilité qu'un photon soit absorbé par une molécule. Elle dépend de la longueur d'onde (λ) du photon et de la molécule considérée. La section efficace d'absorption est homogène à une surface, elle peut être représentée comme la surface autour de la molécule que doit traverser le photon pour être absorbé.

La loi de Beer-Lambert permet d'exprimer l'extinction que subit un faisceau lumineux traversant un milieu.

Lors d'un déplacement infinitésimal dl le long d'un faisceau, la variation en intensité dI peut être caractérisée par l'absorbance du milieu A que multiplie l'intensité. On obtient une équation locale de l'intensité le long du faisceau lumineux.

$$dI = -AI(l) dl \tag{2.1}$$

Pour une résolution simple de cette équation, il faut que celle-ci soit linéaire. Dans le cas d'un gaz pur, l'absorbance dépend des caractéristiques du milieu traversé au point l considéré : la section efficace d'absorption σ (dépendante aussi de la longueur d'onde des photons) et la densité volumique de particules n . L'absorbance en l dépend alors de λ et n . Si l'on fait l'hypothèse que le milieu est homogène, n est alors une constante et, la section efficace ne dépendant pas de la position, l'équation devient indépendante en position.

Si le faisceau est non-monochromatique, l'intensité I et l'absorbance présentent une distribution en fonction de la longueur d'onde λ . L'intégration de l'équation locale aboutit alors à une double intégrale selon la distance et la longueur d'onde. Si la section efficace d'absorption peut être tenue pour constante sur l'intervalle de longueur d'onde considéré (cas d'une source monochromatique de faible largeur spectrale par exemple), on peut se rapporter au cas de l'hypothèse d'un faisceau monochromatique.

Dans le cas d'un mélange de gaz, l'absorbance est la somme des produits section efficace*concentration de chaque gaz du mélange.

La variation d'intensité peut être considérée comme linéaire tant que le milieu reste optiquement mince. Mais, il ne faut pas non plus que le faisceau soit trop intense, il saturerait le milieu et on sortirait là aussi du régime linéaire. Si ces conditions sont respectées, on aboutit à une équation différentielle sur l'intensité.

$$\frac{dI}{dl} = -A(\lambda, n)I(l) \quad (2.2)$$

Par analyse dimensionnelle on trouve que l'absorbance A a pour dimension l'inverse d'une longueur. L'absorbance est proportionnelle à la densité particulaire n de l'espèce absorbante et à la section efficace d'absorption, homogène à une surface.

2.1.2 Détermination de la section efficace à partir de la loi de Beer-Lambert

En supposant que I est monochromatique et que le milieu est optiquement mince et homogène, l'équation différentielle (2.2) a pour solution :

$$I_t = I_0 e^{-\sigma_\lambda n l} \quad (2.3)$$

avec : I_0 et I_t les intensités au point de référence et au point de mesure,
 σ la section efficace d'absorption du milieu pour la longueur d'onde λ étudiée,
 n la densité particulaire dans le milieu,
 l le chemin optique parcouru entre le point de mesure et la référence.

On a ainsi un moyen de remonter à la section efficace d'un milieu pour une fréquence donnée. Pour notre expérience nous utiliserons une cuve, les fenêtres d'entrée et de sortie délimiteront la zone dans laquelle le faisceau pourra être absorbé. Voici ce qu'il faut

2.2. DÉTECTION DE GAZ À L'ÉTAT DE TRACE PAR DE LA SPECTROSCOPIE UV41

mesurer afin de déterminer la section efficace d'absorption : l'intensité lumineuse à l'entrée I_0 et sortie I_t de la cuve, le chemin optique qui peut être approximé à la longueur l de la cuve ainsi que la densité particulaire n . Les intensités lumineuses et la longueur de la cuve sont mesurables. La densité particulaire n'est pas mesurable simplement. Mais elle se déduit de la mesure de la pression p et de la température T en utilisant la loi des gaz parfaits : $n = \frac{p}{k_B T}$, k_B étant la constante de Boltzmann.

En réinjectant tout cela dans l'équation de départ (2.3) et en passant au logarithme on obtient :

$$\ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = - \frac{\sigma_\lambda l p}{k_B T} \quad (2.4)$$

On a ainsi une loi physique linéaire en section efficace d'absorption d'un photon dans un milieu donné. Cette forme de la loi de Beer Lambert servira pour la suite à la détermination de section efficace d'absorption. Mais, il faudra, lors de la mise en place de l'expérience, contrôler que les hypothèses de cette loi sont vérifiées : faisceau monochromatique, milieu homogène et optiquement mince.

2.2 Détection de gaz à l'état de trace par de la spectroscopie UV

Il existe trois principaux systèmes de détection dans l'atmosphère, utilisables dans l'UV [40] : le DOAS¹, la spectroscopie d'absorption laser et le Lidar². Je vais brièvement expliquer la technique DOAS et la comparer à notre technique de photométrie UV qui est proche de la technique de spectroscopie laser. Le DOAS est utilisé dans la détection des COVs [38] et de l'ozone [41], dans la bande de Huggins.

Le DOAS, comme les autres méthodes d'absorption, utilise la loi de Beer-Lambert pour remonter à la concentration du gaz étudié. Cette méthode permet des mesures sur de grandes distances, par exemple des colonnes complètes de l'atmosphère. L'un des problèmes sur ces mesures est le calcul de I_0 . La solution utilisée dans le DOAS est de décomposer la variation de section efficace en deux parties : une, σ_0 , variant lentement avec λ et une, σ' , variant rapidement, on parle de section efficace différentielle. Une illustration explicative est visible sur la Figure 2.1. Cela permet de réécrire la loi de Beer-Lambert comme s'il y avait un coefficient atténuateur qui redéfinit un I'_0 . En réécrivant l'équation (2.3) :

$$I_t = I_0 e^{-(\sigma_0 + \sigma')nl} \quad (2.5)$$

$$I_t = I_0 e^{-\sigma_0 nl} e^{-\sigma' nl} \quad (2.6)$$

1. DOAS pour Differential Optical Absorption Spectroscopy.

2. LIDAR pour Light detection and ranging.

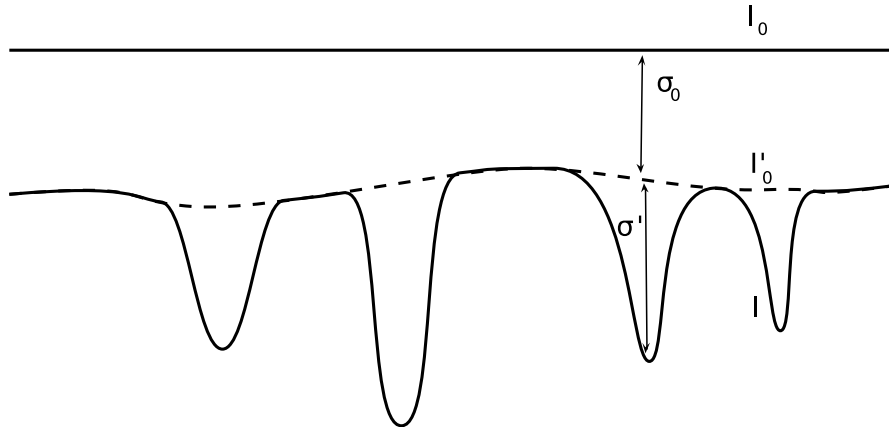


Figure 2.1 — Schéma d'un spectre d'absorption obtenu par technique DOAS. La première ligne en trait plein représente I_0 si l'on était capable de la mesurer. La deuxième ligne en trait plein est I . La ligne en pointillé est I'_0 que l'on calcule par interpolation linéaire via les valeurs de la courbe de I de faible variation. On fait ainsi apparaître les deux parties de la section efficace σ_0 et σ' .

$$I_t = I'_0 e^{-\sigma' nl} \quad (2.7)$$

avec $I'_0 = I_0 e^{-\sigma_0 nl}$. L'avantage d'une telle écriture est qu'il est possible de retrouver I'_0 à partir du spectre mesuré. On le calcule par une interpolation linéaire de la partie qui varie faiblement avec la longueur d'onde. Un autre avantage est qu'il est possible ainsi de s'affranchir d'autres phénomènes liés à la molécule, qui pourraient être responsables d'une atténuation de l'intensité, tant que cette atténuation varie lentement avec la longueur d'onde. Par contre, pour être utilisable, il faut que I_0 varie, lui aussi, lentement avec la longueur d'onde. Pour ce faire, les mesures par DOAS se font avec des sources de lumière étendues, comme le soleil pour l'UV-Visible dans l'atmosphère. Pour σ' , celui-ci doit être suffisamment fort afin de passer les seuils de détection [40], entre 10^{-17} et 10^{-20} cm² pour détecter entre 1 ppt³ et 1 ppb dans un chemin de optique de 10 km dans l'atmosphère. Il faut alors travailler dans des domaines de longueur d'onde pour lesquels la littérature indique des variations rapides et conséquentes de la section efficace. Un inconvénient de ce type de mesure est une perte de précision due à l'interpolation linéaire. En revanche, le grand avantage de cette technique est la possibilité de mesurer plusieurs gaz au sein d'un mélange. Chaque molécule a des pics de sections efficaces différentielles différents. Il suffit alors que le recouvrement soit faible pour pouvoir détecter un gaz parmi les autres.

En comparant le DOAS à notre technique photométrique, on trouve que l'avantage principal du DOAS est la mesure de la concentration de différents gaz dans un mélange. L'avantage principal de notre photomètre est sa précision et sa capacité à déterminer des sections efficaces absolues d'une molécule. Les mesures par DOAS et via un photomètre sont donc complémentaires : un photomètre permet une mesure en laboratoire de la section

3. ppt est un acronyme anglais pour « parts per trillion », qui signifie un rapport de mélange de 10^{-12}

efficace absolue $\sigma(\lambda)$ qui sera utilisée lors de mesures DOAS pour extraire la concentration. Et plus la mesure en laboratoire sera précise, plus la quantification de polluant par DOAS pourra être précise.

2.3 Section efficace d'absorption de l'ozone

La mesure de la section efficace de l'ozone à 253,65 nm est la mesure qui sert de standard pour les mesures de concentration d'ozone [42]. Elle se situe dans la bande de Hartley, proche du maximum d'absorption. C'est pourquoi cette mesure a été faite de nombreuses fois, et que la mesure sur les différents isotopologues et isotopomères est d'un intérêt scientifique notable. La section efficace que nous voulons mesurer est celle de l'ozone mono-substitué asymétrique $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Je vais donc faire un rappel de certaines mesures concernant $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$, qui sont les seules réalisées et publiées pour l'instant, le critère étant l'évolution de la technique. Quant aux autres isotopologues il n'existe pour l'instant dans la littérature que des valeurs calculées [6].

2.3.1 Historique

Commençons par les mesures de Hartley [43] à la fin du XIX^{ème} siècle. Ce n'était pas encore une mesure de la section efficace mais, il trouva une forte absorption solaire de l'ozone entre 200 et 293 nm (d'où le nom donné à cette bande par la suite). Les premières mesures en laboratoire ont été des mesures du coefficient d'absorption pour des spectres de la bande de Hartley dans son entier. Pour ces mesures, du dioxygène gazeux était ozonisé par une technique utilisant des arcs électriques et des bobines Tesla, ce qui produisait un mélange O_2 , O_3 , O_4 (le dimère du dioxygène) avec des traces d'oxyde des impuretés du gaz de départ. La concentration en ozone dans le mélange était mesurée par un procédé chimique et la mesure de l'absorption se faisait par de la photométrie photographique. Un résultat considéré comme référence à l'époque était celui de Ny et Choong [44] 142,6 (cm NTP)⁻¹ ⁴ (valeur tirée de la publication de Hearn [45])

En 1953, Inn et Tanaka publient de nouvelles valeurs [46]. Il ne s'agit pas encore d'une mesure de la section efficace à 253.65 nm mais d'un scan sur la bande de Hartley du coefficient d'absorption. Cependant l'avancée principale est la purification de l'échantillon en piégeant l'ozone généré par décharges électriques dans un bain d'azote liquide. Un pompage prolongé sur l'échantillon permet de retirer le dioxygène (resté gazeux) et un maximum d'impuretés. Les auteurs considèrent alors obtenir de l'ozone pur à 92%. Leurs mesures photométriques se font avec un photomultiplicateur au lieu des plaques photo et ils utilisent comme source une lampe à vapeur d'hydrogène. Ils trouvent un résultat, de précision estimée à 5%, en désaccord avec Ny et Choong qui varie, suivant les zones du spectre, de quelques pour-cent jusqu'à 20%. Ils considèrent que cette grande différence vient de l'amélioration de leur procédé. Leur valeur du coefficient d'absorption pour la raie

4. NTP pour conditions normales de température et de pression

du mercure est de $133,1 \text{ (cm NTP)}^{-1}$ (valeur calculée par Hearn [45] à partir du graphique publié par Inn et Tanaka), ce qui fait une section efficace de $114,05 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (Valeur convertie par Brion [47]).

En 1961, Hearn [45] fait une mesure des sections efficaces d'absorption de l'ozone pour six raies du mercure. Il reprend le système de mesure de Inn et Tanaka. Une source pure d'ozone et une mesure précise de la température et de la pression lui permettent une mesure avec une précision de 2,1% [48]. La valeur est toujours considérée comme une référence [48]. Il compare sa valeur à celle de Ny et Choong ainsi qu'à celle de Inn et Tanaka, et en conclut la bonne consistance avec ceux de Inn et Tanaka. Il trouve un coefficient d'absorption, pour la raie du mercure à 253,65 nm, qui est de $133,9 \text{ (cm NTP)}^{-1}$, ce qui fait une section efficace de $114,7(2,4) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

En 1968, Griggs et Kaye utilisent un autre procédé pour avoir de l'ozone pur [49]. La grande différence avec ses prédécesseurs vient d'un contrôle de la pureté de l'oxygène avant ozonisation. Ils ont aussi remplacé la bobine Tesla par une source d'arc électrique à haut voltage (kV) et haute fréquence, le tout appliqué dans un bain d'azote liquide pour éviter les surchauffes. Ces changements permettent de travailler avec un système fermé et non plus avec un système à flux d'oxygène. Les auteurs considèrent obtenir ainsi une conversion de l'oxygène en ozone de 99,8%, et après un pompage de nettoyage sur bain d'azote liquide, une source d'ozone pure à 100%. Avec la source d'ozone ainsi réalisée, Griggs fera une mesure de l'absorption dans la bande de Hartley et le visible [50] avec un comparatif aux six raies du mercure de Hearn [45]. Le coefficient d'absorption mesuré à 253,65 nm est de $131,8 \text{ (cm NTP)}^{-1}$, ce qui fait une section efficace de $112,9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ (valeur convertie par Brion *et al* [47]). Leur nouveau procédé a permis d'avoir une précision de 1,5% sur la section efficace à 253,65 nm.

En 1984, s'est tenu à Halkidiki, en Grèce, un symposium sur l'ozone pendant le quel a été défini comme valeur pour la section efficace de l'ozone à la raie du mercure à 253,65 nm celle de Hearn, en considérant une précision d'environ 2%.

En 1986, Mauersberger et son équipe firent une nouvelle mesure à 253,65 nm encore plus précise : 0,7%. Cette précision fut permise par le couplage de leur expérience avec un spectromètre de masse en jet moléculaire [51]. La présence d'un spectromètre de masse dans l'expérience permet de faire une mesure de la composition précise du gaz durant la mesure ainsi qu'une évaluation précise des impuretés avec un seuil de détection de 0,01%. Pour la source d'ozone, le principe utilisé est le même que Griggs *et al.* [49]. Ils trouvent une section efficace [52] de $113,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$.

En 1996, Brion et son équipe [53] firent une mesure d'absorption sur les trois bandes principales (Hartley, Huggins et Chappuis). Ils firent cette mesure sur l'isotopologue pur de l'ozone $^{16}\text{O}_3$ et aussi sur l'isotopologue pur $^{18}\text{O}_3$. Il faut signaler qu'à ce jour, c'est la seule mesure sur $^{18}\text{O}_3$ existante dans la littérature. Ils conclurent de leurs résultats dans la bande de Hartley que la valeur mesurée par Mauersberger en 1986 devrait être utilisée comme valeur de référence.

Cet historique aborde essentiellement l'évolution de la technique. Pour les valeurs et leurs incertitudes associées, il existe des revues dans la littérature [54, 47].

2.3.2 Controverse sur la valeur de cette section efficace

La mesure de Hearn [45], reconnue comme valeur de référence par le NIST⁵ et le BIPM⁶, date de 1961. La valeur de référence est utilisée dans les ajustements de spectres UV qui servent à leur tour aux mesures de concentration atmosphérique. À l'heure actuelle, le facteur limitant dans la précision des concentrations atmosphériques obtenues provient de la valeur de référence du fait de la propagation des erreurs [55]. Certains demandent une révision du choix de la référence [55, 53]. C'est pourquoi sous l'égide de l'OMM (Organisation Mondiale de la Météorologie), un comité international (ACSO – Absorption Cross-Sections of Ozone) a été créé pour recommander les valeurs les plus fiables et cohérentes pour la mesure et la détection de l'ozone atmosphérique. Des valeurs mesurées de grande précision (en dessous de 1%) participeraient à cette redéfinition du standard.

2.3.3 Validation des sections efficaces d'absorption calculées

Seules les sections efficaces de $^{16}\text{O}_3$ et $^{18}\text{O}_3$ ont été mesurées expérimentalement. [52] [53] En ce qui concerne les autres isotopologues, on ne dispose que de valeurs calculées [6]. Le problème majeur est qu'il n'y a pas de procédé simple pour produire et isoler les différents isotopologues et isotopomères de l'ozone. Il en existe un pour l'ozone asymétrique $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ [56].

L'un des problèmes des valeurs calculées est la précision. Celle-ci est de l'ordre de la dizaine de pour-cent. Une valeur mesurée de cette section efficace permettrait de valider les calculs et d'avoir une valeur repère pour les ajustements afin d'augmenter la précision de ceux-ci.

2.3.4 Cohérence mesure UV et IR

Les mesures de concentration de l'ozone reposent souvent sur l'utilisation de deux gammes spectrales : l'UV (avec comme standard de calibration la raie du mercure à 254 nm) et l'IR (avec à 10 μm la branche principale de ν_3). Le développement de ces deux références s'est fait en parallèle. La valeur du standard recommandée pour l'UV est la mesure de Hearn [45] faite en 1961. Et celles dans l'IR sont données par HITRAN (HITRAN 2008 [57]). À partir des raies⁷ dans l'UV on calibre des spectres en absorption, qui serviront de références étendues pour les mesures (par exemple l'utilisation de spectres dans la bande de Huggins pour des mesures par DOAS). Dans l'IR, la mesure peut être faite directement avec la bande à 10 μm . Mais, lorsque l'on mesure la concentration en

5. National Institute of Standards and Technology, agence américaine qui définit les normes scientifiques

6. Bureau International des Poids et Mesures, dont la mission est d'assurer l'uniformité mondiale des mesures et leur traçabilité au Système international d'unités (www.bipm.org)

7. Pour calibrer les spectres à partir des mesures de Hearn, on utilise aussi les autres raies qu'il a mesurées.

ozone *via* l'utilisation de l'une ou l'autre référence, il apparaît une différence voisine de 4% [58, 59, 60]. Certains laboratoires [61] font des études croisées afin de corriger les valeurs et les modèles qui en découlent.

2.4 La transpiration thermique

Notre mesure de la section efficace d'absorption se veut très précise (imprécision $< 1\%$). Pour atteindre une telle précision nous devons prendre en compte les sources de non-linéarité dans la mesure. Vu le type d'expériences envisagées, la source principale de non-linéarité est liée à la méthode de mesure de pression par jauge capacitive qui fait intervenir le phénomène de transpiration thermique.

2.4.1 Présentation du phénomène

La transpiration thermique est un phénomène qui apparaît lorsque le libre parcours moyen des molécules l_m d'un gaz devient beaucoup plus grand que les dimensions caractéristiques de l'enceinte d . On parle de régime moléculaire. Dans ce régime, une différence de température $T_2 - T_1$ entre deux points d'une même enceinte engendre une différence de pression $p_2 - p_1$. Le principe est illustré sur la Figure 2.2.

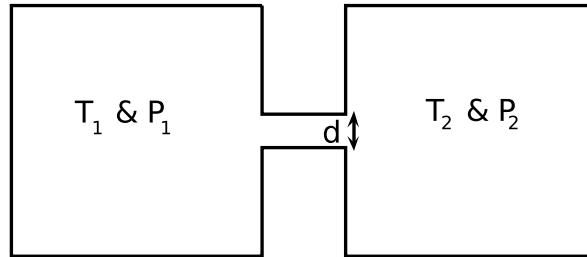


Figure 2.2 – Schéma simplifié des conditions de transpiration thermique entre deux chambres reliées par un conduit étroit de diamètre d . La chambre de gauche est stabilisée à la température T_1 alors que la chambre de droite est stabilisée à la température $T_2 > T_1$.

À basse pression, par exemple en dessous de 1 Torr pour l'argon avec d de l'ordre du mm, il n'y a plus égalité des pressions entre les deux chambres. La théorie de la cinétique des gaz prédit que le rapport des pressions p_2/p_1 tend vers la valeur de Knudsen $R_K = \sqrt{T_2/T_1}$ [62, 63] quand la pression tend vers la pression nulle :

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = R_K \quad (2.8)$$

Et lorsque les dimensions de l'enceinte sont beaucoup plus grandes que le libre parcours moyen (régime visqueux), il y a égalité des pressions. Cet équilibre ne dépend pas des

éventuelles différences de température. Il apparaît alors que le rapport des pressions de deux points d'une même enceinte, subissant un gradient de température entre eux, peut se résumer sous l'inéquation⁸ :

$$R_K \leq \frac{p_2}{p_1} \leq 1 \quad (2.9)$$

On distingue finalement trois domaines de pression : le régime moléculaire ($l_m \gg d$) où le rapport des pressions est égale à R_K , le régime visqueux ($l_m \ll d$) dans lequel les pressions sont égales et le régime intermédiaire ($l_m \simeq d$) où il y a la transition et où le rapport des pressions est compris entre R_K et 1.

2.4.2 Traitement quantitatif

La transpiration thermique intervient dans les mesures de la section efficace à cause de la stabilisation thermique de capteurs capacitifs de pression, [64] qui sont contrôlés à une température élevée ($T_2 = 45^\circ\text{C}$) par rapport à la température de la cuve d'absorption ($T_1 = 25^\circ\text{C}$). Dans les expériences basses pressions, il peut alors apparaître un gradient de pression entre la zone de mesure de pression et la zone d'étude, dû à la présence du gradient de température. En dehors du gradient imposé par la stabilisation en température, les gradients de température dans le bâti à vide sont faibles. Ceux-ci sont dans une enceinte stabilisée aux environs de l'ambiante dans une gamme de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Dans ce cas, la différence relative de température est inférieure à 0,2% entre différents points de la cellule. La correction relative maximale à apporter sur la pression serait alors inférieure à 10^{-3} . Si une précision plus grande était souhaitée, la stabilité de la température serait à considérer avant son impact sur la pression.

Par contre, le gradient de 20 K entre le Baratron, stabilisé en température à 45°C ,⁹ et le reste du bâti à vide entraîne une correction pouvant aller jusqu'à 3,6% (équation (2.9)). Il est alors nécessaire de bien quantifier la transition en pression entre les régimes limites de la transpiration thermique afin d'apporter une correction précise aux valeurs de pressions mesurées.

