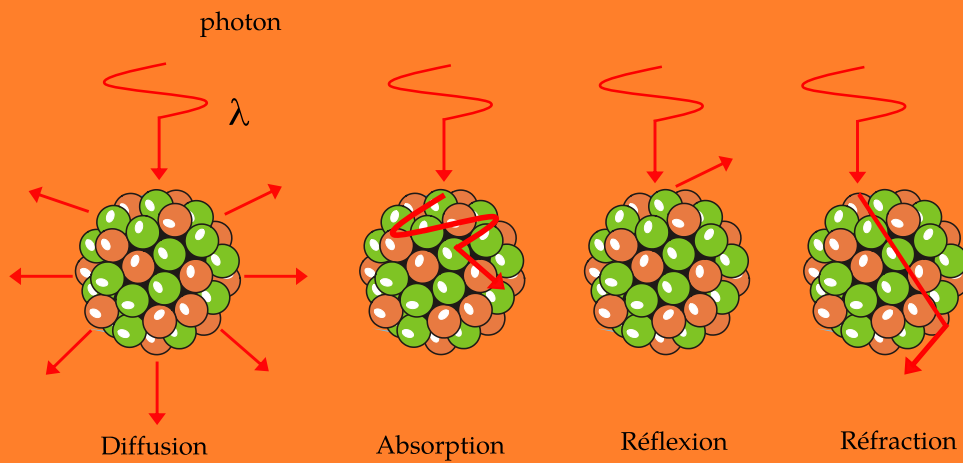




Spectrométrie optique : théorie et expérience



Samir KENOUCHE

*Spectrophotométrie UV-Visible
Aspect théorique et pratique*



Sommaire

Liste des Figures	2
1 Spectroscopie moléculaire : Aspect théorique	5
1.1 Notions élémentaires	5
1.2 Absorption : modèle phénoménologique	7
1.2.1 Loi de Beer-Lambert	9
1.2.2 Élargissement naturel	14
1.3 Absorption : modèle quantique	15
1.3.1 Modèle de la boîte quantique unidimensionnel	15
1.3.2 Énergie de vibration	19
1.3.3 Énergie de rotation	19
1.3.4 Orbitales moléculaires	19
2 Spectrophotométrie : Aspect pratique	20
2.1 Description générale du spectrophotomètre	20
2.1.1 Affichage	22
2.1.2 Installation du porte cuve	23
2.2 Mise en service	24
2.2.1 Temps de mise en température	25
2.3 Mode spectre	26
2.3.1 Mesure d'un spectre	28
2.4 Mode Absorption/Transmission	32
2.4.1 Absorption/Transmission : calculs	33
2.5 Mode Concentration	34
2.6 Exploitation des spectres dérivés	41
2.7 Correction de la ligne de base	44
3 Annexe : Élargissement par effets Doppler et Lorentz	47
3.0.1 Élargissement par effet Doppler	47
3.0.2 Élargissement par effet Lorentz	49

Liste des Figures

1.1	Une onde EM sinusoïdale polarisée linéairement et se propageant suivant Ox dans un milieu de propagation d'indice de réfraction n .	5
1.2	Les différents modes d'interaction rayonnement EM-particule.	6
1.3	Absorption par atténuation de l'intensité du photon à travers une épaisseur dx . Sur ce schéma, les phénomènes de diffusion ne sont pas représentés.	7
1.4	Spectre d'absorption	8
1.5	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	9
1.6	Profils du coefficient d'absorption	10
1.7	Profil de Voigt	11
1.8	Ajustement par le profil de Voigt du spectre d'absorption du phénol. Les mesure expérimentales et le profil théorique ont été normalisés	12
1.9	Cercle chromique	13
1.10	Analogie boîte quantique - électron π	15
1.11	Fonction d'onde $\varphi_n(x)$ et densité de probabilité de présence $ \varphi_n(x) ^2$ pour les trois premiers niveaux d'énergie	18
2.1	Avant de l'appareil	20
2.2	Clavier de l'appareil	21
2.3	Aspect de l'interface et menu principal	22
2.4	Installation du porte cuve avec le système "quik lock".	23
2.5	Puits de cuve et insertion de la cuve.	23
2.6	Demande de l'exécution de l'autotest	24
2.7	Lancement de l'autotest.	24
2.8	Menu principal	25
2.9	Barre de progression du temps de mise en température.	25
2.10	Fin du temps de mise en température	26
2.11	Choix de la longueur d'onde.	26
2.12	Incertitude sur la mesure de la concentration.	27
2.13	Mode spectre.	28
2.14	Mesure de la ligne de base.	28
2.15	Configuration des paramètres d'acquisition du spectre.	29
2.16	Mesure de la ligne de base.	29

2.17	Enregistrement de la ligne de base.	30
2.18	Lancement de la mesure	30
2.19	Affichage du spectre mesuré	31
2.20	Sous-menu de la fonction calcul	31
2.21	Mode Absorption/Transmission	32
2.22	Correction de la ligne de base	32
2.23	Affichage des résultats de la mesure	33
2.24	Courbe d'étalonnage	34
2.25	Mode Concentration	35
2.26	Nouvelle méthode de mesure du mode Concentration	35
2.27	Actualisation des paramètres de la mesure	35
2.28	Paramètres calibrés	36
2.29	Paramètres calibrés	37
2.30	Commencement de la mesure	37
2.31	Mesure de la ligne de base	37
2.32	Lancement de la mesure de la ligne de base	38
2.33	Résultats de la mesure du blanc	38
2.34	Deuxième mesure du blanc	39
2.35	Valeur médiane	39
2.36	Valeur médiane est prise en compte	39
2.37	Lancer la mesure du premier étalon	40
2.38	Résultats du premier étalon	40
2.39	Résultats de tous les étalons programmés	40
2.40	Courbe d'étalonnage	41
2.41	Spectres dérivés	42
2.42	Rehaussement de la résolution et identification des composés A et B	42
2.43	Identification des composés A, B et C	43
2.44	Effet Tyndall sur un spectre mesuré en absorbance et sur sa courbe dérivée.	44
2.45	Effet Tyndall sur la ligne de base.	45
2.46	Principe de la correction de la ligne de base.	45
3.1	Illustration de l'effet Doppler	48
3.2	Profil du coefficient d'absorption	50

Préambule

Ce document décrit les notions fondamentales, tant théorique que pratique, de la spectrophotométrie UV-Visible. Il est destiné certainement à évoluer, notamment concernant les transitions électroniques, les différentes bandes d'absorption présentes dans les chromophores et l'effet du solvant sur l'élargissement des bandes d'absorption. Les prérequis exigés sont relatifs aux notions élémentaires en science de la matière, abordées en chimie et en physique durant les premières années du cycle universitaire. Ce document est organisé en deux chapitres. Dans le premier chapitre, il sera question de la présentation des fondements théoriques de la spectrométrie optique. Il a été jugé utile d'introduire ces notions théoriques afin d'appréhender les mécanismes d'interaction rayonnement-matière et de comprendre par exemple l'origine de l'allure des spectres d'absorption. Cette interaction est abordée dans le cadre des modèles phénoménologique et quantique. Le deuxième chapitre se veut un support pratique afin de compléter et de concrétiser les acquis théoriques. Dans ce chapitre, toutes les étapes de mesure des absorbances et des spectres d'absorption ainsi que les descriptions de l'appareil sont tirées textuellement du **Manuel d'utilisation** du spectrophotomètre **UviLine 9100 - 9400** de notre laboratoire. L'appareil est commercialisé par **SECOMAM - NOVA ANALYTICS Company** www.secomam.fr. Par ailleurs, pour les personnes ayant déjà acquis les concepts théoriques de la spectrophotométrie, peuvent passer directement au chapitre deux pour consolider leurs connaissances pratiques.

La composition typographique est réalisée au moyen du logiciel \LaTeX , sous un environnement *Linux*. J'invite les lecteurs à signaler d'éventuelles erreurs et imperfections en envoyant un mail à l'adresse.

✉ kennouchesamir@gmail.com

☎ xx xx xx xx

1 Spectroscopie moléculaire : Aspect théorique

boîte quantique, orbitales atomique et moléculaire



Ibn al-Haytham

Ibn al-Haytham (965 Irak - 1039 Égypte) de son vrai nom *Abu Ali al-Hasan Ibn al-Hasan Ibn al-Haytham*, plus connu en occident sous le nom *d'Alhazen*. Il fut le premier à analyser les rayons lumineux arrivant jusqu'à l'œil. Avant l'avènement des travaux de *Ibn al-Haytham* sur l'optique, on pensait que l'œil humain devait émettre un « rayon visuel » pour voir. Il a démontré que la lumière parte des objets pour parvenir à nos yeux. Il a également développé, entre autre, des travaux très prolifiques sur la réflexion et la réfraction de la lumière. Son œuvre *Opticae thesaurus* (Traité d'optique) fut un ouvrage de référence de toute la physique médiévale occidentale. Il est décrit comme le premier véritable scientifique, ayant "mathématiser" les sciences des savants grecques.

1.1 Notions élémentaires

Une onde électromagnétique (EM), comme son nom l'indique, est une association d'un champ électrique $\vec{E}(t)$ et d'un champ magnétique $\vec{B}(t)$. La figure ci-dessous, montre l'oscillation des deux composantes électrique et magnétique :

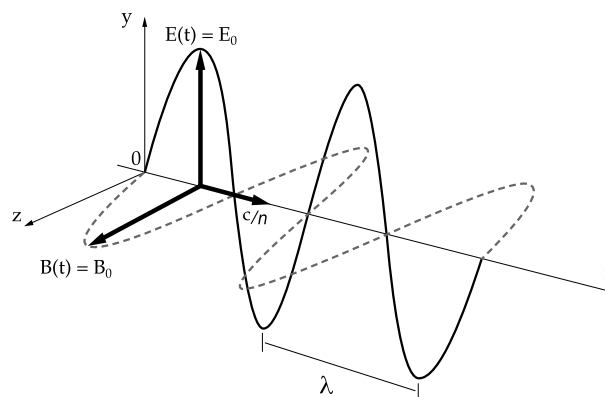


FIGURE 1.1: Une onde EM sinusoïdale polarisée linéairement et se propageant suivant Ox dans un milieu de propagation d'indice de réfraction n .

Si l'on considère uniquement la composante électrique, le rayonnement de fréquence ν se propageant dans un milieu d'indice de réfraction n est :

$$E(x, t) = E_0 \times \exp \left[\frac{2\pi j (ct + x(n + j\epsilon))}{\lambda} \right] \quad (1.1)$$

C'est le champ électrique du rayonnement au point d'abscisse x et à l'instant t . Dans un milieu d'indice de réfraction n , la vitesse du rayonnement EM vaut $v = c/n$. L'intensité du rayonnement EM est proportionnelle à l'amplitude du champ $E(x, t)$:

$$I(x, t) = E(x, t) \times E(x, t)^* = E_0^2 \exp \left[\frac{-4\pi\epsilon x}{\lambda} \right] = E_0^2 \underbrace{\exp[-\alpha x]}_{\text{facteur d'amortissement}} \quad (1.2)$$

Les paramètres ϵ et α sont respectivement les coefficients d'extinction et d'absorption du milieu. Le coefficient d'amortissement de l'équation (1.2) témoigne d'une décroissance exponentielle de l'intensité du rayonnement EM lorsqu'il traverse un milieu d'indice n . La mécanique quantique nous enseigne que chaque particule est associée à la propagation d'une onde EM (dualité onde-particule). Cette particule se déplace avec l'onde à une vitesse c dans le vide et elle présente une masse au repos nulle, elle est appelée **photon**. Chaque photon associé à une onde électromagnétique monochromatique de fréquence ν transporte une énergie égale au **quantum** d'énergie $E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$. Avec, $h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$ est la constante de *Planck* et $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ est la vitesse de l'onde EM dans le vide (l'indice de réfraction $n = 1$). Un rayonnement EM est donc associé à un faisceau de photons. Dans le cas d'un rayonnement **monochromatique** (une seule λ), les photons ont tous la même énergie. Au contraire, un rayonnement **polychromatique** (plusieurs λ) est constitué de photons ayant des énergies différentes. L'interaction d'un rayonnement EM avec la matière engendre de multiples phénomènes physiques pouvant être observés, à l'instar de la réflexion, la diffraction, la réfraction et l'absorption. La figure ci-dessous, illustre les différents modes d'interaction :

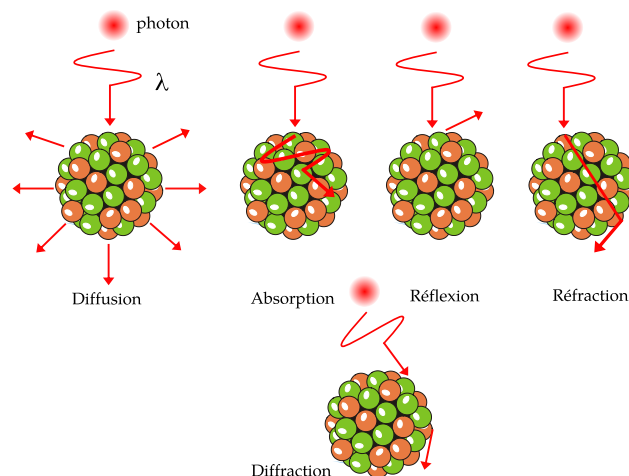


FIGURE 1.2: Les différents modes d'interaction rayonnement EM-particule.

Le phénomène de diffusion regroupe à la fois la diffraction, la réfraction ainsi que la réflexion. De toute les manières, la loi de **conservation de l'énergie** impose :

$$\underbrace{\Phi_i}_{\text{flux incident}} = \underbrace{\Phi_t}_{\text{flux transmis}} + \underbrace{\Phi_d}_{\text{flux diffusé}} + \underbrace{\Phi_a}_{\text{flux absorbé}} \quad (1.3)$$

La proportion des différents modes d'interaction pouvant être observés est dépendante de la longueur d'onde (λ) du faisceau incident et du diamètre (ϕ) de la particule, suivant la relation :

$$\chi = \frac{\pi \phi}{\lambda} \quad (1.4)$$

χ étant le paramètre de taille.

