

# 1. Partie théorique

## 1.1 Absorption : modèle phénoménologique

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique (EM) avec la matière engendre de multiples phénomènes physiques pouvant être observés : la réflexion, la diffraction, la réfraction et l'absorption. Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, seule l'absorbance est prédominante avec une contribution de la diffusion plus au moins significative ( $\sim \frac{1}{\lambda^4}$ ). La spectrophotométrie uv-visible, est un type d'analyse chimique développée pour la détection des composés chimiques qui absorbent des rayonnement EM situés dans le domaine spectral ultraviolet-visible. Dans le modèle phénoménologique, l'atténuation d'un faisceau EM monochromatique (une seule longueur d'onde) par une solution absorbante est illustré à travers la figure (1).

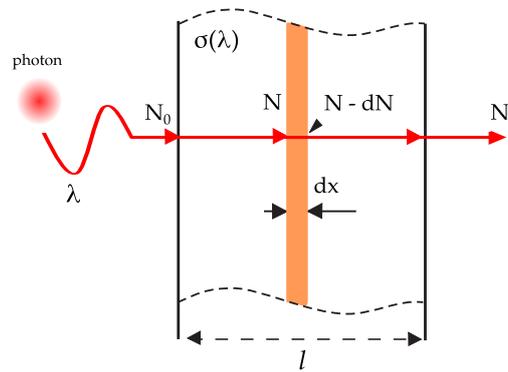


FIGURE 1: Absorption par atténuation de l'intensité du photon à travers une épaisseur  $dx$ . Sur ce schéma, les phénomènes de diffusion ne sont pas représentés.

L'intensité du rayonnement EM transmis  $I$  après absorption de la solution dépend d'un coefficient d'absorption  $\sigma(\lambda)$ , de la longueur  $l$  du trajet optique et de la concentration  $c$  de la solution absorbante. On doit cette relation empirique à **Beer-Lambert**<sup>1</sup>. Cette dernière s'exprime mathématiquement par l'équation :

$$- \underset{\text{diminution}}{dI} = \sigma(\lambda) I dx \implies I = I_0 \exp(-\sigma(\lambda) l) \quad (1)$$

Le coefficient d'absorption monochromatique  $\sigma(\lambda)$  quantifie la diminution du flux transporté par le rayonnement EM de longueur d'onde  $\lambda$  après avoir traversé une distance unité ( $dx$ ) dans le milieu. Ce coefficient est donné par la relation :

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0 \times \exp \left[ - \left( \frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta \lambda_D} \right)^2 \right] \quad (2)$$

À partir de cette relation, on constate que l'allure de  $\sigma(\lambda)$  est celle de la courbe de **Gauss**<sup>2</sup> (ou la loi normale). Où  $\kappa$  est une constante numérique valant  $\kappa = 1.665109222$ . Le paramètre  $\Delta \lambda_D$  représente la largeur à mi-hauteur de la distribution  $\sigma(\lambda)$ . Cet élargissement est du à l'effet Doppler. La forme de ce spectre résulte du phénomène physique d'absorption du rayonnement EM par les molécules de la substance absorbante, de l'influence des composants électroniques du spectromètre et des conditions de mesure. En d'autres mots, si on avait uniquement une **absorption pure**, le

1. August Beer (1825-1863, est un mathématicien, chimiste et physicien allemand. Jean-Henri Lambert (1728-1777) est un mathématicien et philosophe suisse-allemand.

2. Johann Carl Friedrich Gauss (1777-1855), est un mathématicien et physicien allemand.

spectre serait décrit par la fonction de Dirac<sup>3</sup>  $\sigma(\lambda) = \sigma_0 \delta(\lambda - \lambda_0)$ . Où  $\sigma_0$  indique l'amplitude du spectre et  $\delta(\lambda - \lambda_0)$  la position du pic à  $\lambda_0$ .

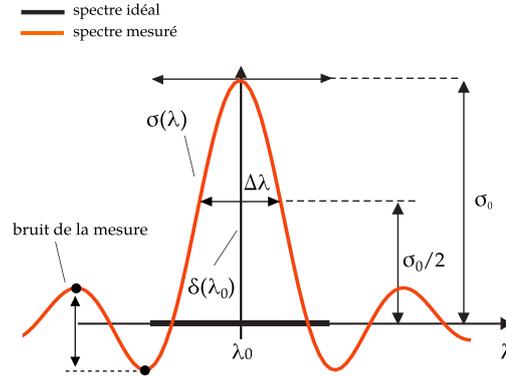


FIGURE 2: Spectre d'absorption

Le coefficient d'absorption (ou intensité d'absorption)  $\sigma(\lambda)$  présente un **maximum d'absorption** à  $\lambda_0$  tel que  $\sigma(\lambda = \lambda_0) = \sigma_0$ . Dans la section suivante, nous décrirons succinctement l'origine des contributions  $\Delta\lambda_D + \Delta\lambda_L$  ayant pour effet l'élargissement du spectre d'absorption.

