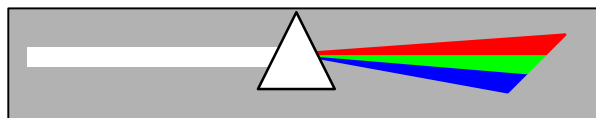


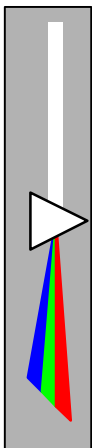
# **METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION**

## **GENERALITES**



## SOMMAIRE

<b>1. GÉNÉRALITÉS</b>	<b>3</b>
1.1. HISTORIQUE	3
1.2. LE RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE	7
1.3. NOTION D'OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE ET PHYSIQUE	11
1.3.1. <i>Notions de grandeurs énergétiques et lumineuses</i>	11
1.3.2. <i>Les appareils spectroscopiques</i>	12
1.3.3. <i>Les fibres optiques</i>	16
1.4. STRUCTURE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES, STRUCTURE DES SOLIDES	17
1.5. INTERACTIONS MATIÈRE-RAYONNEMENT: ABSORPTION,ÉMISSION,FLUORESCENCE, DIFFUSION, DIFFRACTION	20
1.5.1. <i>Absorption et émission</i>	20
1.5.2. <i>Fluorescence</i>	31
1.5.3. <i>Diffusion</i>	37
1.5.4. <i>Diffraction</i>	40
1.6. TRAITEMENT DU SIGNAL ET DES DONNÉES	41
1.6.1. <i>L'obtention du signal et les différents types de capteurs</i>	41
1.6.2. <i>Les bruits en spectrophotométrie.</i>	48
1.6.3. <i>Les principales méthodes de filtrage d'un signal</i>	51
1.6.4. <i>Les outils statistiques en spectrophotométrie</i>	53
1.7. LA CHIMIOMÉTRIE	54



# 1. Généralités

## 1.1. Historique

L'analyse spectrale qualitative et quantitative repose sur les deux propriétés suivantes. Portée à un certain niveau d'énergie, la matière est capable de la libérer sous forme de radiations spécifiques (les radiations caractérisent donc les particules, molécules ou ions qui les émettent). De plus, dans des conditions données, l'intensité de l'émission est proportionnelle au nombre de particules émettrices. Ces deux propriétés sont le fruit d'un long travail de recherche scientifique mené au cours de l'histoire par les expérimentateurs et les théoriciens.

La contribution de la spectroscopie à notre connaissance du monde physique est considérable. Nous lui devons notre découverte de la structure de l'atome, la naissance de la mécanique quantique et tout ce que nous savons sur l'univers.

Dans le domaine de la lumière, c'est **Huygens** (1629-1695) qui a établi la première théorie ondulatoire. A partir de l'idée d'ondelettes, il parvient à expliquer toute l'optique géométrique (et même la double réfraction!). A la même époque, **Fermat** (1601-1665) étudie également la lumière avec un point de vue beaucoup plus mathématique. Nous lui devons bien sûr son fameux principe.

Mais l'optique ondulatoire va être oubliée provisoirement au profit des jets de particules lumineuses de **Newton** (1642-1727). Il a fait notamment des expériences sur les irisations que donne la traversée d'un prisme de verre par la lumière. Jusque là, l'explication repose sur le modèle d'**Aristote**: la lumière naît blanche, et les couleurs naissent successivement de son affaiblissement (rouge, jaune, vert, bleu et enfin violet. On se base donc sur l'hypothèse que le verre affaiblit la lumière. Nous voyons donc à quel point la théorie de **Newton** est révolutionnaire: la lumière est un mélange de toutes les couleurs, le prisme ne fait que les dévier.

Il y a deux siècles, les méthodes d'analyse spectrale étaient vraiment rudimentaires. C'est également à **Newton** que nous devons les premières recherches sur les radiations visibles. En **1666**, il a examiné, à l'aide d'un prisme de verre, un rayon solaire pénétrant dans une chambre noire à travers une ouverture circulaire.

Nous nous devons de noter encore qu'il a réalisé le premier télescope (premier instrument dont l'objectif est un miroir concave, au lieu d'une lentille comme celui de la lunette).

Son dernier ouvrage, Optique de 1709, rassemble tous les résultats qu'il a obtenu dans ce domaine en plus de 40 ans. A sa mort, l'optique est la branche de la physique la plus

développée , à part la mécanique évidemment. Il y aura peu de progression au 18<sup>ème</sup> siècle: il faut bien cent ans pour se remettre de cette avancée!

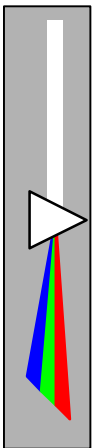
**Young** (1773-1829) apportera des éléments nouveaux en étudiant le phénomène d'interférence. L'obtention des franges lumineuses d'interférence permet à **Young** d'affirmer que la lumière est une onde. De plus, connaissant l'écartement entre ces franges, il peut calculer facilement les longueurs d'onde des vibrations lumineuses: 0.7 micron pour le rouge et 0.4 pour le violet.

Puis **Wollaston** (1766-1828) en 1802 et **Fraunhofer** (1787-1826) en 1814 ont construit des instruments permettant d'obtenir des spectres de raies. Bien que **Fraunhofer**, après avoir découvert les raies du spectre solaire, les ait retrouvées et identifiées dans des spectres d'étincelles ou de flammes, leur signification comme caractérisation des différents éléments chimiques ne finira par être reconnue que vers 1860, dans des travaux menés par deux hommes qui ne seront plus de purs opticiens. **Kirchhoff** (1824-1887) et **Bunsen** (1811-1899) en **1859** ont réalisé le premier **spectroscope**, tel que nous le connaissons aujourd'hui. Avec celui-ci ils examinèrent le rayonnement de différents éléments dans la région accessible à l'oeil. Leur travaux leur ont révélé que les éléments, si ils sont introduits dans une source convenable d'excitation, émettent un ou plusieurs rayonnements caractéristiques et que ces émissions, indépendantes des conditions de travail, constituent un moyen sûr d'identification. Cela leur permet de découvrir de nouveaux éléments d'une part et de poser **les bases de l'analyse spectrale quantitative**.

**Faraday** (1791-1867) étudie les relations entre la lumière et l'électromagnétisme. Ses descriptions seront fort utiles à **Maxwell** (1831-1879) pour ses travaux sur les ondes électromagnétiques. Et **Hertz** (1857-1894) en 1886 met en place un dispositif qui rend manifeste l'existence des ondes électromagnétiques. Il est aussi le premier à observer l'effet photoélectrique...

A partir de ce moment, lumière, mouvement, électricité, matière, magnétisme...se bousculent et l'histoire de la science est difficile à relater! Par exemple, le travail de thèse de **Lorentz** (1853-1928) en 1875, intitulé "Sur la réflexion et la réfraction de la lumière", contient les origines de sa théorie des électrons. **Lorentz** a également établi une transformation des coordonnées qui laisse invariante la vitesse de la lumière (contrairement à la transformation galiléenne). Mais il n'y a, à cette époque aucune explication sur le fonctionnement de cette transformation. Le monde scientifique bloque sur le milieu de propagation de la lumière. C'est alors qu'**Einstein** (1879-1955) arrive...avec un regard neuf. Pour lui, c'est la vitesse de la lumière par rapport à n'importe quel repère inertiel (alors que pour **Lorentz** c'est la vitesse de celle ci dans l'éther c'est à dire le milieu de propagation). **Einstein** est arrivé aussi au centre d'un autre débat: y a t-il des molécules?

Pour **Mach** (1838-1916), le modèle atomique et moléculaire peut-être très utile pour les calculs, mais il ne faut pas y chercher davantage. Avec **Ostwald** (1853-1932) , les choses sont claires: il refuse énergiquement toute valeur au modèle atomique. **Boltzmann** (1844-1906) se lance contre eux dans une polémique assez violente. tout occupé par sa colère, il sera aveugle et ne verra pas les différents signes d'encouragements pour sa cause...en particulier dans l'article d'**Einstein** sur le mouvement brownien. Ce dernier



annonce on ne peut plus clairement son objectif: trouver une preuve , expérimentalement vérifiable, de l'existence de molécules de taille bien définie. Il identifie la bonne variable (la distance moyenne parcourue pendant un temps fini donné), utilise un résultat macroscopique (loi de **Stokes** sur le déplacement d'une grosse sphère dans un liquide) et un modèle microscopique et parvient par un calcul simple au résultat qu'il cherche.

Un autre article contient son explication de l'effet photoélectrique. Cet article s'inscrit dans la lignée d'autres recherches et notions: le corps noir, les études de **Wien**, **Rayleigh** sur la "densité spectrale"..., le quanta de **Planck**...L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par une plaque métallique sous l'effet d'une illumination par une lumière convenable c'est à dire au dessus d'un seuil caractéristique du métal. L'illumination par une lumière de fréquence  $\nu$  ne peut communiquer à un électron que l'énergie  $h\nu$ . si celle-ci est supérieure au "travail de sortie" du métal, l'électron peut sortir. Sinon, il ne peut pas , et ce n'est pas en multipliant les photons que l'on pourra le faire sortir du métal, puisqu'il ne peut en absorber qu'un à la fois de toute façon. force est donc d'admettre que la lumière est formée de grains, les photons, d'énergie  $h\nu$ .

**Parallèlement à ces théoriciens, des expérimentateurs** effectuent un travail considérable:

- **Perrin** (1870-1942), en 1895, démasque l'électron (charge électrique mise en jeu lors de la dissociation de l'atome d'hydrogène par électrolyse )
- **Roentgen** (1845-1923) découvre les rayons X
- **Rutherford** (1871-1937) s'aperçoit que les atomes ont un noyau
- **Becquerel** (1852-1908) et **Curie** (1859-1906) découvrent la radioactivité
- **Bohr** (1885-1962) propose, en 1913, son atome: tout est devenu d'une clarté resplendissante après un coup d'oeil jeté sur la formule de **Balmer** (1825-1898). Ce dernier avait remarqué une régularité dans les fréquences des raies du spectre de l'hydrogène et avait posé empiriquement  $N=R(1/l^2-1/m^2)$  avec R constante de **Rydberg**.
- **de Broglie** (1875-1960) qui solutionnera le dilemme onde-particule.

Nous remarquons donc qu'au départ le domaine spectral exploré se limitait à celui qui correspond à la sensibilité de notre oeil. Mais maintenant, celui-ci s'étend des ondes hertziennes aux rayons  $\gamma$ , englobant les radiations infrarouges et ultraviolettes et couvrant près d'une centaine d'octaves.

Le développement des **méthodes quantitatives** a été plus lent et ce n'est qu'à partir de notre siècle que l'on peut parler d'analyse spectrale quantitative. Les premiers essais sont dus à **Lockyer**: il a basé une méthode de mesure sur la variation de longueur d'une raie émise par un élément en fonction de la concentration de l'élément dans la source excitatrice. **Hartley** a établi un procédé différent: il s'est basé sur le fait que le nombre de raies qui



apparaissent dans une émission est proportionnel à la concentration de l'élément à doser. Nous lui devons également un remarquable travail sur les spectres d'émission des flammes. Des recherches similaires ont été poursuivies par **Hemsalech**, de **Watteville** et surtout A. de **Gramont**. Ce dernier donne un inventaire des raies émises par de nombreux métaux et métalloïdes. Et plus tard, de **Gramont** établira une relation entre le nombre de raies qui apparaissent dans une émission et la quantité de l'élément émetteur. Le nombre de raies et l'intensité de celles ci est en rapport direct et constant avec la teneur en métal.

Les lignes ci-dessus décrivaient les recherches sur les émissions, mais la spectrométrie s'appuie également sur **l'analyse des couleurs**.

Un appareil des plus connu est le teintomètre de **Lovibond** (fin du 19ième siècle). Une cellule contenant l'échantillon est comparée successivement avec les verres standards colorés en rouge, bleu et jaune. Cela revient à travailler sur trois longueurs d'ondes (de nos jours, les photomètres travaillent sur un spectre continu). Le nom de teintomètre vient du fait que la teinte est le terme utilisé dans le domaine de la couleur pour classer le rouge, le jaune, le bleu...L'observation des couleurs est faite soit directement à l'oeil soit avec un système de prismes. Cet appareil a été utilisé pour relever et comparer un grand nombre de matériaux/ sucre, vin, caramel, huiles, teintures...

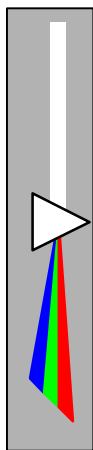
Le colorimètre d'**Hellige** est un peu plus sophistiqué puis que l'échantillon est comparé à une série de verres colorés montés sur un disque rotatif. **DESSIN SNELL 16 p23**

Ensuite sont apparus les colorimètres sans références. Nous pouvons par exemple citer le photomètre de **Pulfrich** (cf. fg 22 p26 **COLORIMETRICS METHODS OF ANALYSIS de Snell**). Deux télescopes sont montés en parallèle avec le système usuel de prismes. A l'arrière de l'oculaire, il y a une ouverture pour mettre des filtres sur le chemin des rayons. Les mesures sont faites par des micromètres montés à l'entrée des télescopes. Quand ceux ci bougent, l'intensité du champ visuel varie.

Voilà quelques étapes qui ont marquées l'histoire de la spectroscopie, qui est un très bel exemple de la collaboration entre expérimentateurs et théoriciens. Celle-ci n'est en aucun cas une science achevée. Elle évolue et s'enrichit d'année en année par la mise en oeuvre de nouvelles méthodes d'investigation et par l'exploration de nouveaux spectres. D'anciennes techniques peu exploitable à leur époque retrouvent un certain prestige grâce au développement du calcul. Par exemple, l'interféromètre à deux ondes de **Michelson**, qui date de la fin du 19ième siècle, donne la transformée de **Fourier** du spectre: il est maintenant facile, par un traitement numérique d'en déduire le spectre. Nous pouvons également citer la spectroscopie par U.V. visible qui a retrouvée son intérêt avec le développement de l'analyse multi-variable.

De même que les techniques, les dénominations évoluent et se précisent.

- Un **spectroscope** permet une observation visuelle et l'évaluation d'un spectre optique. Il se limite généralement à la région visible.



- Un **spectrographe** est la combinaison d'un appareil spectral et d'une caméra: cela permet d'obtenir l'image d'un spectre.
- Un spectromètre est le terme général employé pour décrire une combinaison d'appareils spectraux avec un ou plusieurs détecteurs pour mesurer l'intensité d'une ou plusieurs bandes spectrales.