- $0.3 < \chi < 30$: Absorption et réfraction
- $\chi < 0.3$: Diffusion *Tyndall* ou *Rayleigh*
- $\chi > 30$: Diffraction (Théorie de *Mie*)

1.2 Absorption : modèle phénoménologique

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'interaction d'un rayonnement 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 $\left(\sim \frac{1}{\lambda^4}\right)$. 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-visibles. Dans le modèle phénoménologique, l'atténuation d'un faisceau EM monochromatique par une solution absorbante est illustré sur la figure (1.3).

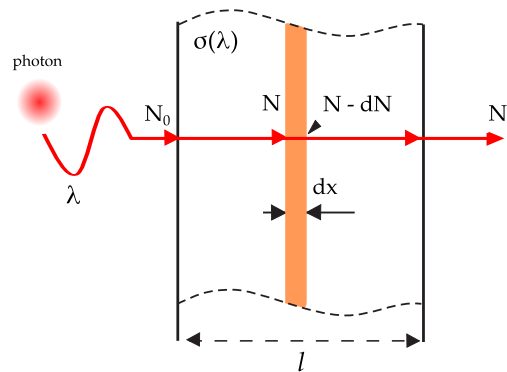


FIGURE 1.3: Absorption par atténuation de l'intensité du photon à travers une épaisseur dx . Sur ce schéma, les phénomènes de diffusion ne sont pas représentés.

L'intensité (ou le nombre de photon N) 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 à **Beer-Lambert**. Cette dernière s'exprime mathématiquement par l'équation :

$$\underset{\text{diminution}}{-} dI = \sigma(\lambda) I dx \implies I = I_0 \exp(-\sigma(\lambda) l) \quad (1.5)$$

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

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0 \times \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta\lambda} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

À partir de cette relation, on constate que l'allure de $\sigma(\lambda)$ est celle de la courbe de **Gauss** (loi normale). κ est une constante numérique valant $\kappa = 1.665109222$. Le paramètre $\Delta\lambda$ représente la largeur à mi-hauteur de la distribution $\sigma(\lambda)$. 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 du spectromètre et des conditions de mesure. En d'autres mots, si on avait uniquement une **absorption pure**, le spectre serait décrit par la fonction de **Dirac** $\sigma(\lambda) = \sigma_0 \delta(\lambda - \lambda_0)$. Dans cette dernière équation, σ_0 représente l'amplitude du spectre et $\delta(\lambda_0)$ la position du pic à λ_0 .

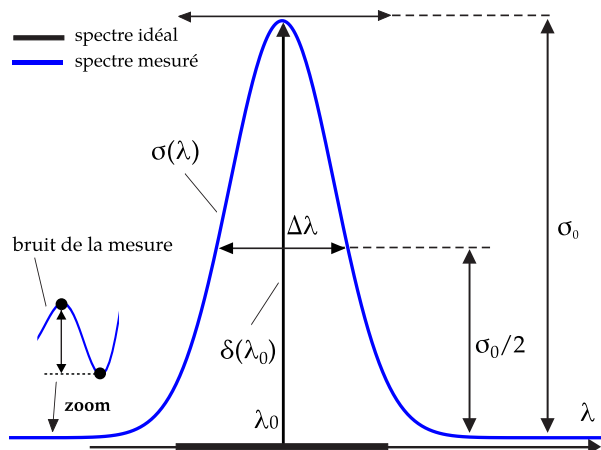


FIGURE 1.4: Spectre d'absorption

Le coefficient d'absorption (ou intensité d'absorption) $\sigma(\lambda)$ présente un **maximum d'absorption** à λ_0 tel que $\sigma(\lambda = \lambda_0) = \sigma_0$.

1.2.1 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. 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.

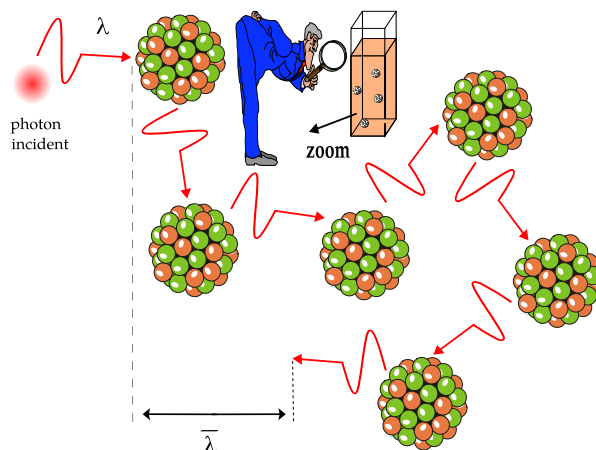


FIGURE 1.5: Illustration du libre parcours moyen d'un photon absorbé par la solution à analyser. Atténuation de l'intensité du photon après plusieurs chocs avec les molécules du milieu. Chaque choc contribue à décélérer un peu plus le photon incident

Nous avons, en moyenne, $dN = -\sigma(\lambda) N dx$ photons qui sont atténués (voir figure (1.3)) 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 :

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

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} \sigma N_0 \exp(-\sigma x) dx = \sigma \int_0^{\infty} x \exp(-\sigma x) dx$$

Le signe moins dans $-dN = \sigma(\lambda) N dx$ traduit juste une diminution. Le calcul de cette intégrale est conduit suivant :

$$\Rightarrow \sigma \int_0^{\infty} x \exp(-\sigma x) dx = \sigma \left[-\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right]_0^{\infty} \Rightarrow$$

$$\bar{\lambda} = \sigma \left\{ \lim_{x \rightarrow +\infty} \left[-\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right] + \frac{1}{\sigma^2} \right\} = \sigma \left\{ 0 + \frac{1}{\sigma^2} \right\}$$

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \frac{1}{\sigma(\lambda)} \quad (1.7)$$

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 (σ 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 (1.5). Pour une solution de concentration c , on définit le **coefficient d'extinction molaire** par $\sigma(\lambda) \equiv \epsilon(\lambda) c$. Ainsi, la loi de Beer-Lambert prendra la forme :

$$I_t = I_0 \times \exp(-\epsilon(\lambda) l c) \quad (1.8)$$

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

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_0 \times \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta \lambda} \right)^2 \right] \quad (1.9)$$

À partir de cette relation, le spectre d'absorption d'une substance chimique présente un **profil Gaussien**. Toutefois, pour des spectre plus fins, on peut avoir un profil de type **Lorentzien**, avec comme équation :

$$\epsilon(\lambda) = \frac{\epsilon_0}{1 + \left(\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta \lambda} \right)^2} \quad (1.10)$$

L'allure des deux profils (Gaussien et Lorentzien) est représentée sur la figure ci-dessous.

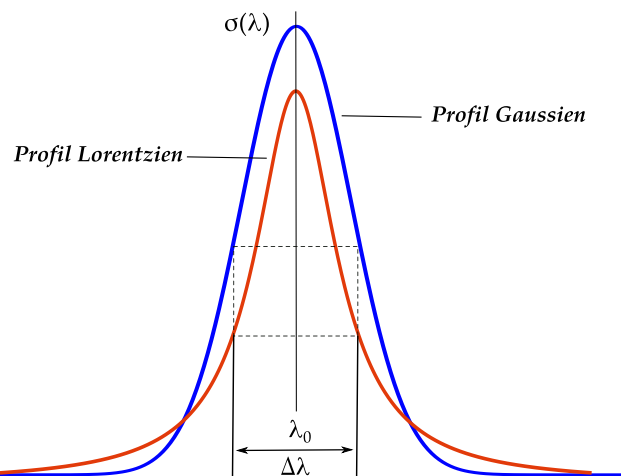


FIGURE 1.6: Profils du coefficient d'absorption

Bien que la majorité des spectres UV-Visible présente une allure Gaussienne (bande large), néanmoins on peut également enregistrer un spectre présentant à la fois en **composante gaussienne** et une **composante Lorentzienne**. Chaque

composante aura un poids plus ou moins important. Un tel profil est donné par la fonction de **Voigt** :

$$\epsilon(u) = \epsilon_0 \times \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{G(\lambda)}_{\text{Compo. Gaussienne}} \times \underbrace{L(u - \lambda)}_{\text{Compo. Lorentzienne}} d\lambda \quad (1.11)$$

Le profil de Voigt est constitué d'un cœur Gaussien (au centre) et d'ailes Lorentziennes (sur les côtés). Ce profil est représenté ci-dessous.

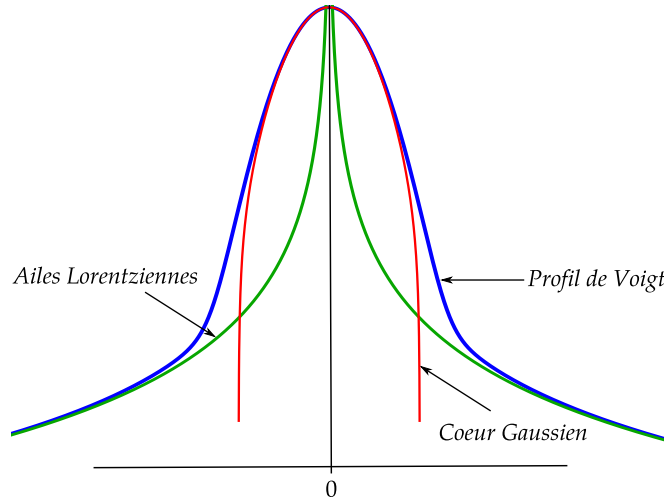


FIGURE 1.7: Profil de Voigt

Concrètement, le produit de **convolution** de l'équation (1.11) prend la forme :

$$\epsilon(u) = \frac{\epsilon_0}{\pi} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-y^2) \times \frac{1}{a^2 + (u - y)^2} dy \quad (1.12)$$

$$\text{Avec } y = \frac{(\lambda - \lambda_0) 1.665}{\Delta\lambda} \quad \text{et} \quad u = \frac{\delta 1.665}{\Delta\lambda} \quad (1.13)$$

Où δ représente la distance au point λ où l'on calcule $\epsilon(u)$. Avec a est le paramètre de Lorentz. Nous avons réalisé, sous Matlab, un ajustement du spectre d'absorption UV-Visible du phénol par la fonction de Voigt (Fig. 1.8).

Sur ce spectre expérimental, nous avons corrigé la ligne de base par le biais de l'interpolation de **Lagrange**. Dans ce modèle, les paramètres d'ajustement sont ϵ_0 (amplitude de la distribution), λ_0 (valeur moyenne de la distribution), $\Delta\lambda$ (largeur à mi-hauteur de la distribution) et le paramètre de Lorentz a . Le résultat de l'ajustement est donné ci-dessous.

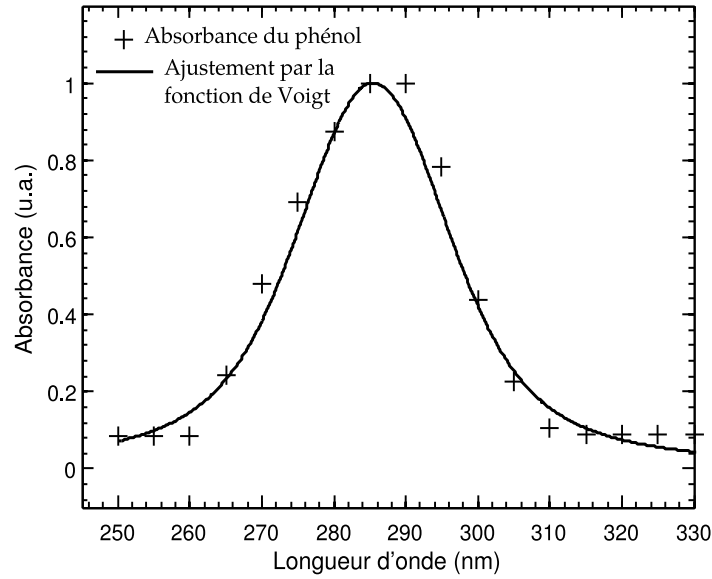


FIGURE 1.8: Ajustement par le profil de Voigt du spectre d'absorption du phénol. Les mesure expérimentales et le profil théorique ont été normalisés

Expérimentalement, on caractérise l'absorption d'une molécule à la longueur d'onde λ , 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 :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon(\lambda) l c \quad (1.14)$$

Cette relation peut être utilisée soit en **logarithme décimale** (\log) ou bien en **logarithme népérien** (\ln), sachant que $\log(x) = \ln(x)/\ln(10)$. De la même façon là aussi, pour une concentration donnée, la densité optique est une fonction de plusieurs variables. Pour une **température et une concentration données**, on écrit :

$$A(\lambda) = \underbrace{cl \epsilon_0}_{\text{ampli. du spectre}} \times \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta \lambda} \right)^2 \right] \quad (1.15)$$

Si l'on choisit une longueur d'onde de travail $\lambda = \lambda_0$ (maximum d'absorption)

$$\exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta \lambda} \right)^2 \right] \Rightarrow 1$$

$$\Rightarrow A(\lambda = \lambda_0) = cl \epsilon_0 \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = \epsilon(\lambda = \lambda_0) \quad (1.16)$$

À partir de l'équation (1.14) :

1. si $A = 1 \Rightarrow I_0/I_t = 10 \Rightarrow I_t = 0.1 I_0 \Rightarrow (I_0 - I_t) = 0.9$ ou bien en pourcentage, 90% du rayonnement incident a été absorbé par la solution.
2. si $A = 2 \Rightarrow I_0/I_t = 100 \Rightarrow I_t = 0.01 I_0 \Rightarrow (I_0 - I_t) = 0.99$ ou bien en pourcentage, 99% du rayonnement incident a été absorbé par la solution.

3. de façon analogue pour $A = 3$, on aura 99.9% du rayonnement incident qui a été absorbé par la solution.