### 1.1.1 Élargissement par effet Doppler

Cet élargissement est induit par le mouvement des molécules absorbantes dû à l'agitation thermique. Afin d'expliquer cet effet Doppler<sup>4</sup>, considérons une particule (molécule, ion, atome ...) animée d'une vitesse  $v_E$  et émet, lors d'absorption d'un rayonnement, un photon ayant une vitesse  $c$ . La figure ci-dessous illustre cette configuration.

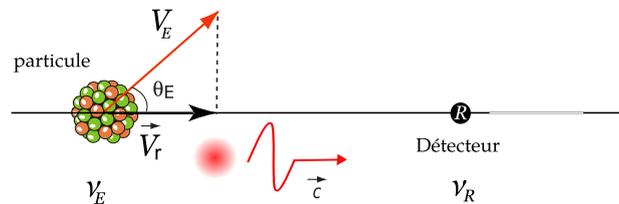


FIGURE 3: Illustration de l'effet Doppler

Lorsque la particule est en mouvement (source d'émission de photons), elle émet un photon ayant une fréquence  $\nu_E$ . Du fait du mouvement de la particule, la fréquence détectée par le détecteur est différente de la fréquence réellement émise. Cette fréquence reçue par le détecteur sera notée  $\nu_R$ . Ce décalage en fréquence s'exprime selon la relation suivante :

$$\nu_E = \left( \frac{1}{1 - \frac{v_E \cos \theta_E}{c}} \right) \nu_R \quad (3)$$

La vitesse radiale  $v_r$  vaut  $v_E \cos \theta_E$ . Cette vitesse est positive si la particule se rapproche du détecteur  $\implies \theta_E < \pi/2$ . Elle est négative si la particule s'en éloigne  $\implies \theta_E > \pi/2$ . Exprimons désormais l'équation (3) en fonction des longueurs d'onde émises ( $\lambda_0 = c/\nu_E$ ) et reçues ( $\lambda_R = c/\nu_R$ ).

3. Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), est un mathématicien et physicien britannique.

4. Christian Doppler (1803-1853), est un mathématicien et physicien autrichien.

$$\frac{v_r}{c} = 1 - \frac{\lambda_R}{\lambda_0} \implies v_r = -c \frac{\lambda_R - \lambda_0}{\lambda_0} \implies \Delta\lambda = -\frac{v_r}{c} \lambda_0 \quad (4)$$

Ainsi, si  $v_r$  est positive  $\implies \Delta\lambda$  est négatif (la molécule se rapproche)  $\implies$  décalage du spectre d'absorption vers le bleu du domaine visible. Si  $v_r$  est négative  $\implies \Delta\lambda$  est positif (la molécule s'éloigne)  $\implies$  décalage du spectre d'absorption vers le rouge. La particule se déplace selon les lois de la théorie cinétique des gaz, sa vitesse moyenne est :

$$v_m = A \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5)$$

Avec  $A$ , étant une constante dont la valeur est connue. Comme  $v_r$  prend toutes les valeurs possibles comprises entre  $+v_m$  et  $-v_m$ , le spectre d'absorption aura une largeur finie  $2 \lambda_E \frac{v_m}{c}$ . En remplaçant  $v_m$  par sa valeur, on aura

$$\Delta\lambda = \frac{2 \lambda_0 A}{c} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (6)$$

Pour une température donnée  $T$  et pour une masse molaire  $M$  de la molécule absorbante, l'effet Doppler est donné par la formule :

$$\Delta\lambda_D = 2 \sqrt{\log(2)} \Delta\lambda \implies \Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (7)$$

L'élargissement par effet Doppler augmente avec l'élévation de la température, car les molécules acquièrent des vitesses de plus en plus grandes. Les spectres fins seront donc produits par des particules de masse élevée et une faible température. À titre informatif, le profil des vitesses moléculaires est donné par la distribution de **Maxwell-Boltzmann**<sup>5</sup> :

$$\rho(v) = 4 \pi \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{2/3} \times v^2 \times \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) \quad (8)$$

Avec,  $m$  est la masse de la molécule et  $v$  sa vitesse. La distribution **Gaussienne** de l'effet Doppler tient son origine de la distribution des vitesses  $\rho(v)$ . Cette dernière est une densité de probabilité. En effet, pour avoir la probabilité qu'une molécule ait une vitesse  $v$ , on calculera sa probabilité suivant :

$$\int_v^{v+dv} \rho(v) dv \quad (9)$$

Cela revient donc à estimer, pour une température donnée, la surface délimitée par la courbe  $\rho(v)$  et l'axe des vitesses à  $v$  et à  $v + dv$ .