**1.2. Le rayonnement électromagnétique**

**Tableau des principales variables à connaître :**

Symbole	Nom	Exp. Math	Unités	Symbole	Nom	Exp. Math	Unités
A	Aire projetée		cm <sup>2</sup>	A	Aire projetée		m <sup>2</sup>
Ω	Angle solide		sr	Ω	Angle solide		sr
V	Volume		cm <sup>3</sup>	V	Volume		m <sup>3</sup>
U	Energie		Joule	Q	Energie lumineuse		Talbot
P	Flux	$\frac{\delta U}{\delta t}$	W(Watts)	F	Flux	$\frac{\delta Q}{\delta t}$	lumen(lm)
W	Emissivité	$\frac{\delta P}{\delta A}$	W.cm <sup>-2</sup>	L	Emissivité	$\frac{\delta F}{\delta A}$	lm.m <sup>-2</sup>
H	Irradiance	$\frac{\delta P}{\delta A}$	W.cm <sup>-2</sup>	E	Illuminance	$\frac{\delta F}{\delta A}$	lm.m <sup>-2</sup>
J	Intensité	$\frac{\delta P}{\delta \Omega}$	W.sr <sup>-1</sup>	I	Intensité	$\frac{\delta F}{\delta \Omega}$	lm.sr <sup>-1</sup>
N	Radiance	$\frac{\delta^2 P}{\cos\theta\delta A\delta\Omega}$	W.cm <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup>	B	Luminance	$\frac{\delta^2 F}{\cos\theta\delta A\delta\Omega}$	lm.m <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup>

**Autres coefficients radiométriques :**

- coef d'absorption :

$$\alpha = Q_{\text{absorbé}}/Q_{\text{incident}}$$

avec Q la quantité J, W, H, ou N

- coef de réflexion :

$$\beta = Q_{\text{réfléchi}}/Q_{\text{incident}}$$

on a également :

$$\alpha + \beta + \tau = 1$$

- Coef de transmission :



$$\tau = Q_{\text{transmis}}/Q_{\text{incident}}$$

- coef d'émissivité :

$$\varepsilon = Q_{\text{émis}}/Q_{\text{corps noir}}$$

### Le corps noir :

La surface d'un corps porté à haute température émet de la lumière selon un spectre en fréquences, dont la largeur et la valeur moyenne dépendent de la température. Quelles sont les lois quantitatives de ce rayonnement ? On ne peut les déduire du spectre d'émission d'une surface quelconque, car la lumière reçue par l'oeil qui regarde un mur exposé au soleil, par exemple, comporte à la fois :

- la lumière directement réfléchiée par le mur, sans changement de fréquence, par rapport à la lumière solaire.
- la lumière réémise par le mur, après absorption totale ou partielle d'une certaine longueur d'onde  $\lambda_i$  et réémission par les atomes dans une gamme de  $\lambda$  a priori différente de  $\lambda_i$ .

L'étude quantitative de l'émission d'une surface chauffée suppose donc qu'on n'ait pas à tenir compte des réflexions, I.E. qu'on travaille avec un corps capable d'absorber toute l'énergie qu'il reçoit ( sous quelle que forme que ce soit : thermique, électromagnétique ... ) : c'est ce qu'on appelle un corps noir.

### Corps gris :

Tous les corps réels sont étudiés comparativement au corps noir. On peut distinguer deux grands types de matériaux : les matériaux électriquement conducteurs ( principalement les métaux ) et les matériaux diélectriques. Les propriétés des corps réels sont très variées en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement, de leur température, de leur rugosité.

C'est pourquoi on définit le corps gris de la façon suivante : toutes les surfaces radiantes ont une émissivité indépendante de la longueur d'onde et de la direction.

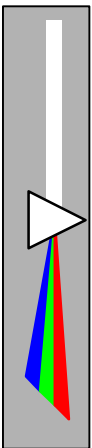
### Présentation de $\lambda, h, c$ .

Le rayonnement électromagnétique considère des ondes définis par :

- la longueur d'onde  $\lambda$
- la fréquence  $\nu$
- le nombre d'onde  $\sigma$

Ces quantités sont liées par les relations :

$$\lambda = v/\nu = 1/\sigma = c/n\nu$$



où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement dans le milieu d'indice  $n$   
 $v$  est la vitesse de la lumière dans le milieu  
 $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide  $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .  
 $n$  est l'indice de réfraction du milieu ( $n=1$  dans le vide,  $n=1.003$  dans l'air )  
 $\sigma$  est le nombre d'onde du rayonnement

**Loi de Planck** : Densité d'énergie spectral du corps noir :

$$W_\lambda = 2\pi^5 c^2 h \lambda^{-5} (e^{hc/\lambda kT} - 1)^{-1} = c c_1 / 4 \lambda^{-5} (e^{c_2/\lambda T} - 1)^{-1}$$

avec  $c_1 = 8\pi^5 h c^2 = 4.992579 \cdot 10^{-24} \text{ J.m}$

$c_2 = hc/k = 1.43883 \cdot 10^{-2} \text{ m.K}$ .

**Loi de Stephan-Boltzmann** : Puissance émise dans tout le spectre en  $\lambda$  par un mètre carré de surface du corps noir :

$$W = \int_0^\infty W_\lambda d\lambda = \sigma T^4$$

avec :

$$\sigma = 5.6696 \cdot 10^{-12} \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-4}.$$

**Loi de Wien** : variation avec  $T$  du maximum de la densité spectrale :

$$\lambda_{\max} = 2897.9/T$$

avec :

$\lambda$  en  $\mu\text{m}$  et  $T$  est en Kelvin.

### Unités :

$\lambda$  s'exprime en mètres ( S.I.) mais bien souvent en unités dépendant du domaine considéré:  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$  dans l'infrarouge (IR), en nm en ultraviolet-visible, en A pour les rayons X. (1 nm = 10 A).

$\nu$  s'exprime en Hertz et ses multiples :  $c$ 'est une unité qui n'est utilisée que pour les ondes longues car une longueur d'onde de  $1\mu\text{m}$  ( proche IR ) correspond à une fréquence de :

$$\nu = c/\lambda = 3.10^8/10^{-6} = 3.10^{14} \text{ Hz}$$

$\sigma$  devrait s'exprimer en  $\text{m}^{-1}$  mais là encore il est de tradition d'utiliser le  $\text{cm}^{-1}$  ( appelé aussi Kaiser ).



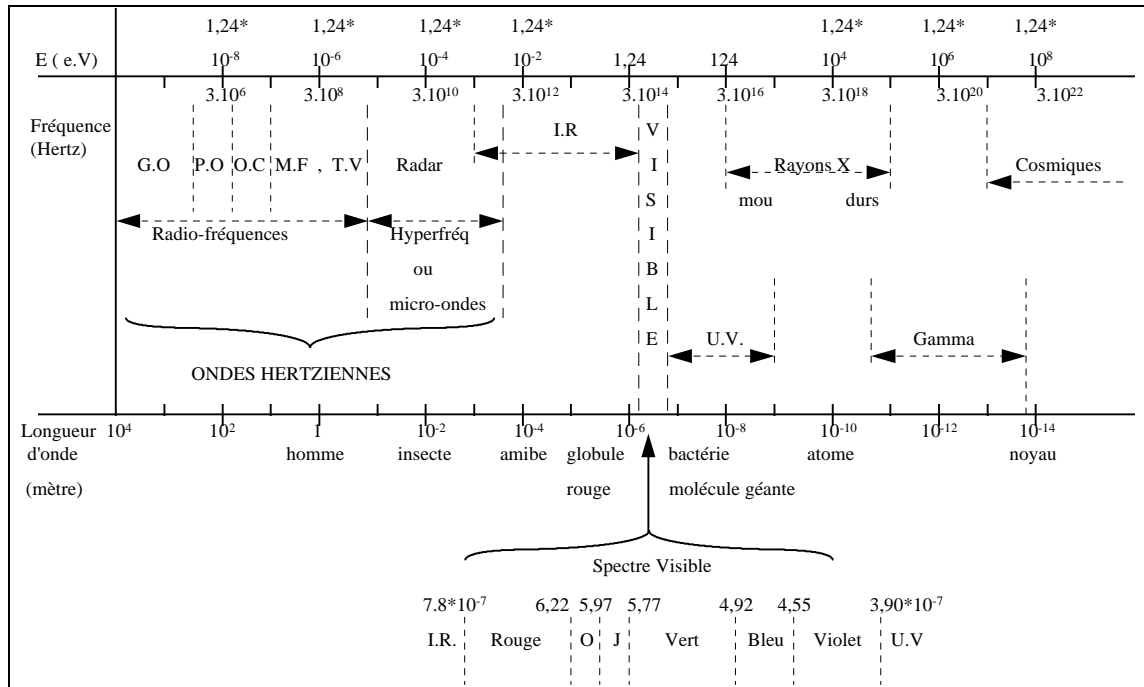
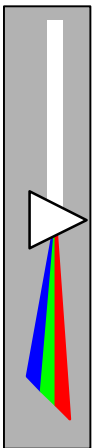


Figure 1: Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique, domaine où existent des rayonnements électromagnétiques, est très vaste et s'étend sur  $10^{14}$  au moins en longueur d'onde, des rayons X à très courte longueur d'onde ( $\lambda = 10^{-13}$  mètres) aux grandes ondes de nos radios (1000 mètres).

Notons que seul un très petit domaine est visible par l'homme : de 400 à 800 nm environ, mais que des techniques spectroscopiques sont utilisées des rayons X aux micro-ondes :  $10^{-13}$  mètres à  $10^{-1}$  mètres, comme le montre le tableau ci-après.

$4 \cdot 10^{-2}$	25	200	4000	$12,5 \cdot 10^3$	$25 \cdot 10^{14}$	$50 \cdot 10^3$	$10^7$
$10^8$							
Orientation des spins dans les champs magnétiques	Rotations moléculaires de l'IR lointain	Vibrations moléculaires	IR	IR	Transitions électroniques de « valence » des atome et molécules	Electrons internes	Noyau x
RMN	Micro-ondes	Vibrations Fondamentales	Proche Harmoniques	VIS	UV	UV	Rayons X et Y
RPE	Radar	es				Lointain	
Fréquences radio							
25cm	400µm	50 µm	2,5µm	800nm	400 nm	200nm	10Å
1Å							



### Aspect corpusculaire :

La grandeur importante est l'énergie de la « particule » ou photon qui peut être reliée aux grandeurs ondulatoires par :

$$E = h\nu = hc/n\lambda$$

avec :

h constante de **Planck**  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s.

E s'exprime en Joules mais bien souvent en eV (électronvolts) et vaut  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Joules.

( la charge de l'électron étant de  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C ).

La longueur d'onde dans le vide d'un photon dont l'énergie est de 1 eV vaut: 1240nm. C'est donc un photon du domaine proche IR (0,8-2,5  $\mu$ m).

La spectroscopie fait souvent usage de domaine spectral ou bande passante exprimée sous les formes  $\Delta\lambda$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\Delta\sigma$ ...Pour passer de l'une à l'autre, il faut faire attention aux règles de dérivation.

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta s}{s}$$

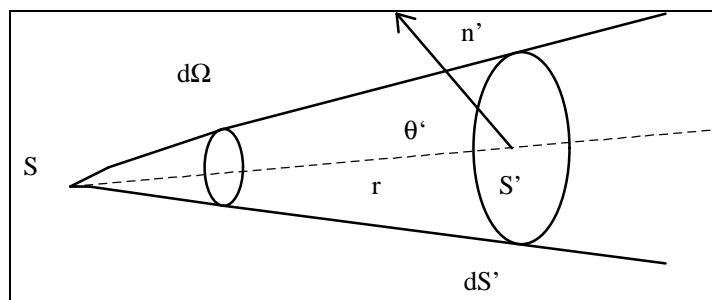
### 1.3. Notion d'optique géométrique et physique

#### 1.3.1. Notions de grandeurs énergétiques et lumineuses

Les notions de grandeurs énergétiques et lumineuses du rayonnement ainsi que sa distribution spatiale sont indispensables au spectroscopiste.

Les grandeurs caractéristiques du rayonnement sont :

- le flux énergétique  $\Phi$  : il s'exprime en Watts.
- Si un écran de surface  $dS'$  reçoit le flux  $d\Phi$ , son éclairement énergétique est  $E = d\Phi / dS'$ , il s'exprime en Watts /  $m^2$ . La source ponctuelle est S.
- L'intensité énergétique I. Pour une source ponctuelle :  $I = d\Phi / d\Omega$ .



**Figure 2: grandeurs photométriques**



I dépend de la direction  $SS'$ , sauf pour une source isotrope. Comme  $d\Omega = dS' \cos \theta' / r^2$ ,  $E$  de  $dS' = I \cos \theta' / r^2$ . Pour une source non ponctuelle,  $dI = \mathcal{L} dS \cos \theta$ .  $\mathcal{L}$  est la luminance énergétique de la source et s'exprime en Watts par stéradian et par  $m^2$ .

Toutes ces définitions ont été données pour le rayonnement global de la source; pour un élément  $d\lambda$  à la longueur d'onde  $\lambda$ , on peut définir des grandeurs énergétiques monochromatiques  $\theta_\lambda, \mathcal{L}_\lambda \dots$

La plupart des appareils destinés à l'étude des spectres utilise des systèmes dispersifs destinés à fournir le maximum d'informations sur les fonctions  $\mathcal{L}(\lambda)$ , luminance de la source, et  $A(\lambda)$ , facteur d'adsorption de la substance étudiée traversée par la longueur d'onde  $\lambda$ . Ces appareils disposent en outre souvent de prismes et de réseaux.

On peut classer ces appareils en tenant compte de la nature du récepteur utilisé :

- spectrographe, si le récepteur est un récepteur d'images.
- spectromètre si l'appareil est équipé d'un récepteur de flux.

### 1.3.2. Les appareils spectroscopiques

Ils comportent : 2 fentes (une d'entrée, l'autre de sortie); 1 collimateur et 1 objectif (lentilles ou miroirs); 1 disperser (prisme ou réseau); 1 récepteur de flux ou d'images. Etudions donc les différents composants d'un spectromètre.

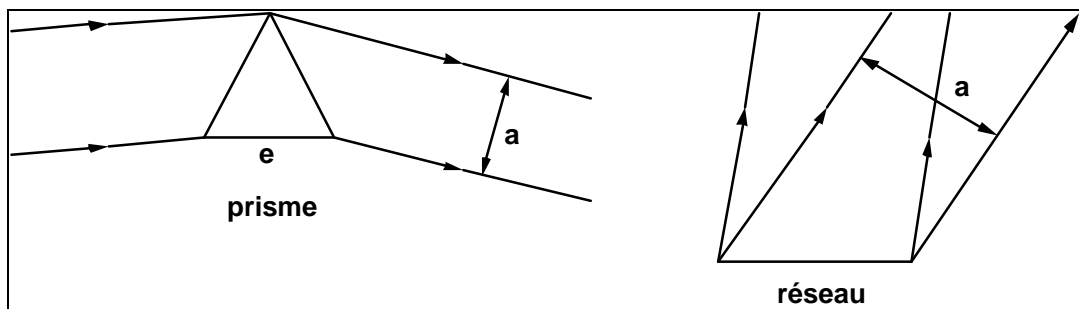
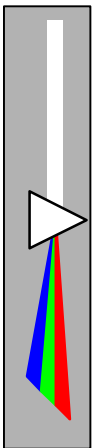


Figure 3: prisme et réseau



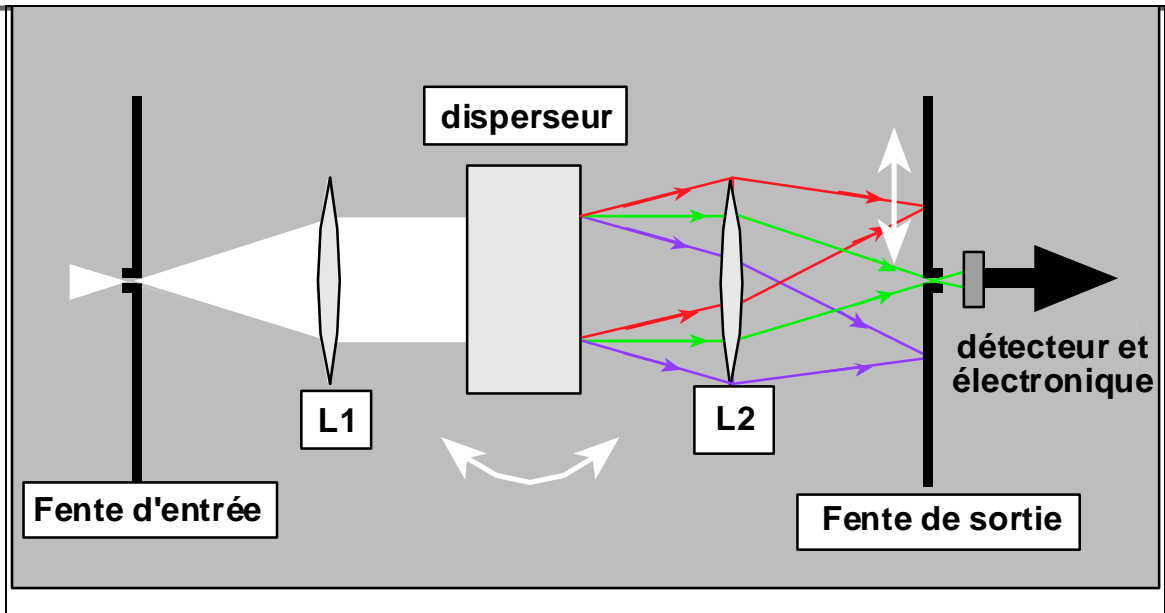


Figure 4: spectromètre dispersif séquentiel

Les composants optiques ne sont bien sûr pas disposés au hasard : on laisse une distance égale aux distances focales de chaque lentille entre les appareils.