Seulement les spectrophotomètres les plus sensibles, peuvent atteindre des absorbances supérieures ou égales à trois. Par ailleurs, on peut également exprimer la loi de Beer-Lambert en fonction de la **Transmittance**, notée T :

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \epsilon(\lambda) l c \quad (1.17)$$

Soulignons aussi que la loi de Beer-Lambert est une **loi additive**. Cela veut dire, que pour une longueur donnée, si nous avons n espèces chimiques de concentration c_i ayant des coefficients d'extinction molaire $\epsilon_i(\lambda)$, l'absorbance totale de la solution est décrite par :

$$A = \sum_{i=1}^n \epsilon_i(\lambda) l c_i \quad (1.18)$$

Par ailleurs, si un composé chimique absorbe dans le visible, il apparaît avec une couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbée. Si maintenant le composé absorbe plusieurs longueurs d'ondes de la lumière visible, alors il apparaît avec une couleur qui est une **synthèse additive** des complémentaires des couleurs absorbées.

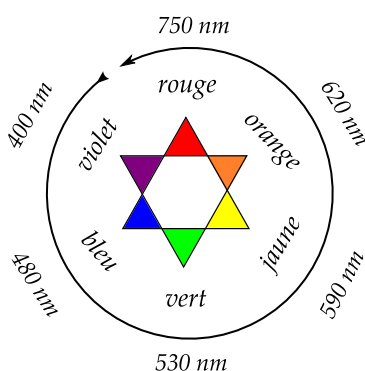


FIGURE 1.9: Cercle chromatique

Un composé qui absorbe dans le **bleu**, il apparaît en couleur **orange** (la couleur en face du bleu sur le cercle chromatique). S'il absorbe dans le **rouge**, il apparaît en couleur **verte**. Si maintenant le composé absorbe les radiations **jaune** et **orange**, alors le composé prendra une couleur qui est le résultat de la synthèse additive entre le **violet** et le **bleu**.

1.2.2 Élargissement naturel

L'élargissement naturel ($\Delta\lambda_N$) est liée au **principe d'incertitude d'Heisenberg**, qui peut s'écrire selon :

$$\Delta E \times \Delta\tau \geq \hbar \quad (1.19)$$

Avec $\Delta\tau$ ($\simeq 10^{-6}$ s), exprime la **durée de vie** de la particule à l'état excité et \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). ΔE représente l'incertitude liée à l'énergie de l'état excité. Ce principe stipule que si l'on connaît avec certitude ($\Delta E \rightarrow 0$) l'énergie de l'état excité, la durée de vie de la particule dans l'état excité tendra vers l'infinie. En d'autres mots, la particule n'émet plus de rayonnement ! on peut exprimer cet élargissement en fonction de la longueur d'onde :

$$\Delta\lambda_N = \frac{\lambda^2}{c} \times \Delta\nu \quad (1.20)$$

Toutefois, cette largeur naturelle est souvent négligeable devant les autres causes d'élargissement, comme l'effet de la température, effet du solvant. Une élévation de la température se manifeste par l'augmentation de la **vitesse moyenne** (effet Doppler) des molécules. L'influence du solvant peut se traduire par des **collisions** (effet Lorentz) pouvant se produire entre les molécules du solvant et celle de la substance étudiée. Ces deux effets sont notamment présents dans le cadre de **l'absorption moléculaire en phase gazeuse**. La description des élargissements par effets Lorentz et Doppler est détaillée en **Annexe**.

1.3 Absorption : modèle quantique

Quand une molécule absorbe un photon d'une radiation UV-Visible par exemple, l'énergie correspondante ($E = h\nu$) est captée par un ou plusieurs de ses électrons de valence. Cette absorption d'énergie aura pour incidence la modification à la fois de son énergie électronique (ΔE_e), de son énergie de vibration (ΔE_v) et de son énergie de rotation (ΔE_r). L'énergie totale de la molécule en question est la somme de toutes ces énergies, soit :

$$\underbrace{\Delta E_t}_{\text{énerg. totale}} = \underbrace{\Delta E_e}_{\text{énerg. électronique}} + \underbrace{\Delta E_v}_{\text{énerg. vibrationnelle}} + \underbrace{\Delta E_r}_{\text{énerg. rotationnelle}} \quad (1.21)$$

L'énergie de **translation** est délibérément omise dans cette relation, car elle n'est pas quantifiée. Toutes les autres énergies sont quantifiées, cela signifie qu'elles ne peuvent prendre que des valeurs discrètes (des quantum). Le rayonnement émis par le spectrophotomètre ne sera absorbée par la substance chimique que si elle autorise la molécule constituant cette substance de transiter de son niveau d'énergie fondamental E_1 à un niveau supérieur excité E_2 . L'énergie apportée par le quantum ($E = h\nu$) étant exactement égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux $\Delta E = E_2 - E_1$. Cette transition va engendrer une atténuation du rayonnement EM émis par le spectrophotomètre et conduit à l'apparition d'une **bande d'absorption**. En spectrométrie UV-Visible, la bande d'absorption (transition électronique, vibrationnelle et rotationnelle) est due à un fragment de la molécule qu'on appelle **chromophore**. Ce dernier peut être une **liaison multiple** (double ou triple) et/ou une **fonction chimique** (acide, amine, alcool, amide, cétone ... etc).

1.3.1 Modèle de la boîte quantique unidimensionnel

Afin d'appréhender la notion de **quantification** de l'énergie électronique, on modélisera l'électron d'une liaison π par le modèle de la boîte quantique unidimensionnel (voir figure ci-dessous). L'électron se trouve confiner dans la "boîte" de dimension L .

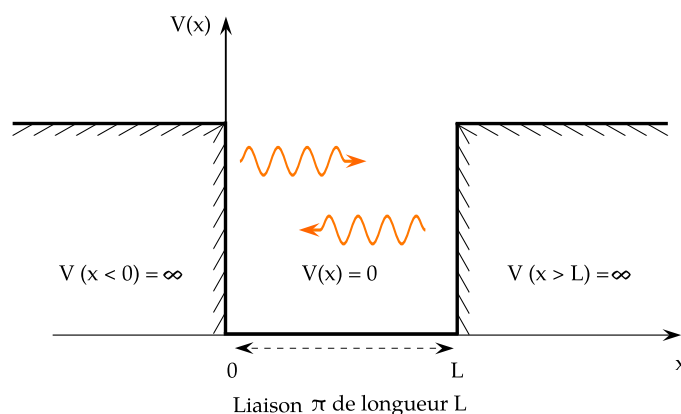


FIGURE 1.10: Analogie boîte quantique - électron π

Cet électron ne peut pas se trouver dans les régions adjacentes où le potentiel V est infini, car son énergie est finie. Ainsi, pour pouvoir franchir la barrière de potentiel, il faudra que l'électron dispose d'une énergie **infinie** !. Il vient donc que sa densité de probabilité de présence est nulle en dehors de la boîte. **L'Hamiltonien** (énergie totale) à une dimension de l'électron, somme des énergies cinétique (par rapport au mouvement) et potentielle (par rapport à la position), est donné par :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \underbrace{V(x)}_{=0} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{énergie cinétique}} \quad (1.22)$$

Afin de décrire le comportement (position et quantité de mouvement) de l'électron dans la boîte, il faudra résoudre l'équation fondamentale de la mécanique quantique : **L'équation de Schrödinger**. Pour une particule de masse m , l'équation de Schrödinger à une dimension est donnée par :

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(x, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (1.23)$$

Dans ce document, il sera question uniquement des **états stationnaires** (conservation de l'énergie) de l'équation de Schrödinger. Dans ce cas, l'équation d'onde s'écrit comme étant un produit d'une fonction "spatiale" par une fonction "temporelle" invariable pour tous les états quantiques :

$$\psi_n(x, t) = \varphi_n(x) \times \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) \quad (1.24)$$

Cette équation nous informe que si l'on connaît la fonction d'onde à l'instant initial, on l'a connaît à tout instant ultérieur. On doit juste multiplier par la fonction dépendant du temps. La quantité $|\psi(x, t)|^2$ est la densité de probabilité de présence de l'électron à l'abscisse x et à l'instant t . En appliquant l'équation (1.22) à notre système quantique et tenant compte de l'équation (1.24), on aura :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + 0 = E \varphi(x) \iff \hat{H} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (1.25)$$

E est l'énergie de l'électron, m est sa masse et \hbar est la constante de Planck réduite. Pour déterminer la fonction $\varphi(x)$, il faut résoudre l'équation différentielle (1.25). La solution générale de cette équation est :

$$\varphi(x) = C_1 \sin(kx) + C_2 \cos(kx) \quad \text{avec} \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.26)$$

Pour déterminer les constantes C_1 et C_2 , on exploitera la continuité de la fonction d'onde aux limites $x = 0$ et $x = L$.

$$\varphi(x = 0) = C_1 \sin(0) + C_2 \cos(0) = 0 \implies C_2 = 0 \quad (1.27)$$

De la même manière pour $x = L$

$$\varphi(x=L) = C_1 \sin(kL) + \underbrace{C_2}_{=0} \cos(kL) = 0 \implies C_1 \sin(kL) = 0 \quad (1.28)$$

$$C_1 \neq 0 \quad (\text{sinon l'électron n'existe nul part}) \implies \sin(kL) = 0 \quad (1.29)$$

$$\text{pour que } \sin(kL) = 0 \implies k = \frac{n\pi}{L} \quad n \in N^* \quad (1.30)$$

$$\text{Nous avons déjà écrit } k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \implies E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (1.31)$$

La quantification de l'énergie se manifeste par le **nombre quantique n**. En effet, l'électron aura une énergie qui est une fonction du niveau d'énergie n .

$$\implies \varphi_n(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (1.32)$$

La constante C_1 est déterminée par normalisation, on résolvant donc

$$\int_0^L \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{probabilité}} dx = 1 \implies C_1^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 \quad (1.33)$$

Pour résoudre cette intégrale, on peut exploiter la relation trigonométrique :

$$\sin^2(\theta) = \left(\frac{1 - \cos(2\theta)}{2}\right) \quad (1.34)$$

$$\implies C_1^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{C_1^2}{2} \left[\int_0^L dx - \int_0^L \cos\left(2\frac{n\pi x}{L}\right) dx \right] = 1 \quad (1.35)$$

$$\implies \frac{C_1^2}{2} \left[[x]_0^L - \frac{1}{2} \left[\sin\left(2\frac{n\pi x}{L}\right) \right]_0^L \right] = 1$$

$$\implies \frac{C_1^2}{2} [L - 0] = 1 \implies C_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

La relation finale de la fonction d'onde associée à la valeur propre E_n est :

$$\begin{cases} \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \times \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} \end{cases} \quad (1.36)$$

Les valeurs des niveaux d'énergie (E_n) s'éloignent les uns des autres lorsque n augmente. Lorsque L augmente, les niveaux d'énergie se resserrent et quand L tend vers une valeur infinie, l'énergie n'est plus quantifiée. Dans la figure ci-dessous, nous avons tracé les profils de la fonction d'onde et de la densité de probabilité de présence de l'électron dans la boîte quantique (ou bien dans le puits de potentiel).

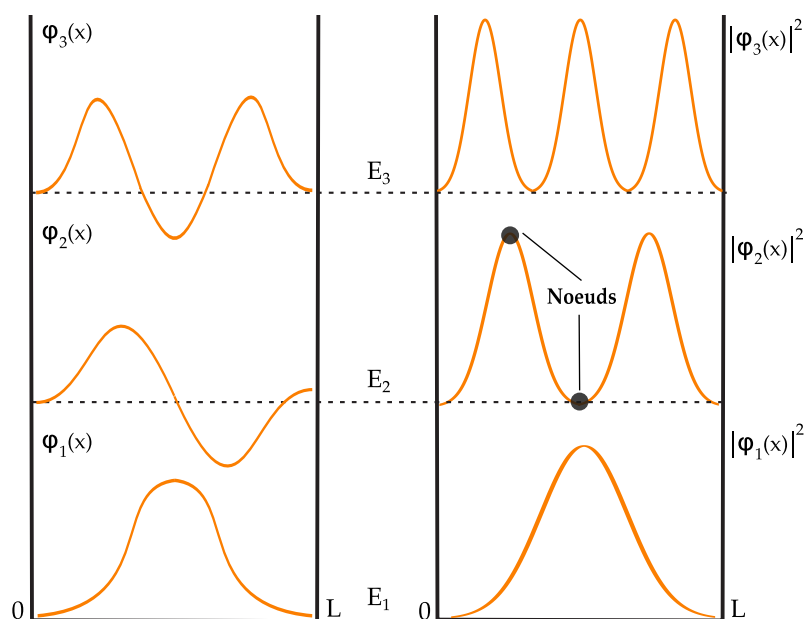


FIGURE 1.11: Fonction d'onde $\varphi_n(x)$ et densité de probabilité de présence $|\varphi_n(x)|^2$ pour les trois premiers niveaux d'énergie

On observe que la densité de probabilité de présence de l'électron présente des minimums et des maximums suivant des points particuliers qu'on appelle **noeuds**. Les maximums traduisent les positions privilégiées de l'électron. Les minimums signifient que l'électron ne peut se trouver aux positions correspondantes. Par exemple, pour le premier niveau d'énergie le maximum de la probabilité se trouve à $x = L/2$. On peut confirmer ce résultat en résolvant l'intégrale de la position moyenne $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \frac{\langle \varphi_1(x) | \hat{x} | \varphi_1(x) \rangle}{\langle \varphi_1(x) | \varphi_1(x) \rangle} = \frac{\int_0^L \varphi_1(x) x \varphi_1(x) dx}{\underbrace{\int_0^L \varphi_1(x) \varphi_1(x) dx}_{= 1 \text{ c'est une probabilité}}} = \int_0^L x \varphi_1(x)^2 dx \quad (1.37)$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \sqrt{\frac{2}{L}} \int_0^L x \times \sin^2 \left(\frac{n \pi x}{L} \right) dx \quad (1.38)$$

En utilisant la relation trigonométrique (1.34) puis une intégration par partie, on obtient :

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} \quad (1.39)$$

De plus, plus le niveau d'énergie (n) augmente plus on observe une augmentation des oscillations de la fonction d'onde.