La transition entre le régime moléculaire et le régime visqueux dépend des coefficients du transport du gaz et de ses propriétés thermiques ainsi que de la géométrie de l'enceinte, de sa surface et de la distribution de la température sur la surface [65]. Généralement, le problème est trop complexe pour un traitement entièrement théorique. Par contre, une étude basée sur une simulation Monte-Carlo [66] sous des hypothèses simplifiées a bien montré un accord quantitatif avec les paramétrisations empiriques proposées. Ces descriptions paramétriques bénéficient du fait que le gradient le plus important est généralement situé dans le capteur de pression, ledit capteur montrant d'ailleurs le diamètre effectif ($d \simeq 6\text{ mm}$) le plus étroit dans le système de vide. Il suffit ainsi d'étudier empiriquement l'effet en fonction du gaz et de la température T_1 de l'enceinte. La paramétrisation em-

8. Dans le cas où $T_2 < T_1$. Sinon, il y a l'inversion de l'inéquation.

9. Données du fournisseur (MKS)

pirique la plus juste est celle de Takashi et Sensui [67], qui utilise trois paramètres (A^* , B^* et C^*) indépendants de la température et spécifiques au gaz ainsi que le diamètre géométrique d (ou effectif [68] d') du capteur thermostaté.

2.4.3 Développement mathématique

Si l'on considère la courbe de transpiration en fonction du logarithme de la pression du gaz, on observe bien une transition, entre les régimes visqueux et moléculaire, de la forme d'une marche lissée, le passage de la marche ayant lieu pour l'égalité $l_m = d$. Le cas réel est une transition dans la gamme où $l_m \simeq d$. L'équation d'une marche, dans ces conditions, est un rapport de polynômes de même degré, la valeur en 0 étant le rapport des monômes de plus faible degré et la valeur en $+\infty$ étant le rapport des monômes de plus haut degré. Dans notre cas, à faible pression, la transpiration est à la valeur de Knudsen R_K . Et à forte pression les pressions sont égales, la valeur cible est alors 1. Cette approche a été généralisée par Takashi et Sensui [67] avec un polynôme de degré 2, et en y ajoutant un terme en racine carrée. Cette approche a été validée empiriquement. Elle rend bien compte de la transition entre les deux régimes.

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{AX^2 + BX^2 + C\sqrt{X} + R_K}{AX^2 + BX^2 + C\sqrt{X} + 1} \quad (2.10)$$

où $X = p_2 d / T^*$ et T^* est la température médiane. Les constantes A , B et C sont alors déterminées empiriquement. Elles dépendent du gaz étudié.

2.4.4 Généralisation

En étudiant 9 gaz, Takaishi et Sensui ont suggéré une dépendance des paramètres empiriques avec la section efficace de collision du gaz. Šetina est parti de cette hypothèse pour introduire à partir de la pression du gaz une variable adimensionnée, qu'on pourrait appeler pression normalisée, indépendante des conditions expérimentales [69]. La pression normalisée est obtenue par adimensionnement de la pression réelle en utilisant le coefficient de viscosité η , la vitesse moyenne des particules du gaz $\langle c \rangle$ et la largeur caractéristique de l'écoulement d .

$$p^* = \frac{\eta \langle c \rangle}{d} \quad (2.11)$$

L'avantage de cette approche est évident. On peut ainsi calculer la transpiration thermique avec des paramètres empiriques universels même pour les gaz dont la transpiration thermique n'a pas encore été mesurée.

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{A_n \Psi^2 + B_n \Psi^2 + C_n \sqrt{\Psi} + R_K}{A_n \Psi^2 + B_n \Psi^2 + C_n \sqrt{\Psi} + 1} \quad (2.12)$$

avec $\Psi = p_2/p^*$ et A_n , B_n et C_n des constantes indépendantes de l'expérience.

Le problème vient du fait que les paramètres de normalisation (équation (2.11)) ne sont généralement pas bien définis dans une expérience. Pour la largeur caractéristique, on est le plus souvent dans le cas décrit plus haut : le gradient peut être considéré uniquement dans le capteur. Dans ce cas, c'est le diamètre d du tube du capteur (ou un diamètre effectif [68] d') qui est utilisé. Par contre, la viscosité et la vitesse moyenne dépendent de la température. Le gradient de température entraîne logiquement un gradient de ces paramètres. Mais, si l'on se place dans le cas d'expériences à température ambiante, le gradient est faible. On peut alors approximer par des valeurs moyennes. C'est pourquoi Šetina a fait l'hypothèse de faible variation de ces paramètres au voisinage de leurs valeurs à la température médiane $T^* = \frac{T_1+T_2}{2}$. Il a validé cette hypothèse à travers son étude sur quatre gaz inertes (N_2 , H_2 , Ar et He), ce qui est illustré dans la Figure 2.3. Sur le graphique de gauche, on voit bien la présence des trois régions, correspondantes au régime visqueux (hautes pressions), au régime moléculaire (basses pressions) et au régime transitoire. On voit bien également que le rapport de la pression mesurée sur la pression réelle, pour une pression réelle donnée, dépend du gaz étudié. Sur le graphique de droite, où les mêmes rapports pression mesurée/pression réelle sont reportés en fonction de la pression normalisée du gaz, on constate que les valeurs obtenues pour les différents gaz se superposent. Ceci tend à valider l'hypothèse de température médiane. De ces mesures, Šetina a déterminé un jeu de valeurs pour les paramètres normalisés donc universels. Ces paramètres sont reportés dans le Tableau 2.1.

A_n	B_n	C_n
0,0293	0,292	0,238

Table 2.1 — Valeurs des paramètres du polynôme dans le cas de la courbe de transpiration thermique à la pression normalisée [69].

Bien que cette modélisation soit très intéressante car de caractère universel, les hypothèses de faible variation des paramètres au voisinage de la température médiane sont contraignantes. Ces hypothèses étaient correctes pour les exemples de gaz inertes mesurés par Šetina. Dans l'application de cette modélisation pour d'autres gaz, il faudra bien s'assurer de la validité des hypothèses, ce que nous ferons pour le styrène.

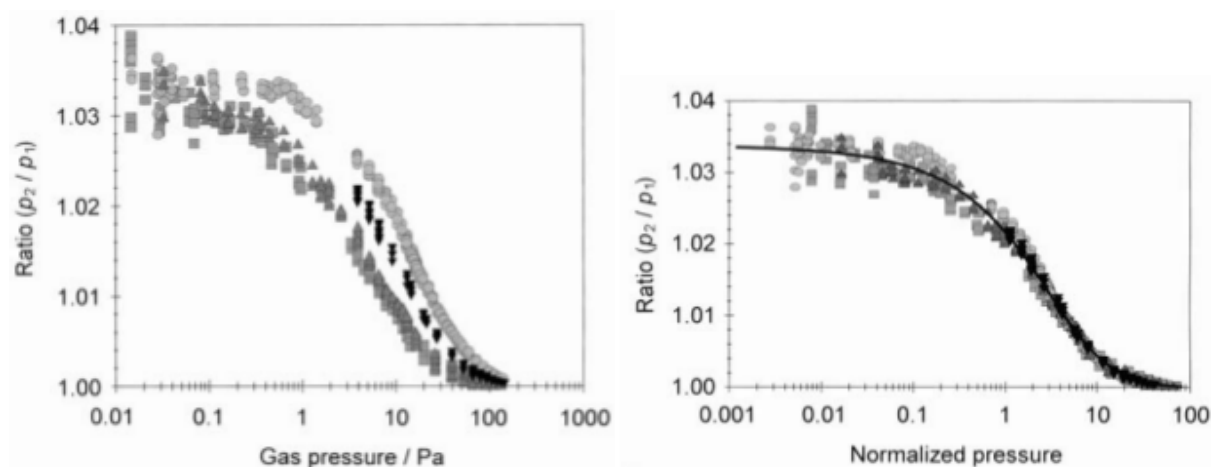


Figure 2.3 – Graphiques extrait de Šetina (1999) [69]. À gauche, le graphique représente le rapport de la pression mesurée par la pression réelle en fonction de la pression réelle pour He (cercles), N_2 (carrés), H_2 (triangles pointant vers le bas) et Ar (triangles pointant vers le haut). À droite, le graphique représente les mêmes données, mais en fonction de la pression normalisée de chacun des gaz.

Chapitre 3

Développement du photomètre

Nous présenterons d'abord les méthodes utilisées pour obtenir et manipuler les gaz étudiés. Puis nous décrirons le photomètre réalisé ainsi que l'obtention des grandeurs utiles à la détermination de la section efficace. Enfin, nous montrerons comment le photomètre s'insère dans un dispositif plus complexe dans le cas de l'ozone

3.1 Fabrication et manipulation des échantillons

3.1.1 La production d'ozone

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer de l'ozone en laboratoire : par décharge, par photolyse, par électrolyse de l'eau, par réaction chimique *etc...* Je vais en présenter trois dans les sections qui suivent.

Par décharge haute tension/haute fréquence [49]

Le but premier est de casser la liaison entre les atomes du dioxygène pour permettre ensuite que ces atomes se recombinent avec des molécules d'oxygène pour former des molécules d'ozone. Cette rupture de liaison se fait en appliquant un courant électrique haute tension ($\simeq 10\text{kV}$) et haute fréquence ($\simeq 10\text{kHz}$) sur la cuve contenant du dioxygène grâce à deux électrodes placées de part et d'autre de la cuve.



Le problème principal est qu'une telle expérience détruit l'ozone. Comme dans le cycle de Chapman (section 1.1.2), la réaction d'une molécule d'ozone avec un atome

d'oxygène est destructive. De la même façon que le courant traversant le gaz casse les molécules d'oxygène, il casse aussi celles d'ozone. Dans cette configuration on aboutirait à un équilibre entre les différents composés oxygénés. Pour favoriser la production d'ozone, dans cette réaction, il faut piéger l'ozone au fur et à mesure qu'il se forme. Pour cela, la cuve communique avec un point froid, plongé dans l'azote liquide. À cette température, l'ozone est piégé à l'état liquide. Ainsi, une fois l'ozone formé il est détruit ou piégé. Et l'équilibre en est alors décalé vers une plus grande production d'ozone. Un autre problème vient des décharges, la très grande puissance utilisée ionise l'air ambiant. Les molécules de N_2 et de O_2 sont elles aussi cassées et peuvent se recombinaison en molécules dangereuses pour la santé, comme l'ozone. Il faut donc produire de l'ozone dans la cuve, mais pas à l'extérieur de celle-ci. C'est pourquoi la cuve et les électrodes sont dans l'azote liquide, ce qui permet de surcroît de piéger plus rapidement l'ozone qu'en utilisant un piège en communication avec la cuve.

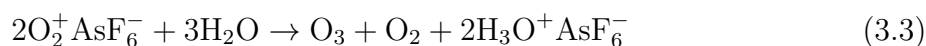
Enfin, une fois l'ozone formé, la cuve est pompée, en prenant bien soin de garder l'ozone piégé par l'azote liquide. La pression de vapeur saturante à la température de l'azote liquide pour l'ozone est inférieure à 100 mTorr [70] et pour l'oxygène moléculaire, elle est de 226 Torr [1]. Ainsi, l'oxygène moléculaire est évacué mais pas l'ozone, ce qui augmente la pureté de l'échantillon. Une fois l'enceinte sous vide, le pompage peut être arrêté et l'ozone vaporisé. On a ainsi une cuve remplie d'ozone gazeux. Nous utilisons principalement cette méthode.

Par photolyse

La seule vraie différence avec la méthode par décharge est la réaction de production de l'oxygène atomique. Le principe repose sur le cycle de Chapman [10] (section 1.1.2). De l'oxygène moléculaire est placé dans une cuve éclairée par une lampe UV. Sont ainsi recréées les conditions de formation de l'ozone dans la stratosphère. Selon le même principe que pour la production d'ozone par décharge, un piège à l'azote liquide est installé pour déplacer l'équilibre vers une formation maximum de l'ozone. La photolyse UV du dioxygène a lieu de façon plus efficace que celle de l'ozone pour des photons allant de 130 à 180 nm de longueur d'onde. En plaçant un filtre pour n'avoir que ce rayonnement UV, on améliore encore la cinétique de la réaction. On peut aussi utiliser une source UV qui n'émet pas de façon conséquente au delà de cette gamme.

Par réaction chimique

C'est l'équipe du professeur Willner de l'Université de Wuppertal qui a développé cette technique. [56]. La méthode consiste à faire réagir OO^+ avec de l'eau. Elle est utilisée pour produire uniquement des isotopomères asymétriques. La réaction chimique qui régit ce mécanisme est :



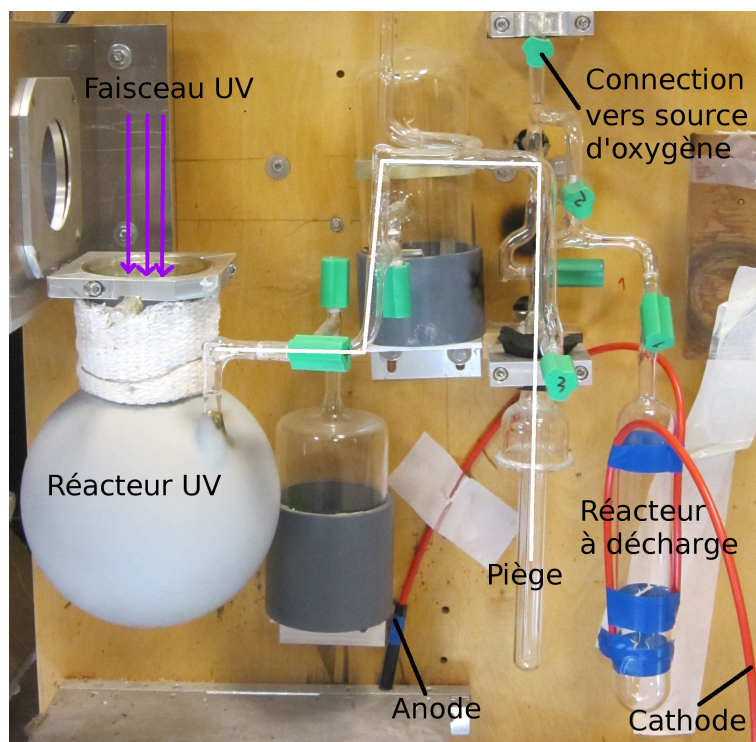


Figure 3.1 — Photo des deux réacteurs à ozone de notre expérience. Lors de l'utilisation du réacteur UV (réaction par photolyse), celui-ci est connecté au piège qui est plongé dans l'azote liquide. Lors de l'utilisation du réacteur à décharge, c'est le réacteur lui même qui est plongé dans l'azote.

On utilise des sels oxygénés ($\text{OO}^+\text{AsF}_6^-$ ou $\text{OO}^+\text{SbF}_6^-$) contenant un seul isotope pur de l'oxygène que l'on fait réagir avec H_2O contenant un autre isotope pur de l'oxygène. La réaction a lieu à basse température ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) dans un bain de HF. Au-dessus de cette température, il y a assez d'énergie pour permettre à l'atome d'oxygène, provenant de la molécule d'eau, de se placer au milieu de l'ion OO^+ . Par contre, une fois l'ozone formé, une remontée en température est possible tant que le gaz est pur. Pour obtenir de l'ozone pur à partir du mélange, on utilise là encore un piège à l'azote liquide sur lequel on pompe. On ajoute de la poudre de NaF pour absorber les résidus de HF. On a ainsi accès à une source d'ozone asymétrique pur de composition connue et contrôlée.

Ils nous ont donné quelques échantillons de l'isotopologue $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ pur, ce qui permettra la mesure de sa section efficace d'absorption.

3.1.2 La manipulation des échantillons d'ozone

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'ozone est très réactif. L'ozone se décompose à la lumière et sur les surfaces métalliques. Une cuve métallique recouverte de téflon permet de protéger l'ozone de la lumière tout en évitant un contact entre l'ozone et le métal. La

seule partie métallique restante, au niveau de la mesure, sera la jauge de pression. Il faut alors vérifier que la décomposition entraînée sur ces parois est suffisamment faible pour ne pas faire varier la quantité d’ozone pendant une mesure.

Le métal ne peut pas être utilisé dans la partie production de l’ozone, la partie métallique provoquerait un court circuit. C’est pourquoi, pour la partie manipulation, les circuits et robinets sont en verre, qui laisse certes passer la lumière, mais l’ozone n’est pas censé rester longtemps dans cette zone. L’ozone est conservé soit dans le piège à azote liquide, soit dans la cuve métallique recouverte de téflon.

Enfin, si l’ozone est en trop forte concentration, il y a un risque d’explosion et l’on prendra soin de ne pas se retrouver dans ce cas.

3.1.3 Obtention des échantillons de styrène

Contrairement à l’ozone, le styrène n’est pas hautement réactif sur les métaux. Il n’est donc pas obligatoire d’utiliser un bâti en verre pour sa manipulation. En revanche, il réagit avec le cuivre et il faut donc, le cas échéant, remplacer le cuivre par un autre métal dans le dispositif expérimental. Nous avons choisi l’aluminium comme remplaçant au cuivre.

Deuxièmement, la lumière et une température légèrement supérieure à l’ambiante le font polymériser. La source de styrène sera métallique pour protéger le styrène liquide de la lumière et la source sera renouvelée de façon fréquente¹. Enfin, la cellule d’absorption, toute en verre, sera protégée par un recouvrement opaque de mousse. Ce recouvrement permet aussi d’atténuer les variations de température que pourrait subir la cuve.

Troisièmement, le styrène est un composé cancérigène volatil. Toutes les manipulations directes se font avec blouse et gants. Tous les consommables utilisés pour sa manipulation doivent être stockés pour retraitement. Et toute manipulation doit se faire sous sorbonne. Il faut alors compacter au maximum l’expérience pour qu’elle tienne sous une sorbonne. La pompe à vide est bien sûr reliée à une aspiration mais pour pallier les risques de fuite, un piège rempli d’azote liquide est placé avant la pompe lorsque l’expérience est en fonctionnement. Ainsi, pendant tout le temps de l’expérience le styrène utilisé est piégé. Celui-ci n’est évacué qu’une fois les lieux vides de toute personne.

Au final, le circuit de manipulation du styrène est tout métal, sauf la cellule d’absorption. La source de styrène fait partie intégrante du circuit, afin de limiter les ouvertures, pour des raisons tant de sécurité que de réduction du risque de pollution de l’expérience. Une bouteille d’argon est connectée au circuit afin de protéger lors des entrées de styrène dans la cellule. Avec une atmosphère d’argon dans la zone à ouvrir, il y a une minimisation des échanges entre le système et l’atmosphère de la pièce. Encore une fois, cela permet de protéger l’expérience et l’expérimentateur. L’argon ayant l’avantage de se pomper très bien dans le styrène à la température de l’azote liquide (vapeur saturante de l’argon à 75 K : 140 Torr [71]), ceci assure que l’argon ne pollue pas lui même l’expérience.

Le styrène est acheté sous forme liquide avec une pureté supérieure à 99 %. On obtient un échantillon gazeux à la pression désirée selon le protocole suivant :

1. La durée moyenne des sources a été de deux mois.

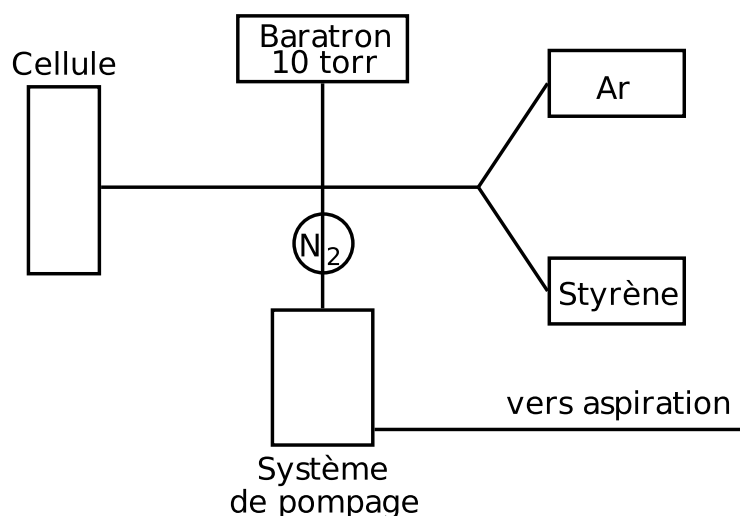


Figure 3.2 – Schéma du circuit de manipulation du styrène.

Une fois un vide suffisant atteint et la cellule débarrassée des impuretés éventuellement adsorbées sur les parois (un vide inférieur à 0,1 mTorr dans le circuit et inférieur à 10^{-4} mTorr à l'entrée de la pompe turbo-moléculaire), on installe le piège à azote liquide sur le système de pompage.

On fait rentrer un peu plus d'une atmosphère d'argon dans tout le circuit sauf la cellule.

On isole le container de styrène (à ce stade rempli d'argon) du circuit.

On remplit alors le container de styrène liquide. À noter que 1 mL donne environ 200 remplissages de la cellule d'absorption sous à 1 Torr à 20°C.

Le container de styrène est reconnecté au circuit, est plongé dans un dewar d'azote liquide. Le styrène est alors piégé et on peut pomper sur tout le circuit (toujours isolé de la cellule d'absorption) pour éliminer les impuretés et l'argon. On enlève la source de styrène du dewar puis on répète ce cycle plusieurs fois afin d'être sûr d'éliminer toutes les impuretés éventuellement gelées dans le styrène.

On obtient donc à la fin une source de styrène, composée du liquide en équilibre avec sa vapeur saturante, considérée de la même pureté que celle assurée par le fournisseur. Cette vapeur sera ensuite détendue dans la cellule d'absorption pour obtenir un échantillon gazeux.

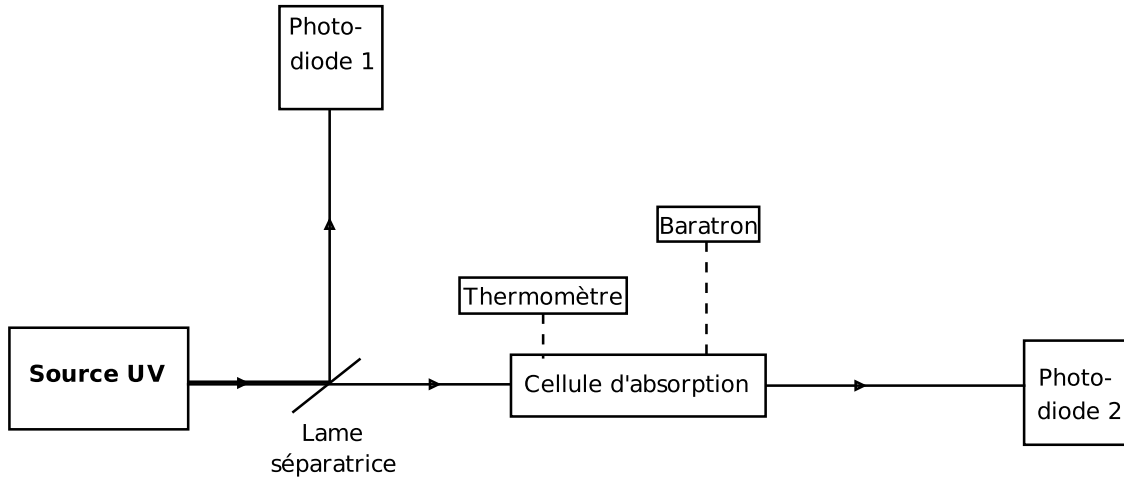


Figure 3.3 – Schéma de principe du montage choisi pour faire les mesures de la section efficace d'absorption.