Prisme : si on appelle  $a$  la largeur efficace du disperser, on a  $\sin i = \sin ( (\alpha + \theta) / 2 )$  avec  $\theta = i_1 + i_2$ .

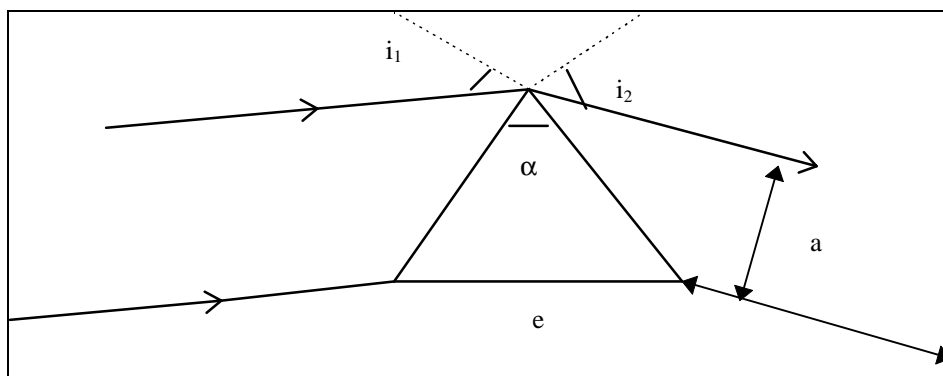


Figure 5: caractéristiques du prisme

De plus en plus, le prisme a tendance à être abandonné au profit du réseau qui présente l'avantage d'être plus lumineux à autres caractéristiques égales (notamment les dimensions et la résolance, la résolution pour un prisme d'épaisseur  $e$  et d'indice de réfraction  $n$  étant donné par la formule  $R_0 = e \Delta n / \Delta \lambda$ ).

De plus, la fabrication de réseaux par la méthode des répliques et la réalisation de réseaux holographiques permettent l'obtention d'excellents réseaux à prix plus bas que les prismes.

$$\text{Réseau : } c ( \sin i + \sin q ) = n l$$

Notation : cf. schéma suivant.

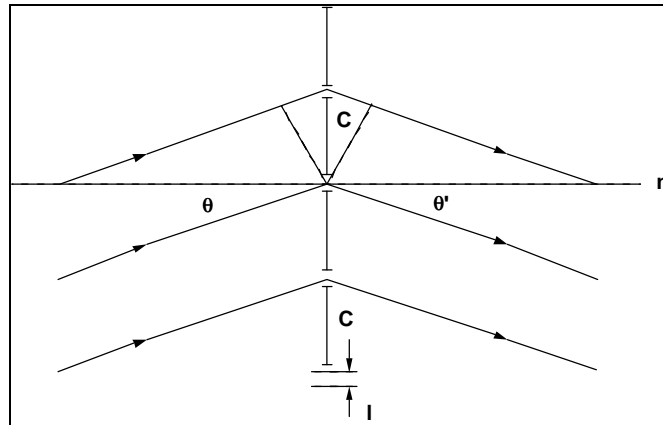
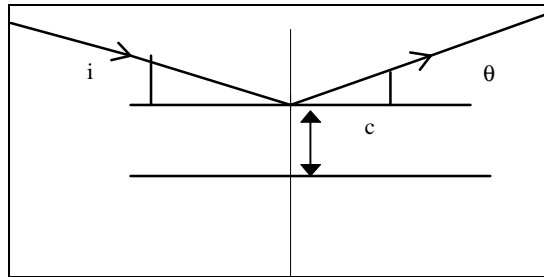


Figure 6: diffraction par le réseau

Une spécification d'un spectromètre est la longueur de la diagonale du rectangle ou du carré représentant la surface du disperseur. Pour travailler dans de bonnes conditions, le disperseur doit être éclairé sur toute sa surface, ce qui fixe la géométrie du faisceau arrivant sur la face d'entrée. Par exemple, un monochromateur ouvert à  $f / 6$  pour une focale de 600 mm contient un réseau carré de  $70 \times 70$  mm de surface utile..

Dans tous les cas, on obtient ainsi : si on appelle  $a$  la largeur efficace du disperseur, l'intensité dans le plan focal suit la loi  $I = I_0 \sin^2 u / u^2$  ( $I_0$  intensité maxi) et  $u = \pi a \sin \theta / \lambda$ .

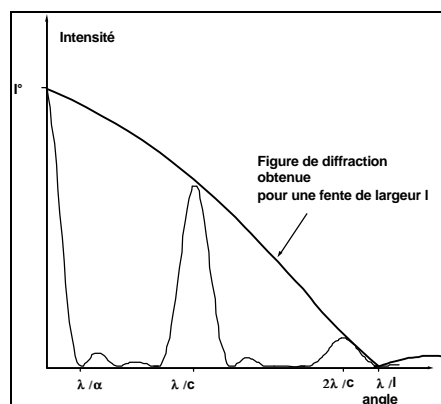
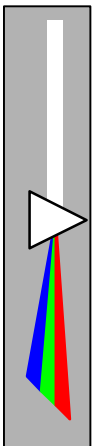
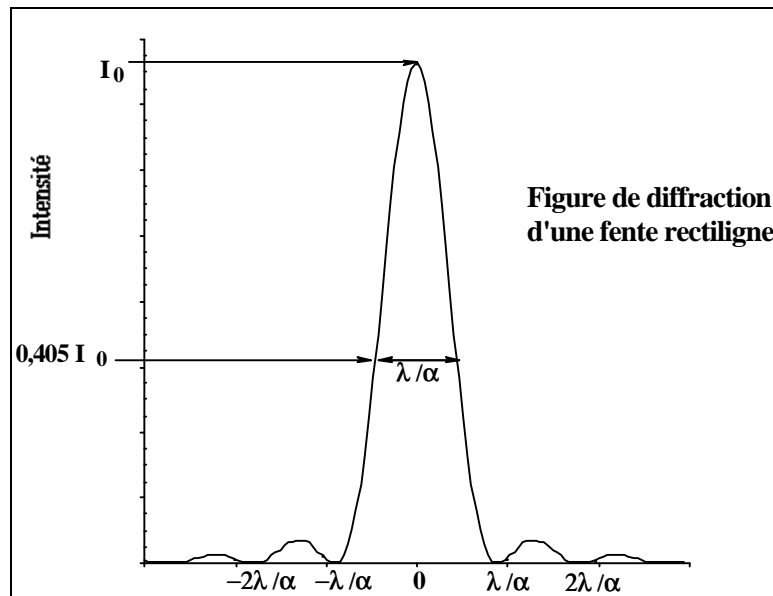


Figure 7: figure de dispersion du réseau



Pour un rayonnement polychromatique, le critère de résolution est le critère de Rayleigh : pour dissocier visuellement deux pics tels que celui représenté sur la figure suivante, il faut que  $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda = \lambda / a$ .

Remarque : la largeur du pic représenté sur le schéma suivant est lui-même de largeur  $\Delta\lambda = \lambda / a$ .



**Figure 8: allure de la tache de diffraction**

On travaille en outre dans l'hypothèse où les aberrations sont minimales. Rappelons qu'une aberration désigne la différence entre la performance idéale et la performance observée d'une lentille. Pour évaluer cette différence, on dispose d'un moyen analytique qui est la théorie du troisième ordre. Son but est d'obtenir l'approximation de  $\sin\Phi = \Phi - \Phi^3 / 3$ . Cette même théorie nous permet de distinguer 5 différentes aberrations, les aberrations de Seidel.

Il s'agit de : l'aberration sphérique, le coma, l'astigmatisme, la courbure de champ et la distorsion. Elles doivent être corrigées dans le même ordre, c'est-à-dire, par exemple, qu'on ne peut corriger le coma sans avoir déjà au préalable corrigé l'aberration sphérique d'une lentille.

Cet ordre nous dit aussi comment la magnitude de l'aberration varie avec la distance du point objet à l'axe optique. Ainsi, l'aberration sphérique est indépendante de cette distance, tandis que le coma varie linéairement avec la distance à l'axe; l'astigmatisme et la courbure de champ varient quadratiquement avec cette distance et la distorsion de manière cubique. De manière générale, plus la distance séparant le rayon d'entrée et l'axe optique est grande, plus l'aberration est importante.

Notons au passage qu'en U.V., il est impossible d'obtenir un système achromatique, c'est-à-dire sans aberration.

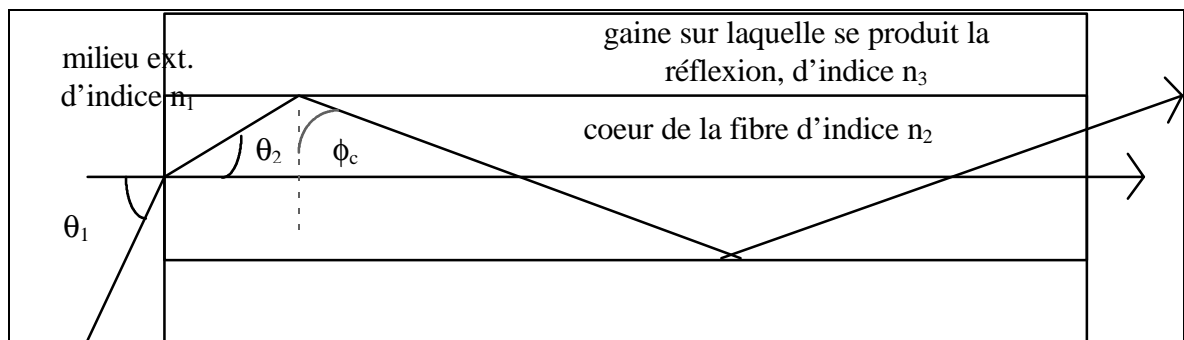


### 1.3.3. Les fibres optiques

On ne peut aller plus loin sans évoquer les fibres optiques. celles-ci interviennent en effet de plus en plus dans les montages spectrométriques. Elles jouent le rôle de capteurs passifs (simple transport de lumière) ou de capteurs actifs.

Une fibre optique est un « câble » pouvant conduire la lumière par analogie avec un câble électrique. C'est le coeur de la fibre qui conduit la lumière. Afin que cette lumière reste dans le coeur, il faut qu'elle soit réfléchi à la séparation coeur-gaine. d'après les lois de **Descartes**, suivant l'angle d'incidence du rayon lumineux, il y aura tantôt réfraction, tantôt réflexion partielle ou totale.

Si le coeur est d'indice  $n_1$  et la gaine d'indice  $n_2$ , l'angle du rayon réfracté est donné par la relation  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ .  $\theta_1$  : angle d'incidence formé entre la normale de la surface de séparation et le rayon;  $\theta_2$  : angle de réfraction.



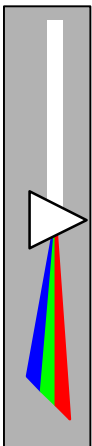
**Figure 9: schéma de principe de la fibre optique**

Bien qu'à la base les fibres optiques ne soient que de simples conducteurs d'onde électromagnétique, on peut décrire certaines de leurs propriétés par des termes d'optique géométrique. Ainsi, la capacité d'une fibre optique à recueillir de la lumière est-elle mesurée par l'ouverture numérique (O.N.) ou par une expression du type  $f / \text{nombre}$ .

$$\text{On a : } f / \text{nombre} = 1 / (2 * \text{O.N.}).$$

Cette ouverture numérique est étroitement liée aux angles de diffraction et de réflexion. Le rayon se réfléchit à l'intérieur de la fibre avec un angle critique  $\phi_c$ . L'angle  $\theta_1$  représente alors l'angle maximum sous lequel un rayon incident peut arriver dans la fibre. L'ouverture numérique est alors désignée comme :

$$\text{O.N.} = \sin \theta_1 = (n_2^2 - n_3^2)^{0.5}.$$



#### 1.4. Structure des atomes et des molécules, structure des solides

La formule du rayonnement du corps noir de **Jeans-Rayleigh** n'est pas en accord avec les données réelles. C'est ainsi que **Planck** fut amené à remettre en cause certains aspects de la physique classique.

L'hypothèse de **Planck** fut de considérer que l'énergie d'un mode donné ( une fréquence donnée ) de la cavité ne pouvait pas prendre des valeurs arbitraires entre 0 et  $\infty$ , mais que les valeurs permises de cette énergie devaient être des multiples entiers d'une quantité fondamentale, proportionnelle à la fréquence du mode. **Planck** suppose que l'énergie d'un mode peut s'écrire :

$$E = nh\nu$$

avec :

n entier  $>0$

h constante de **Planck**.

Sans rentrer dans les détails de cette hypothèse fondamentale, il faut noter que l'échange d'énergie entre l'intérieur de la cavité et ses parois s'effectue par quantités discrètes d'énergie  $h\nu$ . Cette quantité minimale qui peut être échangée est appelée un quantum de lumière ou photon.

#### **Résolution de l'atome à un électron sans spin.**

Les hypothèses de base en sont :

- les particules considérées ne possèdent pas de spin
- elles sont non relativistes
- l'énergie potentielle est d'origine purement électrostatique.

L'équation à résoudre est alors :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V\psi = E\psi$$

avec :

$\mu$  est la masse réduite du système,

V l'énergie potentielle (  $-Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$  en MKSA )

On passe en coordonnées sphériques  $r, \theta, \phi$  et on effectue la séparation des variables :

$$\psi = \psi_r \cdot \psi_\theta \cdot \psi_\phi$$

Les résultats sont les suivants :

Trois nombres entiers, quantiques  $m, l, n$  caractérisent les fonctions  $\psi$  solutions :

$m$  caractérise les valeurs propres de la composante  $\sigma_z$  du moment cinétique orbital :



$$\sigma_z = m\hbar$$

l caractérise les valeurs propres du module du moment orbital :

$$|\sigma| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \text{ avec } |m| \leq l$$

n caractérise les valeurs propres de l'hamiltonien :

$$E = - 13,54 Z^2 / n^2 \text{ (en eV), avec } n > 1$$

Quelques définitions à rappeler :

Un triplet (n, l, m) est un état quantique , auquel sont associés une fonction  $\varphi_{n,l,m}$  et une valeur de l'énergie  $E_n$  bien déterminée.

Par contre, à une seule valeur de l'énergie  $E_n$ , peuvent correspondre plusieurs états distincts en l et m; on dit que les niveaux sont dégénérés.