1.3.2 Énergie de vibration

1.3.3 Énergie de rotation

1.3.4 Orbitales moléculaires

2 Spectrophotométrie : Aspect pratique

Spectre, absorbance et étalonnage

Toutes les étapes de mesure des absorbances, des spectres d'absorption ainsi que les descriptions de l'appareil sont tirées textuellement du **Manuel d'utilisation** du spectrophotomètre **UviLine 9100 - 9400** de notre laboratoire. L'appareil est commercialisé par **SECOMAM - NOVA ANALYTICS Company** www.secomam.fr.

2.1 Description générale du spectrophotomètre

On commencera d'abord par décrire les caractéristiques générales du spectrophotomètre **UviLine 9100 - 9400**. L'appareil (photo ci-dessous) en question pèse 4 kg et présente des dimensions selon $40.4(x) \times 19.7(y) \times 31.4(z)\text{ [cm]}$. Le logiciel du spectrophotomètre utilise plusieurs langues : Allemande, Française, Anglaise, Espagnole et Italienne. Le choix de la langue est fait lors de la première mise en service, après avoir allumé l'appareil, l'opérateur est automatiquement guidé vers le réglage de la langue de l'appareil.

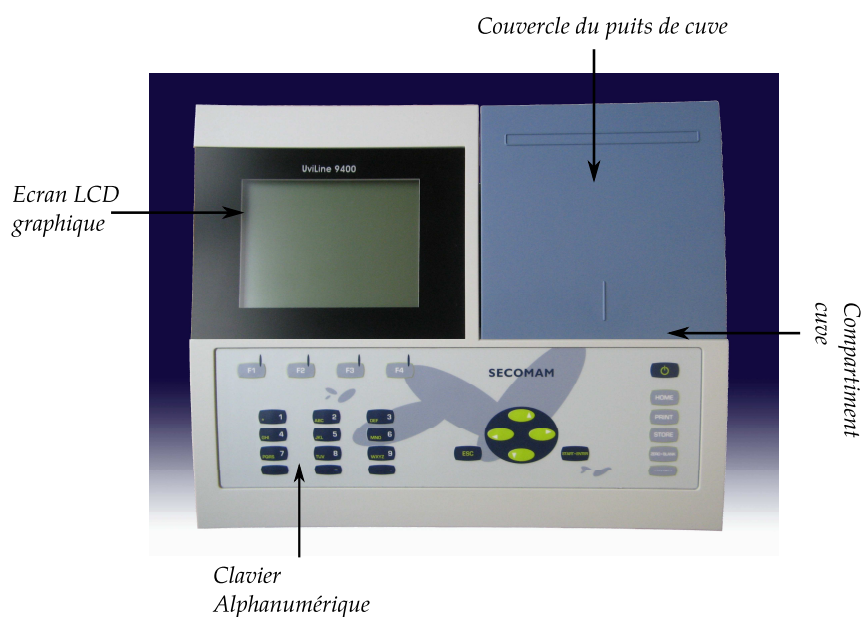


FIGURE 2.1: Avant de l'appareil

Il est possible de changer la langue à tout moment. À partir du menu principal <HOME>, entrer dans le menu « Configuration » puis le menu « Langue/Language » pour choisir la langue. Par ailleurs, sur le côté arrière de l'appareil il y'a des connexions USB-A, USB-B et une connexion pour brancher le transformateur d'alimentation. Ci-dessous, les trois blocs principaux du clavier de l'appareil. Le transformateur d'alimentation assure l'alimentation du spectrophotomètre en très basse tension (12 VDC). Ci-dessous la description des touches à fonction fixe

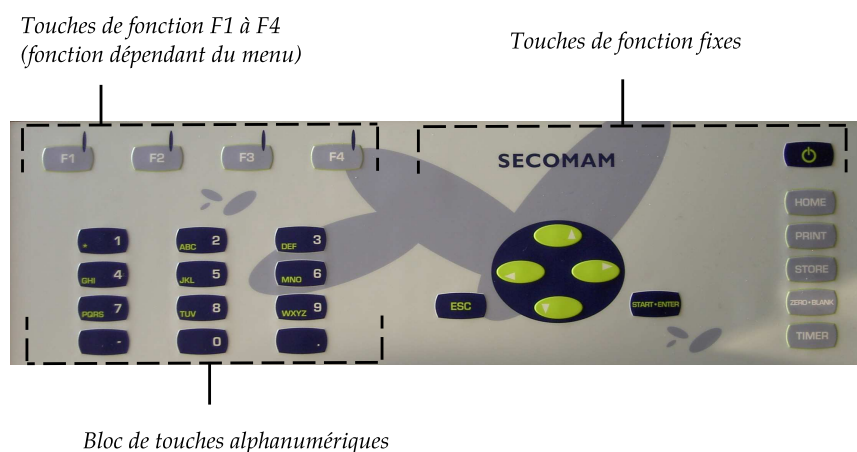


FIGURE 2.2: Clavier de l'appareil

1. <ON/OFF> : Allume et éteint le spectrophotomètre
2. <HOME> : Commute sur le menu principal à partir de toute configuration de service. Les actions en cours sont interrompues
3. <PRINT> : Sortie de la valeur de mesure affichée via une interface
4. <STORE> : Enregistrement d'une valeur de mesure affichée, un spectre ou une courbe cinétique
5. <ZERO BLANK> : Démarrage de l'une des mesures suivantes en fonction de la situation de service.
 - Réglage du zéro
 - Mesure du blanc
 - Mesure de la ligne de base
6. <TIMER> : Ouverture du menu Minuterie
7. <Esc> : Interruption de l'action en cours
 - Rejet des entrées qui ne sont pas encore prises
 - Commutation dans le niveau de menu immédiatement supérieur
8. <START ENTER> : Démarrage d'une action (Ex : Mesure)
 - Ouverture d'un menu sélectionné
 - Confirmation d'une sélection ou d'une entrée

Les touches ayant un fond en couleur vert olive servent à déplacer le curseur vers le haut, le bas, à gauche et à droite. Elles servent aussi à la suppression, lors de l'entrée de caractères, du caractère se trouvant à gauche de la marque d'insertion. Les **touches de fonction F1 à F4** ont des fonctions qui **changent** selon la situation de service. Les fonctions actuelles sont affichées dans le menu des touches de fonction sur le bord inférieur de l'écran.

Les touches du **bloc alphanumérique** sont occupées par des chiffres et caractères gravés dessus (minuscules comprises). Pour sélectionner le caractère désiré, appuyer autant de fois que nécessaire sur la touche (comme sur un téléphone portable). Lorsque la touche est occupée par plusieurs caractères, la première pression sur la touche fait apparaître le chiffre lui correspondant. Pour entrer un chiffre, il suffit toujours d'une seule pression sur la touche. De plus, à la première pression sur la touche, une ligne s'ouvre, affichant tous les caractères sélectionnables avec cette touche. Le caractère actuellement sélectionné est marqué. Pour entrer les **caractères spéciaux**, utiliser la touche <1/*>. pour corriger une entrée erronée, appuyer sur la touche <◀>, effacer tous les caractères jusqu'au caractère erroné et recommencer l'entrée à partir de ce caractère.

2.1.1 Affichage

L'aspect de l'interface du logiciel est présenté sur la figure ci-dessous. La navigation sur le menu principal se fait selon une arborescence. Le point de départ de la description est toujours le menu principal qui, dans toute situation de commande, s'appelle au moyen de la touche <HOME>. À partir de là, la navigation s'effectue vers le bas.

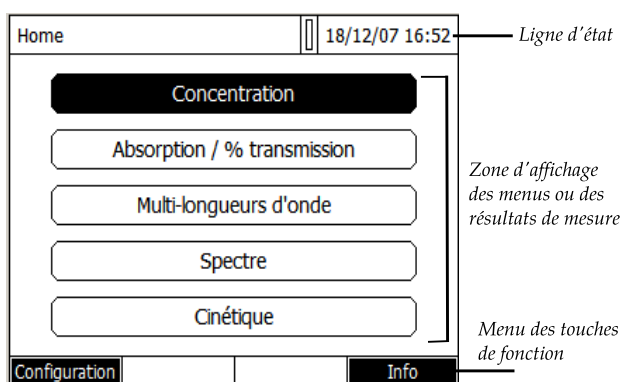


FIGURE 2.3: Aspect de l'interface et menu principal

Pour accéder au niveau supérieur dans l'arborescence du menu, appuyer sur la touche <ESC>. Pour appeler directement le menu principal, appuyer sur la touche <HOME>. Si l'expérimentateur se "perd" dans un menu, il lui suffit d'appuyer sur <HOME> et de reprendre la navigation à partir du menu principal.

2.1.2 Installation du porte cuve

Afin d'installer le porte cuve, mettez le en position (Système "quick lock" au dessus du trou dans le puits de cuve, voir la figure ci-dessous). Pousser, avec le doigt sur le système "quick lock". Ensuite relâcher le système "quick lock" et le support cuve est installé.

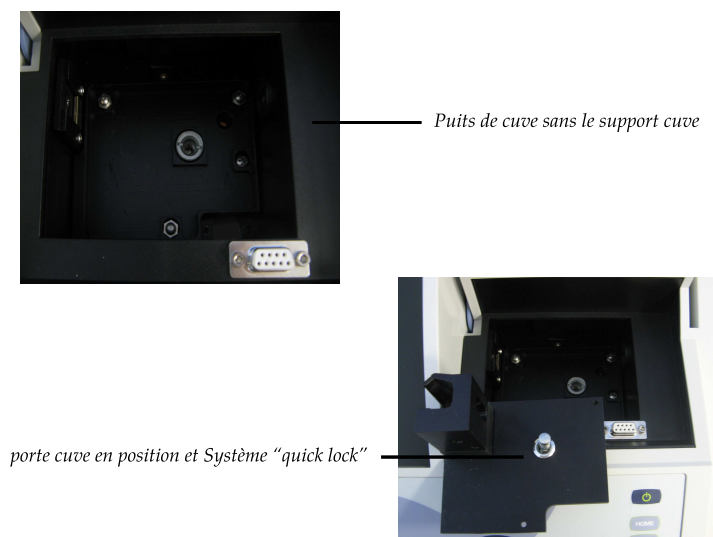


FIGURE 2.4: Installation du porte cuve avec le système "quik lock".

Une fois la porte cuve est installé, on peut désormais insérer la cuve, comme illustré sur la figure ci-dessous. Le faisceau va de gauche à droite.

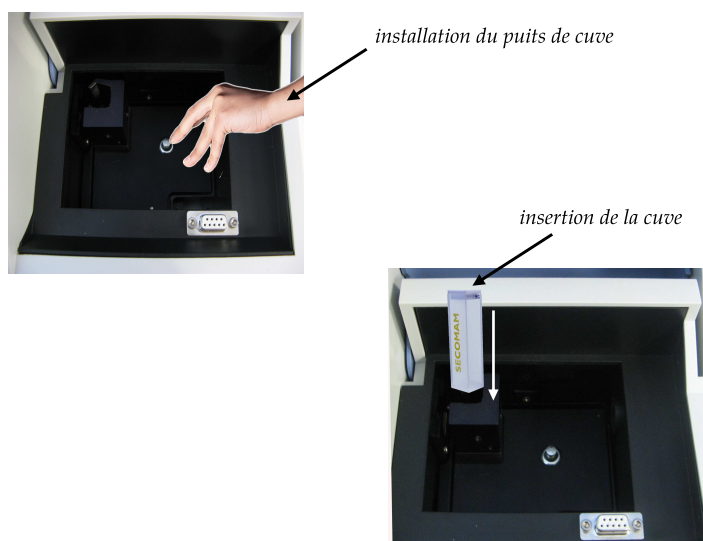


FIGURE 2.5: Puits de cuve et insertion de la cuve.

2.2 Mise en service

Une fois que l'appareil est mis sous tension et allumé, il passe ensuite à l'exécution de l'**autotest**. Pendant l'autotest, il faut que toutes les cuves soient enlevées et le couvercle des puits de cuve doit être fermé. L'appareil renvoie l'affichage suivant

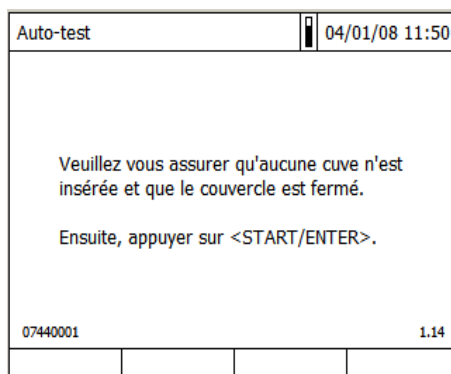


FIGURE 2.6: Demande de l'exécution de l'autotest

Lors de cette étape il faut s'assurer que le porte-cuve est vide. Ensuite appuyer sur la touche **<START ENTER>** pour lancer l'autotest

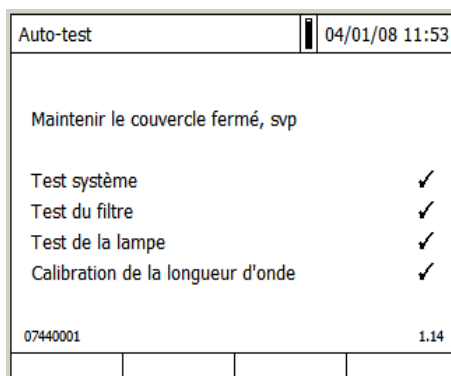


FIGURE 2.7: Lancement de l'autotest.

Pendant l'autotest, différents organes sont testés. Si le test est satisfaisant, le symbole \checkmark s'affiche sur la ligne correspondante. Cet autotest comprend :

- Le test de la mémoire, du processeur, des interfaces internes, du filtre et de la lampe
- Une vérification de la calibration des longueurs d'onde.