3.2 Photomètre réalisé

La section efficace d'absorption, à la longueur d'onde λ , σ_λ peut être déterminée en utilisant la loi de Beer Lambert appliquée à un faisceau lumineux traversant une cuve.

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\frac{\sigma_\lambda l p}{k_B T} \quad (3.4)$$

Le photomètre développé doit permettre cette détermination pour la raie du mercure à 253,65 nm. Nous présenterons d'abord le dispositif expérimental puis comment les 4 grandeurs nécessaires à la détermination de la section efficace, P , T , I_0 et I sont mesurées.

3.2.1 Dispositif expérimental

La Figure 3.3 présente un schéma de principe du dispositif expérimental. Un faisceau provenant d'une lampe à mercure est divisé en deux par une lame séparatrice 50/50. Dans un cas idéal, l'intensité I_1 mesurée par la photodiode 1 est I_0 , l'intensité incidente à l'entrée de la cellule d'absorption, et l'intensité I_2 mesurée par la photodiode 2 est I , l'intensité à la sortie de la cellule d'absorption.

Ce cas idéal suppose d'avoir une égalité parfaite des chemins optiques sur les deux voies et une séparatrice prélevant exactement 50 % du faisceau incident, sans aucune absorption des optiques, ni de réflexion sur la fenêtre d'entrée de la cellule.

Un moyen de s'affranchir des absorptions parasites et des problèmes de transmissions/réflexions est d'utiliser un trajet témoin comportant une cellule vide pour la mesure de I_0 . Ainsi, la différence d'intensité entre les deux trajets proviendra uniquement de l'absorption du gaz contenu dans la cellule, reliée par ailleurs à une jauge de pression et trois

jauges de températures en différents points.

La solution retenue pour notre photomètre est d'utiliser la voie 2 à la fois pour mesurer I et I_0 en alternant des mesures avec la cellule vide et des mesures avec la cellule remplie du gaz étudié. La voie 1 servira à mesurer les variations d'intensités de la lampe à mercure afin de corriger les valeurs obtenues sur la voie 2 pour I et I_0 . L'intérêt principal de ce choix est de s'affranchir complètement du taux de transmission de la séparatrice. Le détail des corrections apportées pour obtenir I et I_0 sera donné dans 3.2.5

La Figure 3.4 présente le photomètre réalisé. La source lumineuse est une lampe² à mercure placée dans un boîtier en aluminium recouvert de mousse. Le but est d'avoir une source lumineuse stable en température afin d'être le plus stable possible en intensité et accessoirement de protéger l'utilisateur du rayonnement UV intense de la lampe. Une partie du rayonnement émis par la lampe est collectée par une fibre optique. La sortie de la fibre est placée au foyer objet d'une lentille convergente de focale 5 cm. Le faisceau ainsi obtenu est diaphragmé afin de pouvoir considérer le faisceau homogène en intensité.

La mesure des intensités à 253,65 nm se fait par deux photodiodes au silicium³, fonctionnant en mode photovoltaïque, placées chacune derrière un filtre interférentiel⁴ centré sur la raie du mercure et de largeur 10 nm. Les deux photodiodes sont installées dans un cube de laiton, afin d'avoir une température la plus homogène au niveau des détecteurs. Les filtres sont installés dans des montures vissées au cube de laiton juste à l'entrée des photodiodes. La cellule d'absorption est un cylindre en pyrex de diamètre 10 mm et de longueur 5 cm environ fermé par des fenêtres en quartz. Une lentille de focale 5 cm (L5) focalise sur la photodiode 1 le faisceau réfléchi par la séparatrice (voie 1). Sur la voie 2, le faisceau transmis par la séparatrice est très légèrement focalisé par une lentille de focale 40 cm (L40) à travers la cellule d'absorption puis collecté par une fibre optique placée derrière une lentille de focale 5 cm jusqu'à la photodiode 2. Les fibres optiques⁵ utilisées sont des fibres en quartz large cœur ayant une bonne transmittance dans l'UV. Toutes les lentilles sont en quartz également. Une boîte métallique isolée thermiquement par un revêtement en mousse contient la majeure partie du système optique, sauf la cellule d'absorption, afin de le protéger des variations de température extérieure. Une bande chauffante a été installée sous la plaque optique, au niveau du cube de laiton qui contient les photodiodes. Elle permet d'avoir une température stable autour de 30° C.

Pour s'affranchir du bruit lumineux ambiant, une fourche optique,⁶ de fréquence choisie vers 2 kHz et stable à 1 Hz près, module le faisceau incident de la lampe à mercure. Les signaux délivrés par les photodiodes sont envoyés à deux détections synchrones⁷ pour obtenir les intensités I_1 et I_2 .

Enfin, l'expérience est interfacée sous ordinateur avec une carte National Instruments et un programme Labview qui permet de collecter en temps réel les températures et la pression relevées par les jauges et les courants des photodiodes.

2. De chez BHK Inc.

3. De chez UDT Sensors

4. De chez LOT Oriel

5. De chez LOT Oriel

6. De chez Electro-Optical Products Corp.

7. De chez Stanford Research Systems

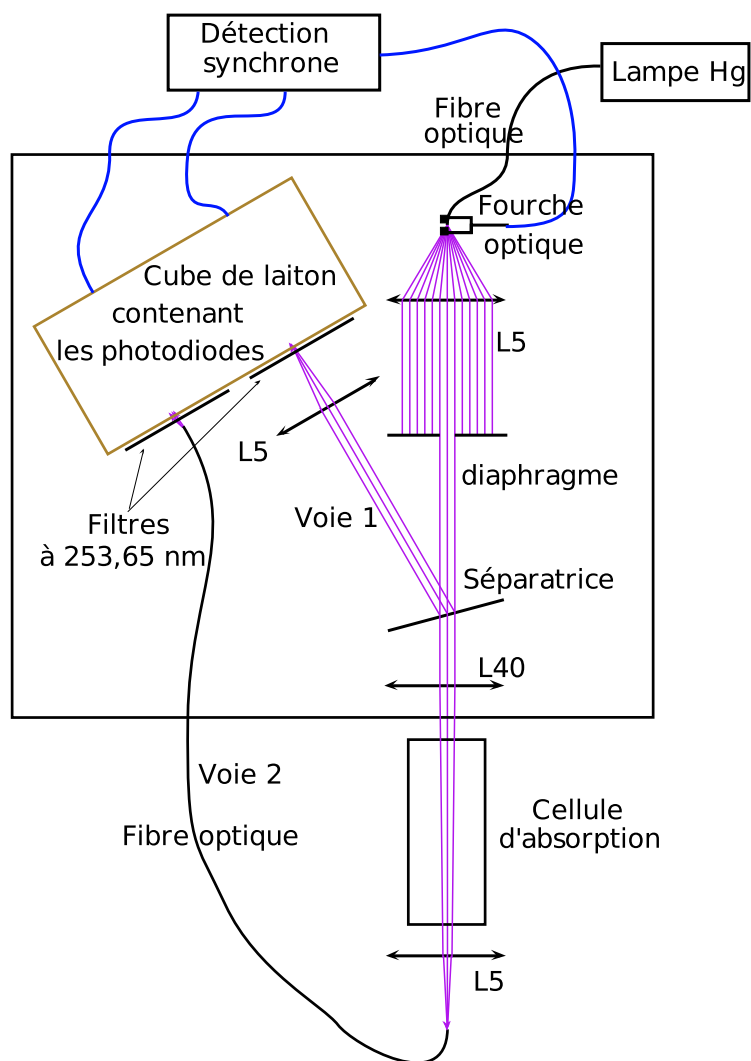


Figure 3.4 – Schéma du photomètre.

3.2.2 La mesure de la température T dans la cuve

Nous considérons que la température est homogène dans la cellule d'absorption. Afin de le vérifier, nous disposons de trois sondes de température sur la cellule ou à son voisinage proche. Ce sont des sondes à résistance de platine du type Pt 100. La première est positionnée sur la cellule à même le verre avec un calfeutrage lui assurant une protection des perturbations extérieures, elle mesure T_V . Les deux autres sont positionnées sur la partie métallique raccordant la cellule à la jauge de pression, une proche de la cuve (donnant T_M) et une plus proche de la jauge pression (T_P). Elles sont placées ainsi pour vérifier qu'il n'y a pas de gradient de température trop important, ce qui pourrait avoir un impact sur la stabilité de la mesure.

Enfin, une quatrième sonde de température sert à mesurer la température ambiante, T_{ext} , afin de s'assurer qu'elle ne varie pas trop pendant les mesures, ce qui influencerait sur la température de la cellule. Cette dernière sonde a montré que la température variait de quelques degrés au cours d'une expérience, et ce par cycle. Cet effet se retrouvait, de façon atténuée, sur les autres capteurs. Nous avons pu grâce à cette sonde pour l'ambiante nous rendre compte que l'aspiration de la sorbonne perturbait la stabilité de la température et nous avons amélioré la protection du système optique.

Les sources principales d'incertitude à prendre en compte sont celles des sondes utilisées (précision relative d'environ 10^{-4} pour les Pt 100 utilisées), la dérive de la température au cours de l'expérience et d'éventuels gradients de température dans la cellule.

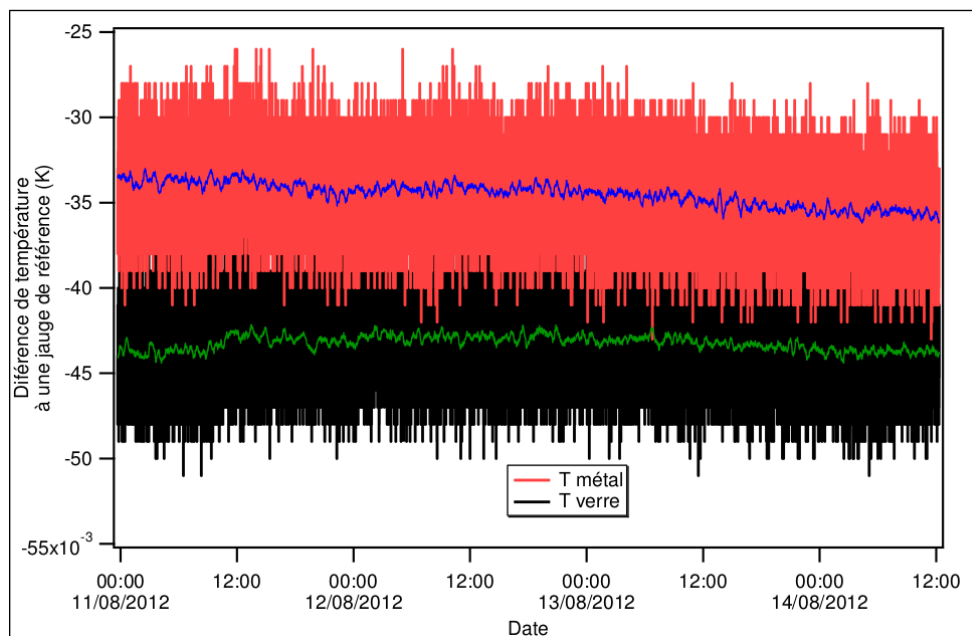


Figure 3.5 — *Ecart à une sonde de référence des températures affichées par les deux jauges placées sur la cuve de styrène (T_V et T_M) avant leur calibration. Mesures effectuées sur plusieurs jours. Les courbes bleu et verte sont les moyennes sur 10 minutes des courbes rouge et noire (un point par seconde).*

Nous avons calibré les sondes deux mois après les mesures d'absorption en utilisant une sonde de référence parfaitement calibrée⁸. Comme on peut le voir sur la Figure 3.5, les deux jauges donnant la température du gaz (T_V et T_M) avaient chacune un offset de l'ordre de quelques dizaines de mK. Cet offset, quoique négligeable dans la précision souhaitée, a été retranché. Comme précision pour les jauges, nous avons pris le bruit à une température stabilisée ($T_{ref} = 20,5^\circ \text{ C}$) proche des températures de fonctionnement ($20^\circ \text{ C} < T < 21,5^\circ \text{ C}$). Le bruit mesuré est d'une dizaine de mK, ce qui fait un rapport signal sur bruit inférieur à 10^{-4} . Nous le considérons comme négligeable.

C'est la jauge placée sur la partie en verre de la cellule donnant T_V qui a été utilisée pour l'exploitation des résultats. L'incertitude sur cette grandeur est celle liée au gradient de température observé dans la cellule qui peut aller jusqu'à 0,25 K.

3.2.3 La mesure de la pression p dans la cuve

Pour la mesure de pression, nous partons de l'hypothèse que la pression p est homogène dans la cuve. La pression est mesurée par une jauge capacitive Baratron 10 Torr, calibrée avec une précision inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$. Cette très bonne précision relative est à comparer à des gradients éventuels de la pression dans la cellule au cours de la mesure. S'il y a un gradient de pression entre la cellule et la partie illuminée par le faisceau UV où la mesure d'absorption se fait, on aura un biais systématique dans la mesure de pression locale dans le faisceau. Il faut alors examiner les sources possibles d'un tel gradient en pression. Dans le cas de gaz pouvant se décomposer pendant l'expérience, la dérive de pression est liée à la décomposition du gaz. Pour l'ozone, cette décomposition peut avoir lieu en trois zones de la cuve : dans le faisceau UV, dans la phase gazeuse (décomposition homogène) et sur les surfaces de l'enceinte (décomposition hétérogène). La décomposition homogène n'impose pas de gradients dans la cellule et nous n'avons pas à la prendre en compte puisqu'elle est suffisamment lente pour ne pas avoir d'effet sur la mesure en temps réel de la pression. Considérons tout d'abord la décomposition photolytique de l'ozone dans le faisceau UV en faisant l'hypothèse que le gradient de pression engendré est trop faible pour devoir être pris en compte. La condition à respecter pour que cette hypothèse soit valable est que le temps caractéristique de diffusion soit négligeable devant celui de la source d'inhomogénéité.

Lors de mesures faites précédemment sur l'ozone au laboratoire [60], il a été montré que la décomposition de l'ozone était négligeable pendant la mesure. La cellule utilisée, (illustration sur la Figure 3.6), était un cylindre de $L = 30 \text{ cm}$ de long pour $R = 1 \text{ cm}$ de rayon. Le taux de décomposition mesuré lors de l'expérience est de 0,4 %/h sous illumination UV et de 0,2 %/h sans, ce qui fait un temps caractéristique de décomposition par photons UV de $t_d = 500 \text{ h}$. Le taux de décomposition dans le faisceau est le taux mesuré multiplié par le rapport des volumes R_V (celui de la cuve par celui de la source). Inversement, le temps caractéristique de décomposition de la source est divisé par R_V . Le faisceau à l'intérieur de la cuve représente un cylindre de longueur $l = 5 \text{ cm}$ et de rayon

8. La sonde de référence a été calibrée sur le point triple de l'eau. Elle a un bruit de quelque mK.

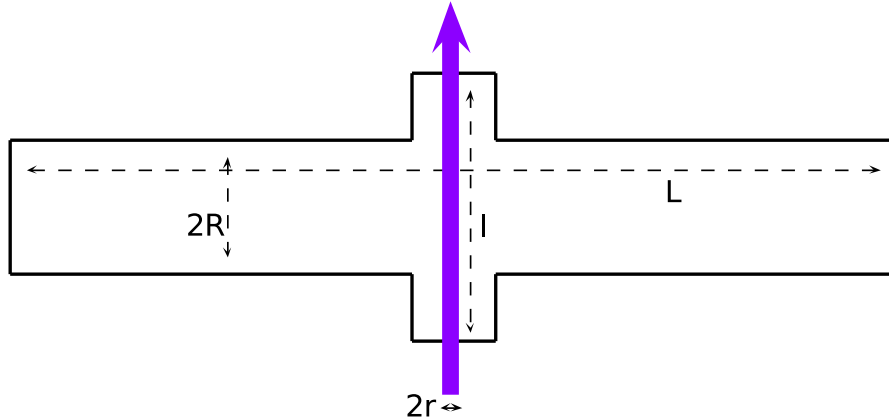


Figure 3.6 – Cellule utilisée dans l'expérience décrite dans l'article de Guinet et al [60] et dans nos mesures sur le styrène.

$r = 0,3$ cm. Le rapport des volumes est alors :

$$R_V = \frac{\pi R^2 L}{\pi r^2 l} = \left(\frac{R}{r}\right)^2 \frac{L}{l} = \left(\frac{1}{0,3}\right)^2 \frac{30}{5} = \frac{200}{3}$$

Le temps caractéristique de la photolyse dans le faisceau est donc $t_\lambda = t_d/R_V = 7,5$ h.

En ce qui concerne le temps t_D caractéristique de diffusion dans la cellule, nous sommes partis de la relation entre le temps et la distance l_D caractéristique de diffusion :

$$l_D = \sqrt{4Dt_D}, \quad (3.5)$$

avec le coefficient de diffusion de O_3 dans O_2 , $D = 36 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 3 Torr. Ceci est une pression maximale pour nos expériences sur l'ozone ainsi que sur le styrène. Le coefficient D est calculé à partir de la solution de l'équation de Boltzmann donnée par Chapman et Enskog (equation 11-3.2 tiré de « The properties of gases and liquids » [72]), en utilisant les paramètres d'un potentiel Lennard-Jones (12-6) donné par Kaye [73]. Au vu de la symétrie du système (le faisceau étant au milieu de la cellule), nous choisissons la longueur caractéristique de la diffusion $l_D = L/2$, ce qui donne :

$$t_D = \frac{(L/2)^2}{4D} = \frac{15^2}{4 \cdot 36} \simeq 1,56 \text{ s} \quad (3.6)$$

t_D est de l'ordre de la seconde alors que t_d est de l'ordre de quelques heures. On peut alors déduire que le système est à chaque instant un mélange à l'équilibre, qui a des gradients négligeables. Ceci est confirmé par une estimation du gradient de densité volumique particulaire. On part alors de l'équation de Fick :

$$j_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (3.7)$$

où j_D est le courant de particules. Le taux de perte de l’ozone par photolyse ($= Vn/t_d$) doit être contrebalancé par les molécules diffusantes de la zone non éclairée de la cellule vers le faisceau. Nous estimons le flux de particules vers le faisceau UV par $Aj_D/2$, où A est la section de la cuve (la division par deux provient de la symétrie du système). Si l’on remplace $\partial n/\partial x$ par $\Delta n/(L/2)$, où Δn représente la différence de densité entre les extrémités de la cellule et le faisceau UV, on obtient une approximation de la différence relative de concentrations entre les deux parties de la cellule.

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{VL}{4t_d AD} = \frac{L^2}{4t_d D} = \frac{900}{7,2 \cdot 10^6 \cdot 36} \simeq 3,5 \cdot 10^{-6} \quad (3.8)$$

Ce résultat vient confirmer l’aspect négligeable du gradient de pression dans le cadre de la photolyse UV de l’ozone et surtout dans le cas du styrène qui est une molécule plus stable.

Intéressons nous maintenant à la décomposition de l’ozone sur les surfaces de la cellule, soit sur la totalité de cette surface soit sur la surface des fenêtres. Pour la décomposition sur la totalité des surfaces, nous supposons que la cellule peut être approximée par un cylindre de rayon R . En négligeant la décomposition sur les fenêtres, le taux de décomposition observé de 0.2 %/h ($t_d = 500$ h) doit être compensé par la diffusion vers les parois. Comme le temps de diffusion est de $R^2/(6D) \simeq 5$ ms pour cette géométrie, nous constatons également que nous pouvons négliger les effets de diffusion. La décomposition sur les fenêtres ne change pas non plus l’ordre de grandeur, impliquant que les gradients relatifs sont bien plus faibles que 0.1 %. En ce qui concerne le styrène, celui-ci est stable dans les conditions de l’expérience. La décomposition n’est pas à prendre en compte dans le calcul d’un gradient de pression.

Les sections efficaces que nous voulons mesurer sont relativement élevées (10^{-17} cm²). Il faut alors travailler à basse pression (en dessous de 1 Torr), sinon le gaz risque d’être opaque. Comme les jauges utilisées ont une réponse non-linéaire à basse pression, due au phénomène de transpiration thermique (cf. section 2.4), nous devons en tenir compte pour corriger la pression affichée par les jauges. L’impact sur la précision de la mesure de pression sera étudié dans le chapitre 4. Ce phénomène est à prendre en compte aussi bien pour l’ozone que pour le styrène.

3.2.4 La cellule d’absorption et la mesure du chemin optique l

La longueur l' de la cuve est une très bonne approximation du chemin optique parcouru dans la cuve. Celle-ci peut être mesurée simplement avec un micromètre. La mesure, avec une précision de l’ordre de la dizaine de μm , d’une cuve de 20 cm donnerait une erreur relative inférieure de l’ordre de 0,1 pour mille. Mais d’autres sources d’erreur sur l sont

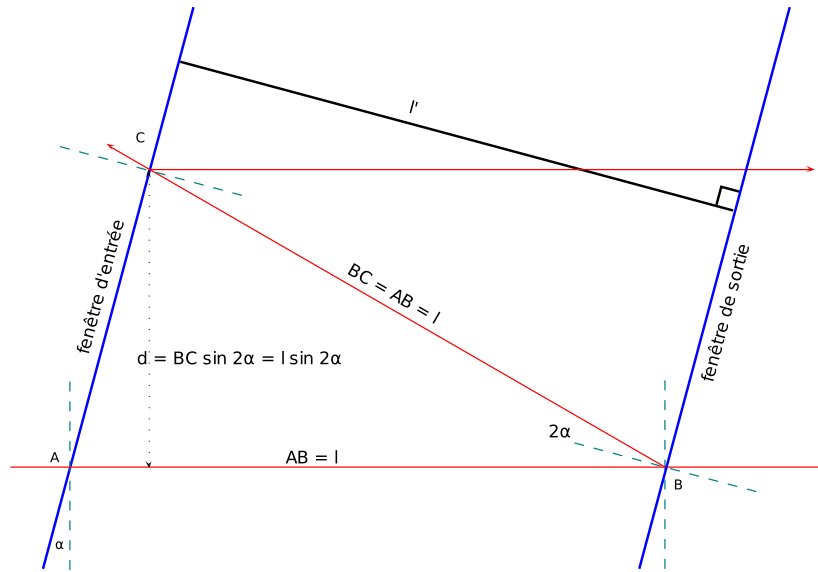


Figure 3.7 – Schéma d'un faisceau réfléchi subissant un décalage dû à un léger angle α entre les deux fenêtres (échelle non respectée). Les deux fenêtres étant parallèles les distances AB et BC sont égales.

possibles. La première est la possibilité de multi-passage dans la cuve à cause des réflexions sur les fenêtres. La deuxième est un allongement du chemin optique dû à la forme du faisceau.