Le mot orbitale désigne à la fois, la fonction  $\varphi_{n,l,m}(r,\theta,\chi)$  et la répartition de densité électronique qui en résulte. On a l'habitude pour la facilité de certains raisonnements, de représenter sur des schémas la distribution électronique dans l'atome. C'est ainsi qu'on peut tracer la courbe  $\varphi_r$ , fonction radiale.

Interaction Spin-Orbite :

L'électron possède non seulement un moment cinétique intrinsèque dit de spin s, mais également un moment magnétique :  $M_s = - e/m s$  ( où e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron ).

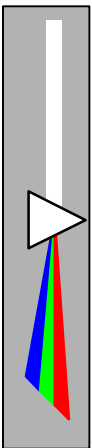
D'autre part, relativement à l'électron, le noyau est équivalent à une charge +Ze, mobile, donc créant un champ magnétique B.

Une énergie de couplage  $\Delta E$  apparaît entre B et  $M_s$  ; pour l'évaluer, on est tenté d'employer les résultats de l'électromagnétisme classique et d'écrire :  $\Delta E = - M_s \cdot B$ .

En appliquant la méthode des perturbations :  $\Delta E = a(l,n) [ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) ]$  où  $a(l,n)$  est une fonction des deux nombres quantiques l et n.

D'où les conclusions suivantes :

- l'interaction spin-orbite lève la dégénérescence en l des niveaux énergétiques.
- pour l et n donnés, l non nul, j peut prendre deux valeurs, par conséquent, il y a un dédoublement des niveaux énergétiques correspondants.



L'atome à plusieurs électrons : les calculs sont similaires, mais il apparaît d'autres perturbations comme les interactions spin-orbite croisées.

### **Théorie pour la spectroscopie atomique :**

On sait que l'énergie d'un atome varie de manière discontinue selon une série discrète de valeurs bien déterminées :  $E_1, E_2, \dots, E_n$  caractéristiques de cette atome.

La spectroscopie atomique, c'est l'étude et la mise en évidence des phénomènes qui accompagnent les transitions d'un niveau à l'autre.

Quand un atome passe d'un niveau  $E_p$  à un niveau  $E_q$  :

- si  $E_p > E_q$ , il émet une radiation de fréquence :  $\nu = (E_p - E_q) / h$ .
- si  $E_p < E_q$ , il absorbe une radiation de même fréquence.

Les électrons sont supposés répartis en couches et sous-couches d'énergie voisines de :

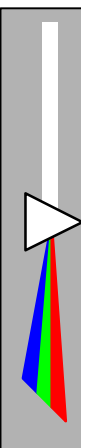
$$E = - 13,54 Z^2/n^2 \text{ ( en eV )}$$

Les niveaux les plus stables, de basses énergie, correspondent donc à  $n$  petit; ce sont les couches les plus profondes du noyau ( quand  $n$  augmente, en effet, la distance moyenne de la couche au noyau croît également, de même que son énergie).

Les premières couches profondes sont la plupart du temps saturées. les couches externes sont, soit partiellement occupées ( électrons de valence ou optiques ), soit totalement vides ( niveaux inoccupés dans l'état fondamental, occupés dans un état excité ).

Du fait de la forme de la fonction  $E(n)$ , les niveaux successifs se rapprochent de plus en plus quand  $n$  augmente. c'est ainsi que les transitions électroniques entre couches profondes ou une couche profonde et une couche externe se traduisent par l'émission ou l'absorption de radiations de grande énergie, donc la plupart du temps du domaine des rayons X. Par contre, les transitions dues aux sauts d'électrons entre couches externes impliquent de faibles variations d'énergie, ce qui les place le plus souvent dans le domaine visible et ultra violet proches ; on les appelle couramment transitions optiques.

les différentes levées de dégénérescence évoquées dans les chapitres précédents confèrent à un niveau d'énergie une structure fine. Les transitions entre niveaux donnent donc naissance à une structure plus complexe des raies d'émission ou d'absorption, alors constituées de deux ou plusieurs composantes très voisines.



L'expérience montre que toutes les transitions d'un système entre ses niveaux énergétiques ne sont pas possibles, mais sont régies par un ensemble de critères : les règles de sélection ( dont on doit le fondement théorique à **Einstein** ) :

**1.5. Interactions matière-rayonnement: absorption, émission, fluorescence, diffusion, diffraction**

*1.5.1. Absorption et émission*

Les électrons des atomes ne peuvent avoir que des énergies correspondant à des niveaux dépendant en première approximation d'un nombre entier  $n$  (nombre quantique principal). Ces états d'énergie sont stationnaires: lorsque l'électron se trouve dans un de ces états stationnaires (orbitaux), il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. L'état le plus stable d'un électron est appelé *état fondamental*.

Le passage d'un état d'énergie à un autre s'effectue grâce à un saut. Pour faire passer un électron de son état fondamental à un état excité, il faut lui fournir une énergie au minimum égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie. Cette énergie peut être fournie par *rayonnement* (photons) et donne lieu à l'*absorption* du photon incident: Sa fréquence  $\nu$  est donnée par:

$$h\nu = E' - E_1$$

avec:

- h constante de Planck ( $h=6,626 \times 10^{-34}$  J.s)
- $E'$  énergie de l'état excité
- $E_1$  énergie de l'état fondamental ( $n=1$ )

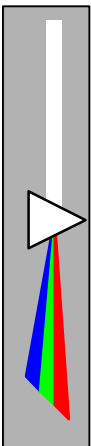
Cependant toutes les transitions ne sont pas possibles. Celles qui sont possibles peuvent être résumées par les *règles de sélection* basées sur les variations des *nombre quantiques* permises (bien que pour certains éléments des raies interdites sont observées). Pour un atome d'hydrogène:

- aucune restriction sur la variation de  $n$
- $\Delta l = \pm 1$
- $\Delta m = 0$  ou  $\pm 1$
- $\Delta s = 0$

Pour une molécule diatomique:

- $\Delta n = \pm 1$
- $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta M = 0$  ou  $\pm 1$

Ces transitions possibles correspondent à l'absorption de photons d'énergies spécifiques, c'est à dire à des fréquences ou longueurs d'onde spécifiques. Ceci donne lieu à un *spectre d'absorption*, aussi appelé spectre atomique ou spectre de lignes.



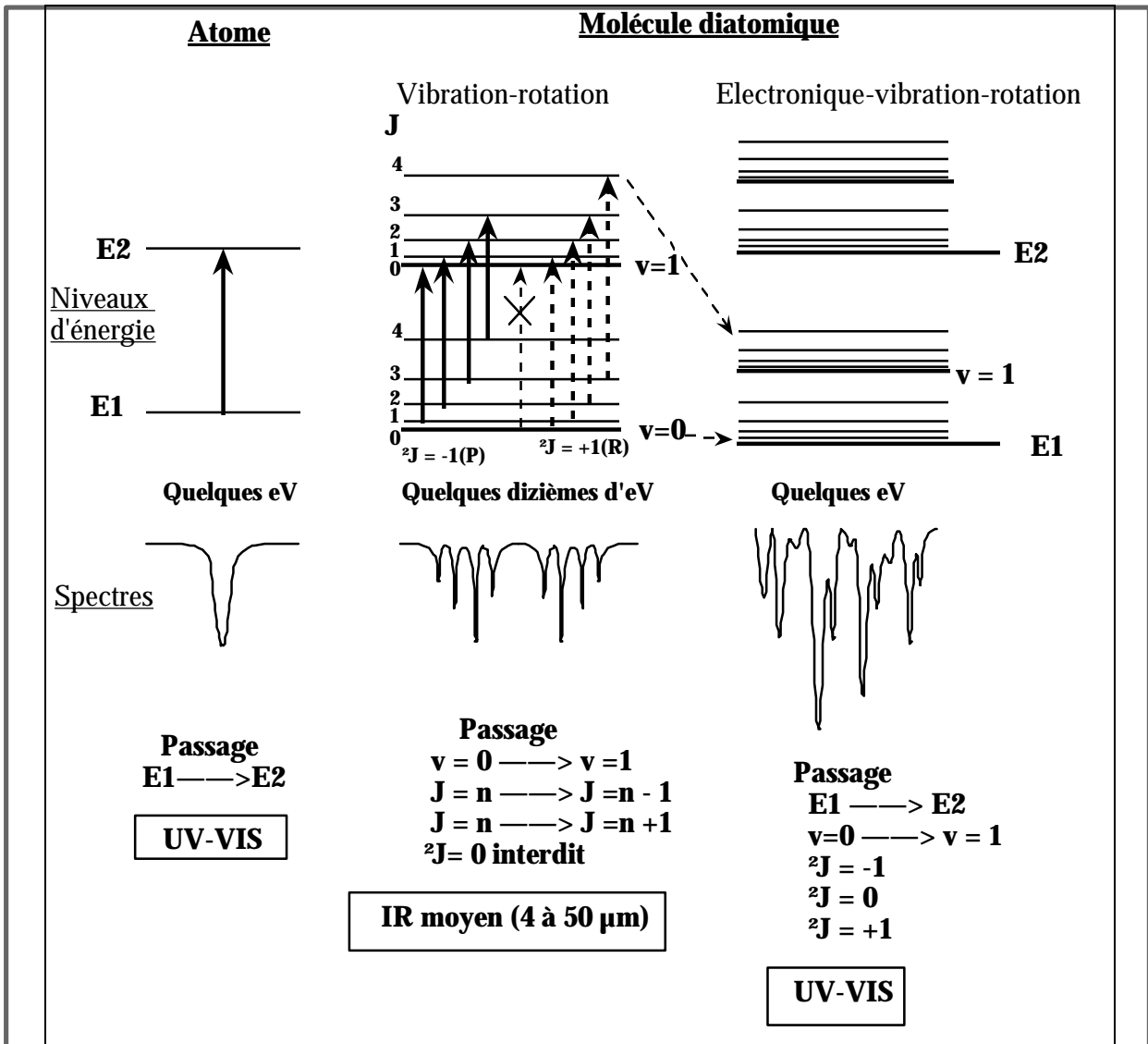


Figure 10: niveaux d'énergie des atomes et des molécules

Exemple de l'atome d'hydrogène:

Pour l'atome d'hydrogène, tous les sous-niveaux possibles d'un même niveau d'énergie possèdent le même énergie (ce qui n'est pas le cas pour autres molécules possédant plus d'un électron). Ces énergies sont quantifiées et valent:

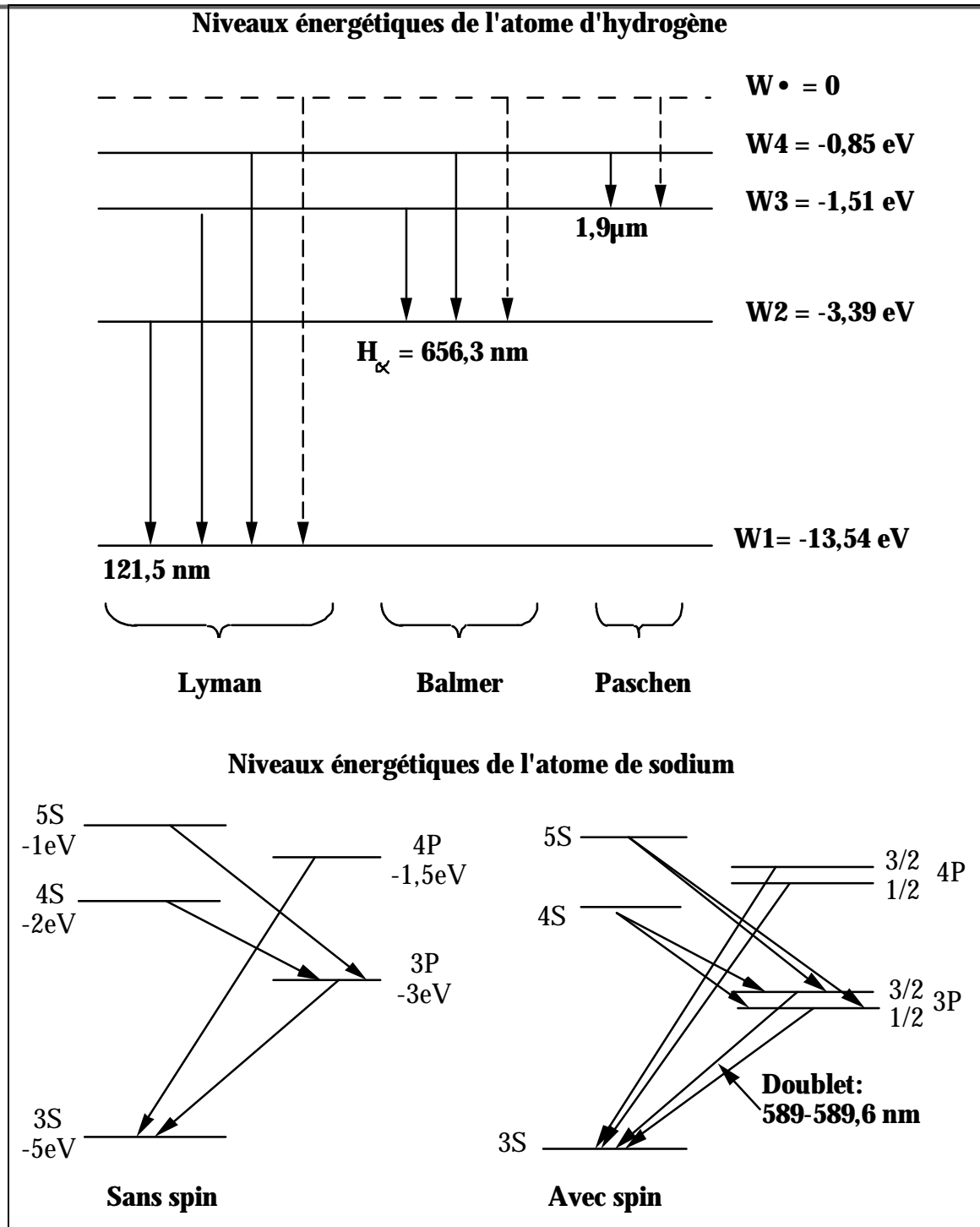
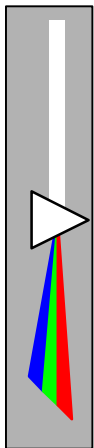
$$E_n = \frac{E_\infty}{n^2}$$

avec :

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$E_\infty = -13,54$  eV et correspond à l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène





**Figure 11: niveaux d'énergie des atomes d'hydrogène et de sodium**

Donc pour une transition de l'état fondamental ( $n=1$ ) au premier état excité ( $n=2$ ), il faut fournir à l'électron une énergie au moins égale à:

$$E_2 - E_1 = h\nu(2 \rightarrow 1) = -13,54 \text{ eV}/2^2 + 13,54 \text{ eV}/1^2 = 10,16 \text{ eV}$$

ce qui correspond à une fréquence de  $2,456 \times 10^{15} \text{ Hz}$  ou  $81,92 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

Comme l'absorption d'énergie par un atome est possible pour passer à un état plus élevé, l'émission de radiations électromagnétiques (photons) est aussi possible. Un atome qui passe à un état plus faible perd l'énergie supplémentaire soit par dissipation

(transmission) à travers des collisions, soit par émission d'un photon qui correspond à la différence d'énergie entre les deux états ( $\Delta E=hc/\lambda$ ). De même que pour l'absorption, il existe aussi un *spectre d'émission* discret (avec les mêmes lois de sélection) composé de raies spectrales fines à des longueurs d'onde  $\lambda$  correspondant aux photons émis ( $\lambda=hc/\Delta E$ ).