Une fois l'autotest achevé, l'écran affiche le menu principal

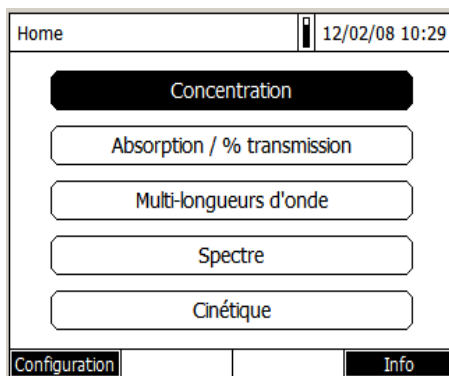


FIGURE 2.8: Menu principal

2.2.1 Temps de mise en température

Après avoir été allumé, le spectrophotomètre exige un temps de mise à température de **15 minutes**. Pendant le temps de mise à température, la reproductibilité des résultats de mesure est limitée. Pendant le temps de mise à température, il ne faut donc pas effectuer de mesures. Pendant le temps de mise à température, l'écran affiche une indication de l'état d'avancement auprès de l'indication de la date.

Indication de l'état d'avancement pendant le temps de mise à température

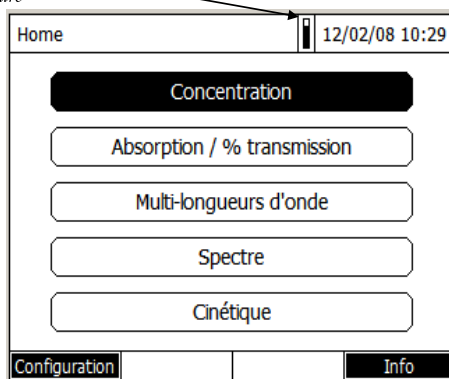


FIGURE 2.9: Barre de progression du temps de mise en température.

Dès que le temps de mise à température est écoulé, l'indication de l'état d'avancement disparaît (voir la figure ci-dessous). Désormais, on peut commencer les mesures. **Important !** il faut systématiquement respecter le temps de mise en température à chaque fois que l'appareil est allumé. Ceci a pour objectif d'assurer une meilleure reproductibilité et fiabilité des mesures.

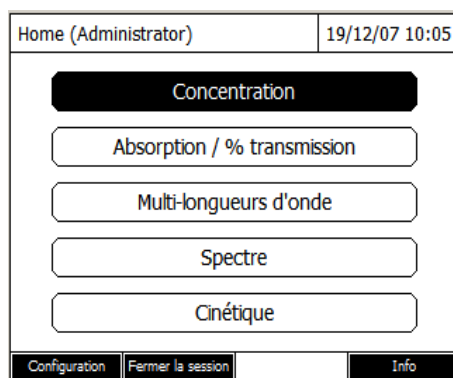


FIGURE 2.10: Fin du temps de mise en température

L'appareil déconnecte automatiquement le rétro éclairage de l'écran lorsqu'aucune touche n'a été actionnée pendant 5 minutes. Le rétro éclairage se rallume dès qu'une touche est actionnée.

2.3 Mode spectre

Lors de la mesure de l'absorbance d'un composé chimique donné pour déterminer sa concentration (qui est l'inconnue), il est fortement conseillé de choisir la longueur d'onde λ_{max} . Cette dernière correspond à une absorbance maximale A_{max} (ou encore ϵ_{max}). Ce choix de λ_{max} est justifié par la nécessité de **minimiser l'incertitude** sur l'absorbance. Il faut savoir que lorsqu'on mesure la concentration d'une substance, on considère le rayonnement UV-Visible est parfaitement monochromatique (une seule λ). En réalité, ce rayonnement incident n'est pas parfaitement monochromatique, il est formé d'une **bande passante**. Cette dernière est constituée d'un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$. Ainsi, cette incertitude sur la longueur d'onde va se répercuter sur l'absorbance mesurée. Le choix de la longueur d'onde de travail est illustré sur le graphe ci-dessous

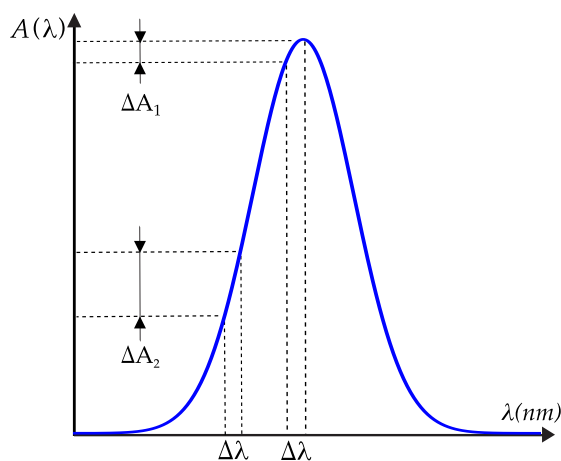


FIGURE 2.11: Choix de la longueur d'onde.

Comme le montre clairement ce graphique, plus la longueur d'onde est choisie au voisinage du maximum d'absorption, plus l'incertitude sur l'absorbance est faible. Pour une même bande passante $\Delta\lambda$, nous avons $\Delta A_1 < \Delta A_2$, d'où le choix de λ_{max} . Désormais, on déterminera la gamme optimale des absorbances conduisant à une précision optimale sur la concentration. À partir de l'équation (1.14), nous avons déjà écrit :

1. si $A = 1 \implies I_0/I_t = 10 \implies I_t = 0.1 I_0 \implies (I_0 - I_t) = 0.9$ ou bien en pourcentage, 90% du rayonnement incident a été absorbé par la solution.
2. si $A = 2 \implies I_0/I_t = 100 \implies I_t = 0.01 I_0 \implies (I_0 - I_t) = 0.99$ ou bien en pourcentage, 99% du rayonnement incident a été absorbé par la solution.
3. de façon analogue pour $A = 3$, on aura 99.9% du rayonnement incident qui a été absorbé par la solution.

Seulement les spectrophotomètres les plus sensibles, peuvent atteindre des absorbances supérieures ou égales à trois. La courbe de l'évolution de l'erreur relative sur la concentration en fonction de l'absorbance est donnée dans la figure ci-dessous.

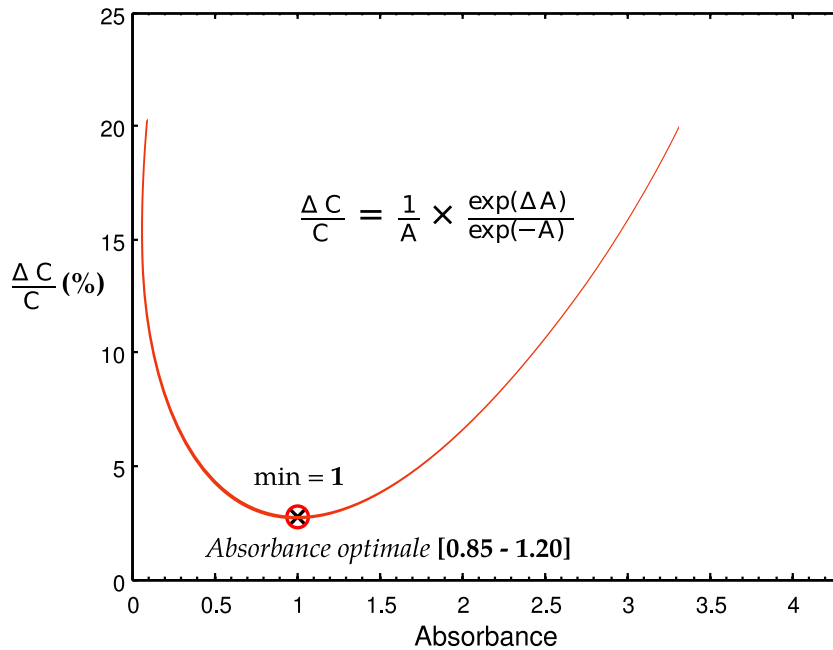


FIGURE 2.12: Incertitude sur la mesure de la concentration.

Tenant compte de ce graphique, on comprend que pour avoir un maximum de précision sur la mesure d'une concentration, il faut se positionner sur gamme des absorbances selon $A = [0.85 - 1.20]$.

2.3.1 Mesure d'un spectre

Le mode **Spectre** permet de mesurer et d'enregistrer les valeurs **Absorption** et **Transmission** en fonction de la longueur d'onde. La gamme de longueur d'onde peut être librement sélectionnée à l'intérieur de la gamme de mesure du spectrophotomètre. Le pas de mesure ($\Delta\lambda$) peut être choisi dans une gamme de 1 nm à 5 nm . Entrer dans le mode spectre :

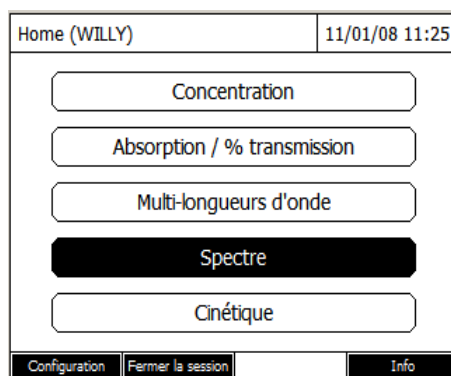


FIGURE 2.13: Mode spectre.

Avant d'enregistrer un spectre, il faut faire une ligne de base. Elle doit recouvrir au moins la gamme de longueur d'onde du spectre à enregistrer. Une ligne de base une fois mesurée reste enregistrée dans le spectrophotomètre jusqu'à l'enregistrement d'une nouvelle ligne de base ou jusqu'à la sortie du mode Spectre ou l'extinction du spectrophotomètre. Ce dernier renvoie l'affichage suivant :

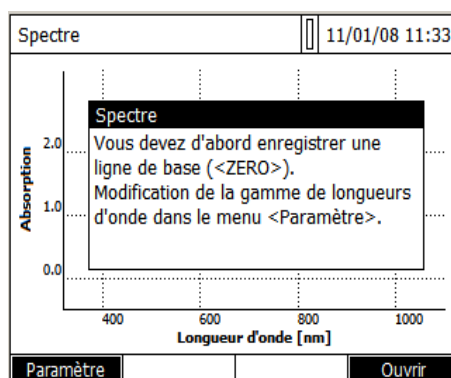


FIGURE 2.14: Mesure de la ligne de base.

Avant de lancer la mesure de la ligne de base, appuyer sur la touche **F1** [Paramètre] pour configurer les paramètres de mesure. L'appareil renvoie l'affichage suivant :

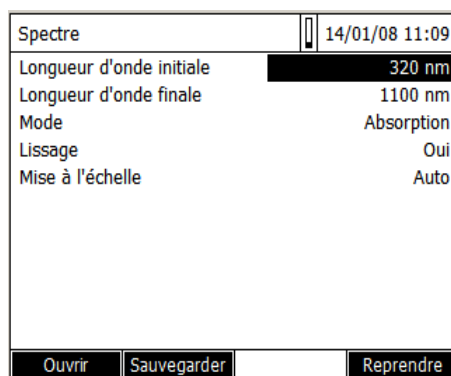


FIGURE 2.15: Configuration des paramètres d'acquisition du spectre.

1. Longueur d'onde initiale

- A partir de 320 nm pour l'UviLine 9100
- A partir de 190 nm pour l'UviLine 9400

2. Longueur d'onde finale : Jusqu'à 1100 nm pour l'UviLine 9100/9400

3. Vitesse de scan (Uniquement pour les UviLine 9400) : Choisir « Lente », « Moyenne » ou « Rapide »

4. Mode : Absorption ou Transmission

5. Lissage : OUI (calculé d'une courbe moyenne) ou NON (pas de moyennage - spectre brut)

6. Mise à l'échelle

- Auto : Pendant la mesure, l'appareil adapte l'échelle des absorbances (valeurs minimale et maximale) aux valeurs de mesure. La totalité de la courbe est toujours visible.
- Manuel : La définition des valeurs extrêmes d'absorbance (valeurs minimale et maximale) s'effectue manuellement.

Une fois les paramètres du spectre actualisés. Appuyer sur la touche **F4** [Reprendre] pour passer à l'étape suivante. L'appareil revoie encore une fois

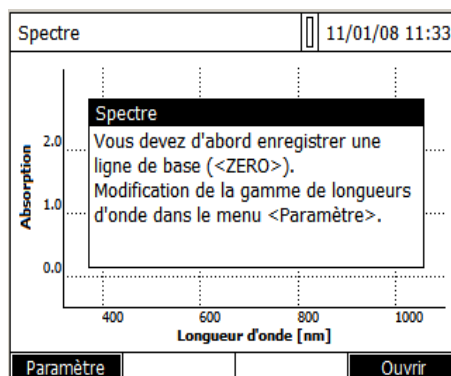


FIGURE 2.16: Mesure de la ligne de base.

Faire la ligne de base en appuyant sur la touche <ZERO BLANK>. L'appareil entame la mesure de la ligne de base :

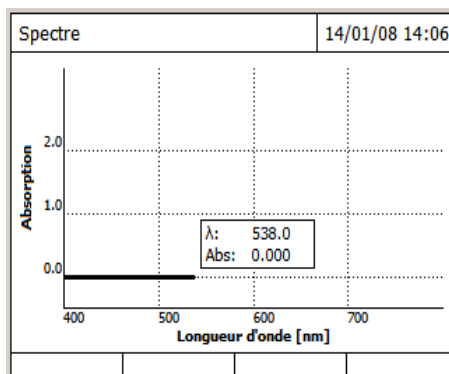


FIGURE 2.17: Enregistrement de la ligne de base.