Pour éviter les multi-passages, nous avons choisi d'incliner les fenêtres d'un angle α par rapport à l'horizontale. Nous avons deux cellules d'absorption, une pour l'ozone avec un angle α de 2° et une pour le styrène avec $\alpha \sim 3,6^\circ$. Les fenêtres ayant une épaisseur d'environ 2,5 mm, le décalage du faisceau lié à la traversée d'une fenêtre est négligeable pour des petits angles. Comme on peut le voir sur la Figure 3.7, un faisceau parcourant la distance l entre deux fenêtres inclinées d'un même angle α ressort avec un décalage d :

$$d = l \sin(2\alpha) \quad (3.9)$$

ce qui, pour un faisceau lumineux traversant en son centre une cuve cylindrique (de 20 cm de long et de 12,5 mm de rayon), dont les fenêtres d'entrée et de sortie ont été inclinées de 2° , donne un décalage de 14 mm pour le premier aller/retour. Ainsi, avec un tout petit angle, il ressort au mieux le premier aller/retour par la deuxième fenêtre. Pour de potentiels faisceaux parasites résiduels, nous avons placé un diaphragme à la sortie de la cellule d'absorption. Par contre, l'inclinaison des fenêtres a pour conséquence que la distance entre les fenêtres n'a plus la même valeur que le chemin optique. Le chemin optique l est relié à l' la distance mesurée entre les deux fenêtres par :

$$l = \frac{l'}{\cos \alpha} \quad (3.10)$$

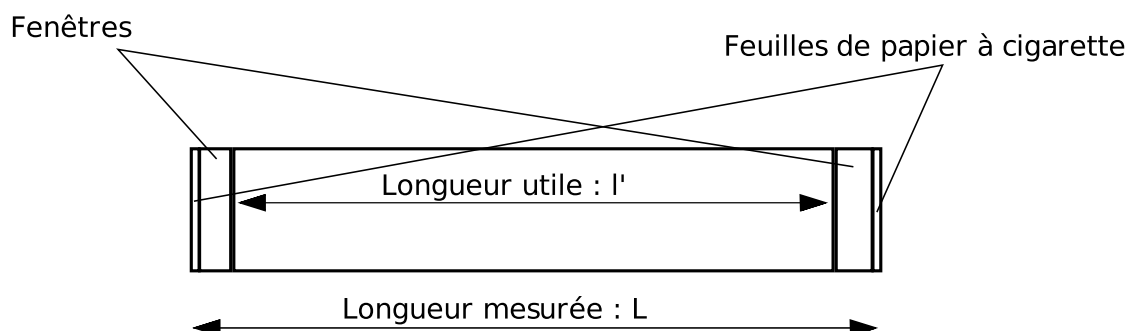


Figure 3.8 – La distance l' ne peut pas être mesurée directement. Elle se déduit de la distance L auquel on soustrait l'épaisseur des fenêtres et des feuilles de papier protectrices.

Il y a une nouvelle source d'incertitude, la mesure de α . Voyons quelle sera la précision de la mesure du chemin optique.

Pour faire la mesure du chemin optique l , nous avons mesuré la longueur interne de la cuve l' , à l'aide d'un micromètre. Comme l'on peut voir sur la Figure 3.8, la mesure de l' nécessite la mesure de l'épaisseur des fenêtres et des papiers protecteurs. Pour le papier protecteur, nous avons choisi du papier à cigarette en rouleau (papier à cigarette de consommation courante) pour éviter que les micromètres ne rayent les fenêtres lors des différentes mesures. Il faut donc aussi le prendre en compte pour la mesure de l'épaisseur des fenêtres.

Commençons par mesurer l'épaisseur du papier à cigarette. Pour ce faire nous avons utilisé un micromètre, qui affichait une mesure précise au μm près. Le papier à cigarette est vendu comme faisant $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous avons pris une vingtaine de mesures, en prenant soin de vérifier entre chaque mesure que la calibration à zéro du micromètre n'avait pas bougé. Les données sont répertoriées dans la Table 3.1. Le papier considéré a une épaisseur moyenne de $21,8\ \mu\text{m}$ et un écart type de $0,83\ \mu\text{m}$. En gardant une barre d'erreur égale à un écart type, on obtient une épaisseur de $21,8\ \mu\text{m}(0,8)$

Mesures de l_p	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8	n°9	n°10
Série 1	23	22	22	21	22	21	24	22	22	21
Série 2	22	22	22	22	21	22	20	21	22	22

Table 3.1 – Deux séries de mesures de l'épaisseur d'une feuille de papier à cigarette l_p , en μm (deux séries espacées de 24h).

À partir de là, nous pouvons mesurer l'épaisseur des fenêtres. Le procédé est simple, la fenêtre est protégée de chaque côté par une feuille de papier à cigarette. Avec le même micromètre nous avons mesuré l'épaisseur totale. La Table 3.2 montre les résultats des différentes mesures. On obtient une épaisseur moyenne totale pour la première fenêtre de $(2,657 \pm 0,001)\ \text{mm}$ et une épaisseur moyenne pour la deuxième de $(2,678 \pm 0,001)\ \text{mm}$, toujours avec une incertitude prise à un écart type. L'épaisseur d'une fenêtre se retrouve

par $l_f = L_f - 2l_p$, ce qui nous donne que la fenêtre 1 fait 2,613 mm et la fenêtre 2 fait 2,634 mm, les deux avec une précision de l'ordre du μm .

Mesures	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8
Fenêtre 1	2,658	2,657	2,657	2,656	2,657	2,656	2,656	2,656
Fenêtre 2	2,678	2,677	2,677	2,677	2,677	2,677	2,680	2,678

Table 3.2 – Mesures de l'épaisseur, en mm, des fenêtres d'entrée/sortie protégées par des feuilles.

Et enfin, nous pouvons mesurer l' . La Table 3.3 contient les mesures effectuées. Comme pour les autres mesures nous avons intercalé entre chaque mesure de la longueur L une mesure de deux étalons encadrant la longueur estimée, afin de vérifier l'absence de dérive ou de dilatation du micromètre. On en déduit $l' = L - l_{f1} - l_{f2} - 2l_p$, soit $l' = 190,22$ mm. Les erreurs sont de l'ordre du μm et la mesure de l'ordre de la centaine de mm. On a alors une erreur relative inférieure à 1.10^{-4}

Mesures	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6
longueur de la cuve	195,51	195,52	195,50	195,51	195,51	195,51

Table 3.3 – Mesures de la longueur de la cuve pour O_3 en mm. Nous obtenons une longueur moyenne $L = 195,51$ mm ± 5 μm .

À ce stade, nous avons la distance entre les deux plans qui contiennent les fenêtres. Voyons maintenant la précision sur α . La Figure 3.9 montre comment les fenêtres ont été installées. Un faisceau lumineux dirigé sur les fenêtres de l'enceinte sera partiellement réfléchi par les fenêtres. En plaçant le faisceau laser horizontalement, il est possible de faire une mesure de l'angle entre la fenêtre et la verticale. Nous avons mesuré la distance entre la fenêtre et la sortie du faisceau laser, 113 cm (5 mm), et la distance entre le centre de la tâche de réflexion et le centre de sortie du faisceau laser, 3,8 cm (0,5 mm). On peut ainsi mesurer l'angle α . Nous avons trouvé : $\alpha = 1,93(4)^\circ$ pour la cellule d'absorption dédiée à l'ozone et $\alpha = 3,60(8)^\circ$ pour la cellule d'absorption du styrène. Pour le montage de la deuxième fenêtre, on cherche à superposer les deux tâches de réflexion avec la sortie du faisceau laser. Ainsi, nous obtenons une enceinte avec les fenêtres d'entrée et de sortie parallèles et inclinées d'un petit angle α avec l'horizontale. α étant petit, l'incertitude liée à α est négligeable et l'incertitude relative sur l est la même que sur l' , soit $l' = 46,532(51)$ mm pour le styrène, ce qui fait une incertitude relative de $1,1.10^{-3}$.

Au final, sur la mesure du chemin optique, seule l'erreur sur la longueur géométrique est significative. Nous obtenons $l = l' / \cos \alpha = 190,32$ mm, avec une imprécision négligeable pour l'ozone et $l = 46,622(51)$ mm pour le styrène.

Il faut multiplier ce résultat par le facteur de forme γ tenant compte du fait que le faisceau incident n'est pas parfaitement parallèle. γ dépend de l'angle α que font les fenêtres par rapport à l'axe optique et du demi-angle θ_0 que fait le cône de lumière dans la cuve.

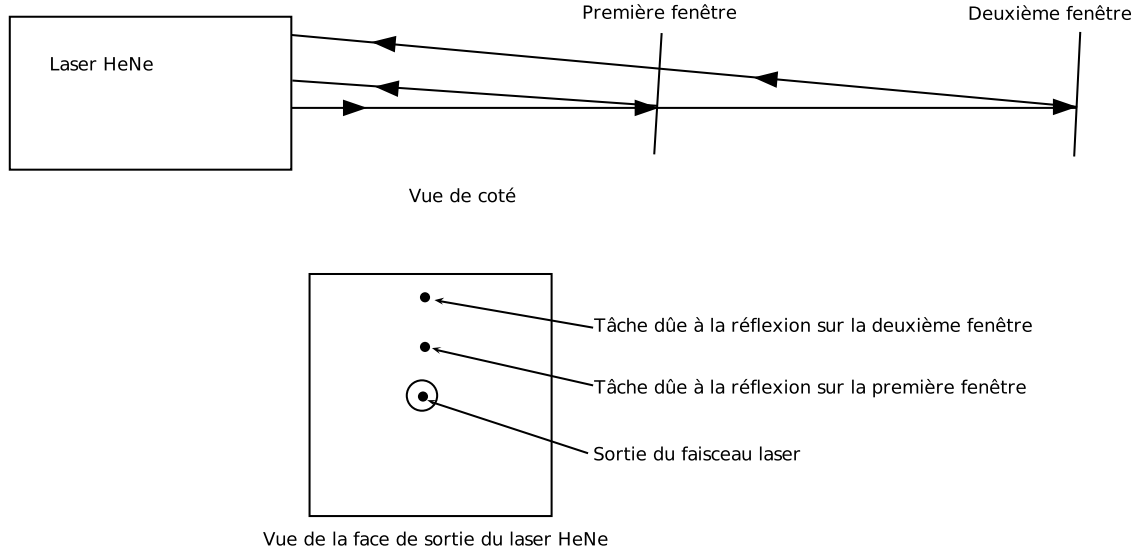


Figure 3.9 – Schéma simplifié du montage des fenêtres et de la mesure de l'angle α entre les fenêtres et l'horizontal.

$$\gamma = \frac{\cos \alpha}{1 - \cos \theta_0} \ln \left(\frac{1 + \cos \alpha}{\cos \theta_0 + \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \alpha}} \right) \quad (3.11)$$

Ce résultat est développé dans l'Annexe A. Pour les angles α et θ_0 petits rencontrés dans nos expériences, la correction liée à la prise en compte du facteur de forme est inférieure à 10^{-4} et sera donc négligeable par rapport aux autres sources d'imprécision.

3.2.5 La mesure des intensités d'entrée I_0 et de sortie I

La photodiode 2 mesure I et I_0 alors que la photodiode 1 va mesurer les variations d'intensités I_{ref} de la lampe.

Nous nous affranchissons des variations d'intensité de la lampe en faisant le rapport des intensités I_2 (I et I_0) par I_1 (I_{ref}). La Figure 3.10 présente une série de mesures sur les deux photodiodes avec des alternances de mesures à vide et d'absorption. La mesure sur la voie 2 donne directement I lorsque la cellule contient du gaz. Pour la détermination de I_0 , nous utilisons une interpolation des deux mesures à vide situées de part et d'autre de la mesure "à plein". Enfin, sur la voie 1, la mesure de l'intensité de la lampe I_{ref} est suivie par une mesure de l'intensité quand la lampe est éteinte. On constate que le signal délivré par les photodiodes n'est pas nul quand la lampe est éteinte. Cet offset est lié au courant d'obscurité des photodiodes. Avant toute simplification il faut retrancher, pour les deux voies de mesure, les offset correspondants $I_{1offset}$ et $I_{2offset}$.

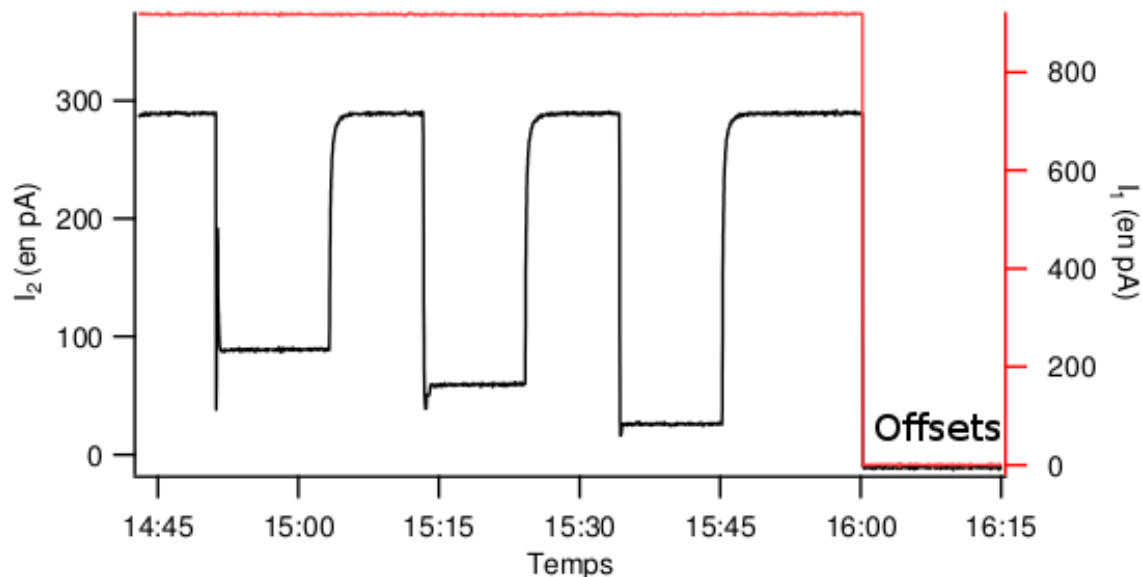


Figure 3.10 – Intensités mesurées sur les voies 1 (en rouge) et 2 (en noir), en pA, au cours d’une série de mesures.

Au final, on trouve I dans les mesures d’absorption :

$$I = \frac{I_2 - I_{2offset}}{I_1 - I_{1offset}} \quad (3.12)$$

Et I_0 de la même façon dans les mesures à vide.

3.3 Dispositif complet pour la mesure de la section efficace d’absorption de l’ozone

On rappelle que dans la loi de Beer-Lambert (2.3) ce n’est pas la pression totale qui intervient mais la pression partielle de la molécule étudiée. Il faut soit être dans l’hypothèse d’un gaz pur, soit être capable de mesurer les impuretés et leurs concentrations. La méthode de production d’ozone [49] annonce une pureté en ozone de 100%. Mais, si la précision sur la mesure doit être inférieure au pour cent, il faut prendre en compte la lente décomposition de l’ozone au cours de la mesure, et les impuretés en faible présence dans le gaz.

C’est pour cela que le photomètre réalisé peut se coupler à un spectromètre de masse [51] à jet moléculaire, comme sur la Figure 3.11. Le jet moléculaire évite le contact avec les parois dans le spectromètre de masse. L’utilisation d’un spectromètre de masse permet de savoir à tout instant la composition du gaz dans la cellule. Il permet la détection de

gaz à l'état de trace dans le mélange avec une précision de 1.10^{-4} . La cellule est à une pression comprise entre 10 mTorr et 1 Torr ; suit une deuxième chambre à 10^{-6} Torr et une troisième à 10^{-9} Torr. Le gradient important de pression entre les trois chambres assure la détente nécessaire au jet moléculaire. Ce gradient est entretenu par un système de pompage différentiel. Les vides successifs sont assurés par un cryopompage qui consiste en deux dewars, intégrés au système de vide, remplis d'hélium liquide. L'hélium utilisé est alors perdu par évaporation. Dans la troisième chambre, les molécules neutres sont ionisées. Elles sont ensuite soumises à un champ électrique. À sa sortie, elles ont une distribution en vitesse dépendante de leur masse. Ensuite, un champ magnétique assure la séparation spatiale des particules en jouant sur leur trajectoire. À la fin, il y a un détecteur qui compte le nombre de particules qui l'atteignent. Dans notre cas, nous faisons varier le champ électrique pour choisir quelle masse est mesurée. Nous pouvons mesurer des masses de 10 à 100 uma⁹ avec une résolution (définie comme le rapport entre la masse mesurée et la largeur à 1% du pic) de 70 à 100. Ainsi, nous sommes assurés d'avoir toujours une mesure équivalente à 100% de l'ozone dans la mesure. Les impuretés et la décomposition se déterminent aisément en choisissant les masses à mesurer lors de l'acquisition du spectre en masse. Un tel procédé a déjà été employé par Mauersberger et son équipe [51]. L'utilisation de ce système leur a permis d'avoir une imprécision sur la pureté estimée à 0,2% (intervalle de confiance de 68%) [52]. Cette incertitude est compatible avec l'objectif d'une mesure de section efficace de précision meilleure que 1%.

La Figure 3.11 présente le dispositif dans son ensemble avec le photomètre (système optique comprenant la source UV et les photodiodes de détection, la cuve d'ozone et le retour fibré après la traversée de la cuve) connecté au spectromètre de masse et au bâti de production d'ozone.

Durant mes trois années de thèse, nous avons réalisé toute la partie manipulation de l'ozone, le bâti en verre avec les deux réacteurs pour la génération de l'ozone (Figure 3.1). Nous avons commencé les premiers tests sur le spectromètre de masse et nous avons réussi à mesurer des masses de 20 à 70 uma avec une résolution autour de 70. Mais après la réalisation du photomètre, nous n'avons pas pu le coupler au spectromètre de masse. En effet, l'Université n'autorise pas d'expérience à hélium perdu et impose un faible taux de pollution des lignes de récupération. Le spectromètre de masse a dû être adapté et connecté au système de récupération d'hélium suite au déménagement du laboratoire. Cette opération a été beaucoup plus longue que prévu. Le système de récupération d'hélium n'existait pas à notre arrivée à Jussieu en mars 2011 et n'a été opérationnel qu'en mai 2012. Nous avons décidé d'utiliser ce temps pour tester en profondeur le photomètre avec une molécule de section efficace à la raie du mercure du même ordre de grandeur que celle de l'ozone (10^{-17} cm²), qui est plus stable et plus facilement manipulable : le styrène.

9. uma unité de masse atomique : 1 uma est égale à la masse de l'atome ¹²C divisé par 12.

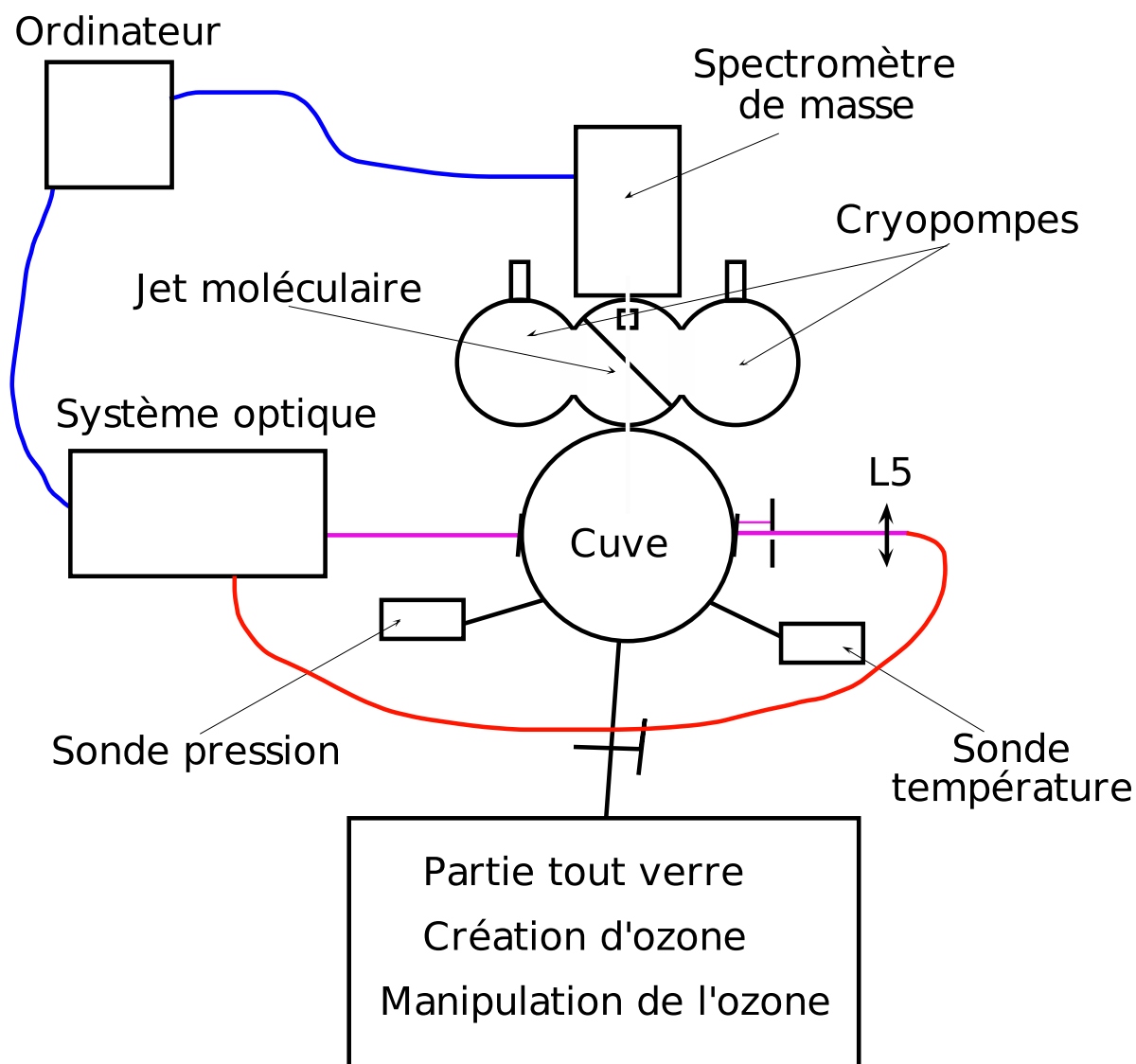


Figure 3.11 – Représentation schématique de l'expérience dans son ensemble. Les résultats sont lus et analysés par ordinateur. Les connexions en bleu représentent les câbles, celles en rouge représentent la fibre optique.

Chapitre 4

Section efficace absolue d'absorption et transpiration thermique du styrène : protocole et résultats

Je vais présenter dans ce chapitre les résultats obtenus pendant cette thèse. Je commencerai par la transpiration thermique du styrène, qui a été mesurée pour assurer la linéarité de l'échelle de la pression. Puis je présenterai les mesures de la section efficace.

4.1 La transpiration thermique du styrène

Comme vu dans la partie 2.4, le travail à basse pression avec des jauges de pression capacitatives et stabilisées en température oblige à prendre en compte une correction non linéaire de la pression, due au phénomène de transpiration thermique. Nous partirons de l'équation phénoménologique développée par Šetina. Pour bref rappel, la normalisation de la pression par des paramètres liés à la géométrie du capteur ainsi que par la viscosité du gaz permet de l'appliquer à tout gaz tant que la différence entre la température de la jauge et la température du gaz cible n'est pas trop importante.