En ce qui concerne l'absorption ou l'émission par les molécules, on note qu'en général elles ont une activité spectrale marquée dans les régions *micro-ondes*, *infrarouge*, et *ultra-violet-visible* (l'exception étant des molécules sans moment dipolaire). L'absorption (ou émission) des micro-ondes ( $\lambda=0,1$  à  $10$  cm) correspond à des changements d'énergie de *rotation moléculaire*, donnée pour une molécule linéaire (supposée complètement rigide) par:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1)$$

avec:

I - moment d'inertie de la molécule ( $\sum m_i r_i^2$ ,  $i$  représentant les atomes)

J - nombre quantique de rotation (J est entier)

L'activité dans infrarouge ( $\lambda=2,5$  à  $40$   $\mu\text{m}$ ) correspond à des changements de l'énergie *vibratoire* de la molécule. Pour une molécule diatomique en phase gazeuse, cet énergie vaut:

$$E_{\text{vib}} = (v + 1/2) \cdot h\nu^\circ$$

avec:

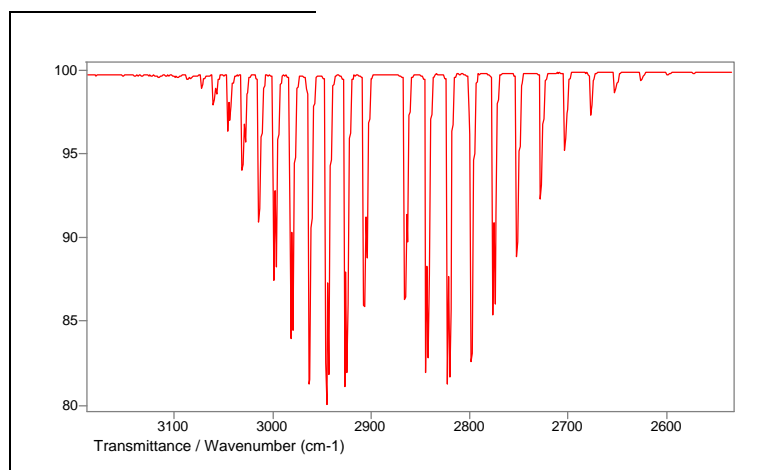
v - nombre quantique de vibration (v est entier)

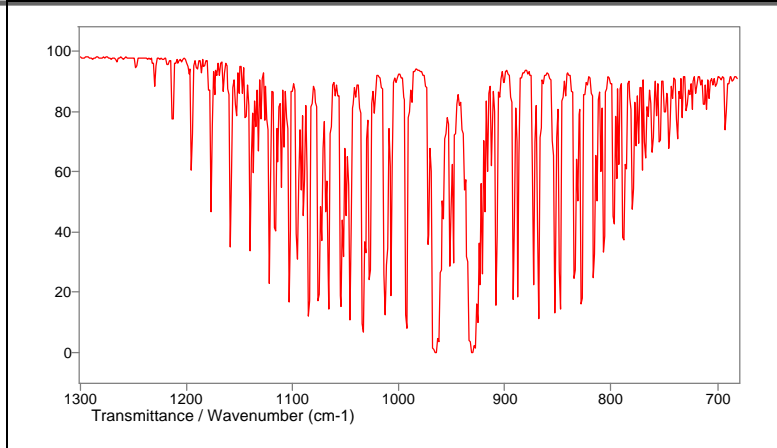
$\nu^\circ$  - est une fréquence donnée par:  $\nu^\circ = 1/2\pi \cdot \sqrt{f/\mu}$

avec: f - constante de force ( $\sim 5 \times 10^5$  dynes/cm pour HCl)

$\mu$  - la masse réduite ( $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ )

L'activité en *UV-visible* ( $\lambda=150$  à  $800$  nm) correspond à des changements d'*orbitales moléculaires* des électrons. De plus, avec des instruments ayant une bonne résolution, on peut noter une *structure fine*. En effet, il y a non seulement une ligne ou *raie* qui correspond aux transitions d'énergie vibratoire ou électronique, mais également plusieurs lignes très étroitement espacées à cause des variations de l'énergie rotationnelle qui ont lieu en même temps pour les raies en infrarouge et des variations de l'énergie vibratoire et rotationnelle pour celles en UV-visible.





**Figure 12: spectres IR de H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> gazeux**

### Intensité des raies

L'intensité des raies est directement proportionnelle au nombre de transitions entre les deux états énergiques correspondants, ce qui dépend de la *distribution atomique* (population) parmi les niveaux d'énergie et des *probabilités de transition d'Einstein*.

Dans certaines conditions, l'émission et l'absorption du rayonnement par les atomes et les molécules peuvent être considérées comme des phénomènes "réversibles". Dans un corps noir, il y a équilibre entre émission et absorption : lorsqu'un atome absorbe le rayonnement, il peut réémettre ce rayonnement.

Si l'on écrit l'équilibre par l'égalité des vitesses d'absorption et d'émission, Einstein a montré qu'il fallait faire intervenir l'émission stimulée ou induite pour rendre compte des lois de Planck, de Boltzmann et de la relation de Bohr.

Il est parti des 3 lois connues :

- loi de Planck
- loi de Boltzmann
- relation de Bohr

La démonstration peut être faite en utilisant un atome à 2 niveaux 1 et 2 placés dans une enceinte à la température T (corps noir) et en équilibre thermique avec cette enceinte :

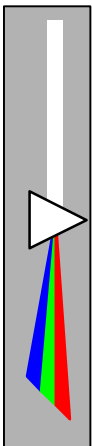
- la relation de Bohr s'écrit dans ce cas :

$$W_2 - W_1 = h \nu$$

- la densité d'énergie dans la cavité entre la fréquence  $\nu$  et la fréquence  $\nu + d\nu$  est :

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8 \pi h \nu^3}{C^3} \frac{d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \text{ J/m}^3$$

$$B_0(\nu, T) = \frac{u(\nu, T) C}{4\pi} \text{ flux / surface / angle solide W / m}^2 \text{ ster}$$



Cette énergie étant mesurée dans la bande de fréquences  $\Delta\nu$  autour de  $\nu$ , fréquence qui correspond à la relation de Bohr.

- à l'équilibre thermique, la répartition des atomes entre les deux états obéit à la loi de Boltzmann

$$N_2 = \frac{g_2}{g_1} N_1 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

en cas de 2 niveaux non dégénérés :

$$\frac{g_2}{g_1} = 1$$

Nous pouvons aborder maintenant les aspects cinétiques de l'équilibre entre l'émission et l'absorption des atomes dans la cavité.

### Absorption

On peut considérer que les  $N_1$  atomes présents à l'état 1 (d'énergie "inférieure" à l'état 2) vont pouvoir absorber des photons présents dans la cavité (rayonnement noir) et passer au niveau 2.

On admet que le nombre  $dN_1$  des photons absorbés pendant un temps  $dt$  est proportionnel au nombre  $N_1$  d'atomes présents à l'instant  $t$  et à la densité de rayonnement présent à la fréquence  $\nu$  :

$$dN_1 = B_{12} N_1 u(\nu, T) dt$$

$B_{12}$  étant un coefficient de proportionnalité

### Emission spontanée

On sait que les atomes excités à l'état 2 retombent à l'état 1 par émission spontanée (phénomène déjà connu par interférométrie et par l'expérience de Wien), ce qui conduit à écrire pour le nombre  $dN_2$  d'atomes qui retombent à l'état 1 :

$$dN_2 = -A_{21} N_2 dt \quad N_2 = N e^{-t/\tau} \quad A_{21} = 1/\tau$$

Si on se contente de ces deux phénomènes pour décrire l'équilibre on obtient :

$$dN_1 = -dN_2$$

$$B_{12} N_1 u(\nu, T) = A_{21} N_2$$

soit

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}}{A_{21}} \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad \text{ou bien} \quad u(\nu, T) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{N_2}{N_1} = \frac{A_{21}}{B_{12}} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$



Résultat qui n'est pas conforme à la loi de Boltzmann. Einstein a donc introduit en 1917 la notion d'émission stimulée provoquée par le rayonnement sur les atomes excités à l'état 2.

On peut retrouver cette nécessité d'introduire l'émission stimulée en arrangeant la formule de Planck :

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} \frac{1}{\frac{N_1}{N_2} - 1} = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} \frac{N_2}{N_1 - N_2}$$

où

$$N_1 u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} N_2 + N_2 u(\nu, T)$$

Si on multiplie les deux membres par  $B_{12}$ , on obtient :

$$\overbrace{B_{12} N_1 u(\nu, T)}^{\text{absorption}} = \overbrace{\frac{8\pi h \nu^3}{C^3} B_{12} N_2}^{\text{émission spontanée}} + \overbrace{B_{12} N_2 u(\nu, T)}^{\text{émission stimulée}}$$

On retrouve au 1er membre l'absorption ; au 1er terme du 2ème membre, l'émission spontanée, et au 2ème terme, une émission stimulée par le rayonnement proportionnelle au nombre d'atomes excités dans l'état 2 et à la densité de rayonnement à la fréquence  $\nu$ .

Les relations entre les 3 coefficients qui ne dépendent que de la structure de l'atome considéré sont alors (plus généralement) :

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} B_{12}$$

$$B_{12} = B_{21} \text{ plus généralement } g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

#### Caractéristiques de l'émission induite

- elle prend de l'importance quand  $\nu$  baisse (masers)
- le photon émis a même direction et même phase que le photon inducteur ainsi que la même fréquence et polarisation

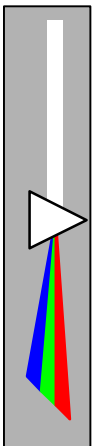
- on considère aussi que c'est une absorption négative : il y a amplification du rayonnement électromagnétique

- à l'équilibre thermique  $N_2 < N_1$  car :

$$N_2 = N_1 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = N_1 \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right) < N_1$$

$$\left(\frac{h\nu}{kT} > 0\right)$$

- pour avoir  $N_2 > N_1$  il faut utiliser le pompage optique dans le domaine UV-VIS-IR (laser) et la séparation magnétique dans le domaine des microondes (masers)



Exemple numériques sur l'importance des émissions induites et spontanées

$$\frac{d N_s}{d N_i} = \frac{A_{21} N_2}{B_{12} N_2 u(\nu_1 T)} = \frac{8 \pi h \nu^3}{C^3 u(\nu_1 T)} = \exp\left(\frac{h \nu}{k T}\right) - 1$$

Si  $\nu$  est faible  $dN_i$  est fort = radiofréquences

Si  $\nu$  est fort (UV-VIS)  $d N_s$  est grand devant  $dN_i$

$$d N_s = d N_i \text{ si } \frac{h \nu}{k T} = \ln 2$$

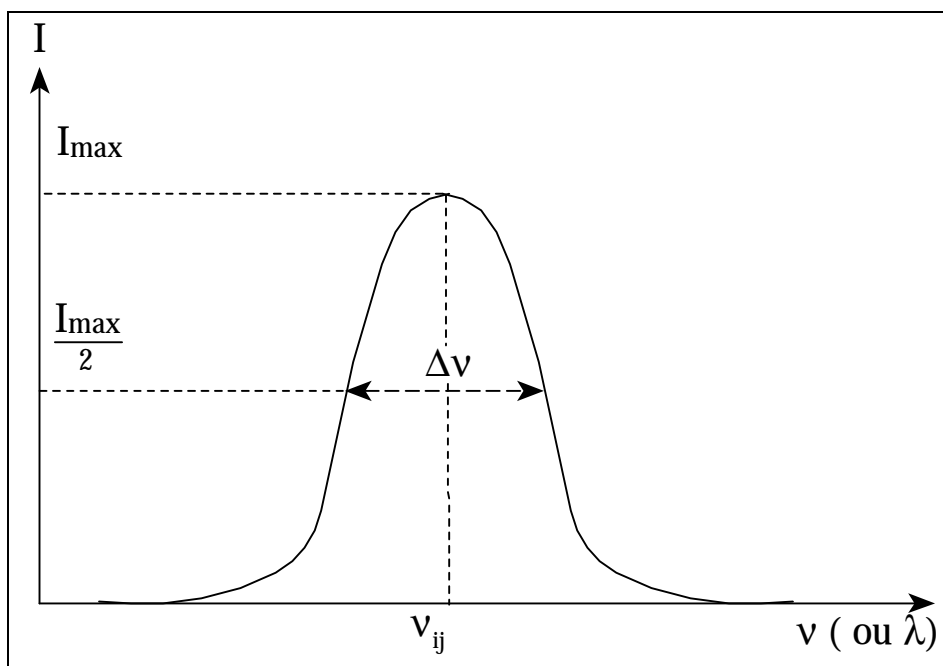
Si

$$T = 2850 \text{ K} \quad \lambda = 7,3 \mu\text{m}$$

$$T = 51\,900 \text{ K} \quad \lambda = 400 \mu\text{m}$$

Largeur des raies spectrales et des profils d'absorption

Les raies émises par les atomes ou les molécules, ou les *profils d'absorption ou d'émission* (distributions d'intensités des raies), ne sont pas parfaitement monochromatiques. Les raies ont une certaine largeur, définie comme la largeur à mi-hauteur maximale de la raie, pour les raisons suivantes:



**Figure 13: largeur des raies**

Largeur naturelle

Pour effectuer une mesure, il faut toujours une interaction entre l'échantillon et les moyens de mesure (lumière), ce qui perturbe le système et crée donc de l'incertitude dans la mesure, incertitude qui est quantifiée par le *Principe d'incertitude d'Heisenberg*:

$$\Delta E \cdot \tau \geq h/2\pi$$

avec:

$\tau$  - la durée de vie moyenne de l'atome excité (environ  $10^{-8}$  s pour des atomes libres)



$\Delta E$  - l'incertitude liée à la valeur de l'énergie de l'état excité E

Nous aboutissons à une largeur de raie,  $\Delta \nu_N$ , pour une transition entre niveaux  $E_i$  et  $E_j$  de:

$$\Delta \nu_N = (1/\tau_i + 1/\tau_j)/2\pi$$

### Largeur Doppler

Comme les atomes de gaz (émetteurs) sont en train de se déplacer par rapport au détecteur, la radiation reçue par le détecteur ne sera pas seulement celle de la fréquence émise par l'atome,  $\nu^\circ$ , mais d'une bande de fréquence dont les bornes sont  $\nu^\circ - \Delta \nu_D$  et  $\nu^\circ + \Delta \nu_D$  où

$$\Delta \nu_D = 0,716 \times 10^{-6} \nu^\circ \times \sqrt{\frac{T}{M}}$$

avec:

T température de l'émetteur et M la masse moléculaire de l'émetteur

### Largeur Lorentz

Les chocs entre les émetteurs (ou absorbeurs) et les atomes ou molécules des différents gaz entraînent des interruptions dans leurs vibrations, interruptions qui produisent un élargissement, un déplacement et une asymétrie de la distribution d'intensité de la raie. Pour une *ligne de résonance* (ligne représentant une transition qui implique l'état fondamental), la largeur est:

$$\Delta \nu_L = \sigma_L^2 \frac{N}{p} \sqrt{2pRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

avec :

$\sigma_L^2$  - la surface-choc pour la largeur Lorentz pour l'atome concerné

N - la concentration de molécules d'autres gaz ( $N = 9740 \times 10^{15} \times p(\text{torr})/T(K)$ )

R - la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31429 \text{ J/mole-deg}$ )

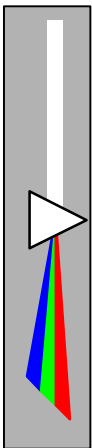
$M_1$  et  $M_2$  - les masses moléculaires des molécules qui entrent en collision

### Largeur Holtzmark

Elle est due à des interactions électrostatiques entre les émetteurs et des atomes du même type dans l'état fondamental si ces deux niveaux d'énergie sont caractérisés par des dipôles électrostatiques fortement différents. Pour trouver la largeur **Holtzmark**,  $\Delta \nu_R$ , on utilise la même équation que pour la largeur **Lorentz**.