Le spectrophotomètre mémorise la ligne de base. Attendre la fin de la mesure. Maintenant l'appareil est prêt à mesurer l'échantillon. Il revoie l'affiche suivant :

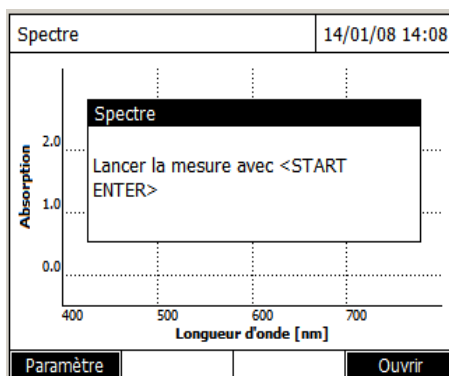


FIGURE 2.18: Lancement de la mesure

Comme il a été mentionné précédemment, la ligne de base mesurée reste enregistrée dans le spectrophotomètre jusqu'à l'enregistrement d'une nouvelle ligne de base ou jusqu'à la sortie du mode Spectre ou l'extinction du spectrophotomètre. Insérer l'échantillon à analyser dans le porte-cuve. Fermer le couvercle. Lancer la mesure en appuyant sur la touche <START ENTER>. Lorsque le spectre est complètement acquis il affiche le message suivant : "l'enregistrement du spectre est achevé". Appuyer sur <START ENTER> pour confirmer le message. Le spectrophotomètre revoie le spectre mesuré

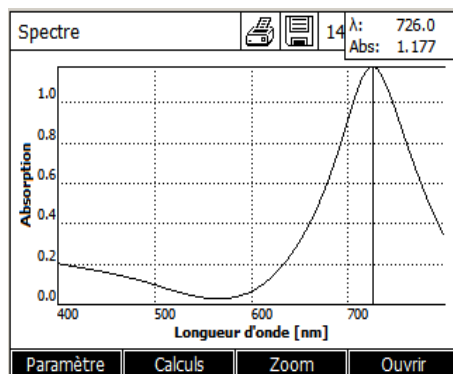
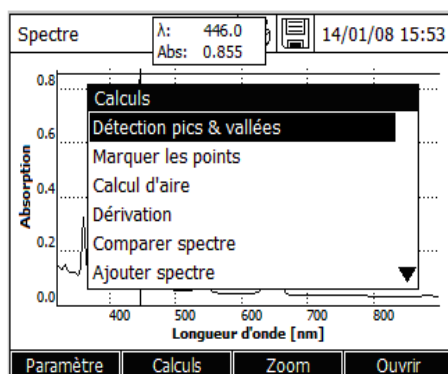


FIGURE 2.19: Affichage du spectre mesuré

Le curseur se positionne sur le pic ayant l'absorbance absolue la plus grande. On peut sauvegarder le spectre mesuré suivant :

- Appuyer sur la touche **<PRINT>** pour sortir le spectre sous forme de graphique sur une imprimante raccordée.
- Appuyer sur la touche **<STORE>**, pour enregistrer le spectre sous forme de fichier (*.csv). Pour l'emplacement d'enregistrement, il est possible d'opter pour le spectrophotomètre (Classeur interne DataB) ou pour une mémoire externe (Clé USB) raccordée à la connexion USBA (Mémoire USB).

Toutefois, il est possible, à tout moment, d'appeler les spectres enregistrés et de réaliser différentes opérations sur ces spectres en utilisant les fonctions **[Calculs]** et **[Zoom]**. La fonction **Calculs** comporte les traitements mathématiques suivants :

FIGURE 2.20: Sous-menu de la fonction **calcul**

Pour effectuer un calcul, il faut choisir le traitement, par exemple **Détection pics et vallée** (maximum et minimum) et ensuite valider avec <**START ENTER**>. Vous pouvez revenir à tout moment à la **Courbe originale** en appuyant sur la touche **F2** [Calculs]. Choisir « Valeurs originales » et valider avec <**START ENTER**>.

2.4 Mode Absorption/Transmission

La mesure de l'absorption et de la transmission s'effectue sans utilisation de méthodes préenregistrées. Tous les réglages sont effectués en cours de mesure. Dans le menu principale, choisir le mode **Absorption/% Transmission** :

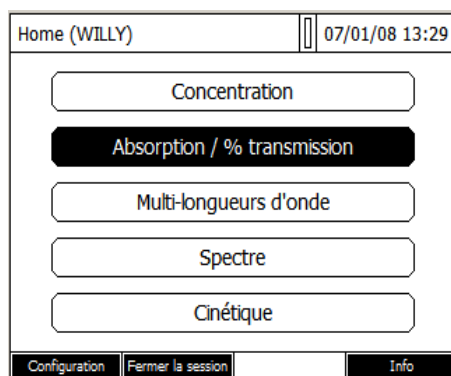


FIGURE 2.21: Mode Absorption/Transmission

Ensuite entrer dans le mode absorption, voila l'affichage renvoyé :

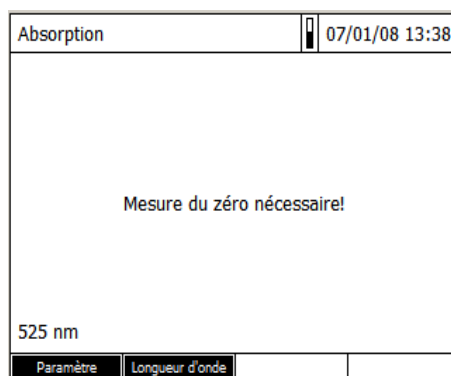


FIGURE 2.22: Correction de la ligne de base

Régler la longueur d'onde de travail (par exemple λ_{max}) en appuyant sur la touche **F2** [Longueur d'onde]. Une fois le réglage de la longueur d'onde de travail est terminé, faire la **ligne de base** en appuyant sur la touche <**ZERO BLANK**>. Lancer la mesure ensuite, en appuyant sur la touche <**Start Enter**>. L'absorbance et la transmission sont affichées selon :

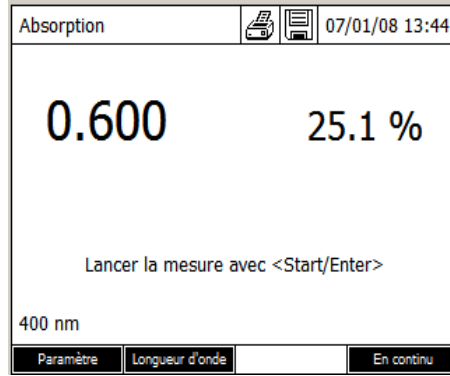


FIGURE 2.23: Affichage des résultats de la mesure

Vous pouvez lancer une nouvelle mesure, en appuyant de nouveau sur la touche **<Start Enter>**. Appuyer sur la touche **<PRINT>** pour imprimer les résultats de la mesure sur une imprimante raccordée. Ou bien appuyer sur la touche **<STORE>**, pour enregistrer les résultats sous forme de fichier (*.csv).

2.4.1 Absorption/Transmission : calculs

Si on connaît la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ_λ de la substance, au moyen de la loi de Beer-Lambert, on calcule la concentration inconnue avec :

$$c_x = \frac{A_x(\lambda = \lambda_{max})}{\epsilon_\lambda l} \quad (2.1)$$

Avec, $A_x(\lambda = \lambda_{max})$ est l'absorbance mesurée, à la longueur d'onde de travail λ_{max} , de la substance x . Dans le cas où l'on connaît pas la valeur de ϵ_λ . La concentration inconnue c_x sera déterminée par comparaison avec un étalon (de concentration connue c_0). On mesure l'absorbance de la substance x (A_x) et pour l'étalon aussi (A_0). La concentration inconnue est calculée selon :

$$c_x = c_0 \times \frac{A_x}{A_0} \quad (2.2)$$

Nous avons également la possibilité de calculer cette concentration à partir de la préparation d'une gamme d'étalon. Cette préparation est conduite en diluant une solution mère en plusieurs solutions filles.

$$\left\{ \begin{array}{l} A_0 = \epsilon_\lambda l c_0 \\ A_1 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{c_0}{k} \right) \\ A_2 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{c_0}{2k} \right) \\ A_3 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{c_0}{3k} \right) \end{array} \right.$$

Ce système d'équations se généralise suivant :

$$A_i = \epsilon_\lambda l \sum_{i=0}^n \left(\frac{c_0}{(i+1)k} \right) \quad (2.3)$$

Avec, n est le nombre de dilution et k est le facteur de dilution. Pour chaque solution on mesure son absorbance. On obtient ainsi une série de couples (c_i, A_i) qu'on peut porter sur un graphique :

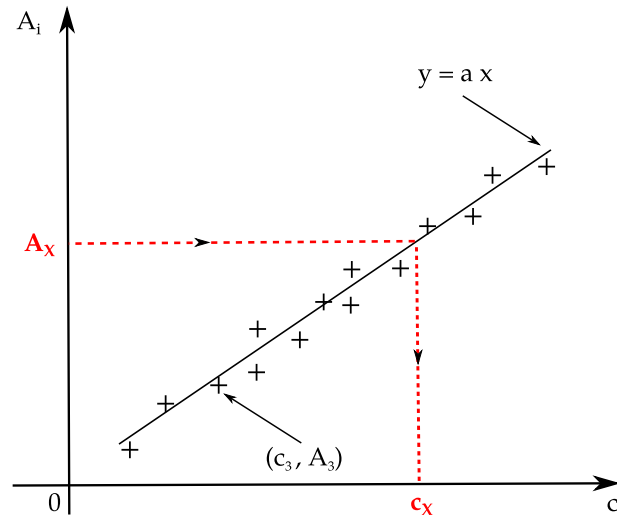


FIGURE 2.24: Courbe d'étalonnage

La droite de régression permet de vérifier, dans la gamme des absorbances considérée, la linéarité de la loi de Beer-Lambert. Elle tient compte aussi des erreurs d'expérimentation. Rappelons que cette loi n'est valable que pour des solutions diluées. Deux inconvénients majeurs peuvent survenir quand on utilise des solutions concentrées :

- Les molécules forment des agglomérats dont l'absorption du rayonnement incident est différente de celle de la molécule isolée. Dans ce cas aussi la contribution du flux diffusé est importante par rapport au flux absorbé (effet de la taille).
- Saturation du photo-détecteur du spectrophotomètre.

Il en ressort donc si l'absorbance mesurée est supérieure à 2, il est fortement recommandé de diluer encore la solution.

2.5 Mode Concentration

Entrer dans le mode concentration :

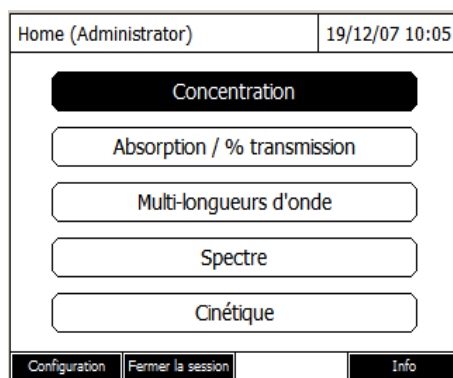


FIGURE 2.25: Mode Concentration

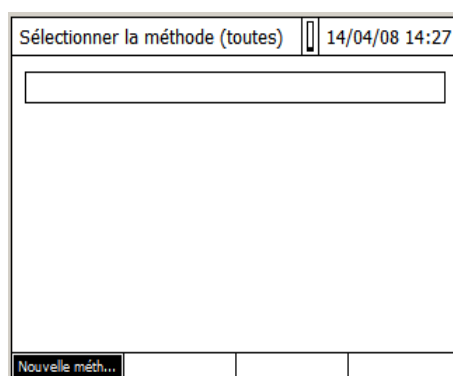


FIGURE 2.26: Nouvelle méthode de mesure du mode Concentration

Valider avec la touche <**START ENTER**>. S'il n'y a pas de méthode (mesure de concentration) en mémoire, l'écran de la figure (2.26) apparaît. Appuyer sur la touche de fonction **F1** [Nouvelle méthode]. Il affiche :

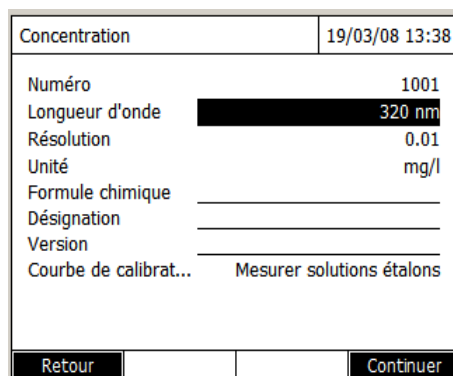


FIGURE 2.27: Actualisation des paramètres de la mesure

- **Numéro** : Numérotation automatique des méthodes (de 1001 à 1100).

- **Longueur d'onde** :
 - 320 - 1100 nm pour l'UviLine 9100
 - 190 - 1100 nm pour l'UviLine 9400
- **Résolution** : De 0 à 3, c'est le nombre de chiffres après la virgule pour le résultat.
- **Unité** : Ex : mg/L (10 caractères maximum).
- **Formule chimique** : Paramètre non obligatoire (18 caractères max.). Entrer la formule chimique du composé à mesurer. Ex : NO₃.
- **Désignation** : Paramètre non obligatoire (18 caractères max.). Entrer le nom du composé mesuré. Ex : Nitrate.
- **Version** : Paramètre non obligatoire (18 caractères max.). Entrer la gamme de mesure du paramètre. Ex : 0.9 - 75.3 mg/L.
- **Courbe de calibration** : Plusieurs possibilités s'offrent à l'utilisateur
 - Mesurer les solutions étalons.
 - Entrer l'équation de la courbe de calibration ou la valeur d'un facteur.
 - Simuler les mesures en entrant des couples de valeurs Absorbance/Concentration.

Une fois que tous les paramètres sont calibrés, valider avec **F4** [Continuer].

Concentration		19/12/07 16:14
N° ident étalon	_____	
Fabricant d'étalons	_____	
Mesure du blanc	<input checked="" type="checkbox"/>	Non
Conc. de l'étalon 1	10.0 mg/l	
Retour		Ajouter
		Continuer

FIGURE 2.28: Paramètres calibrés

Entrer la concentration de l'étalon 1 [**Conc. de l'étalon 1**]. Il est possible d'ajouter d'autres étalons (Nombre maximum d'étalons : 10) en appuyant sur la touche **F2** [Ajouter] et d'entrer leur concentration. Pour effacer un étalon, le sélectionner avec les touches de déplacement et appuyer sur la touche **F3** [Effacer].