4.1.1 Motivation des mesures de la transpiration thermique

À ce jour, il n'existe aucune étude sur la transpiration thermique du styrène. Nous sommes alors partis de l'équation empirique de Šetina (équation (2.12) avec les paramètres donnés dans le Tableau 2.1). Mais cette équation empirique a été développée pour des gaz de petite taille (He, Ar, H₂ et N₂) et de faible masse ($M < 50$ uma). Le styrène (C₈H₈)

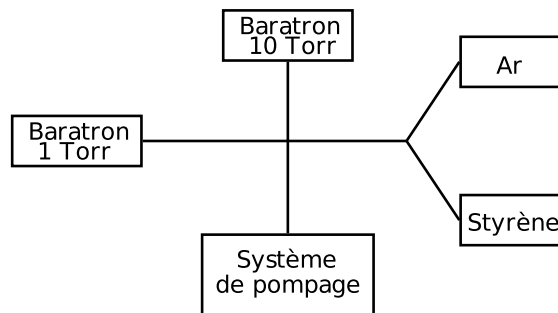


Figure 4.1 – Schéma du dispositif pour mesurer la transpiration thermique de l'argon et du styrène

est une molécule aromatique plus de deux fois plus lourde ($M_{st} = 104 \text{ uma}$) que la plus lourde des molécules mesurées dans cette étude. De même, les viscosités de ces gaz sont autour de 1.10^{-5} Pa.s alors que le styrène a une viscosité environ deux fois plus faible ($\eta_{st} = 6,610.10^{-6} \text{ Pa.s}$ à $307,5 \text{ K}$, cf. équation (4.1)). Ceci correspond à une pression de transition caractéristique de $0,28 \text{ Pa}$, qui est environ dix fois plus petite que les valeurs des gaz étudiés par Šetina. Cela aboutit à une correction de pression de seulement $0,2\%$ aux plus basses pressions de notre étude ; alors que les pressions caractéristiques des gaz légers doivent déjà être corrigées de un à deux pour-cent sous les mêmes conditions. Pour cette raison, nous avons décidé de déterminer la transpiration thermique du styrène, même si l'équation (2.12) permet de faire une prédiction quantitative. À noter que nos calculs ont été faits avec les modifications préconisées par Jitschin *et al.* [68]. Ces auteurs ont montré qu'il est préférable d'ajuster librement les paramètres caractérisant les conditions dans la jauge (d, T) à partir des courbes de la transpiration thermique mesurée. Pour des capteurs équivalents aux nôtres, ils recommandent de choisir un diamètre d de $6,0 \text{ mm}$ au lieu de $4,7 \text{ mm}$ et ils observent que leurs températures optimales varient de quelques (~ 3) K, en fonction du gaz.

La viscosité du styrène a été calculée à partir de l'équation (4.1). Cette paramétrisation de la dépendance en température a été proposée dans le manuel de référence « Perry Chemical Engineers' Handbook » [74] :

$$\eta = \frac{C_1(T/\text{K})^{C_2}}{1 + C_3/T + C_4/T^2}, \quad (4.1)$$

avec $C_1 = 6,3863.10^{-7} \text{ Pa.s}$, $C_2 = 0,5254$, $C_3 = 295,1 \text{ K}$ et $C_4 = 0$ pour le styrène.

4.1.2 Le dispositif pour la mesure de la transpiration thermique

Afin de pouvoir faire des mesures de la transpiration thermique, nous avons assemblé deux Baratrons (le Baratron à 10 Torr qui sert pour nos mesures et un autre à 1 Torr qui sert de référence) à une arrivée de gaz (au choix argon ou styrène) et à une pompe à vide. La Figure 4.1 est une représentation de ce montage. L'idée générale est d'utili-

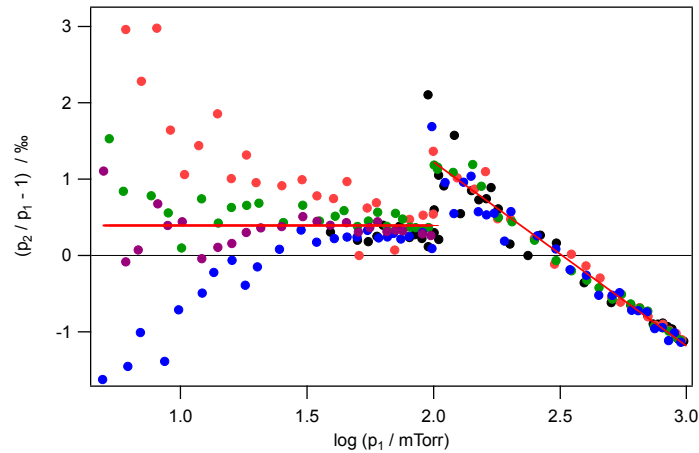


Figure 4.2 – *Ecart relatif entre les mesures du Baratron à 10 Torr (p_2) par rapport à la mesure du Baratron à 1 Torr (p_1). Chaque couleur représente une série de mesures différente. La courbe rouge en gras est un ajustement linéaire en deux morceaux de l'ensemble des données.*

ser un Baratron chauffé et l'autre à la température ambiante pour mesurer directement la différence en pression due à la transpiration thermique, en suivant le dispositif de Baldwin et Gaerttner [75]. La question qui se pose est de savoir si l'on peut atteindre la précision nécessaire pour la mesure d'effets très faibles. Les Baratrons sont calibrés pour travailler à une température de 45°C. La précision de base donnée par le constructeur pour les mesures de pression absolues est de 0,5‰ (MKS Inc.). À cette valeur s'ajoutent les incertitudes liées à la stabilité en température de la salle (impact sur le facteur de gain et l'offset du signal) et l'incertitude de lecture, donnant une incertitude autour de 1‰ ($k = 2$)¹, sous des conditions favorables. Cependant, on ne peut pas facilement utiliser les jauges à une température autre que 45°C sans avoir une incertitude beaucoup plus importante.

Donc, pour être capable de mesurer des effets de un ou deux ‰, nous avons fait tout d'abord une calibration relative entre les deux Baratrons stabilisés en température. Pour cette mesure nous avons utilisé l'argon comme gaz de travail. Nous avons fait plusieurs séries de mesure de descente en pression, de 1 Torr à 10 mTorr, dont les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4.2.

On constate la présence de deux régimes, un entre 10 mTorr et 100 mTorr et l'autre entre 100 mTorr et 1 Torr, qui correspondent aux deux gammes de mesure. Pour la gamme à 1 Torr, l'écart systématique entre les deux capteurs est dans les tolérances données par le fournisseur (MKS Instruments). Si l'erreur de lecture ne domine pas, les valeurs affichées divergent moins que 1.4‰. Dans la gamme de basse pression (à 100 mTorr) nous

1. Nous suivons les recommandations du BIPM sur l'expression d'incertitudes dans les mesures. Si nous ne le notons pas explicitement, les facteurs d'élargissement $k = 1$ et $k = 2$ impliquent que l'incertitude est donnée sur un intervalle de confiance de 68 % ou 95 % respectivement [76].

constatons des écarts systématiques qui sont en dehors des incertitudes de lecture, car on trouve des écarts systématiques entre séries de mesure, probablement dus aux conditions de températures variables dans la sorbonne. Notons que les mesures ont été prises sur plusieurs jours. Nous avons choisi une correction constante entre 1 mTorr et 100 mTorr et une correction linéaire en logarithme de pression entre 100 mTorr et 1 Torr en prenant en compte la variabilité observée comme incertitude de mesure. Cette correction a toujours été appliquée dans les mesures qui suivent.

Ensuite, il fallait vérifier si ces écarts étaient reproductibles, même en arrêtant la stabilisation en température d'un des deux Baratrons. *A priori*, les Baratrons sont des capteurs très linéaires. Ils devraient pouvoir être utilisés à toute température stable à condition d'ajuster l'offset et le gain du capteur qui dépendent de la température. Nous partons donc de l'équation suivante pour chaque Baratron ($i = 1$ ou 10), qui donne la pression affichée p_i en fonction de la pression du gaz p :

$$p_i = p_{0,i}(T) + \alpha_i(T)p, \quad (4.2)$$

avec $p_{0,i}(248.15\text{K}) = 0$ et $\alpha_i(248.15\text{K}) = 1$. Notons, que la valeur d'offset peut être ajustée avant chaque mesure. Pour s'assurer de la linéarité des capteurs même aux températures autres que 248.15 K, nous avons arrêté le chauffage des deux capteurs et ajusté les valeurs d'offset $p_{0,10}(293\text{K}) = p_{0,1}(293\text{K}) = 0$. Le rapport des pressions mesurées doit rester constant sur toute la gamme de pression, si notre hypothèse (Equation (4.2)) est valable. Ceci est dû au fait que les capteurs sont à la même température et que tout effet de la transpiration thermique est ainsi éliminé. Le résultat de ce test est démontré sur la Figure 4.3

Nous constatons un écart relatif constant de 9 ‰ environ entre les valeurs affichées par les deux capteurs. Cette différence est compatible avec une dépendance en température des facteurs de gain $\alpha_i(T)$. Cependant, le fait que cet écart reste constant sur la gamme de pression montre que les deux capteurs sont bien linéaires dans la limite des incertitudes de mesure.

Dans nos mesures de la transpiration thermique nous pouvons donc corriger la dépendance en température du gain du capteur de 10 Torr $\alpha_{10}(298\text{K})$ en ajustant les deux capteurs à haute pression où l'effet de la transpiration thermique est encore négligeable. Nous avons néanmoins vérifié cette approche expérimentale en mesurant la transpiration thermique de l'argon qui est bien connue dans la littérature [67, 69].

4.1.3 Mesure de la transpiration thermique de l'argon et du styrène

Pour faire les mesures à partir de notre dispositif, nous avons stabilisé en température le Baratron à 10 Torr et laissé le Baratron à 1 Torr à la température ambiante. Après pompage, nous avons rempli le bâti soit avec de l'argon, soit avec du styrène à une pression

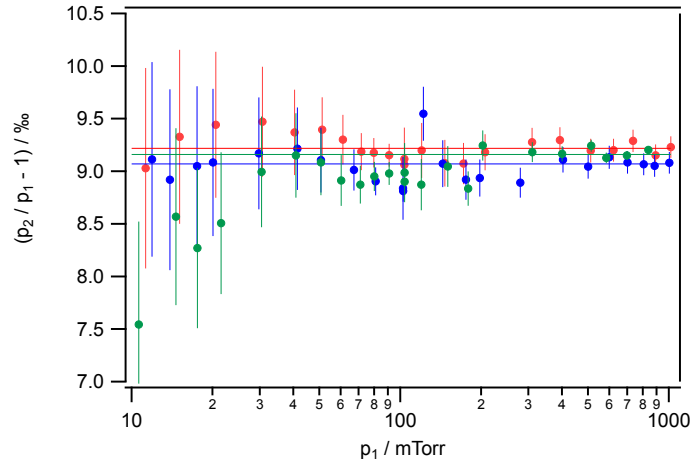


Figure 4.3 – Écart relatif entre le Baratron à 10 Torr (p_2) et le Baratron à 1 Torr (p_1) sans stabilisation en température. Les trois droites horizontales correspondant aux trois séries de mesures représentent la valeur moyenne des trois points de plus hautes pressions. Les barres d'erreur (erreur de lecture et incertitude de notre calibration présenté dans Figure 4.2) correspondent à une incertitude sur un intervalle de confiance de 68 %.

de 1 Torr environ. Puis nous avons enlevé de petites quantités de ce gaz en plusieurs paliers en enregistrant les pressions affichées. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans ce qui suit.

4.1.4 Résultats et comparaison avec le modèle de Šetina

La Figure 4.4 montre les mesures de transpiration thermique sur l'argon et le styrène que nous avons réalisées ainsi que des résultats de modélisation. Sur le graphe, les parties en trait plein montrent l'impact de l'incertitude de la température du capteur stabilisé sur la modélisation. Cependant une température de stabilisation de 45° est spécifiée par le constructeur, nous n'avons pas les moyens de la vérifier sans casser la garantie et la calibration du capteur. Pour cette raison, nous sommes partis de l'hypothèse d'une incertitude sur la température effective dans la gamme de seulement $\pm 2\text{ K}$, qui correspond aux observations de Jitschin et Röhl [68], et qui est proche de la gamme de température cible donnée par le fournisseur ($45 - 47^\circ\text{ C}$).

Pour l'argon, les prédictions, issues du modèle de Šetina ou de celui de Takaishi et Sensui, sont en bon accord avec nos mesures, même si à haute pression la courbe de Takaishi et Sensui s'en approche plus. Ceci valide d'une façon générale notre approche ainsi que l'estimation d'incertitudes. Vu l'écart faible entre les deux prédictions ($\sim 1\text{ ‰}$) et leurs incertitudes respectives ainsi que les incertitudes de nos mesures, nous ne pouvons pas discriminer entre les deux approches phénoménologiques. Comme l'écart de nos mesures avec la courbe, provenant de l'équation (2.12), est encore dans la marge d'erreurs,

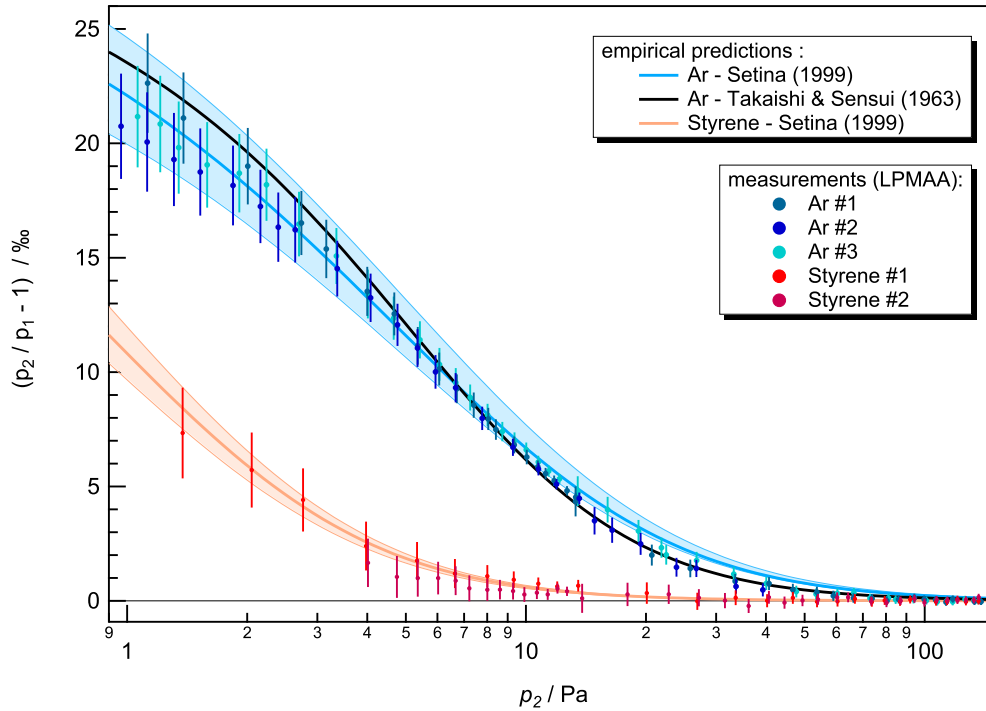


Figure 4.4 — Mesures (séries # 1 à 3 pour l'argon et # 1 et 2 pour le styrène) et modélisations de la transpiration thermique de l'argon et du styrène. Pour le calcul sur l'argon, nous avons utilisé la paramétrisation de Takaishi et Sensui [67] (courbe noire) et celle de Šetina (courbes bleues). L'aire bleu ciel représente le balayage des valeurs quand on fait varier la température effective de la jauge de ± 2 K. Le calcul pour le styrène (courbe saumon) a aussi été fait pour une gamme de température de $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$. Les incertitudes sont données sur un niveau de confiance de 95 %

nous confirmons donc que cette formule est valide pour notre dispositif, notamment pour l'argon où la transpiration thermique devient très importante (autour de 20 ‰) à basse pression.

En ce qui concerne le styrène, nos mesures confirment la validité de l'équation (2.12), même pour une molécule beaucoup plus lourde que celles utilisées pour dériver cette équation. Basé sur ce calcul, notre résultat implique que la pression de transition entre le régime visqueux et le régime moléculaire est donc environ 6 fois plus petite pour le styrène que pour l'argon. Pour les pressions plus fortes que 6 Pa, l'effet de la transpiration thermique conduit à une différence de pression relative inférieure à $(1.5 \pm 0.6) \text{ ‰}$ (avec un intervalle de confiance de 95 %). Notons que l'effet de la transpiration décroît rapidement avec des pressions croissantes. À 12 Pa déjà, la correction est seulement de $(0.45 \pm 0.22) \text{ ‰}$ et on peut l'ignorer complètement pour les pressions plus grandes que 20 Pa.

En résumé, nous avons donc mesuré la transpiration thermique du styrène pour la

gaz	p^* (en mTorr)
Ar	11,6
O ₃	7,0
Styrène	2,0

Table 4.1 – Les pressions de normalisation pour un gaz de référence (Ar) et les deux gaz à étudier (O₃ et le styrène).

première fois. Même si notre méthode relativement simple subit des incertitudes importantes dans le régime où la transpiration thermique devient importante ($p \lesssim 4$ Pa), nous avons néanmoins pu montrer que les effets de la transpiration thermique sont beaucoup moins importants que ceux de l'argon. Ceci est dû au fait que la transition entre les régimes visqueux et moléculaire est déplacée vers les basses pressions à cause de la différence de viscosité du styrène par rapport à l'argon. Nous avons finalement montré que l'approche de Šetina s'applique aussi au styrène, qui est une molécule relativement lourde et deux fois moins visqueuse par rapport aux molécules qui ont été utilisées pour tester l'équation (2.12).

En ce qui concerne l'ozone, la transpiration thermique devra aussi être prise en compte. Pour comparaison, les pressions de normalisation à 20° C, pour l'argon, l'ozone et le styrène, sont données dans la Table 4.1. La pression de normalisation de l'ozone est comprise entre celle du styrène et de l'argon. De plus, la cellule d'absorption pour l'ozone est plus longue, environs 20 cm contre 5 cm pour le styrène, nous devons alors travailler entre 10 et 200 mTorr. En utilisant l'équation (2.8) on trouve que la correction maximale est de 8,5% à 20° C. À 7,0 mTorr la correction sera de moitié. On peut donc s'attendre à des corrections allant jusqu'à quelques pour-cents pour la mesure de la section efficace de l'ozone.

4.2 Section efficace absolue d'absorption du styrène

4.2.1 Le protocole expérimental

Le mise en œuvre du bâti à vide et le développement du protocole de remplissage du styrène s'est fait en collaboration avec Denise MAHLER, étudiante du département de chimie à l'université de Copenhague, en thèse au Centre pour la Recherche Atmosphérique de Copenhague (CCAR). Grâce à sa formation, elle a apporté une expertise particulière sur la manipulation des composés organiques volatils et les règles de sécurité.

Pour obtenir la section efficace à partir de la mesure de l'absorption, il faut faire varier la pression des échantillons en gardant une pureté maximale. Comme le styrène adsorbe sur les parois on devrait attendre que la pression s'équilibre dans le système, nécessitant un temps d'attente assez important. Cependant on veut minimiser les dérives dans les signaux d'intensité mesurés ce qui nécessite de trouver un compromis. Finalement nous

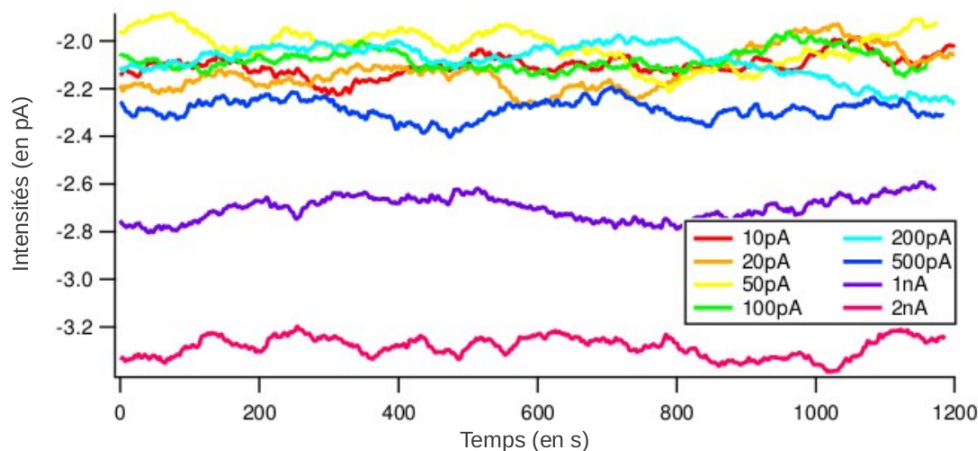


Figure 4.5 – Courants d’offset mesurés pendant un intervalle de 20 minutes, sur la voie du signal. Le code couleur donne les différentes gammes de mesures de la détection synchrone (SRS 830, Stanford Research Systems)

avons choisi un temps de 10 minutes pour laisser se stabiliser la pression de styrène et le même temps pour faire le vide afin de mesurer I_0 .

Comme déjà mentionné en 3.2.5, les courants délivrés par les photodiodes mesurant les intensités lumineuses présentent un offset. Cet offset n’est pas constant, ni en fonction du facteur d’amplification choisi, ni en fonction du temps. La Figure 4.5 montre l’effet du choix de la gamme de courant. Il apparaît que les gammes à partir de 500 pA ont un offset qui diffère beaucoup de ceux des gammes inférieures. Nous avons également trouvé une dépendance de l’offset en fonction du temps. La Figure 4.6 représente les offsets pour les différentes séries de mesure. Les mesures avec le même numéro ont été faites le même jour. Comme nous n’avons pas pu déterminer l’offset sur chaque point nous l’avons mesuré sur une dizaine de minutes à la fin de chaque série. La gamme de courant n’a pas été changée pendant une série pour garantir la validité de l’offset enregistré

La mesure de la section efficace passe par la mesure simultanée de la pression (p), de 4 températures (deux sur la cuve, une première sur le verre au niveau du passage du faisceau (T_V) et une deuxième sur la partie métallique du raccord verre/métal (T_M), ainsi qu’une troisième sur le circuit métallique au niveau de la jauge pression (T_P) et une dernière pour l’ambiante (T_{ext})); des deux intensités de signal (I) et de référence (I_{ref}). Ces mesures sont faites sur une dizaine d’étapes successives, qui sont illustrés dans la Figure 4.7.

Plus en détail, nous avons procédé selon les étapes suivantes :

1. Mesure de zéro

L’étape 1 est une mesure de zéro, à vide, d’un quart d’heure. Elle permet de faire le zéro en pression, et d’avoir un point de départ de la courbe de I_0 .

2. Mesures d’absorption

Les étapes suivantes sont des mesures d’absorption à différentes pressions. Les mesures s’étalent entre 10 % et 65 % d’absorption. Les valeurs ont été choisies pour

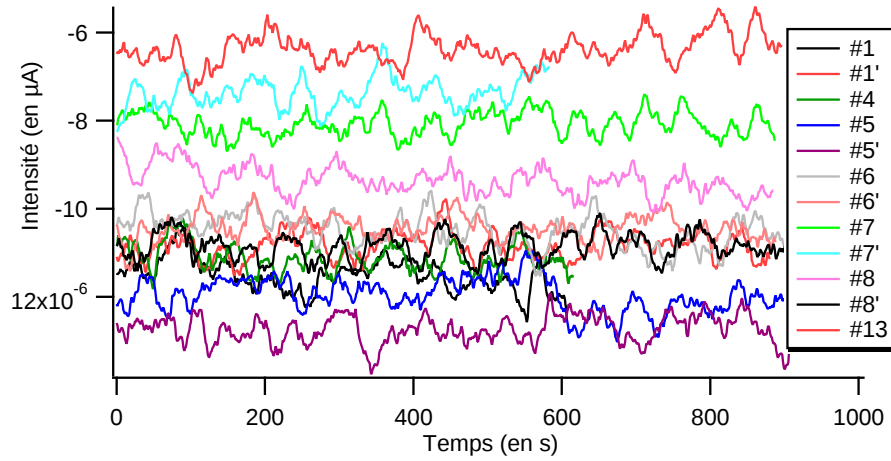


Figure 4.6 – Offsets mesurés en fonction du temps pour différents jours, sur la voie de signal (gamme de 200 pA).