### Largeurs Stark et Zeeman

La largeur **Stark** est le résultat de la séparation des niveaux électroniques en présence des champs électriques forts et non-uniformes ou des fortes concentrations de particules chargées qui se déplacent. La largeur **Zeeman** est l'effet analogue qui se produit en présence d'un fort champ magnétique. Pour la plupart des applications en spectroscopie, ces deux effets sont négligeables.



### Largeur d'amortissement

Si des molécules d'autres gaz présents (à haute température) ont des niveaux d'énergie vibratoire proches du niveau d'énergie excité de l'émetteur ou de l'absorbeur, une augmentation des transitions sans émission ou absorption de photon a lieu. Ceci cause une réduction de la durée de vie moyenne de l'atome excité,  $\tau$ , qui a pour effet une augmentation de l'incertitude de l'énergie associée, en accord avec le Principe d'incertitude d'**Heisenberg**. La largeur correspondante,  $\Delta\nu_Q$ , peut être calculée avec la formule pour  $\Delta\nu_L$ , en substituant la surface-amortissement  $\sigma_Q^2$  à  $\sigma_L^2$ .

### Largeur d'auto-absorption

L'*auto-absorption* est en fait un échange entre deux atomes (ou molécules). L'un, en faisant une transition vers un état plus bas, émet un photon qui est absorbé par un autre atome, qui effectue alors une transition vers un état plus haut. Cela entraîne non seulement une réduction d'intensité, mais aussi une modification de forme car la plupart de l'auto-absorption a lieu autour du maximum de la distribution de la raie. L'effet est important seulement pour les transitions dont un niveau (celui de départ ou d'arrivée) est proche du niveau fondamental, mais la largeur produite dans les raies correspondantes est souvent la plus importante car elle multiplie toutes les autres largeurs présentes.

### Structure hyper-fine

Sous très hautes résolutions, on note que beaucoup de raies sont en fait une collection de raies très étroitement espacées, appelé la *structure hyper-fine*. Elle est la conséquence de soit la présence de plusieurs *isotopes*, soit des interactions entre le *spin* nucléaire avec le *spin* des électrons (les atomes avec un nombre pair de protons et de neutrons n'ont pas de spin nucléaire). La largeur de ces raies sont de l'ordre de leurs séparations, donc probablement elles se recouvrent au moins partiellement. La difficulté est que l'empiétement n'est pas forcément assez complet pour les considérer comme une seule raie.

### Loi de Beer-Lambert

La loi de **Beer-Lambert** est souvent utilisée pour faire des études quantitatives (*détermination*) avec la spectroscopie. Le *coefficient d'absorption*  $k(\lambda)$  pour une longueur d'onde donnée est défini par l'expression suivante:

$$I_\lambda = I_\lambda^\circ e^{-k(\lambda)x}$$

avec :

$I_\lambda$  est l'intensité de la radiation de longueur d'onde  $\lambda$  incidente sur l'échantillon (cuve)

$I_\lambda^\circ$  est l'intensité après avoir passé l'échantillon

$x$  (cm) est la longueur du chemin à travers l'échantillon

L'hypothèse de base est la suivante: en utilisant une source donnant une raie fine (par comparaison avec la largeur de la raie d'absorption), la raie d'absorption déterminée



sera proche du maximum de la distribution d'absorption et donc le coefficient d'absorption sera à peu près constant sur la largeur de la raie. Comme le coefficient théorique au maximum est proportionnel au nombre de molécules dans l'état fondamental (qui est lui-même proportionnel à la concentration pour des gaz et solutions dilués), on aboutit à *loi de Beer-Lambert*

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^{\circ} \cdot 10^{-\epsilon Cx}$$

avec :

C (M) - la concentration molaire des molécules absorbantes

$\epsilon$  ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) - le constant de proportionnalité entre  $k(\lambda)$  et C, appelé le *coefficient d'extinction molaire*

La *transmission* T, normalement donnée en pourcentage, est définie comme  $I_{\lambda}/I_{\lambda}^{\circ}$ . L'*absorbance* A est définie comme  $\log_{10}(1/T)$  ou  $\log_{10}(I_{\lambda}^{\circ}/I_{\lambda})$ . Donc, la loi de **Beer-Lambert** peut aussi être exprimée sous la forme:

$$A = \epsilon Cx$$

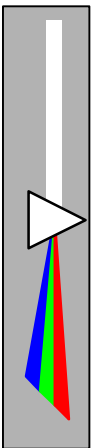
donc  $\epsilon = A/Cx$

La concentration est alors en théorie proportionnelle à l'absorbance, ce qui permet la détermination de la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon.

Exemple d'expérience:

On dilue des molécules absorbantes dans un solvant qui n'absorbe pas à la longueur d'onde  $\lambda$  et on verse la solution obtenue dans une cuve transparente de largeur x traversée par un faisceau lumineux. On prend une deuxième cuve, appelée le *blanc*, contenant du solvant mais sans ces molécules. L'intensité du faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  est égale à  $I(\lambda)$  après avoir traversé la première cuve et  $I^{\circ}(\lambda)$  à la sortie du blanc.

Le schéma suivant illustre cette expérience:



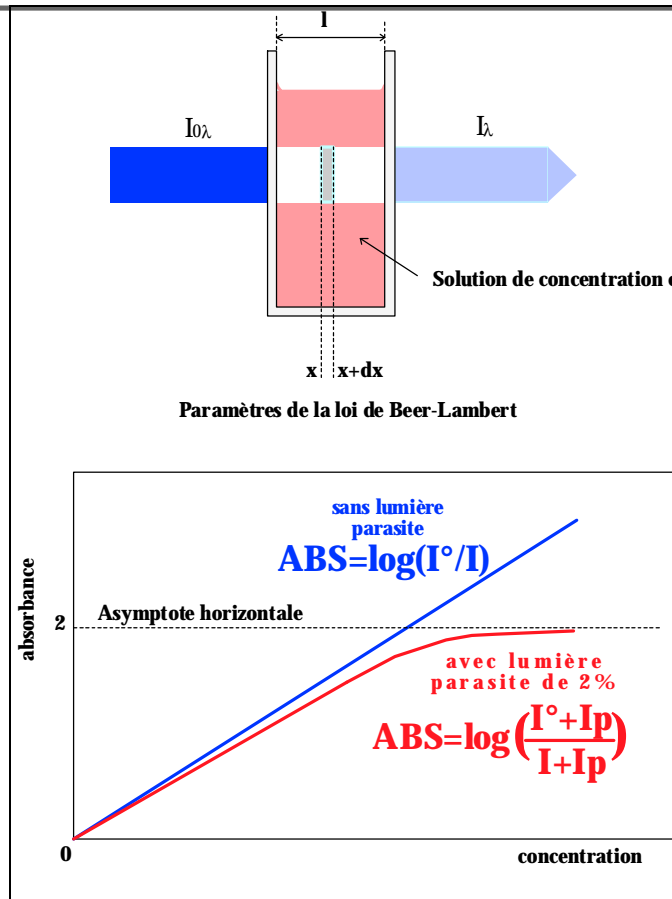


Figure 14: loi de Beer-Lambert

Problèmes limitant la linéarité de la loi de Beer-Lambert

La non-linéarité provient essentiellement de la lumière parasite d'une longueur d'onde différente de  $\lambda$  qui arrive au détecteur et provoque une courbure vers les fortes absorbances comme le montre la figure ci-dessus. Une lumière parasite d'intensité égale à 1% de l'intensité à la longueur d'onde  $\lambda$  limite à 2 l'absorbance

1.5.2. Fluorescence

Diagramme schématique d'un spectromètre d'absorption ou à la fluorescence :

( Source : Atomic absorption and fluorescence spectroscopy-Kirkbright and Sargent )

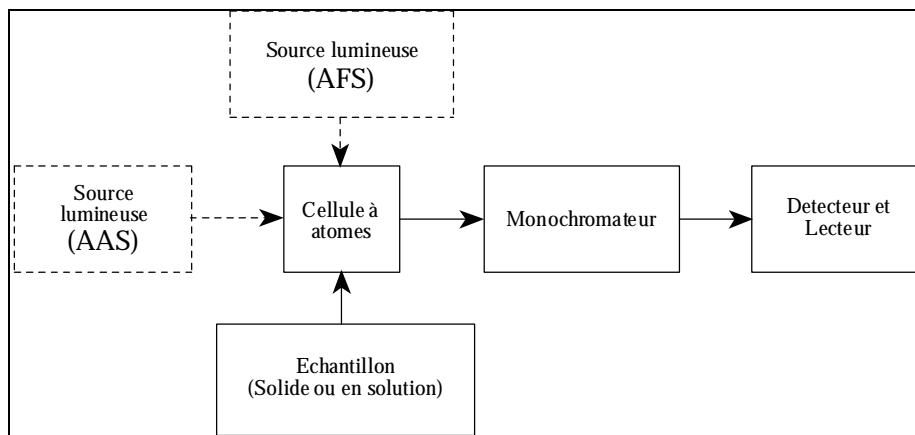
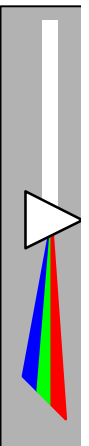


Figure 15: fluorescence et absorption atomiques



La *fluorescence* se produit quand un atome ou une molécule, après avoir absorbé un photon, revient à un niveau d'énergie inférieur et donc émettent un photon. La molécule peut aussi absorber l'énergie provenant des sources thermiques ou chimiques; ceci est appelé la *chimiluminescence*. La fluorescence qui a lieu à partir d'un état excité *métastable* (durée de vie de plusieurs secondes ou plus) s'appelle la *phosphorescence*. Les cinq types principaux de fluorescence sont montrés sur la figure suivante:

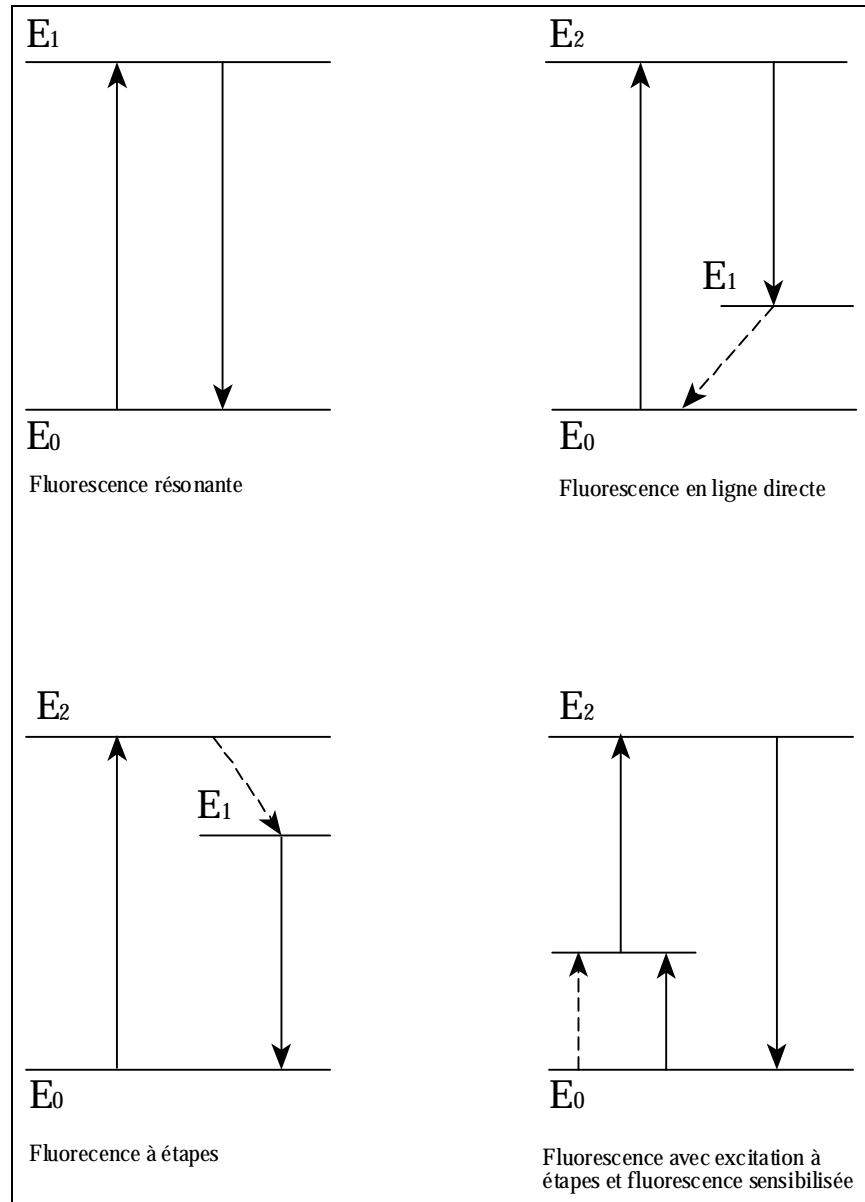
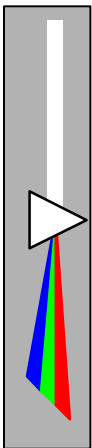


Figure 16: types de fluorescence

### Fluorescence résonante

Elle concerne les atomes. La fluorescence résonante se produit quand la raie émise par l'atome est de la même fréquence que celle absorbée. C'est la forme de fluorescence la plus intense à une fréquence de radiation incidente donnée, et on la caractérise comme étant *pure* si elle représente le seul type de fluorescence montré par un niveau excité donné.



### Fluorescence en ligne directe( atomes)

Elle se produit quand la molécule tombe du niveau d'énergie excité à un niveau intermédiaire entre celui-ci et le niveau initial. L'avantage présenté par la fluorescence en ligne directe est que la raie produite est libre d'interférences provenant de la diffusion de la radiation provenant de la source (monochromatique).

### Fluorescence en ligne par étapes

La molécule excitée peut subir un processus de *relaxation*, où elle tombe d'un état énergétique supérieur à un état excité intermédiaire entre le précédent et l'état initial, sans l'émission de radiation (e.g. par collision). La fluorescence en ligne par étapes correspond à la fluorescence produite à partir de cet état, tombant souvent à l'état fondamental.

### Fluorescence d'excitation par étapes

C'est le processus opposé à la fluorescence en ligne par étapes, i.e. une molécule excitée réabsorbe de l'énergie, soit thermique ou soit d'autres photons, et arrive à un nouveau état énergétique avant de fluorescer. Ce type de fluorescence est normalement d'intensité limitée et observée à hautes températures, avec des sources très intenses ou dans le cas où les états énergétiques intermédiaires et finaux font partie d'un *multiplet* étroit (groupe de raies caractéristiques de la structure fine).

### Fluorescence sensible

Aussi appelée la fluorescence *photosensible*, elle se produit quand des molécules excitées par l'absorption normale excitent d'autres molécules par collisions à des niveaux d'énergies d'où l'émission est possible. Une concentration élevée d'espèces *donneuses*, celles qui transmettent leur énergie absorbée, est nécessaire pour observer ce phénomène (e.g. des cellules fermées de vapeurs de métaux à haute pression).