Concentration		19/03/08 14:29
N° ident étalon	_____	
Fabricant d'étalons	_____	
Mesure du blanc	Oui	
Conc. de l'étalon 1	10.0 mg/l	_____
Conc. de l'étalon 2	20.0 mg/l	_____
Conc. de l'étalon 3	30.0 mg/l	_____
<input type="button" value="Retour"/> <input type="button" value="Ajouter"/> <input type="button" value="Effacer"/> <input type="button" value="Continuer"/>		

FIGURE 2.29: Paramètres calibrés

Une fois les étalons entrés, appuyer sur la touche **F4** [Continuer]. Il affiche l'interface de la figure ci-dessous. Cliquer sur **F3** [Mesure] pour commencer la mesure, figure (2.30). Faire le zéro de l'appareil en appuyant sur la touche <**ZERO BLANC**>. L'appareil fait son zéro et affiche la figure 2.31.

Concentration		21/12/07 08:47
Blanc	_____	
Etalon 1	10.0 mg/l	_____
Etalon 2	20.0 mg/l	_____
Etalon 3	30.0 mg/l	_____
<input type="button" value="Retour"/> <input type="button" value="Mesure"/> <input type="button" value="Continuer"/>		

FIGURE 2.30: Commencement de la mesure

Blanc ()		21/12/07 09:08
Mesure du zéro nécessaire!		
Nitrate	_____	

FIGURE 2.31: Mesure de la ligne de base

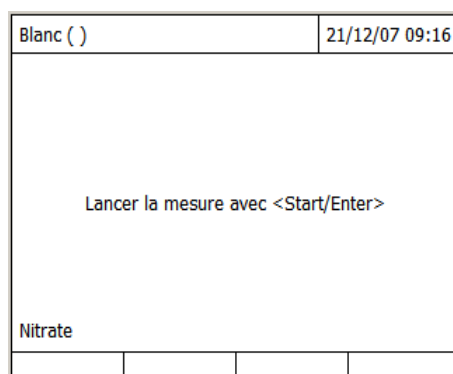


FIGURE 2.32: Lancement de la mesure de la ligne de base

Mettre le blanc dans le porte cuve. Lancer la mesure du blanc (si celui-ci a été programmé) en appuyant sur la touche **<START ENTER>**.

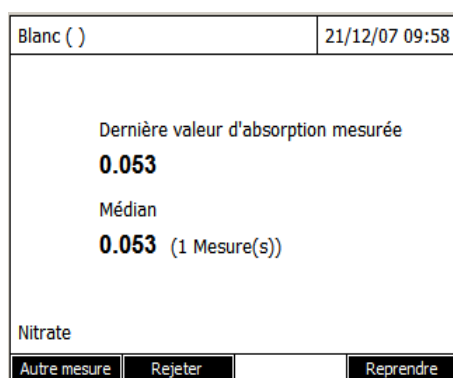


FIGURE 2.33: Résultats de la mesure du blanc

Il est possible, en cas d'erreur, de refuser la valeur et de remesurer la solution. Appuyer alors sur la touche **F2** [Rejeter]. Refaire alors la mesure en appuyant sur la touche **<START ENTER>**.

Il est aussi possible si la solution est instable de la remesurer plusieurs fois. Le logiciel fera la moyenne des différentes valeurs mesurées. Pour mesurer une nouvelle fois la solution, faire **F1** [Autre mesure]. Mesurer de nouveau la solution en appuyant sur la touche **<START ENTER>**. Le nombre de remesure de la solution n'est pas limité.

La valeur moyenne qui sera prise en compte s'affiche en dessous de « Médian », figure 2.34. Faire ensuite **F4** [Reprendre]. Il affiche la figure 2.35.

Blanc ()	21/12/07 10:12
Dernière valeur d'absorption mesurée 0.051	
Médian 0.052 (2 Mesure(s))	
Nitrate	
Autre mesure	Rejeter
	Reprendre

FIGURE 2.34: Deuxième mesure du blanc

Blanc ()	21/12/07 10:18
Reprendre Dernière valeur d'absorption mesurée Médian Lancer la mesure avec <Start/Enter>	
Nitrate	
Autre mesure	Rejeter
	Reprendre

FIGURE 2.35: Valeur médiane

L'opérateur peut choisir de conserver la dernière valeur mesurée en validant l'option **Dernière valeur d'absorption mesurée** ou bien d'utiliser la valeur moyenne calculée en choisissant et validant l'option **Médian**. Il affiche la figure 2.36. Mettre en place le premier étalon à mesurer. Appuyer sur la touche **F3** [Mesure]. Il affiche la figure 2.37.

Concentration	21/12/07 11:17
Blanc	0.052
Etalon 1	10.0 mg/l
Etalon 2	20.0 mg/l
Etalon 3	30.0 mg/l
Retour	Mesure
	Continuer

FIGURE 2.36: Valeur médiane est prise en compte

Etalon 1 (10.00 mg/l)	26/12/07 10:44
Lancer la mesure avec <Start/Enter>	

FIGURE 2.37: Lancer la mesure du premier étalon

Lancer la mesure du premier étalon en appuyant sur la touche <**START ENTER**>.

Etalon 1 (10.00 mg/l)	26/12/07 10:45
Dernière valeur d'absorption mesurée 0.350	
Médian 0.350 (1 Mesure(s))	
Autre mesure	Rejeter
	Reprendre

FIGURE 2.38: Résultats du premier étalon

Comme pour le blanc, l'opérateur peut rejeter la mesure (touche **F2** [Rejeter]) ou faire plusieurs fois la mesure du même étalon (Touche **F1** [Autre mesure]) et conserver la valeur moyenne. Faire, de la même manière, la mesure des autres étalons. Une fois les étalons mesurés, il affiche :

Concentration		26/12/07 10:33
Blanc		0.052
Etalon 1	10.00 mg/l	0.350
Etalon 2	20.00 mg/l	0.680
Etalon 3	30.00 mg/l	1.012
Retour		Continuer

FIGURE 2.39: Résultats de tous les étalons programmés

Si la programmation des concentrations des étalons n'est pas croissante ou décroissante de façon monotone ou si la mesure des absorbances du blanc et des étalons n'est pas, aussi croissante ou décroissante de façon monotone, le spectrophotomètre affichera un **message d'erreur**. Appuyer sur la touche **F4** [Continuer] afin d'afficher la courbe d'étalonnage selon :

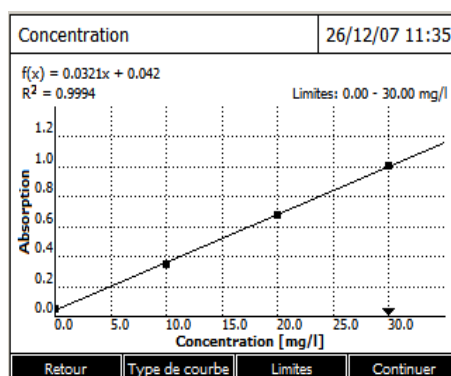


FIGURE 2.40: Courbe d'étalonnage

La touche **F1** [Retour], permet à l'utilisateur, en cas d'erreur, de revenir à la programmation de l'analyse et de modifier la façon d'acquérir les valeurs pour faire sa courbe (mesure des étalons, utilisation de l'équation d'une courbe ou entrée des couples Concentration/absorbance). Cela lui permet aussi de changer la concentration des étalons. La touche **F2** [Type de courbe], permet de changer le mode de calcul de la courbe :

- **Segments de droite** : La droite d'étalonnage est constituée par des segments de droite reliant les points d'étalonnage entre eux.
- **Droite de régression linéaire** : Droite dont l'équation est de la forme $ax + b$.
- **Régression quadratique** : Courbe dont l'équation est de la forme $ax^2 + bx + c$.
- **Droite de régression par 0** : L'équation est de la forme ax .

Choisir le type de calcul avec les touches de déplacement et appuyer sur la touche **<START ENTER>**. Le logiciel redessinera la courbe en tenant compte du nouveau mode de calcul. L'équation de la courbe calculée est affichée ainsi que le coefficient de détermination R^2 . Par ailleurs, il est possible de programmer un facteur de dilution (0 à 999) qui sera pris en compte lors de la mesure de l'échantillon.

2.6 Exploitation des spectres dérivés

L'exploitation des spectres dérivés consiste à calculer mathématiquement les courbes dérivées des spectres pour améliorer leurs résolutions. La spectrométrie dérivée est notamment utile pour identifier la contribution des composés (dans un mélange) dont le maximum d'absorption est proche les uns des autres. Le graphe ci-dessous illustre les quatre premières dérivées pour un spectre supposé Gaussien

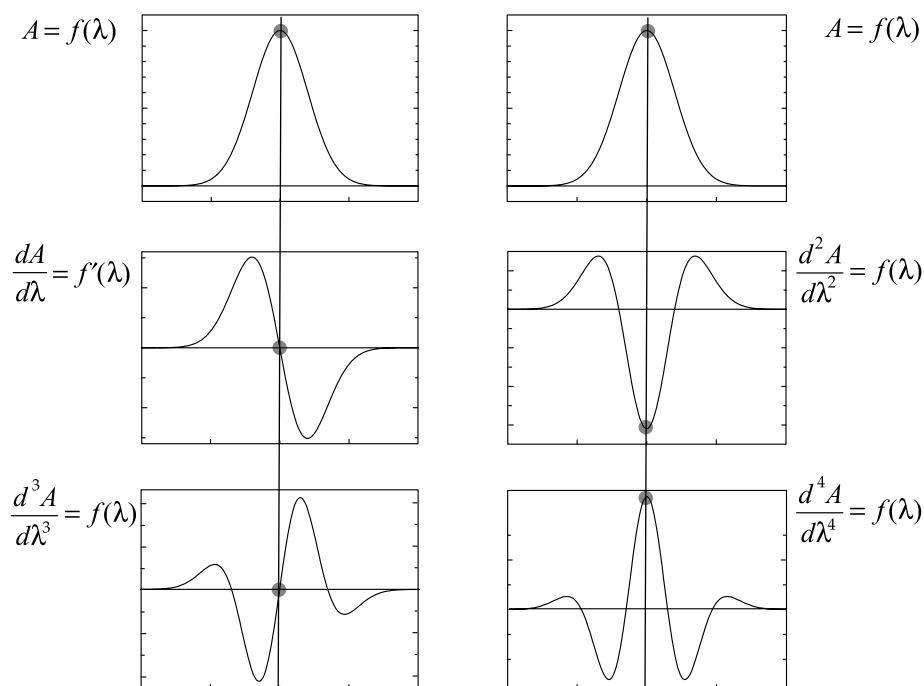


FIGURE 2.41: Spectres dérivés

On remarque un passage par zéro pour les dérivées impaires. Nous avons aussi un pic négatif pour la dérivée seconde et un pic positif pour la dérivée quatrième. Ainsi, on peut identifier la position des pics grâce aux dérivées paires du spectre correspondant. Cette méthode est très puissante pour distinguer des pics présentant des sommets très proches. Supposons que nous voulions identifier deux composés (A et B) dans un mélange.

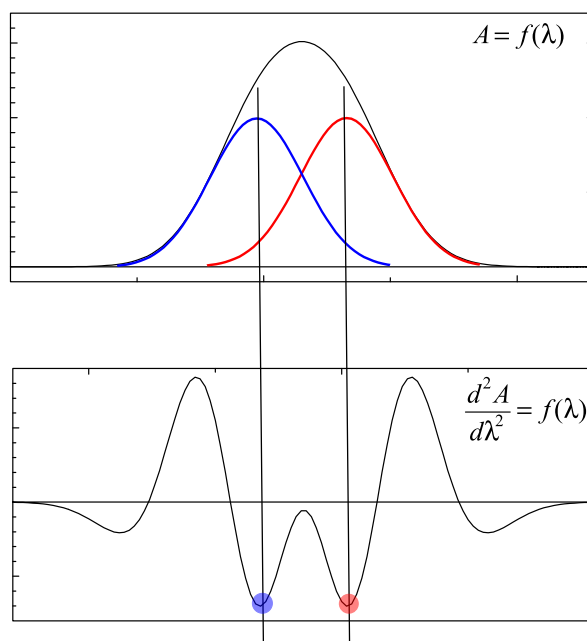


FIGURE 2.42: Rehaussement de la résolution et identification des composés A et B

Le spectre ($A = f(\lambda)$, tracé en noir) donne un seul pic, impossible de les séparer car ils sont trop proche l'un de l'autre. En revanche en traçant la dérivée seconde du spectre, on obtient deux pics négatifs correspondants aux composés A et B. Les positions des deux composés (donc leurs λ_{max}) sont clairement déterminées. Toutefois, il se peut aussi que la dérivée seconde soit insuffisante pour discriminer les composés d'un mélange. Dans l'exemple ci-dessous, nous avons considéré un mélange de trois composés.

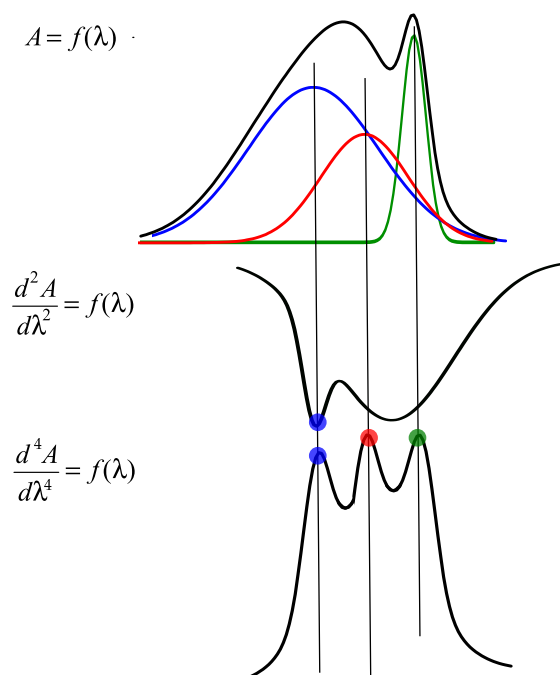


FIGURE 2.43: Identification des composés A, B et C

La dérivée seconde permet de discriminer un seul pic. En revanche avec la quatrième dérivée on distingue bien les trois pics. La quatrième dérivée met mieux en exergue les faibles variations d'absorbance du spectre initial. À partir de la figure (2.41), on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'augmentation de l'ordre des dérivées paires. On comprend ainsi que la résolution spectrale augmente avec l'ordre de la dérivée. Notons aussi que le nombre de bandes observé dans les dérivées est égale à l'ordre de la dérivée plus un. La relation de Beer-Lambert reste valable également quel que soit l'ordre de la dérivée :

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\epsilon}{d\lambda} l c \quad \text{qui se généralise} \quad \frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} l c$$

L'intérêt également d'utiliser les courbes dérivées c'est qu'elles sont très peu sensibles à l'effet Tyndall (diffusion Tyndall $\sim \frac{1}{\lambda^4}$). Cet effet est dû à l'agglomération du soluté en solution aqueuse, il augmente vers les petites longueurs d'onde. La figure ci-dessous illustre bien ce propos.