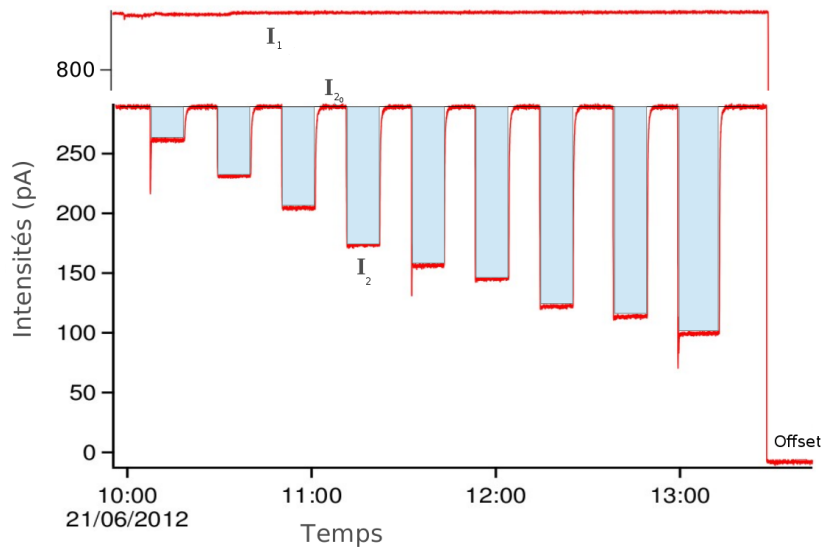


Figure 4.7 – Intensités mesurées sur la voie 1 (référence) et la voie 2 (signal) au cours d'une série de mesures. Les parties remplies en bleu représentent la présence de gaz dans la cuve. Les autres correspondent aux mesures à vide, ce qui permet de déterminer I_0 par interpolation. Quant à la courbe à plus de 800 pA, elle représente la mesure de I_{ref} . La série de mesures se termine par une mesure de l'offset.

s'étaler jusqu'à une densité optique τ de 1. Au delà de cette valeur, l'absorption est trop conséquente pour avoir un rapport signal sur bruit acceptable. Pour fixer une valeur d'absorption nous jouons sur la pression. Nous avons fait attention à ne pas laisser entrer trop de gaz par la ligne de remplissage où le styrène est stocké à une pression d'une dizaine de Torr, ce qui est beaucoup plus important que les pressions de travail d'une dizaine de mTorr à 1 Torr. De trop fortes pressions dans le système entraînent une attente due à l'adsorption/désorption par les parois. La mesure d'absorption dure 10 minutes suivies de 10 minutes de mesure de zéro par retour au vide.

3. Mesure de l'offset

La dernière étape est une mesure sans signal UV, afin de mesurer les offsets des diodes au silicium. Cela consiste à couper l'alimentation de la lampe à mercure. Elle dure une quinzaine de minutes. L'offset sur chacune des voies est considéré comme étant la moyenne sur cette période.

4.2.2 Le traitement des données

L'analyse de données dépend de la loi de Beer-Lambert (2.3) sous la forme

$$\tau = \sigma_\lambda l n \quad (4.3)$$

avec $\tau = \ln(I_0/I)$ et $n = [(1-\epsilon)p]/(k_B T)$. $(1-\epsilon)$ représente la fraction molaire du styrène dans le gaz, ce qui permet de remonter à la pression partielle. On a ainsi une droite en fonction de la densité moléculaire, où la section efficace σ_λ est dans le coefficient directeur. Elle y est multipliée par la longueur l du chemin optique.

Suivant l'approximation des gaz parfaits, nous déterminons n par la mesure de la pression, corrigé par la fraction molaire, et de la température. Les sondes de températures ont été calibrées sur une résistance de platine calibrée, constamment vérifiée grâce à une cellule au point triple de l'eau. Ceci apporte une exactitude absolue des capteurs de température autour de 20 mK à la température ambiante. Cette incertitude est beaucoup moins importante que celle liée au gradient observé entre les différentes parties de la cuve. Nous constatons un écart variant jusqu'à 0.25 K entre la température T_V (PT100 placée au niveau du faisceau) et les températures relevées aux extrémités de la cellule d'absorption. Ce gradient est le facteur limitant la précision sur la mesure de la température dans la cellule. Pour l'offset sur la pression, on utilise la première mesure de zéro. Enfin la pression mesurée sur la jauge est corrigée des effets de non-linéarité due à la transpiration thermique (sec. 2.4).

La densité optique se détermine à partir de I et I_0 en utilisant la formule (3.12). Pour la détermination de I_0 , nous interpolons le signal I pendant que la cellule est vide. Nous obtenons donc un jeu de données de valeurs τ et n , dont un exemple est donné en Figure 4.8.

De ces deux jeux de données, on extrait les couples de valeurs correspondants aux cinq dernières minutes de chaque période de mesure. Aux couples d'une même mesure, on

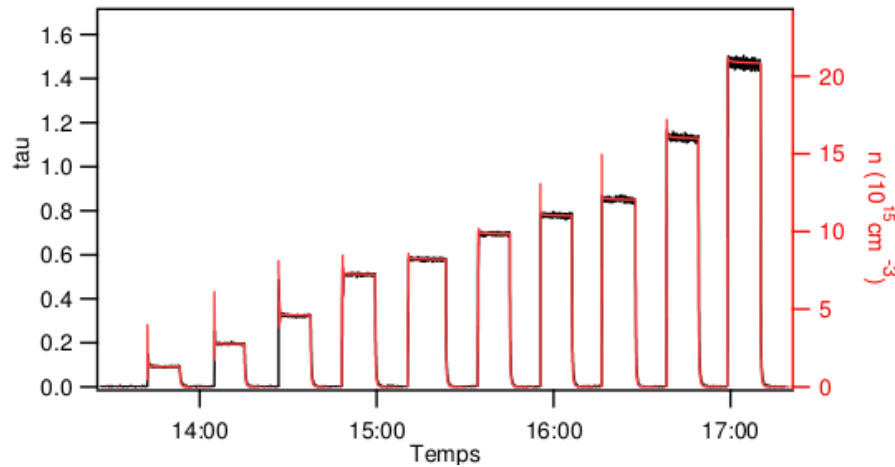


Figure 4.8 – Graphique de τ (sans unité, en noir) et n (en molécule/cm³, en rouge) au cours d'une mesure.

associe l'écart type des valeurs de τ sur la période choisie. Le choix porte sur la densité optique car c'est sur elle que le rapport signal sur bruit est le plus faible et le plus fluctuant. On a ainsi un indice de confiance des couples au travers de l'inverse de cet écart type. C'est à partir de ces valeurs que nous faisons la régression linéaire pour retrouver la loi de l'équation (4.3). Une représentation graphique d'une mesure est visible sur la Figure 4.9.

4.2.3 Exploitation des données

Les données ont été traitées en premier lieu avec le programme Igor Pro (Wavemetrics Inc., version 6). Chaque ajustement linéaire effectué sur une série de mesures conduit à une valeur de section efficace d'absorption répertoriée dans la Table 4.2. La faible dispersion des résultats, de l'ordre de 3 %, permet une évaluation préliminaire de la section efficace d'absorption bien que chaque série de mesures ne dispose pas d'un nombre de points suffisants pour évaluer l'effet d'une non-linéarité éventuelle.

Après avoir regroupé les valeurs de toutes les séries de mesures de τ en fonction de la densité moléculaire n en moyennant celles-ci sur les intervalles de pression constante (voir Figure 4.8), nous avons appliqué un ajustement quadratique pondéré sur l'ensemble des données. Le résultat est reporté sur la Figure 4.10. Les valeurs des ajustements sur l'ensemble des données sera discutée plus loin (sous section 4.2.5).

4.2.4 Analyse d'erreurs

La plus part des sources d'incertitude ont été évoquées dans la section 3.2, on réalise maintenant un bilan des erreurs affectant la mesure de la section efficace d'absorption. Sauf mention spécifique, toutes les imprécisions discutées ici sont données à un écart type (intervalle de confiance de 68 %)

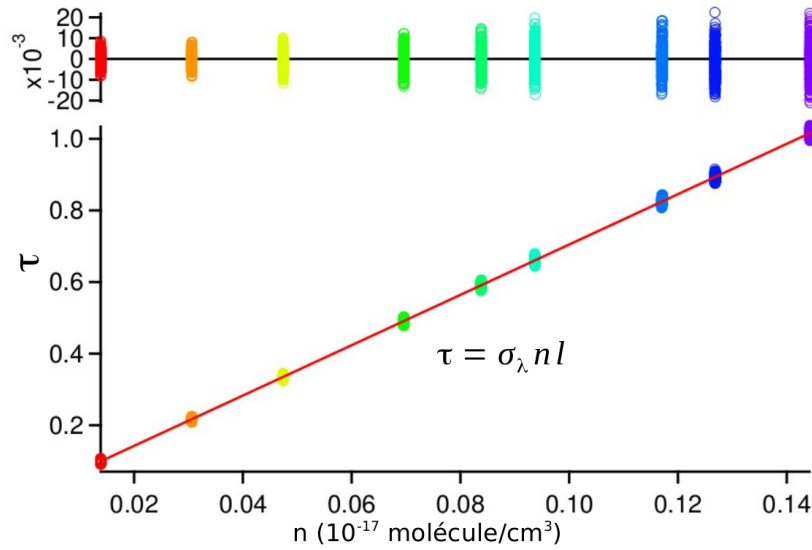


Figure 4.9 – La densité optique τ en fonction de la densité moléculaire n . Chaque couleur signifie une condition (p, T) différente de mesure. La droite rouge représente la régression linéaire passant par ces points en prenant en compte une pondération par l'écart type des données. En haut le résidu de l'ajustement.

Date	σ_λ (en 10^{-17} cm^2)	nombre de points
15/06/12 pm	1,5147	6
18/06/12 pm	1,5104	5
19/06/12 am	1,5117	7
19/06/12 pm	1,5147	6
20/06/12 am	1,5153	7
20/06/12 pm	1,5147	8
21/06/12 am	1,5118	5
21/06/12 pm	1,5160	7
22/06/12 pm	1,5105	8
27/06/12 pm	1,5162	7
moyenne	$1,5137 \pm 0,0046$	$(N = 10)$

Table 4.2 – Résultats bruts des mesures individuelles de section efficace du styrène à la raie du mercure à 253,65 nm, avant correction des biais systématiques. Les valeurs sont le résultat d'une régression linéaire passant par l'origine divisé par la longueur du chemin optique. Le chemin optique valait $l = 46,623(51) \text{ mm}$. L'incertitude donnée pour la moyenne est deux fois l'écart type sur l'ensemble des valeurs et ne comprend pas encore les corrections systématiques.

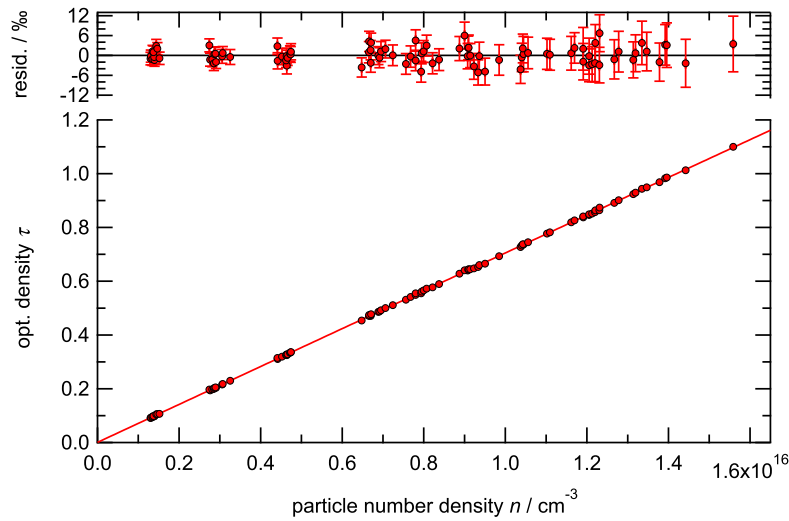


Figure 4.10 – Ensemble des mesures de densité optique τ . La droite est donnée pour un ajustement linéaire avec un offset variable et une prise en compte de l'erreur sur τ et n . Les incertitudes de chaque point sont données sur le graphe des résidus.

Chemin optique l :

Comme vue dans la partie 3.2.4, la seule source notable d'incertitude vient de la mesure la longueur de la cuve. On a une longueur géométrique de cuve $l' = 46,532(51)$ mm, d'où un chemin optique $l = 46,623 \pm 0,051$ mm déterminé avec une incertitude relative de $1,1 \cdot 10^{-3}$.

Pression p :

- *Précision de la jauge.* Comme vu dans la partie 4.1 la précision de la jauge $5 \cdot 10^{-4}$, fournie par le constructeur, est impactée par la stabilité en température de l'expérience. Après test, l'incertitude relative est de $8 \cdot 10^{-4}$ dans les conditions de notre expérience. C'est une incertitude relative de distribution rectangulaire ce qui donne une incertitude standard relative² de $5 \cdot 10^{-4}$.
- *Transpiration thermique.* Cet effet non-linéaire a été corrigé comme expliqué dans la section 4.1.4. L'incertitude relative sur les basses pressions (entre 6 et 12 Pa) après correction est de $6 \cdot 10^{-4}$. Cet effet ne concerne que les points obtenus à basse pression.
- *Impuretés.* La pression partielle de styrène est extraite de la pression totale par le facteur de fraction molaire $(1 - \epsilon)$. Ce facteur représente le taux d'impuretés de l'échantillon. Il est, dans notre cas, la principale cause d'incertitude sur la pression partielle du styrène. L'échantillon utilisé provient de Sigma-Aldrich qui le garantit pur à plus de 99%. Pour l'étude des erreurs nous avons considéré que nous avons équiprobabilité de concentration entre 99% et 100%. Nous avons retenu la valeur

2. En utilisant les équations de "Évaluation des données de mesure — Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure" [76] pour une statistique rectangulaire.

moyenne de 99,5% pour la concentration en styrène avec une incertitude standard relative sur $(1 - \epsilon)$ de $3,4 \cdot 10^{-3}$. Soit $\epsilon = 5,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$.

Température T :

La seule source notable d'incertitude sur la température est la présence d'un gradient dans la cuve conduisant à une incertitude absolue de 0,25 K. En considérant encore une fois une incertitude de distribution rectangulaire, on trouve une incertitude standard relative de $5 \cdot 10^{-4}$.

La densité optique τ et les intensités I_1 et I_2 :

D'après l'équation (3.12) donnant la détermination des intensités I et I_0 à partir des intensités mesurées sur les deux voies I_1 et I_2 par les photodiodes, on obtient la densité optique τ sous la forme :

$$\tau = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \ln \left(\frac{\left(\frac{I_2 - I_{2offset}}{I_1 - I_{1offset}} \right)_0}{\left(\frac{I_2 - I_{2offset}}{I_1 - I_{1offset}} \right)} \right) \quad (4.4)$$

en rappelant que le terme représentant I_0 provient de l'interpolation des mesure des intensités sur les deux voies lorsque la cellule est vide. Rappelons aussi que la voie 1 mesure l'intensité délivrée par la lampe au mercure. Il est raisonnable de supposer que les variations sur cette voie de mesure sont proches que l'on ait du gaz dans la cellule ou pas, ce qui permet de simplifier τ :

$$\tau = \ln \left(\frac{I_{20} - I_{2offset}}{I_2 - I_{2offset}} \right) \quad (4.5)$$

avec I_{20} représentant la ligne de base d'origine extraite de l'interpolation.

En utilisant la propagation des incertitudes, on obtient pour l'incertitude sur τ , $\Delta\tau$, l'expression suivante :

$$\Delta\tau^2 = \frac{(1 - e^\tau)^2 \Delta I_{2offset}^2 + e^{2\tau} \Delta I_2^2 + \Delta I_{20}^2}{(I_{20} - I_{2offset})^2} \quad (4.6)$$

On note que la valeur de l'offset $I_{2offset}$ est très petite devant la ligne de base I_{20} . On peut alors réécrire l'équation (4.6) sous une forme fonction des trois sources d'incertitude, la variabilité de l'offset, le bruit et la variabilité de l'interpolation sur la ligne de base.

$$\Delta\tau^2 = (1 - e^\tau)^2 \left(\frac{\Delta I_{2offset}}{I_{20}} \right)^2 + e^{2\tau} \left(\frac{\Delta I_2}{I_{20}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I_{20}}{I_{20}} \right)^2 \quad (4.7)$$

Ces trois termes sont discutés ci-dessous.

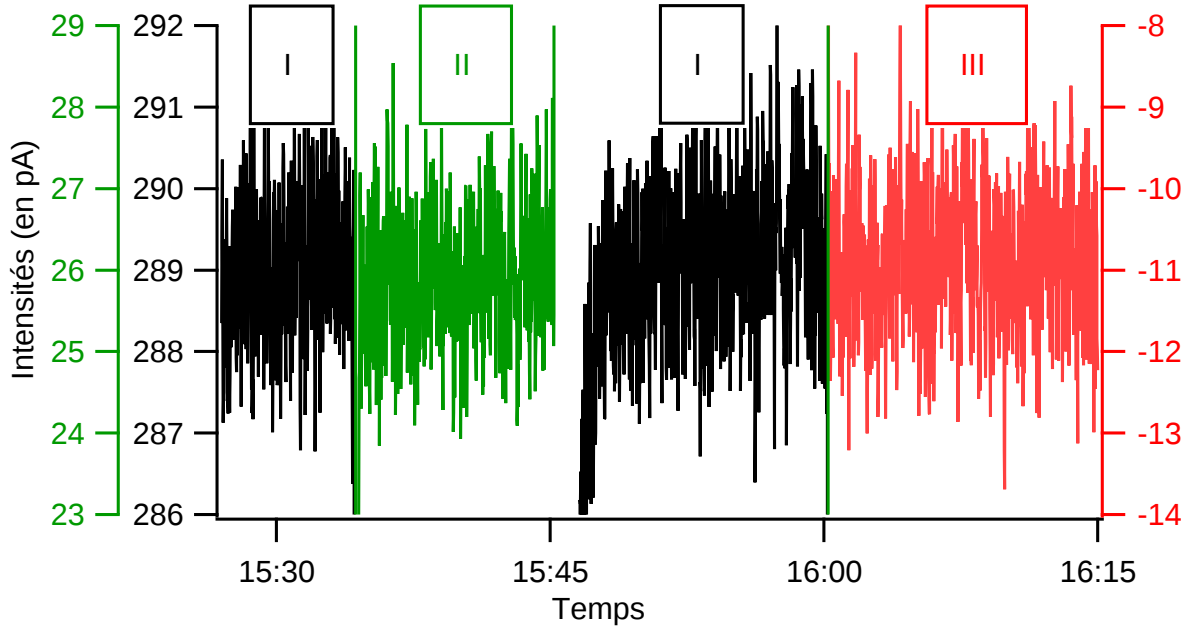


Figure 4.11 — Représentation de quatre périodes successives de mesure d'intensité par la photodiode 2, en noir les intensités de la ligne de base I_{20} , en vert une mesure d'intensité en absorption I_2 (65% d'absorption) et en rouge la mesure de l'offset $I_{2offset}$. Chaque période a été centrée sur sa valeur moyenne et affichée dans une gamme de ± 3 pA.

- *Le bruit électronique sur la ligne de mesure* Une étude sur l'erreur absolue de l'intensité mesurée sur la voie 2, I_2 ou I_{20} (en présence de gaz ou à vide respectivement), a montré que le bruit de mesure sur les photodiodes ne dépendait pas de l'absorption, comme on peut le voir sur la Figure 4.11. Cela signifie que le bruit mesuré ne dépend que de l'électronique de mesure. Ceci est confirmé par l'allure du signal mesuré sur la voie 2 en absence de lumière (offset). Nous avons estimé le rapport $\Delta I_2 / I_{20}$ à $0,7 \cdot 10^{-3}$ en relatif, dans les conditions d'exploitation de la Figure 4.10. Cette valeur est bien plus faible que ce que l'on peut estimer en regardant la Figure 4.11 du fait qu'un point de mesure est le résultat d'une moyenne temporelle des intensités mesurées. Le bruit n'est à prendre en compte que pour la mesure d'intensité en absorption, où le terme en exponentiel de τ représente la diminution du rapport signal sur bruit avec l'augmentation de la densité optique.
- *La variabilité du courant d'obscurité des photo-diodes de détection.*
Le courant d'obscurité sur les deux photodiodes au silicium intervient dans l'estimation de l'incertitude *via* $\Delta I_{2offset}$. Son évaluation a lieu à la fin de chaque série de mesures sur une durée d'environ dix minutes. Sur 4 heures, on observe une instabilité de ce courant qui se traduit par une dérive et parfois des sauts d'intensité. Nous avons donc étudié la variabilité de ce courant d'obscurité. Nous trouvons une variation relative sur les voies de détection I_1 de l'ordre de 10^{-4} et

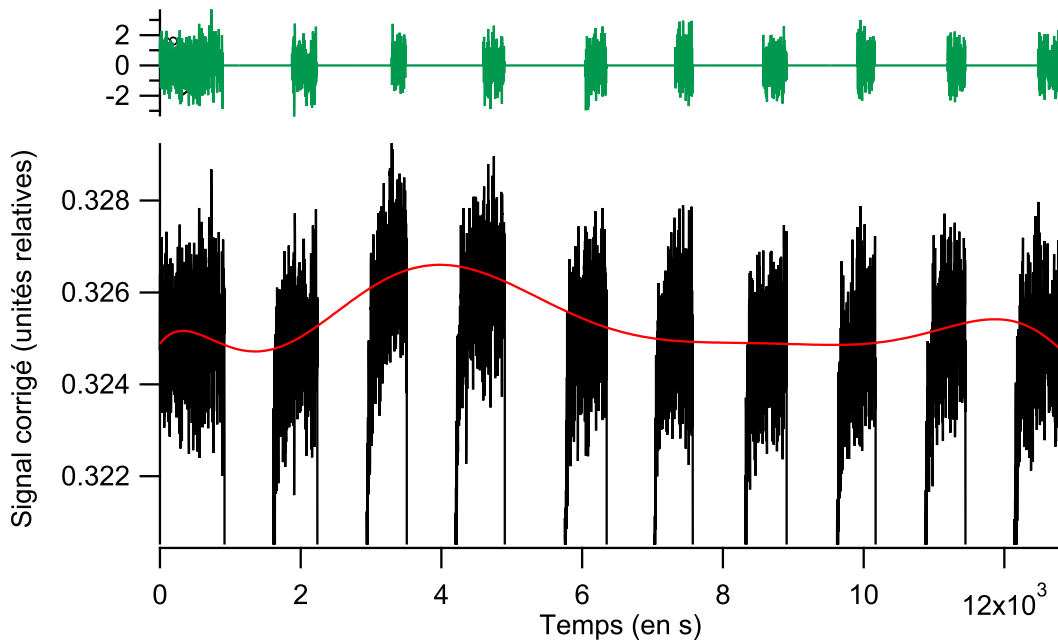


Figure 4.12 – Graphique d’une ligne de base (en noire), de son interpolation (en rouge) et de son résidu (en vert) en fonction du temps, au cours d’une mesure. Les courbes sont sans unité, c’est la représentation de I_2/I_1 corrigé des offsets.

sur la voie I_2 de l’ordre de 10^{-3} . Nous considérons alors que la variabilité sur I_1 est négligeable. En prenant la variabilité au cours d’une journée on trouve pour I_2 une variabilité relative moyenne $\Delta I_{2offset}/I_{20}$ de $2,8 \cdot 10^{-3}$.