*La fluorescence que l'on observe pour les molécules est plus compliquée : on observe en général un décalage entre les photons de fluorescence et les photons excitateurs comme le montrent les spectres d'absorption et de fluorescence du benzène gazeux ci-dessous.*

### Lois d'émission et de fluorescence

L'intensité de la fluorescence idéale  $I_F$  (sans pertes par réabsorption de la radiation émise) est donnée par l'expression suivante:

$$I_F = I_0 \omega (\Omega/4\pi) \cdot A_T \phi$$

avec:

$I_0$  - le flux radiant incident (énergie par unité de temps et par surface ) à la surface de la cuve

$\omega$  - le rayon du faisceau de la radiation incidente

$\Omega$  - l'angle solide sous lequel la fluorescence est mesurée

$A_T$  - le facteur d'absorption totale, qui pour des *densités optiques* faibles ( $k(\nu) \cdot x$  - voir section sur la loi de **Beer-Lambert**) est *proportionnel* à la concentration (nombre de molécules dans l'état fondamental)

$\phi$  est la proportion des photons absorbés qui sont ré-émis par la fluorescence et s'appelle le *rendement* (ou pouvoir ou efficacité) *de la fluorescence*



Donc à des concentrations faibles, le flux sortant provenant de la fluorescence est proportionnel à la concentration et permet donc de faire des déterminations quantitative avec la *spectroscopie atomique par fluorescence*.

Une loi similaire s'applique à l'émission, i.e.  $I_E = kN = k'C$ ,

avec:

$I_E$  - intensité du flux d'émission

$N$  - nombre d'atomes (molécules) dans l'état excité en question

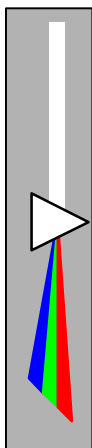
$C$  - concentration

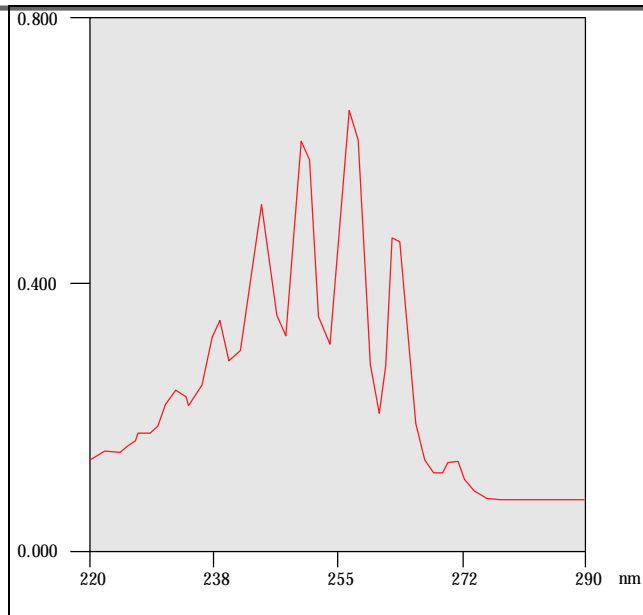
Le flux sortant est encore proportionnel à la concentration (pour des absorbances faibles), permettant la technique de *spectroscopie atomique (mercure) et moléculaire par fluorescence*.

#### Propriétés du spectre de fluorescence

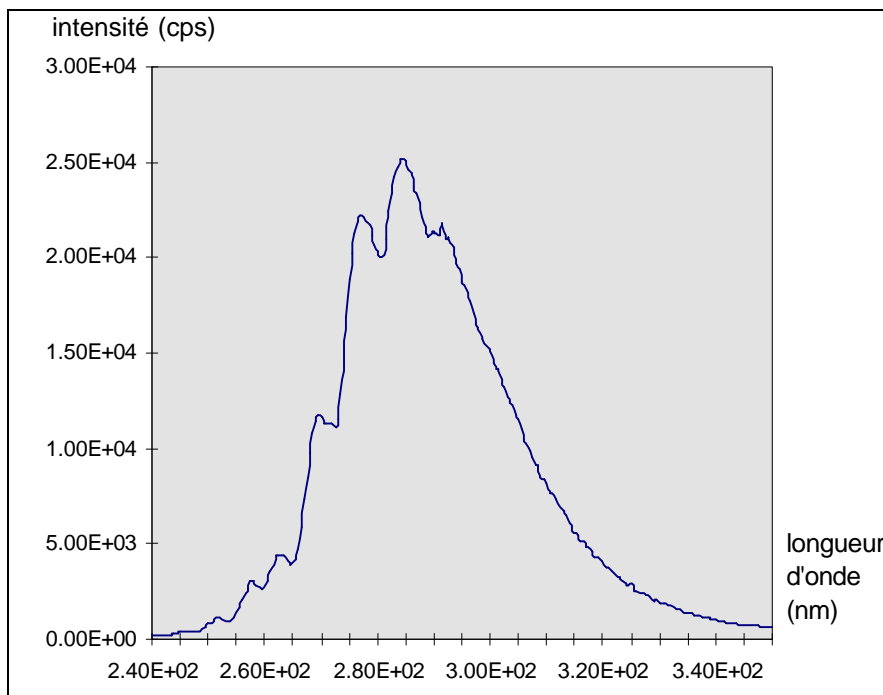
Une molécule qui fluoresce montre un comportement un petit peu différent à cause de la présence de niveaux d'énergie associés avec la quantification des énergies de rotations et de vibrations. A une température d'environ 300 K, la *distribution de Boltzmann* des molécules parmi les niveaux d'énergie indique qu'elles sont quasiment toutes dans le niveau minimum par rapport à l'énergie électronique ( $n=0$ ) et vibratoire ( $v=0$ ); ce qui n'est pas vrai pour l'énergie rotationnelle. Donc, toutes les molécules sont situées près de l'état fondamental.

En absorbant des photons, les molécules arrivent souvent à des états stables qui contiennent de l'énergie vibratoire et rotationnelle supplémentaire. Par relaxation, la presque totalité des molécules perdent rapidement cette énergie supplémentaire, tombant au niveau d'énergie correspondant au minimum d'énergie vibratoire et rotationnelle pour leur niveau électronique, avant d'émettre des photons (fluorescence en ligne par étapes). En plus, avec l'émission, elles ne retombent pas toutes immédiatement à l'état fondamental. Ces deux raisons donnent un spectre de fluorescence qui est l'image-miroir du spectre d'absorption, mais décalée vers des fréquences (énergies) moins élevées comme illustré ci-dessous.





**Figure 17: spectre d'absorption du benzène gazeux**



**Figure 18: spectre de fluorescence du benzène gazeux**

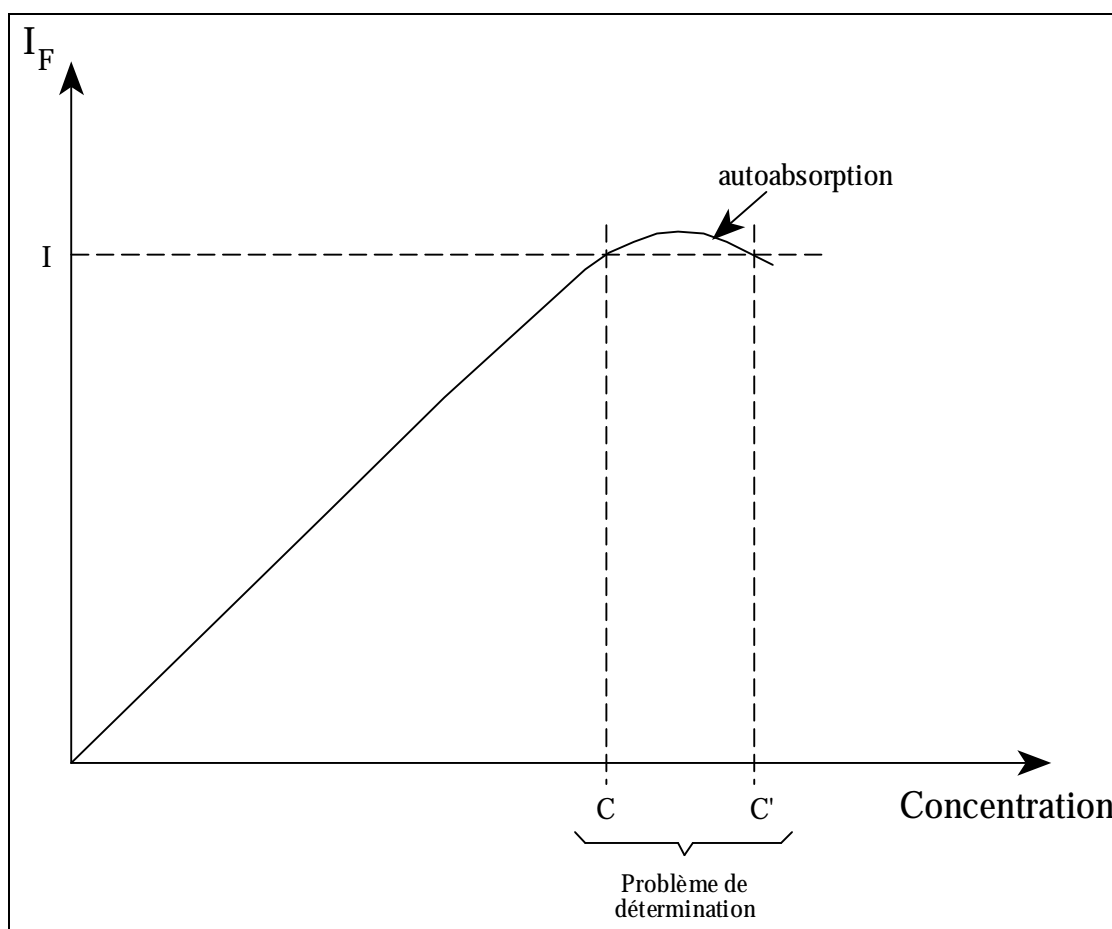
Avantages de la fluorescence par rapport à l'absorption

1. Comme indiqué dans le schéma du *spectromètre atomique de fluorescence* (SAF), le détecteur est mis en général à 90° par rapport au flux incident, ce qui évite l'interférence causée par le flux incident.
2. Au lieu de calculer la diminution de l'intensité de la radiation, le SAF mesure des photons émis par les molécules fluorescentes. Il est plus facile de mesurer un signal directement plutôt que de déterminer la différence entre deux signaux qui peut être petite par rapport à eux. Cela permet une meilleure précision.
3. La loi reliant intensité avec concentration est linéaire au lieu d'être logarithmique.



### Désavantages de la fluorescence comparée à l'absorption

1. Cette méthode est utilisable seulement pour déterminer les molécules fluorescentes. Les composés *aromatiques* sont presque les seuls composés en solution liquide qui fluorescent.
2. La relation de proportionnalité entre  $I_F$  et la concentration est seulement applicable dans une région de concentrations faibles. A des concentrations élevées, deux facteurs: l'absorbance de toute la radiation incidente ( $A_T$  devient indépendante de concentration) et l'auto-absorption de la radiation émise par la fluorescence, font que la courbe d' $I_F$  en fonction de la concentration ne s'aplatit pas seulement mais même redescend : à une valeur de  $I_F$  peut correspondre deux concentrations (voir courbe suivante)
3. Les rendements (intensités) obtenus sont très faibles.



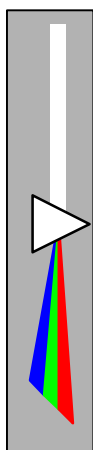
**Figure 19: courbe de réponse de fluorescence**

### Avantages de l'émission comparée à l'absorption

Les avantages sont les mêmes que pour la fluorescence. Comme il n'y a pas de radiation incidente, dans des conditions idéales le signal reçu devrait être seulement dû à l'émission.

### Désavantages de l'émission comparée à l'absorption

1. Comme avec la fluorescence, la proportionnalité entre  $I_E$  et la concentration est seulement valable à des faibles concentrations. Mais seulement l'auto-absorption agit



pour produire une courbure de la relation entre  $I_E$  et concentration (la courbe ne redescend pas).

2. Les intensités obtenues sont aussi très faibles.
3. Comme la population des états d'énergie varie fortement avec la température (loi de **Boltzmann**), la température du milieu doit être constante.
4. Les spectres d'émissions sont très complexes (nombreuses raies), nécessitant une résolution élevée.

### 1.5.3. Diffusion

La *diffusion* représente la dispersion (réflexion) de la radiation électromagnétique par des variations de l'*indice de réfraction* du milieu de propagation par des particules ou des variations de la densité. Un premier type de diffusion est la *diffusion Rayleigh*, qui résulte des collisions élastiques entre les photons et les particules d'un diamètre d'environ un dixième de la longueur d'onde des photons. Comme il n'y a pas de transfert d'énergie, la fréquence de la radiation diffusée sera la même que celle incidente. La *loi de Rayleigh* montre que le coefficient d'absorption (diffusion) effective pour ce processus est proportionnel à  $\lambda^{-4}$ , soit  $\nu^4$ . Une caractéristique importante de la diffusion **Rayleigh** est qu'elle représente la perte minimum de signal dans un fibre optique. (voir §1.4)

Le spectre donné par la diffusion contient aussi des radiation de fréquences légèrement plus faibles produites par la *diffusion Stokes-Raman*. Les collisions entre photons et particules sont inélastiques et une portion de l'énergie du photon est transmise à la molécule comme énergie vibratoire, donnant une radiation d'énergie moindre, donc de fréquence moins élevée. La fréquence des raies **Stokes-Raman** ( $\nu - \nu_1$ ) est donnée par:

$$E - \Delta E = h(\nu - \nu_1)$$

avec:

$E$  est l'énergie initiale du photon

$\Delta E$  est la différence d'énergie entre l'état vibrationnel et l'état initial de la molécule

$\nu$  est la fréquence initiale

$\nu_1$  est la changement de fréquence associée à cette raie

Comme il y a plusieurs niveaux d'énergie vibratoire, il aura plusieurs raies Raman. La *spectroscopie Raman* est basée sur ce phénomène et est utilisé pour examiner les molécules sans dipôles et caractériser les polymères. La *diffusion -Raman anti -Stokes* peut aussi se produire quand des molécules excitées transfèrent une partie de leur énergie (vibratoire ou rotationnelle) aux photons. La radiation diffusée possède donc une fréquence plus élevée.

La diffusion peut aussi être causée par des collisions entre les photons et des particules de grande taille relative à  $\lambda$ . La *loi de Mie*, qui quantifie la diffusion d'une onde électromagnétique par une suspension de particules, montre que le coefficient d'absorption (diffusion) effectif est normalement presque indépendant de la longueur d'onde pour cette forme de diffusion (voir ci-dessous). Une application majeure de la théorie de Mie la détermination des caractéristiques granulométriques d'une suspension à partir des mesures de *turbidité*.



La turbidité d'une suspension caractérise l'affaiblissement d'un faisceau lumineux traversant le milieu et s'exprime par la relation:

$$T = 1/L \ln(I_0/I)$$

avec:

$I_0$  et  $I$  intensités incidentes et émergentes mesurées dans la direction du faisceau  
 $L$  la longueur du trajet optique

La théorie de **Mie** donne pour un système polydispersé de sphères non absorbantes

$$T = \frac{\lambda^2 N}{4\pi} \int_0^\infty \alpha^2 Q(\alpha, m) f(\alpha) d\alpha$$

avec:

$N$  concentration en nombre de particules

$\lambda$  longueur d'onde du faisceau lumineux dans le milieu ( $\lambda = \lambda_0/n_m$ ),

avec :

$\lambda_0$  représente la longueur d'onde dans le vide

$n_m$  l'indice de réfraction du milieu

$m$  rapport de l'indice de réfraction des particules sur celle du milieu ( $m = n_p/n_m$ )

$\alpha$  variable adimensionnée caractéristique de la taille des particules;

$$\alpha = \pi d / \lambda$$

avec :

$d$  diamètre des particules concernées

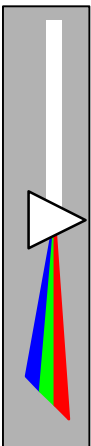
$Q$  section efficace de diffusion lumineuse, fonction de  $\alpha$  et  $m$

$f(\alpha)d\alpha$  - représentant la fraction numérique des particules dont la taille est comprise entre  $\alpha$  et  $\alpha+d\alpha$

La section efficace de diffusion  $Q(\alpha, m)$  représente le rapport de l'intensité lumineuse diffusée dans toutes les directions par une particule recevant un faisceau lumineux incident d'intensité unitaire sur la section géométrique de cette particule. L'expression théorique étant très longue à évaluer (séries), plusieurs approximations ont été proposées, dépendant des valeurs de  $\alpha$  et de  $m$ . Voir pp.53-54 de la thèse de **Jean-Claude Masy** pour plus de détails.