Le spectre en couleur rouge est mesuré sur un composé en présence de l'effet Tyndall. Le spectre en couleur noire est mesuré sur un composé en absence de l'effet Tyndall. Tenant compte de ces graphiques, on constate que la variation de l'absorbance est de 10% pour $A = f(\lambda)$ et elle est seulement de 1% environ pour la courbe dérivée. Une forte variation de l'absorbance se répercute sur la concentration d'une substance si l'on souhaite par exemple établir une courbe d'étalonnage. On a donc intérêt dans ce cas à utiliser les courbes dérivées.

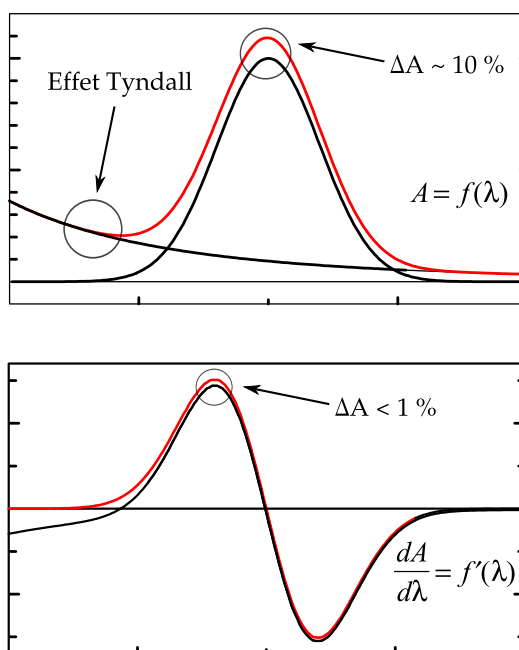


FIGURE 2.44: Effet Tyndall sur un spectre mesuré en absorbance et sur sa courbe dérivée.

L'amplitude entre les extremums (le maximum et le minimum) de la courbe dérivée, est proportionnelle à la valeur de l'absorbance mesurée pour la solution.

2.7 Correction de la ligne de base

Cette opération vise à corriger la dérive et les distorsions de la ligne de base des spectres. La déformation de la ligne de base est due en partie à la diffusion Tyndall. La correction de la ligne de base permet d'améliorer l'aspect des spectres ainsi que la précision des calculs (Amplitude, intégrale, largeur à mi-hauteur ...). Lorsque la ligne de base des spectres n'est pas totalement plane, l'identification des pics d'intérêt se révèle plus compliqué. On peut corriger cette ligne de base, en faisant un ajustement (fitting) de ses points par une fonction polynomiale ou bien par une série de fonctions sinusoïdales. En pratique, très souvent la ligne de base est modélisée par une fonction polynomiale d'ordre plus au moins élevé :

$$A_{lb} = a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2 + \dots + a_n \lambda^n \quad (2.4)$$

Les coefficients a_i du polynôme sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Dans la figure ci-dessous, le spectre en bleu constitue le spectre d'origine, sans correction de la ligne de base. Le spectre en couleur noire est obtenu en corrigeant la ligne de base.

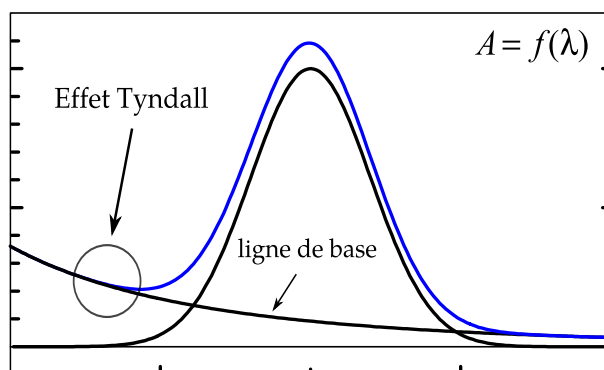


FIGURE 2.45: Effet Tyndall sur la ligne de base.

Le spectre en couleur noire est tracé avec : $A - A_{lb}$. C'est pour cette raison qu'on observe une chute de l'intensité d'absorption dans le spectre corrigé. Le principe de la correction de la ligne de base par ajustement polynomial est illustré dans la figure ci-dessous.

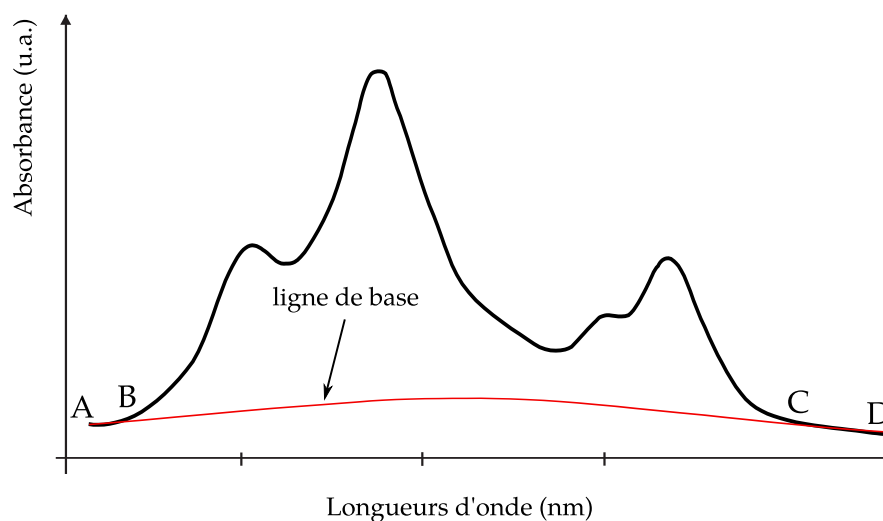


FIGURE 2.46: Principe de la correction de la ligne de base.

On commence par prélever deux segments de ligne de base situés de part et d'autre du spectre (segments AB et CD, voir la figure). Ensuite, on ajuste ces deux segments par un polynôme de degré n et on obtient ainsi deux fonctions polynomiales. Comme dernière étape, on somme les deux fonctions polynomiales sur toute la gamme des longueurs d'onde (de A à D). On obtient ainsi une fonction polynomiale décrivant l'allure de la ligne de base.

3 Annexe : Élargissement par effets Doppler et Lorentz

Spectrométrie d'absorption en phase gazeuse

Quand on chauffe un corps, celui-ci dégage de la chaleur. Cela veut dire que le corps rayonne de l'énergie EM infrarouge même s'il n'émet aucune lumière visible. D'après la théorie du corps noir, un corps chauffé émet un rayonnement électromagnétique continu caractéristique de sa température. Un corps noir est un corps théorique qui absorbe totalement toute forme d'énergie (quelle que soit sa longueur d'onde). D'un autre côté, il réémet totalement, en rayonnant, toute l'énergie qu'il l'absorbe (il n'y a ni réflexion, ni diffusion, ni transmission). On comprend ainsi, qu'un corps noir n'est parfaitement noir que dans le cas particulier où aucune énergie ne lui est transmise ! La distribution de l'énergie dans le spectre du corps noir est donnée par le formule de *Planck* :

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8 \pi h c}{\lambda^5} \times \frac{1}{\exp\left(\frac{h c}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (3.1)$$

L'émission maximale a lieu pour une longueur d'onde λ_m dépendante de la température, suivant la *loi de Wien* :

$$\lambda_m T = 2.9 \times 10^{-3} [K m] \quad (3.2)$$

La couleur de la lumière émise par une source lumineuse est liée à sa température. Plus la température est élevée, plus le spectre de la lumière émise contient des radiations ayant des longueurs d'ondes de plus en plus courtes.

3.0.1 Élargissement par effet Doppler

Cet élargissement est provoqué par le mouvement d'agitation thermique des molécules absorbantes. Pour expliquer ce phénomène, considérant une particule (molécule, ion, atome ...) animée d'une vitesse v_E et émis, lors d'absorption d'un rayonnement, un photon ayant une vitesse c . La figure ci-dessous illustre cette configuration

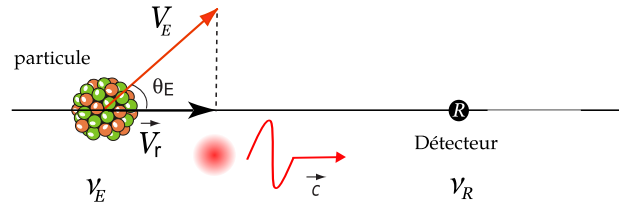


FIGURE 3.1: Illustration de l'effet Doppler

Lorsque la particule est en mouvement (source d'émission de photons), elle émet un photon ayant une fréquence ν_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 ν_R . Ce décalage en fréquence s'exprime dans ce cas suivant la relation :

$$\nu_E = \left(\frac{1}{1 - \frac{V_E \cos \theta_E}{c}} \right) \nu_R \quad (3.3)$$

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 (3.3) en fonction des longueurs d'onde émise ($\lambda_0 = c/\nu_E$) et reçue ($\lambda_R = c/\nu_R$).

$$\frac{v_r}{c} = 1 - \frac{\lambda_R}{\lambda_0} \implies v_r = -c \frac{\lambda_R - \lambda_0}{\lambda_0} \implies \Delta\lambda = -\frac{v_r}{c} \lambda_0 \quad (3.4)$$

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 règles de la théorie cinétique des gaz, sa vitesse moyenne est :

$$v_m = A \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.5)$$

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

$$\Delta\lambda = \frac{2 \lambda_0 A}{c} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.6)$$

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

$$\Delta\lambda_D = 2 \sqrt{\log(2)} \Delta\lambda \implies \Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.7)$$

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 **Maxwell-Boltzmann** :

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{2/3} \times v^2 \times \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) \quad (3.8)$$

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 :

$$\int_v^{v+dv} \rho(v) dv \quad (3.9)$$

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 $v + dv$.

3.0.2 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 résultera ainsi, un élargissement similaire à l'élargissement naturel, mais souvent de valeur beaucoup plus élevée. Le coefficient d'absorption monochromatique est donné par la formule

$$\sigma(\lambda) = \frac{\sigma_0}{1 + \left(\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_L} \right)^2} \quad (3.10)$$

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

$$\Delta\lambda_L = 0.50 \times 10^{-6} \frac{\lambda_0^2}{\bar{\lambda}} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.11)$$

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

$$\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} = 0.62 \times \frac{\lambda_0}{\bar{\lambda}} \quad (3.12)$$

On constate que l'effet des collisions devient négligeable à chaque fois que $\bar{\lambda}$ est grand devant la longueur d'onde émise λ_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.

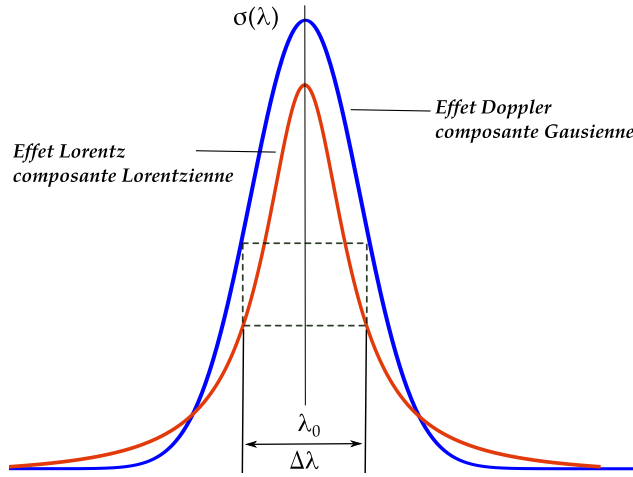


FIGURE 3.2: Profil du coefficient d'absorption

Important ! Tenant compte des coefficients d'absorption donnés par les équations (1.6) et (3.10), 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. Un tel profil est donné par la fonction de **Voigt** :

$$\sigma(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_D(\lambda) \times \sigma_L(u - \lambda) d\lambda \quad (3.13)$$

Il faut noter que ces effets d'élargissement ne déplacent pas le spectre d'absorption : le maximum se situe toujours à λ_0 . Ceci est vrai pour les solutions très diluées. Cette caractéristique est perdue pour des concentrations élevées où l'on observe un déplacement du maximum et une asymétrie du spectre.

Références

- F. Borel. **Comprendre la physique**. Éditions Eyrolles Paris - 2007.
- C. Aslangul. **Mécanique quantique : Fondements et premières applications**. Éditions de Boeck Bruxelles - 2007.
- F. Rouessac, A. Rouessac. **ANALYSE CHIMIQUE : Méthodes et techniques instrumentales modernes**. Édition DUNOD Paris - 2004.
- B. Anne-Sophie, S. Clède, M. Émond, H. Monin-Soyer, J. Quérard. **Techniques expérimentales en CHIMIE**. Édition DUNOD Paris - 2012.
- A., J. Owen. **UV-Visible Spectroscopy : Uses of Derivative Spectroscopy**. Agilent Technologies.
- Manuel d'utilisation **UviLine 9100 - 9400, Réf. 0M8626**. SECOMAM, a NOVA ANALYTICS Company. ALES FRANCE.
- Workbook. **Fundamentals of UV-visible spectroscopy**. Agilent Technologies 2000.