### 1.1.2 Élargissement par effet Lorentz

Cet élargissement est dû aux collisions entre la particule d'intérêt et les particules d'une autre entité chimique présente dans la phase, par exemple le solvant. Ces collisions auront pour incidence le changement de l'état d'excitation des particules, qui se traduit par la diminution de la durée de vie des niveaux énergétiques. Il en résulte, un élargissement similaire à l'élargissement naturel, mais souvent de valeur beaucoup plus élevée. Le coefficient d'absorption monochromatique est donné par la formule

$$\sigma(\lambda) = \frac{\sigma_0}{1 + \left( \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_L} \right)^2} \quad (10)$$

5. James Clerk Maxwell (1831-1879) est un physicien et mathématicien écossais. Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) est un physicien théoricien autrichien.

L'allure de la distribution  $\sigma(\lambda)$ , est une courbe **Lorentzienne**<sup>6</sup>. Dans ce cas, la contribution de l'élargissement par effet Lorentz est donnée par :

$$\Delta\lambda_L = 0.50 \times 10^{-6} \frac{\lambda_0^2}{\lambda} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (11)$$

Avec,  $\bar{\lambda}$  désigne le **libre parcours moyen**, les autres quantités ont les mêmes définitions que précédemment. On peut comparer  $\Delta\lambda_L$ , (élargissement du aux collisions) avec  $\Delta\lambda_D$  (élargissement du à l'effet Doppler), on aura :

$$\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} = 0.62 \times \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (12)$$

On constate que l'effet des collisions devient négligeable à chaque fois que  $\bar{\lambda}$  est grand devant la longueur d'onde émise  $\lambda_0$  (au maximum d'absorption). Ceci est systématiquement vrai aux faibles intensités. Dans les applications, la difficulté consiste à évaluer  $\bar{\lambda}$ , notamment lorsqu'on a un mélange de substances et que la température du milieu est élevée. En Tenant compte des coefficients d'absorption donnés par les équations (2) et (10), il devient évident que le profil d'un spectre d'absorption (ou d'émission) sera une combinaison de deux composantes : une composante Gaussienne et autre composante Lorentzienne. Chaque composante aura un poids plus ou moins important.

## 1.2 Loi de Beer-Lambert

Nous avons mentionné dans les sections précédentes, que dans le cadre du modèle phénoménologique, l'absorption s'apparente à une simple atténuation du rayonnement EM incident. Dans cette configuration le photon "disparaît" en cédant toute son énergie. Regardons maintenant de plus près de ce qui se passe à l'échelle moléculaire, et voir le mécanisme d'atténuation du faisceau EM. Le schéma ci-dessous illustre bien ce mode d'atténuation en cohérence avec le modèle phénoménologique.

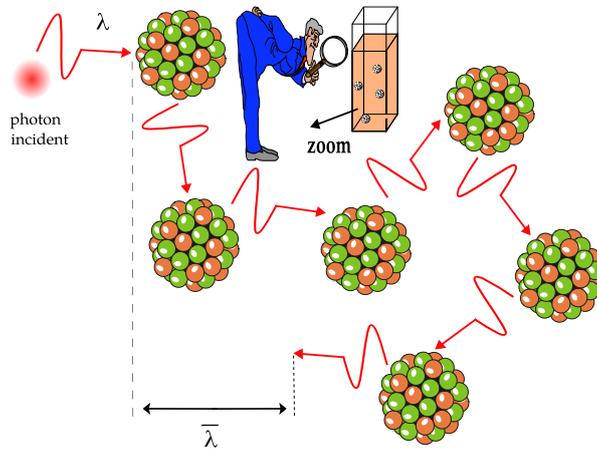


FIGURE 4: Illustration du libre parcours moyen d'un photon absorbé par la solution à analyser. Atténuation de l'intensité du photon après plusieurs chocs avec les molécules du milieu. Chaque choc contribue à décélérer un peu plus le photon incident

Nous avons en moyenne,  $dN = -\sigma(\lambda) N dx$  photons qui sont atténués (voir figure (1)) lors de la traversée d'une épaisseur  $dx$  de matière située entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ . Le libre parcours moyen  $\bar{\lambda}$  d'un photon à travers cette matière s'écrit :

6. Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928), est un physicien néerlandais.

$$\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \frac{1}{N_0} \int_0^\infty x dN = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty \sigma x N dx \quad \text{avec} \quad N = N_0 \exp(-\sigma(\lambda) x) \\ \implies \bar{\lambda} &= \frac{1}{N_0} \int_0^\infty \sigma N_0 \exp(-\sigma x) dx = \sigma \int_0^\infty x \exp(-\sigma x) dx\end{aligned}$$

Le signe moins dans  $-dN = \sigma(\lambda) N dx$  traduit juste une diminution. Par conséquent, nous obtenons :

$$\begin{aligned}\implies \sigma \int_0^\infty x \exp(-\sigma x) dx &= \sigma \left[ -\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right]_0^\infty \implies \\ \bar{\lambda} &= \sigma \left\{ \lim_{x \rightarrow +\infty} \left[ -\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right] + \frac{1}{\sigma^2} \right\} = \sigma \left\{ 0 + \frac{1}{\sigma^2} \right\} \\ \implies \bar{\lambda} &= \frac{1}{\sigma(\lambda)}\end{aligned}\tag{13}$$

On obtient donc une corrélation négative entre le coefficient d'absorption de la substance et le libre parcours moyen du photon au sein de la substance. Autrement dit, plus la substance est absorbante ( $\sigma$  est élevé) plus le rayonnement EM incident est atténué ( $\bar{\lambda}$  est faible). Nous avons déjà écrit la loi de Beer-Lambert, voir l'équation (1). On peut définir le **coefficient d'absorption molaire** par  $\epsilon(\lambda) = \sigma(\lambda)/c$ . Par voie de conséquence, la loi de Beer-Lambert prendra la forme :

$$I_t = I_0 \times \exp(-\epsilon(\lambda) l c)\tag{14}$$

Avec  $c$ , étant la concentration de la substance,  $l$  est le trajet optique.  $\epsilon(\lambda)$  est le coefficient d'absorption molaire ( $L mol^{-1} cm^{-1}$ ). **Important !** tout ce qu'on a écrit sur  $\sigma(\lambda)$  s'applique rigoureusement sur  $\epsilon(\lambda)$ . Autrement dit :

$$\epsilon = f(\lambda, \Delta\lambda_D, \Delta\lambda_L) \quad \text{avec} \quad \Delta\lambda_D = f(M, T) \quad \text{et} \quad \Delta\lambda_L = f(M, T, \bar{\lambda})\tag{15}$$

Expérimentalement, on caractérise l'absorption d'une molécule à la longueur d'onde  $\lambda$ , en mesurant l'intensité  $I_t$  du rayonnement EM transmis par rapport à l'intensité  $I_0$  du rayonnement incident. On définit alors l'**absorbance** ( $A$ ), ou **densité optique** de la solution comme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon(\lambda) l c\tag{16}$$

Cette relation peut être utilisée soit en **logarithme décimale** ou bien en **logarithme népérien**<sup>7</sup>. De la même façon là aussi, la densité optique est une fonction de plusieurs variables :

$$A = f(\lambda, \Delta\lambda_D, \Delta\lambda_L) \quad \text{avec} \quad \Delta\lambda_D = f(M, T) \quad \text{et} \quad \Delta\lambda_L = f(M, T, \bar{\lambda})\tag{17}$$

À partir de l'équation (16) si  $A = 1 \implies \frac{I_0}{I_t} = 10 \implies I_t = 0.1 I_0 \implies (I_0 - I_t) = 0.9$  ou bien en pourcentage, 90% du rayonnement incident a été absorbé par la solution. De façon analogue pour  $A = 2 \implies \frac{I_0}{I_t} = 100 \implies I_t = 0.01 I_0 \implies (I_0 - I_t) = 0.99$  ou bien en pourcentage, 99% du rayonnement incident a été absorbé par la solution. Par ailleurs, on peut également exprimer la loi de Beer-Lambert en fonction de la **Transmittance**, notée  $T$  :

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon(\lambda) l c\tag{18}$$

Les spectrophotomètres UV/Visible permettent d'acquérir le spectre des composés organiques, lequel est représenté sous la forme d'un tracé de l'absorbance (ou de la transmittance), en fonction des longueurs d'onde portées sur l'axe des abscisses. Il convient de souligner que la loi de Beer-Lambert est également valable pour décrire l'absorption de tout rayonnement (photons, neutrons, particules  $\beta$  et autres.) par la matière.

7. Sachant que  $\log(x) = \ln(x)/\ln(10)$