- *Variabilité de l’interpolation sur la ligne de base*

Lors du traitement des données, plutôt que de déterminer I_{20} sur les deux mesures à vide encadrant une mesure en absorption, nous avons choisi un ajustement global de toutes les mesures à vide qui donnera le I_{20} correspondant à chaque mesure en absorption. Cela a l’avantage de rendre automatisable le traitement des données. Par contre, du fait du grand nombre de points, nous sommes obligés d’utiliser un polynôme de fort degré (généralement 9) et cela entraîne une variabilité importante, illustré sur la Figure 4.12. Pour estimer la valeur de cette variabilité, nous avons pris les *extrema* des ajustements polynomiaux. Nous trouvons $\Delta I_2/I_{20} = 1,6 \cdot 10^{-3}$.

4.2.5 Estimation de la section efficace d’absorption du styrène

Nous retrouvons la section efficace à partir de la pente b de l’ajustement linéaire de la densité optique en fonction de la densité particulaire (cf Figure 4.10) en tenant compte des impuretés :

Paramètre	Valeur	Incertitude élargie
b en cm^3 , c en cm^6		
<i>Ajustement linéaire ($y = a + bx$) avec erreur en x et y</i>		
a	$0,97.10^{-3}$	$1,07.10^{-3}$
b	$7,0413.10^{-17}$	$1,79.10^{-19}$
<i>Ajustement linéaire ($y = a + bx$) avec erreur en y</i>		
a	$0,97.10^{-3}$	$1,07.10^{-3}$
b	$7,0413.10^{-17}$	$1,79.10^{-19}$
<i>Ajustement quadratique ($y = a + bx + cx^2$) avec erreur en y</i>		
a	$0,61.10^{-3}$	$1,71.10^{-3}$
b	$7,0586.10^{-17}$	$6,64.10^{-19}$
c	$-1,38.10^{-35}$	$5,11.10^{-35}$

Table 4.3 — Valeurs des paramètres des trois ajustements. Les incertitudes sur les paramètres ajustés sont données pour un intervalle de confiance de 95%.

$$\sigma = \frac{b}{l(1 - \epsilon)} \quad (4.8)$$

L'incertitude obtenue sur la pente b prend en compte toutes les sources d'incertitude de mesures sur p et T et sur les intensités lumineuses. En détail, nous avons fait un ajustement linéaire avec prise en compte des incertitudes sur les deux variables n et τ . La procédure d'ajustement utilisée par le logiciel Igor Pro v6 (Wavemetrics Inc.) étant sujette à caution, nous avons vérifié la validité du calcul d'ajustement en nous appuyant sur l'article de Krystek et al. [77]. En particulier, nous n'avons pas constaté de différence notable entre nos paramètres d'ajustement linéaire et ceux de Krystek et al. basés sur les données de Pearson et York [78, 79]. D'autre part, nous avons effectué l'ajustement linéaire en tenant compte uniquement de l'incertitude sur τ et le coefficient directeur obtenu n'était pas significativement différent de celui obtenu en tenant compte des incertitudes sur τ et n (voir Table 4.3). Nous avons ensuite fait un ajustement polynomial de degré 2, en gardant seulement les incertitudes sur la densité optique, pour tester une non-linéarité éventuelle. Pour les trois ajustements seul le coefficient de degré 1 était significatif. Les résultats des différents ajustements sont donnés dans la Table 4.3.

L'ajustement linéaire conduit à la valeur $b = 7,041(18).10^{-17} \text{ cm}^3$, avec un intervalle de confiance de 95%.

Puis en tenant compte de l'incertitude liée à l'impureté, nous avons obtenu la valeur corrigée $\sigma \cdot l = 7,076(39).10^{-17} \text{ cm}^3$. On obtient alors une section efficace d'absorption du styrène à 253,65 nm de :

$$\sigma_{UV} = 1,521(9).10^{-17} \text{ cm}^2$$

L'intervalle de confiance est de 95%. Cette valeur expérimentale de section efficace d'absorption dans l'UV est bien meilleure que celle d'Etzkorn [39] qui trouvait une section

efficace entre 1,3 et $1,6 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$. En disposant d'un échantillon de gaz d'une plus grande pureté et d'un meilleur contrôle des courants d'obscurité sur les photo-détecteurs et d'une meilleure stabilité de la ligne de base, on pourrait améliorer davantage ce résultat.

Conclusion

Nous disposons maintenant d'un photomètre UV permettant des mesures absolues de sections efficaces d'absorption à la raie du mercure à 253,65 nm. Avec celui-ci nous avons déjà mesuré la section efficace du styrène $\sigma_{253,65\text{nm}} = 1,521(9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. L'incertitude indiquée pour un intervalle de confiance de 95 % tient compte des biais systématiques et correspond à une exactitude relative de 0,6% . Pour ce travail en forte absorption, nous avons validé l'approche de Šetina [69] sur la transpiration thermique de gaz à faible écart de température pour la première fois pour une molécule NMHC³, le styrène. Notre étude a démontré qu'on peut déterminer la section efficace avec une exactitude relative meilleure que 1 % (95% de confiance). Si l'on s'intéresse à l'ozone, on peut voir que comme dans notre étude du styrène, une des plus grandes sources d'incertitude concerne les impuretés. La présence d'un spectromètre de masse en jet moléculaire, nous permet la caractérisation de ces impuretés et nous assure leur mesure avec une grande précision. Une étude précédente [52] a utilisé un spectromètre de masse similaire et a obtenu des résultats avec une incertitude de 0,7% (68% de confiance). Si l'on regarde les sources d'imprécision de cette expérience, on trouve 0,2% pour les impuretés et 0,4% pour le bruit. La première est du même ordre de grandeur que dans l'étude du styrène (ramenée à un intervalle de confiance de 95%) et la seconde a presque disparu dans notre étude. Pour cette raison, on peut considérer que l'utilisation de notre photomètre pour les mesures de section efficace de l'ozone améliorera par un facteur deux, voire plus, l'incertitude de 2.12 % (95% de confiance) de la valeur actuellement recommandée [48].

La prochaine étape sera la mesure de la section efficace de l'isotope principal de l'ozone ($^{16}\text{O}_3$), ainsi que les sections efficaces des différents isotopologues de l'ozone en couplant le photomètre à notre spectromètre de masse en jet moléculaire. Ceci permettra d'obtenir des données expérimentales sur d'éventuels effets isotopiques dans la photodissociation de l'ozone dans la bande de Hartley. Rappelons que les mesures atmosphériques ainsi que les calculs théoriques prédisent ces effets, mais soit avec une précision insuffisante soit en supposant des hypothèses simplificatrices. Une confirmation par mesure directe est donc nécessaire et attendue.

D'autre part, l'aspect portatif et adaptable, grâce aux fibres optiques, de notre photomètre nous permet d'envisager des mesures de sections efficaces d'autres composés, par

3. NMHC – acronyme anglais pour « Non-Methane Hydro-Carbon » qui signifie un hydrocarbure autre que le méthane.

exemple les composés aromatiques dans l’UV. En fonction de la stabilité des composés étudiés, les sections efficaces pourraient être déterminées de façon beaucoup plus exacte que par les méthodes résolues en fréquence. Notons qu’une étude récente par spectroscopie en transformée de Fourier a montré des écarts de section efficace pour 5 COVs jusqu’à une trentaine de pour-cent (dans les offsets et/ou des facteurs de gain) entre des mesures publiées dans les 20 dernières années [80]. La mesure photométrique pourra ainsi apporter des valeurs de référence avec lesquelles d’autres mesures (résolues en longueur d’onde) pourraient être validées.

En utilisant les résultats de Etzkorn *et al.* [39] ou de Fally *et al.* [80] (plus précis mais moins de composés étudiés), nous avons répertorié dans un tableau des molécules aromatiques susceptibles d’être étudiées avec notre photomètre pour obtenir des sections efficaces de grande précision :

Molécule	Section efficace σ (en cm^2)	Longueur de cellule (en cm)	Gamme de pression (en hPa)		Pression de vapeur saturante (en hPa)
benzène	$3,1 \cdot 10^{-19}$ ^c	30	0,33	– 13	100
toluène	$2,4 \cdot 10^{-19}$ ^c	30	0,33	– 13	29
ethylbenzène	$5,1 \cdot 10^{-19}$ ^d	30	0,13	– 7	10
o-xylène	$5,0 \cdot 10^{-19}$ ^c	30	0,13	– 7	8
m-xylène	$4,2 \cdot 10^{-19}$ ^c	30	0,13	– 7	8
p-xylène	$5,8 \cdot 10^{-19}$ ^c	30	0,26	– 8	8
mésithylène ^a	$3,6 \cdot 10^{-19}$ ^d	100	0,03	– 2	2,1
phénol ^b	$9,5 \cdot 10^{-19}$ ^d	100	0,01	– 0,4	0,47
m-cresol ^b	$1,1 \cdot 10^{-18}$ ^d	100	0,01	– 0,13	0,13
o-cresol ^b	$1,4 \cdot 10^{-18}$ ^d	100	0,01	– 0,13	0,13

^a Due à une pression de vapeur saturante réduite, l’incertitude de cette mesure sera plus importante, même avec une cellule d’absorption de longueur 1 m.

^b Vue la faible pression de vapeur saturante des alcools aromatiques, l’incertitude de ces mesures sera plus importante, même avec une cellule d’absorption de longueur 1 m.

^c Fally *et al.* [80]

^d Etzkorn *et al.* [39]

Table 4.4 – *Tableau des composés organiques pouvant être étudiés avec le photomètre et le Baratron à 10 Torr. Les sections efficaces sont données à 254 nm et les pressions de vapeur saturantes sont à 20°C. Notons que la cellule actuelle dispose de deux voies optiques, une de longueur de 5 cm et l’autre d’une longueur de 30 cm.*

En changeant le filtre interférentiel ou en utilisant d’autres sources monochromatiques ou quasi-monochromatiques (laser He-Ne, diode lasers, lampes à Ne ou Ar) il est bien sûr possible de mesurer les sections efficaces d’absorption à d’autres longueurs d’onde.

Annexe A

Facteur de forme dans le chemin optique l

On appelle facteur de forme γ le facteur correctif à appliquer au chemin optique dû à la géométrie du faisceau.

A.1 Description du problème

Dans le cadre de la loi de Beer-Lambert on assimile le chemin optique à la distance que parcourt le faisceau dans la cuve. En faisant ce choix de simplification, nous faisons deux hypothèses implicites sur le faisceau de lumière dans l'enceinte de la cuve. La première est que le faisceau est homogène en intensité sur toute section parallèle aux fenêtres d'entrée, et la deuxième est que tous les rayons sont parallèles.

Pour ce qui suit nous considérons que la première hypothèse est valide. Pour s'en assurer nous avons placé un diaphragme sur le parcours optique. Notre faisceau lumineux est créé par une source lumineuse quasi-ponctuelle (sortie de la fibre optique) au foyer objet d'une lentille. Ce faisceau n'est *a priori* pas parfaitement parallèle, nous partons donc de l'hypothèse que le faisceau est conique, de demi-angle au sommet θ_0 ¹. Nous supposons que l'axe de symétrie du cône est confondu avec l'axe optique.² Nous faisons aussi l'hypothèse que les deux fenêtres sont parallèles entre elles. Nous allons maintenant faire le développement mathématique qui nous permettra de connaître le facteur correctif pour le chemin optique.

1. On distingue la constante θ_0 et θ la variable qui lui est rattaché.

2. Le caractère parallèle est suffisant pour la suite.

A.2 Calcul du chemin optique pour un rayon

On se place dans un repère sphérique (O, r, θ, ϕ) centré sur le point focal du faisceau. Du point de vue du repère cartésien, l'axe z est confondu avec l'axe optique et l'axe x est coplanaire avec les fenêtres. La Figure A.1 représente différentes vues du faisceau de manière à poser le problème. l_e et l_s sont les distances, le long de l'axe optique, entre la fenêtre d'entrée (respectivement de sortie) et le centre du repère. Les fenêtres sont inclinées d'un angle α par rapport à l'axe y . On rappelle la correspondance d'un vecteur entre le repère cartésien et le repère sphérique.

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \end{pmatrix}$$

L'équation des plans des fenêtres est en coordonnées cartésiennes :

$$-y \sin \alpha + z \cos \alpha = l_e \cos \alpha \quad (\text{A.1})$$

pour la première fenêtre.

$$-y \sin \alpha + z \cos \alpha = l_s \cos \alpha \quad (\text{A.2})$$

pour la deuxième fenêtre.

On peut alors exprimer les équations des plans à l'aide des coordonnées sphériques :

$$-r \sin \alpha \sin \theta \sin \phi + r \cos \alpha \cos \theta = l_e \cos \alpha \quad (\text{A.3})$$

pour la première fenêtre.

$$-r \sin \alpha \sin \theta \sin \phi + r \cos \alpha \cos \theta = l_s \cos \alpha \quad (\text{A.4})$$

pour la deuxième fenêtre.

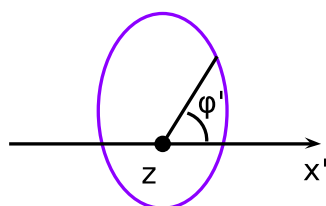
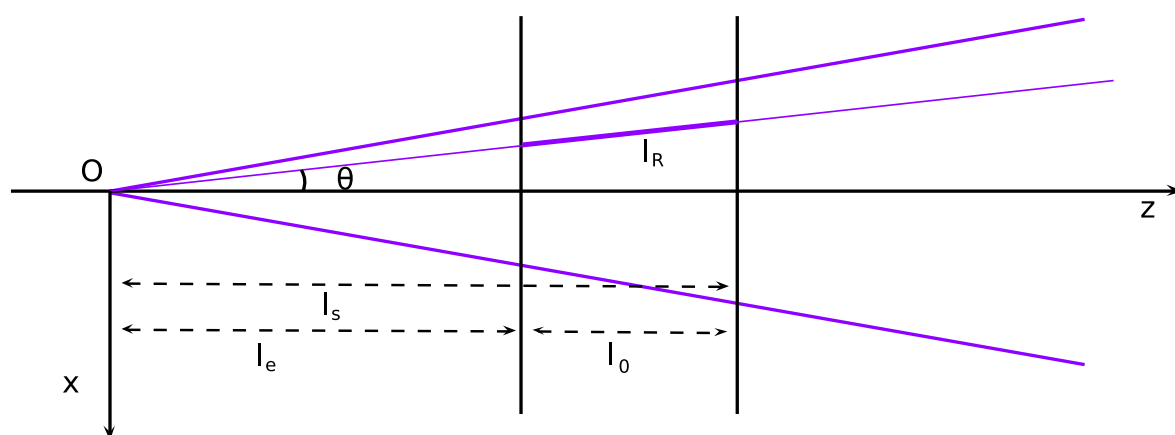
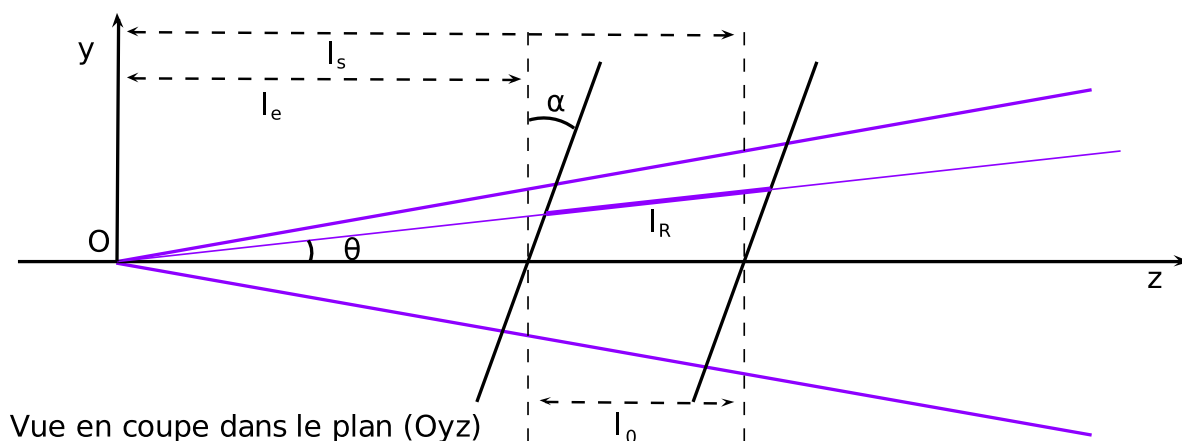
Si on considère un rayon émis en O , son intersection avec la première et deuxième fenêtre se fait pour un même θ et un même ϕ . Chaque couple θ, ϕ définit une distance à l'origine r_1 et r_2 pour les deux fenêtres. On peut alors définir le chemin optique l_R du rayon considéré par la distance qu'il parcourt dans la cuve, soit $l_R = |r_1 - r_2|$.

$$l_R = |l_e - l_s| \frac{\cos \alpha}{A} \quad (\text{A.5})$$

avec $A = \cos \alpha \cos \theta - \sin \alpha \sin \theta \sin \phi$, ce qui peut se réécrire sous la forme :

$$l_R = l_0 \frac{\cos \alpha}{A} \quad (\text{A.6})$$

Ce qui peut être simplifié :



Intersection du faisceau
avec une fenêtre

Figure A.1 – Représentation schématique d'un faisceau divergent passant dans la cuve dans différents plans.

$$\frac{l_R}{l_0} = (\cos \theta (1 - \tan \alpha \tan \theta \sin \phi))^{-1} \quad (\text{A.7})$$

A.3 Calcul du facteur de forme du faisceau

Le facteur de forme du faisceau γ est obtenu en moyennant sur tous les rayons, c'est-à-dire en intégrant sur les angles tous les rayons et en normalisant par l'angle solide sous lequel sont vues les fenêtres depuis le point source O.

Une façon de définir tous les rayons est de considérer l'angle solide du cône du faisceau en sphérique. Les bornes d'intégration pour θ seront $[0; \theta_0]$. Les bornes d'intégration pour ϕ seront $[0; 2\pi]$. On peut les remplacer par $[-\pi; \pi]$ vu la périodicité de la fonction de ϕ à intégrer.

Le facteur de normalisation est l'angle solide sous lequel est vue la fenêtre depuis le point source O :

$$\int_0^{\theta_0} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \theta d\phi d\theta = 2\pi(1 - \cos \theta_0)$$

Nous appelons $F(\theta_0, \alpha)$ l'intégrale non-normalisée du rapport l_R/l_0 sur l'angle solide du faisceau :

$$F(\theta_0, \alpha) = \int_0^{\theta_0} \tan \theta \left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\phi}{1 - \tan \alpha \tan \theta \sin \phi} \right) d\theta \quad (\text{A.8})$$

En faisant des changements de variables sur $\phi : u = \tan(\phi/2)$, $x = u - \tan \alpha \tan \theta$ et $y = x(1 - (\tan \alpha \tan \theta)^2)^{-1/2}$, on aboutit à :

$$\begin{aligned} F(\theta_0, \alpha) &= \int_0^{\theta_0} \frac{2 \tan \theta}{\sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1 + y^2} \right) d\theta \\ &= 2\pi \int_0^{\theta_0} \frac{\tan \theta}{\sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha}} d\theta \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

On remarque que :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha} \right) = \frac{-\tan^2 \alpha \tan \theta}{\cos^2 \theta \sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha}} \quad (\text{A.10})$$

En passant par une intégration par partie :

$$\begin{aligned}
F(\theta_0, \alpha) &= \frac{2\pi}{\tan^2 \alpha} \left(\left[-\cos^2 \theta \sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha} \right]_0^{\theta_0} \right. \\
&\quad \left. - 2 \int_0^{\theta_0} \cos \theta \sin \theta \sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha} \, d\theta \right) \\
&= \frac{2\pi}{\tan^2 \alpha} \left(1 - \cos^2 \theta_0 \sqrt{1 - \tan^2 \theta_0 \tan^2 \alpha} \right. \\
&\quad \left. - 2 \int_0^{\theta_0} \cos \theta \sin \theta \sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha} \, d\theta \right) \tag{A.11}
\end{aligned}$$

On note I l'intégrale restante à calculer :

$$\begin{aligned}
I &= 2 \int_0^{\theta_0} \cos \theta \sin \theta \sqrt{1 - \tan^2 \theta \tan^2 \alpha} \, d\theta \\
&= 2 \int_0^{\theta_0} \frac{\sin \theta}{\cos \alpha} \sqrt{\cos^2 \theta \cos^2 \alpha - \sin^2 \theta \sin^2 \alpha} \, d\theta \\
&= 2 \int_0^{\theta_0} \frac{\sin \theta}{\cos \alpha} \sqrt{\cos^2 \theta - \sin^2 \alpha} \, d\theta \\
&= \frac{2}{\cos \alpha} \int_{\cos \theta_0}^1 \sqrt{x^2 - \sin^2 \alpha} \, dx \tag{A.12}
\end{aligned}$$

La primitive de cette fonction est donnée dans le Abramowitz[81] :

$$\int \sqrt{x^2 - a^2} \, dx = \frac{x}{2} \sqrt{x^2 - a^2} - \frac{a^2}{2} \ln |x + \sqrt{x^2 - a^2}| \tag{A.13}$$

soit :

$$\begin{aligned}
I &= \frac{2}{\cos \alpha} \left[\frac{x}{2} \sqrt{x^2 - \sin^2 \alpha} - \frac{\sin^2 \alpha}{2} \ln |x + \sqrt{x^2 - \sin^2 \alpha}| \right]_{\cos \theta_0}^1 \\
&= 1 - \frac{\cos \theta_0}{\cos \alpha} \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \alpha} - \frac{\sin^2 \alpha}{\cos \alpha} \ln \left(\frac{1 + \cos \alpha}{\cos \theta_0 + \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \alpha}} \right) \tag{A.14}
\end{aligned}$$

On trouve alors la valeur de $F(\theta_0, \alpha)$ en réinjectant dans l'équation (A.11). Après quelques simplifications :

$$F(\theta_0, \alpha) = 2\pi \cos \alpha \ln \left(\frac{1 + \cos \alpha}{\cos \theta_0 + \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \alpha}} \right) \quad (\text{A.15})$$

Une fois normalisé par l'angle solide, on obtient le facteur de forme :

$$\gamma(\theta_0, \alpha) = \frac{\cos \alpha}{1 - \cos \theta_0} \ln \left(\frac{1 + \cos \alpha}{\cos \theta_0 + \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \sin^2 \alpha}} \right) \quad (\text{A.16})$$

L'expression obtenue ne dépend plus que des paramètres de l'expérience : α l'angle d'incidence du faisceau dans la cellule d'absorption et θ_0 le demi angle de convergence (respectivement divergence) du faisceau.

On peut aussi regarder l'écart au faisceau parallèle avec le développement limité en 0 de $(\theta_0 + \alpha)$ pour $\gamma - 1$:

$$\gamma - 1 = \frac{\theta_0^2}{4} + \frac{\theta_0^2}{4} \alpha^2 + \frac{\theta_0^4}{16} + O((\theta_0 + \alpha)^6) \quad (\text{A.17})$$

Tant que l'on reste dans le cas d'angles très petits devant 1 ($\alpha < 100$ mrad et $\theta_0 < 150$ mrad), le premier terme non-nul est une approximation acceptable (deux chiffres significatifs) de l'écart au cas du faisceau parallèle.

$$\gamma - 1 = \frac{\theta_0^2}{4} + O((\theta_0 + \alpha)^4) \quad (\text{A.18})$$

A.4 Le facteur de forme dans notre expérience

Avant de calculer le facteur de forme dans notre expérience, il nous faut déterminer les deux angles.

L'angle α est donné dans la partie 3.2, $\alpha = 62,8$ mrad.

Mesure de θ_0

Pour ce faire, j'ai mesuré le rayon du faisceau UV en trois points du voisinage la cuve. Pour remonter à cette valeur j'ai fait une mesure d'intensité I transmise du faisceau coupé par une lame de rasoir. En faisant évoluer la lame perpendiculairement au faisceau l'intensité lumineuse varie avec la position x de la lame. La Figure A.2 est la photo du dispositif de mesure.

L'intensité a trois régimes en fonction des positions de la lame. Dans le premier régime la lame ne coupe pas le faisceau : $I(x) = I_{max}$. Dans le deuxième régime la lame coupe progressivement le faisceau. Et dans le dernier régime la lame coupe entièrement le faisceau : $I(x) = I_{min}$. I_{min} est un offset des diodes de détection.

Dans la zone où l'intensité varie avec la position, l'intensité mesurée résulte du produit de l'intensité maximum réelle $I_{max} - I_{min}$ avec le rapport de la surface de section non-

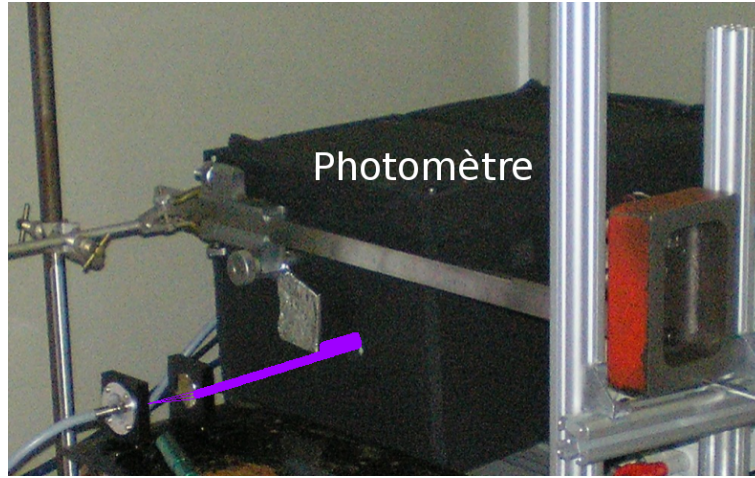


Figure A.2 – Photo de l'expérience de mesure du rayon.

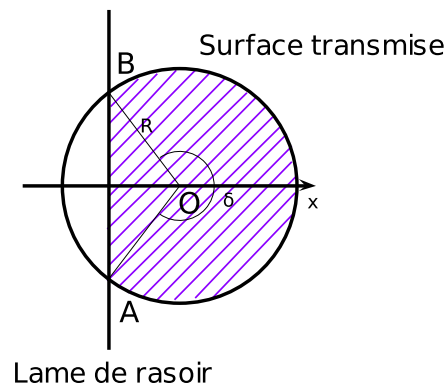


Figure A.3 – Représentation de la coupe d'un faisceau par une lame de rasoir.

coupée par la surface de section totale à la position considérée.

Si on place le repère au centre du faisceau et que l'on fait un changement de variable de telle sorte que le nouveau rayon $R' = 1$ (comme sur la Figure A.3). L'aire du faisceau non coupé est séparable en deux parties, l'aire sous l'arc de cercle et le triangle isocèle. Le facteur représentant le rapport des aires en fonction de x s'écrit :

$$\frac{1}{\pi} \left(\arccos x - \frac{\sin(2 \arcsin x)}{2} \right) \quad (\text{A.19})$$

En utilisant la notation complexe du sinus et la notation logarithmique de l'arc-sinus, on peut récrire le facteur sous la forme³ :

$$\frac{1}{\pi} \left(\arccos x - x\sqrt{1-x^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

3. La simplification a été faite avec le logiciel de calcul libre : Maxima

C'est cette forme que nous avons utilisée pour les ajustements. Une fois les valeurs de I_{max} , premiers points, et de I_{min} , derniers points, calculées, l'ajustement repose sur la valeur de x_0 pour le changement de repère couplé à la valeur du rayon R pour le changement de variable $X = (x - x_0)/R$.

Comme écrit précédemment, la mesure a été faite pour trois positions sur l'axe optique. À partir des trois jeux de valeur, (rayon, distance sur l'axe optique), nous avons calculé quelle était la pente de la fonction du rayon par rapport à la distance sur l'axe optique. Le coefficient directeur de cette droite est la tangente du demi-angle de convergence (respectivement divergence).

Au final on trouve que le faisceau est divergent. Le cône a un demi angle $\theta_0 = 7,3(9)$ mrad.

En faisant l'application numérique de l'équation (A.16) avec $\alpha = 62,8$ mrad et $\theta_0 = 7,3$ mrad on trouve $\gamma \simeq 1$.

Une information importante est l'erreur faite lorsque l'on assimile γ à 1.

$$\gamma - 1 = 1,34.10^{-5} \quad (\text{A.21})$$

Vue la précision souhaitée, on peut donc s'affranchir du facteur de forme dans notre étude de la section efficace du styrène.

Bibliographie

- [1] W.M. Haynes, editor. *HandBook of chemistry and physics, 91st Edition*. CRC Press, 2010.
- [2] I.A. Katsoyiannis, S. Canonica, and U. von Gunten. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O_3/H_2O_2 and UV/H_2O_2 . *Water Research*, 45(13) :3811–3822, JUL 2011.
- [3] M.A. Khadre, A.E. Yousef, and J.G. Kim. Microbiological aspects of ozone. Applications in Food : A Review. *Journal of food sciences*, 66(9) :1242–1252, 2001.
- [4] R.G. Rice and M. DeBrum, editors. *The Ozone laundry handbook*. Lulu.com, 2011.
- [5] S.Y. Grebenshchikov, Z.-W. Qu, H. Zhu, and R. Schinke. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(17) :2044–2064, 2007.
- [6] S.A. Ndengue, .F Gatti, R. Schinke, H.-D. Meyer, and R. Jost. Absorption cross section of ozone isotopologues calculated with the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) method : I. The Hartley and Huggins bands. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(36) :9855–9863, SEP 2010.
- [7] M. Ackerman. "UV-solar radiation related to mesospheric proces", in : *Mesospheric Models and Related Experiments*. 1971.
- [8] J.C. Farman, B.G. Gardiner, and J.D. Shanklin. Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315(6016) :207–210, 1985.
- [9] Y. Té, P. Jeseck, C. Camy-Peyret, S. Payan, G. Perron, and G. Aubertin. Balloon-borne calibrated spectroradiometer for atmospheric nadir sounding. *Applied Optics*, 41 :6431–6441, 2002.
- [10] S. Chapman. A theory of upper-atmospheric ozone. *Memoirs of the Royal Meteorological Society*, 3(26), 1930.
- [11] D.J. Jacob, editor. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [12] S.P. Sander, R.R. Friedl, J.R. Barker, D.M. Golden, M.J. Kurylo, P.H. Wine, R.E. Huie, V.L. Orkin, G.K. Moortgat, C. E. Kolb, J.B. Burkholder, and J.P.D. Abbalt. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation 17*. JPL Publication, JUN 10 2011.

- [13] NOAA, NASA, and US Air Force, editors. *U.S. standard atmosphere, 1976*. NOAA, 1976.
- [14] M.H. Thiemens. History and applications of mass-independent isotope effects. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34 :217–262, 2006.
- [15] J.R. de Laeter, J.K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H.S. Peiser, K.J.R. Rosman, and P.D.P. Taylor. Atomic weights of the elements : Review 2000 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 75(6) :683–800, 2003.
- [16] M. Berglund and M.E. Wieser. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(2) :397–410, 2011.
- [17] The American Society of Limnology and Oceanography. New manuscript guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Limnology and Oceanography*, 40 :1182, 1995.
- [18] J. Aleon, F. Robert, J. Duprat, and S. Derenne. Extreme oxygen isotope ratios in the early solar system. *Nature*, 437(7057) :385–388, SEP 2005.
- [19] K. Mauersberger. Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 8(8) :935–937, 1981.
- [20] D. Krankowsky and K. Mauersberger. Atmospheric chemistry - Heavy ozone - A difficult puzzle to solve. *Science*, 274(5291) :1324–1325, NOV 1996.
- [21] C. Janssen, J. Guenther, K. Mauersberger, and D. Krankowsky. Kinetic origin of the ozone isotope effect : A critical analysis of enrichments and rate coefficients. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(21) :4718–4721, 2001.
- [22] L. Jiang and D. Babikov. A reduced dimensionality model of ozone : Semiclassical treatment of van der Waals states. *Chemical Physics Letters*, 474(4-6) :273–277, JUN 2009.
- [23] Y.Q. Gao and R.A. R. A. Marcus. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science*, 293 :259–263, JUL 13 2001.
- [24] B.C. Hathorn and R.A. Marcus. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone. II. Numerical implementation at low pressures using a loose transition state. *Journal of Chemical Physics*, 113(21) :9497–9509, DEC 1 2000.
- [25] J. Wen and M.H. Thiemens. Experimental and theoretical-study of isotope effects on ozone decomposition. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96(D6) :10911–10921, JUN 20 1991.
- [26] S.K. Bhattacharya, S. Chakraborty, J. Savarino, and M.H. Thiemens. Low-pressure dependency of the isotopic enrichment in ozone : Stratospheric implications. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D23), DEC 3 2002.
- [27] A.S. Cole and K.A. Boering. Mass-dependent and non-mass-dependent isotope effects in ozone photolysis : Resolving theory and experiments. *Journal of Chemical Physics*, 125, 2006.
- [28] D. Krankowsky, C. Janssen, and K. Mauersberger. Comment on “Low-pressure dependency of the isotopic enrichment in ozone : Stratospheric implications” by S. K. Bhattacharya et al. . *Journal of Chemical Physics*, 113(21) :9497–9509, DEC 1 2000.

- [29] C.E. Miller, R.M. Onorato, M.C. Liang, and Y.L. Yung. Extraordinary isotopic fractionation in ozone photolysis. *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- [30] D. Krankowsky, P. Laemmerzahl, K. Mauersberger, C. Janssen, B. Tuzson, and T. Roeckmann. Stratospheric ozone isotope fractionations derived from collected samples. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D8), APR 17 2007.
- [31] Y.L. Yung, W.B. Demore, and J.P. Pinto. Isotopic exchange between carbon-dioxide and ozone via $O(^1D)$ in the stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 18(1) :13–16, JAN 1991.
- [32] C.A.M. Brenninkmeijer, C. Janssen, J. Kaiser, T. Rockmann, T.S. Rhee, and S.S. Assonov. Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds. *Chemical Reviews*, 103(12) :5125–5161, DEC 2003.
- [33] École d’été internationale de physique spatiale. *L’atmosphère moyenne et les observations spatiales*. Cépaduès-Éditions, 1991.
- [34] Directive 1999/13/CE du conseil. *Journal officiel des Communautés européennes*, (L85) :4, MAR 11 1999.
- [35] A.J. Haagen-Smit. Chemistry and physiology of Los Angeles SMOG. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6) :1342–1346, JUN 1952.
- [36] C. Penard-Morand and I. Annesi-Maesano. Allergic respiratory diseases and outdoor air pollution. *Revue des maladies respiratoires*, 25(8) :1013–1026, OCT 2008.
- [37] M.F. Domergue and P. Louguet. The effects of ozone air-pollution on plants. *Année biologique*, 19(3) :289–330, 1980.
- [38] B. T. Jobson, R. A. Volkamer, E. Velasco, G. Allwine, H. Westberg, B. K. Lamb, M. L. Alexander, C. M. Berkowitz, and L. T. Molina. Comparison of aromatic hydrocarbon measurements made by PTR-MS, DOAS and GC-FID during the MCMA 2003 Field Experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(4) :1989–2005, 2010.
- [39] T. Etzkorn, B. Klotz, S. Sørensen, I.V. Patroescu, I. Barnes, K.H. Becker, and Platt U. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atmospheric Environment*, 33 :525–540, FEB 1999.
- [40] M.W. Sigrist, editor. *Air monitoring by spectroscopic techniques*. John Wiley & Sons, INC, 1994.
- [41] J.P. Burrows, M. Weber, M. Buchwitz, V. Rozanov, A. Ladstätter-Weissenmayer, A. Richter, R. DeBeek, R. Hoogen, K. Bramstedt, K.U. Eichmann, and M. Eisinger. The global ozone monitoring experiment (GOME) : Mission concept and first scientific results. *Journal of the Atmospheric Science*, 56(2) :151–175, JAN 15 1999. Conference on Global Measurement Systems for Atmospheric Composition, Toronto, Canada, May, 1997.
- [42] K. Mauersberger, D. Hanson, J. Barnes, and J. Morton. Ozone vapor-pressure and absorption cross-section measurement -Introduction of an ozone standard. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 92(D7) :8480–8482, JUL 1987.

- [43] W.N. Hartley. On the absorption of solar ray by atmospheric ozone. *Journal of the Chemical Society*, 39, 1881.
- [44] T.Z. Ny and S.P. Choong. Unknown. *Chinese Journal of Physics*, 1, 1933.
- [45] A.G. Hearn. Absorption of ozone in Ultra-Violet and Visible regions of spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 78(504) :932–&, 1961.
- [46] E.C.Y. Inn and Y. Tanaka. Absorption coefficient of ozone in the ultraviolet and visible regions. *Journal of the Optical Society of America*, 43(10) :870–873, 1953.
- [47] J. Brion, D. Daumont, J. Malicet, and P. Marche. Absolute cross-sections of ozone at 298-K at the wavelengths of the mercury lamp - Critical review of the known experimental data. *Journal de Physique Lettres*, 46(3) :L105–L110, 1985.
- [48] J. Viallon, P. Moussay, J.E. Norris, F.R. Guenther, and R.I. Wielgosz. A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST standard reference photometer. *Metrologia*, 43(5) :441–450, OCT 2006.
- [49] M. Griggs and S. Kaye. Simple method of preparing pure ozone. *Review of Scientific Instruments*, 39(11) :1685–&, 1968.
- [50] M. Griggs. Absorption coefficients of ozone in ultraviolet and visible regions. *Journal of Chemical Physics*, 49(2) :857–&, 1968.
- [51] K. Mauersberger. Mass-spectrometer beam system for applications in stratosphere. *Review of Scientific Instruments*, 48(9) :1169–1173, 1977.
- [52] K. Mauersberger, J. Barnes, D. Hanson, and J. Morton. Measurement of the ozone absorption cross-section at the 253.7 nm mercury line. *Geophysical Research Letters*, 13(7) :671–673, JUL 1986.
- [53] C. Parisse, J. Brion, and J. Malicet. UV absorption spectrum of ozone : Structure analysis and study of the isotope effect in the Hartley system. *Chemical Physics Letters*, 248(1-2) :31–36, JAN 1996.
- [54] J Orphal. A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible. *Journal of Photochemistry and photobiology A-Chemistry*, 157(2-3) :185–209, MAY 5 2003.
- [55] M. Petersen, J. Viallon, P. Moussay, and R. I. Wielgosz. Relative measurements of ozone absorption cross-sections at three wavelengths in the Hartley band using a well-defined UV laser beam. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117, MAR 1 2012.
- [56] A. Dimitrov, K. Seppelt, D. Scheffler, and H. Willner. Chemical synthesis of ozone, isotopic labeling, and redistribution. *Journal of the American Chemical Society*, 120(34) :8711–8714, SEP 1998.
- [57] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P. E. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J. P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J. Y. Mandin, S. T. Massie, S. N.

- Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Simeckova, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, and J. Vander Auwera. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110(9-10) :533–572, JUN-JUL 2009.
- [58] B. Picquet-Varrault, J. Orphal, J.F. Doussin, P. Carlier, and J.M. Flaud. Laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10 μm) and ultraviolet (300-350 nm) spectral regions. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(6) :1008–1014, FEB 17 2005.
- [59] A. Gratien, B. Picquet-Varrault, J. Orphal, J. F. Doussin, and J. M. Flaud. New laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10 μm) and ultraviolet (300-350 nm) spectral regions. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(37) :10045–10048, SEP 23 2010.
- [60] M. Guinet, D. Mondelain, C. Janssen, and C. Camy-Peyret. Laser spectroscopic study of ozone in the 100←000 band for the SWIFT instrument. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 111(7-8) :961–972, MAY 2010.
- [61] X. Thomas, P. Von Der Heyden, M.-R. de Backer-Barilly, M.-T. Bourgeois, and A. Barbe. Infrared absolute intensities of ozone in the 10 and 5 μm spectral range : New investigations. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 111(9, SI) :1080–1088, JUN 2010.
- [62] M. Knudsen. Unknown. *Annalen der Physik*, 31(210), 1910.
- [63] G.D. West. On theories of thermal transpiration. *Proceedings of the Physical Society of London*, 31 :278–289, 1919.
- [64] K.F. Poulter, M.J. Rodgers, P.J. Nash, T.J. Thompson, and M.P. Perkin. Thermal transpiration correction in capacitance manometers. *Vacuum*, 33(6) :311–316, 1983.
- [65] J.M. Los and R.R. Fergusson. Measurements of thermomolecular pressure differences on argon and nitrogen. *Transactions of the Faraday Society*, 48(8) :730–738, 1952.
- [66] S. Nishizawa and M. Hirata. DSMC analysis of thermal transpiration of capacitance diaphragm gauge. *Vacuum*, 67(3-4) :301–306, SEP 26 2002.
- [67] T. Takaishi and Y. Sensui. Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane. *Transactions of the Faraday Society*, 59(491) :2503–&, 1963.
- [68] W. Jitschin and P. Röhl. Quantitative study of the thermal transpiration effect in vacuum gauges. *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 5(3) :372–375, MAY-JUN 1987.
- [69] J. Šetina. New approach to corrections for thermal transpiration effects in capacitance diaphragm gauges. *Metrologia*, 36(6) :623–626, 1999.
- [70] A.C. Jenkins and C.M. Birdsall. The vapor pressures and critical constants of pure ozone. *Journal of chemical physics*, 20(7) :1158–1161, 1952.

- [71] R.B. Stewart and R.T. Jacobsen. Thermodynamic properties of argon from the triple point to 1200-K with pressures to 1000-MPa. *Journal of Physical and Chemical reference data*, 18(2) :639–798, 1989.
- [72] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, and J.P. O’Connell, editors. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill international editions, 5th edition, 2001.
- [73] J.A. Kaye. Theoretical-analysis of isotope effects on ozone formation in oxygen photochemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 91(D7) :7865–7874, JUN 20 1986.
- [74] D.W. Green and R.H. Perry, editors. *Perry’s chemical engineers’ Handbook*. McGraw Hill, 8th edition, 2008.
- [75] G. Baldwin. Thermal transpiration error in absolute pressure measurement with capacitance manometers. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 10(1) :215, JAN 1973.
- [76] JCGM member organizations. *Évaluation des données de mesure — Guide pour l’expression de l’incertitude de mesure*. 1st edition, 2008.
- [77] M. Krystek and M. Anton. A weighted total least-squares algorithm for fitting a straight line. *Meas. Sci. Technol.*, 18 :3438–3443, 2007.
- [78] K. Pearson. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine*, 2(2) :559–572, 1901.
- [79] D. York. Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physics*, 44 :1079–1086, 1966.
- [80] S. Fally, M. Carleer, and A. C. Vandaele. UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110(9-10) :766–782, 2009.
- [81] M. Abramowitz and I.A. Stegun, editors. *HandBook of mathematical functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover publications, 1964.

Résumé

La détermination de la section efficace d'absorption de composés atmosphériques est indispensable pour leurs mesures de concentration. Plus les valeurs de sections efficaces sont exactes, meilleure est la détermination des concentrations atmosphériques. À l'heure actuelle, la valeur de la section efficace d'absorption de l'ozone à 253,65 nm servant de standard pour la mesure de concentration de l'ozone est entachée d'une erreur de 2 % et est controversée. Pour cette raison, nous avons développé un photomètre permettant d'obtenir des sections efficaces d'absorption avec une très bonne exactitude à 253,65 nm. Le but était d'atteindre une précision inférieure à 1 %.

Le photomètre réalisé a été testé sur le styrène, un composé organique volatil (COV) aromatique. Les COVs comme l'ozone sont des polluants de la troposphère qui absorbent fortement dans l'UV. Outre son intérêt de molécule test, le styrène comme de nombreux COVs, a une section efficace d'absorption dans l'UV connue avec une mauvaise précision. La forte absorbance du styrène nous a obligé à travailler en basse pression (en dessous de 1 Torr). Dans ce domaine de pression il apparaît une non-linéarité dans la mesure de pression que nous avons corrigée en mesurant la transpiration thermique du styrène. Nous avons donc obtenu la première mesure de transpiration thermique d'une molécule aromatique. Grâce à une estimation précise des erreurs et des corrections faites, nous avons montré que le photomètre réalisé atteignait bien une précision inférieure au %. Nous avons obtenu une section efficace absolue d'absorption du styrène de $1,521 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ avec une incertitude de 0,6 % pour un intervalle de confiance de 95 %.

Mots clefs : ozone, styrène, section efficace absolue d'absorption, transpiration thermique, atmosphère, photométrie

Abstract

Accurate determination of absolute absorption cross sections for molecules of atmospheric interest is crucial for retrieving molecular concentrations from remote sensing measurements. The value of the absolute absorption cross section of ozone at 253.65 nm currently recommended as a reference for ozone concentration measurements has 2 % accuracy and presents possible discrepancies with regard to more recent studies. Therefore, we have designed a UV photometer operating at 253.65 nm in order to obtain absorption cross sections with accuracy better than 1 %.

The photometer that we constructed during the thesis was tested on styrene, which is an aromatic volatile organic compound (VOC). VOCs as well as ozone are tropospheric pollutants with strong absorptions in the UV. The measurement of the absorption cross section of styrene is not only an ideal performance test; it also provides an important improvement over the previous value that suffers from an uncertainty in the several 10 % range. The strong absorptions of styrene and ozone require measurements to be performed at low pressures (<1 Torr) where non-linearities in pressure measurements can arise. In order to correct for these non-linear effects due to heating of the capacitive pressure gauges, the thermal transpiration of styrene has been determined. We therefore realized the first measurement of thermal transpiration for an aromatic molecule. Owing to a rigorous examination of uncertainties and corrections, we have shown that the accuracy of the photometer was below 1 %. The absorption cross section of styrene was measured to be $1.521 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ with an uncertainty of 0.6 % at the 95 % level of confidence.

Key words : ozone, styrene, absolute absorption cross section, thermal transpiration, atmosphere, photometry