Connaissant la distribution des diamètres des grains (**Rosin Ramler**, normale, ou log-normale), on peut effectuer une étude des propriétés granulométriques d'une suspension en mesurant la turbidité et en déterminant les paramètres de la distribution (moyenne  $X$  et écart-type  $\sigma$ ) qui donne une valeur de  $T$  la plus rapprochée possible. Pour plus de détails voir pp. 52-82 de la thèse de **Masy**.

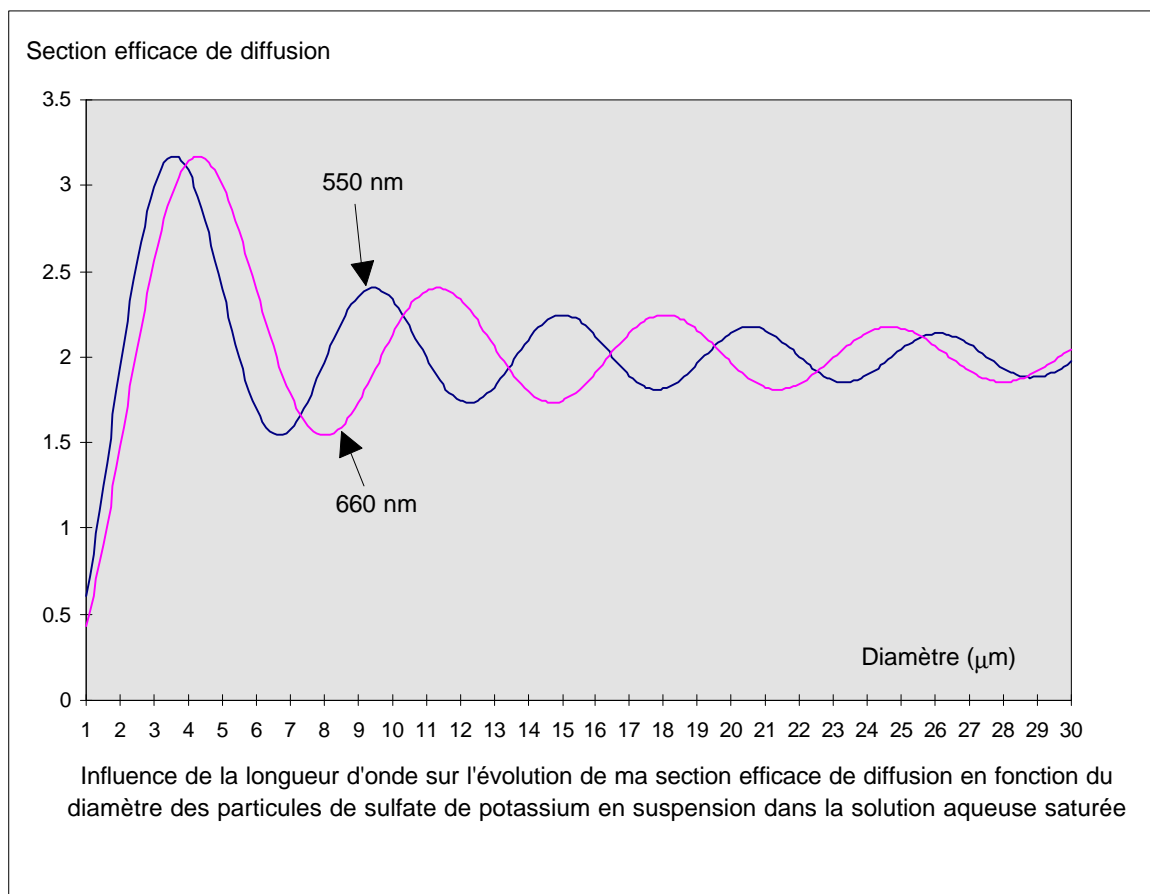
Pour un exposé rigoureux sur la théorie de **Mie** voir : van de Hulst, H. C. Light Scattering by Small Particles. Dover Publications Inc., 1981 - §9



### Problèmes posés par la diffusion

Dans le domaine de la spectroscopie classique, les phénomènes de diffusion sont très gênants. Pour l'absorption, la diffusion réduit le flux sortant de radiation électromagnétique, menant à des valeurs d'absorption trop élevés. Pour la fluorescence, la diffusion du flux provenant de la source fait qu'une partie du flux incident tombe sur le détecteur, menant à des valeurs déterminées de fluorescence trop élevées.

Pour la diffusion de **Mie**, la théorie indique que la diffusion causée par des particules varie peut avec la longueur d'onde de la radiation, donc la correction habituelle est de déterminer la diffusion produite à une autre longueur d'onde comme correction. Mais, cette indépendance de  $\lambda$  n'est pas toujours vraie à cause des phénomènes d'*interférences* et on peut avoir des variations sinusoïdales de la diffusion avec  $\lambda$  (voir le thèse de **Jean-Claude MASY**, p.56).



**Figure 20: variation de la diffusion avec  $\lambda$**

Mais quand le coefficient de diffusion varie avec  $\lambda$  (i.e. la diffusion **Rayleigh**), on sait mal comment compenser la diffusion. Il existe alors trois techniques correctives utilisées en absorption atomique (voir §2):

- la correction avec source  $D_2$  (lampe au deutérium)
- la correction Smith-Heiftje
- la correction par effet Zeeman

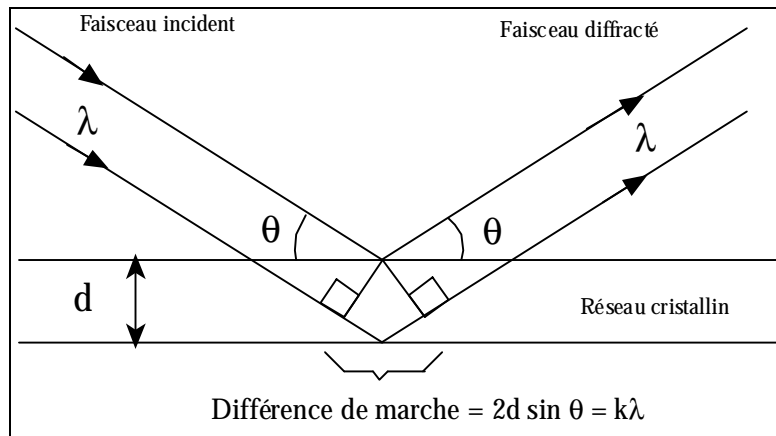


### 1.5.4. Diffraction

La *diffraction* correspond à la diffusion des ondes de telle sorte que les ondes diffusées ne sont plus complètement en phase. La diffusion a lieu quand la radiation rencontre un réseau capable de diffuser les ondes qui possède un pas comparable à la longueur d'onde  $\lambda$ . Un rayon résultant de la diffraction est la somme de plusieurs rayons réfractés. Dans certains endroits (directions, angles), les ondes réfléchies seront en phase (différence en longueur de chemins d'un nombre intégral de longueurs d'onde) et donneront l'*interférence constructive*, dans d'autres elles seront hors phase et donneront soit le renforcement partiel soit l'*interférence destructive* (hors phase par  $\lambda/2$ ).

#### Loi de Bragg

L'utilité majeure de la diffraction est la technique de *diffraction des rayons X*. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans les réseaux cristallins des solides. La technique sert à obtenir des informations à propos des distances inter-atomiques et des dimensions et structures de la *cellule unitaire*.



**Figure 21: illustration de la loi de Bragg**

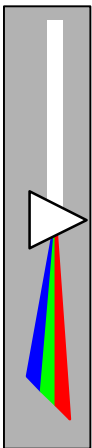
Un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  frappant une couche d'atomes avec un angle  $\theta$  sera réfléchi avec le même angle  $\theta$ . Mais les rayons X ne doivent pas nécessairement frapper la première couche. Pour que le faisceau diffracté soit en phase, la différence entre la longueur des chemins doit être un nombre intégral de longueurs d'onde (voir figure ci-dessus). La *loi de Bragg* donne alors la condition pour l'interférence constructive des rayons X diffractés:

$$2d \sin \theta = k\lambda$$

avec :

- d distance entre deux couches d'atomes successives et parallèles
- k entier (k=1,2,3...)
- $\lambda$  longueur des rayons X

La diffraction de rayons X produit alors une *image de diffraction de rayons X*, une image de la *transformée de Fourier* à l'infini de la surface. De cette image on peut déduire des informations sur la structure et la surface.



La loi de **Bragg** est une condition nécessaire mais pas suffisante pour observer la diffraction dans les cristaux. Certains structures cristallographiques contiennent des atomes entres couches successives orientés dans certaines directions. Ces atomes dispersent eux-aussi les rayons X, enlevant certains angles pour lesquelles la loi de **Bragg** prédit l'interférence constructive et imposent alors des conditions supplémentaires pour la diffraction.

Une autre utilisation courante de la diffraction dans la spectroscopie est dans les *grilles diffractionnaires*. Ils s'agissent d'un type de *monochromateur* formé d'une alternance de bandes opaques et de bandes transparentes ou réfléchives. Ces bandes sont obtenues en taillant des traits fins étroitement espacés (plus de 1000 par mm) soit sur une couche opaque recouvrant une surface transparente (ou réfléchive) soit sur une couche transparente ou réfléchive (e.g. dépôt d'aluminium) recouvrant une surface opaque. Ces bandes produisent une image diffractionnaire qui sépare la radiation électromagnétique (lumière) incidente en ses longueurs d'onde composantes et les projette à différents angles relatives au rayon incident (voir §2).

### 1.6. Traitement du signal et des données

Le but de ce paragraphe est de présenter, dans leur globalité, les différentes méthodes d'obtention du signal, les différents types de bruits auxquels le signal est soumis ainsi que les concepts de base du filtrage, de l'apport des statistiques et de la chimométrie dans le domaine de la spectroscopie U.V. / Visible.

#### 1.6.1. L'obtention du signal et les différents types de capteurs

##### 1.6.1.1. La réception du signal

Pour comprendre comment et quel signal on obtient lors de la mesure par spectrométrie, nous allons décrire succinctement le fonctionnement type du spectromètre U.V. / Visible.



**Figure 22: schéma simplifié du spectromètre**

La lumière issue de la source (les photons) passe à travers l'échantillon. Cet échantillon absorbe une partie des photons émis suivant sa composition et la concentration de ses produits. Ainsi, les photons restants sont détectés et par comparaison au blanc, on retrouve les raies absorbées par l'échantillon et, de là, la composition de celui-ci.



Le principe de base du détecteur est de transformer en courant électrique ou en tension le signal optique reçu. Il s'agit donc de compter les photons reçus par longueur d'onde en utilisant l'effet photoélectrique.

Sans se plonger dans les équations compliquées de l'électromagnétisme, on rappellera simplement que l'on peut réaliser un compteur de photons avec des diodes. Pour réaliser la mesure photoélectrique, il existe différents types de diodes et donc différents types de détecteurs. D'un point de vue général, un détecteur doit répondre aux trois caractéristiques suivantes:

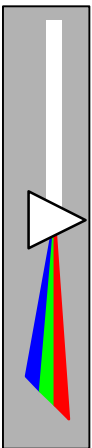
- Il doit être sensible: pour une mesurer les intensités faibles, il doit donner un signal suffisamment important en sortie.
- Le bruit doit être faible: de façon inévitable, en l'absence de radiation, le détecteur produira un signal résiduel appelé bruit. Ce bruit limite la taille la taille minimale du signal perceptible, comme nous le verrons au paragraphe suivant.
- Il doit être linéaire, c'est-à-dire que la sortie du détecteur doit être proportionnelle à l'intensité de la radiation d'entrée. La constante de proportionnalité, appelée gain, doit être indépendante de la longueur d'onde de la radiation.

Si l'œil est un excellent récepteur, très sensible, il ne permet pas de faire d'analyse quantitative, d'où l'intérêt, entre autres, des deux types de détecteurs suivants.

- Les détecteurs thermiques qui concernent la spectroscopie infrarouge et que nous ne traiterons pas ici.
- Les détecteurs photoniques, dont l'absorption d'un quantum d'énergie produit une quantité d'énergie électrique que l'on peut détecter de deux manières:
  - Soit on enregistre directement le nombre de photons qui arrivent sur le détecteur.
  - Soit on enregistre un taux d'arrivée des photons en intégrant la charge. C'est une mesure de flux.

Plus précisément, les détecteurs photoniques fonctionnent de deux manières différentes :

- Par effet photoélectrique externe: l'énergie du photon incident est suffisamment importante (ou la surface réceptrice suffisamment sensible) pour libérer complètement un électron de la surface du récepteur.



- Par effet photoélectrique interne: l'énergie du photon incident n'est pas suffisante pour arracher l'électron du substrat mais modifie de manière significative la charge du semi-conducteur dans la bande de conduction.

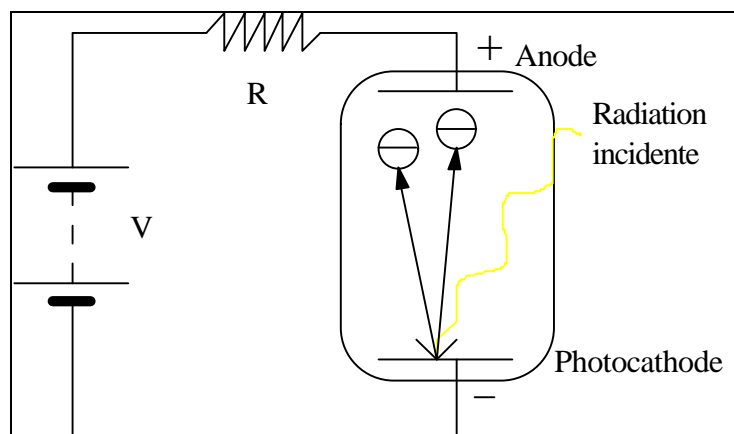
On a alors affaire à trois types d'effet photoélectrique interne.

- Un effet photoconducteur: l'absorption du photon accroît la conductivité du semi-conducteur.
- Un effet photovoltaïque: les charges sont générées dans un puits de potentiel, dans un point donné du semi-conducteur et une tension est produite par séparation des charges.
- Un effet photoélectromagnétique: les charges sont séparées par diffusion dans des directions opposées dans des champ magnétique.

De ces trois types d'effets, on retiendra en priorité les deux premiers qui trouvent leur application dans les diodes au silicium.

#### 1.6.1.2. Les différents types de détecteurs

Dans le cas d'un effet photoélectrique externe, l'appareil utilisé en premier était la photodiode à vide. Le schéma suivant décrit le principe de fonctionnement de cette diode.



**Figure 23: la photodiode à vide**

Le signal de sortie restant très faible, il nécessite une amplification d'un facteur 10 au moins pour être lisible. Du fait de cette limitation, on est vite passé à un système d'amplification interne, il s'agit des photomultiplicateurs.

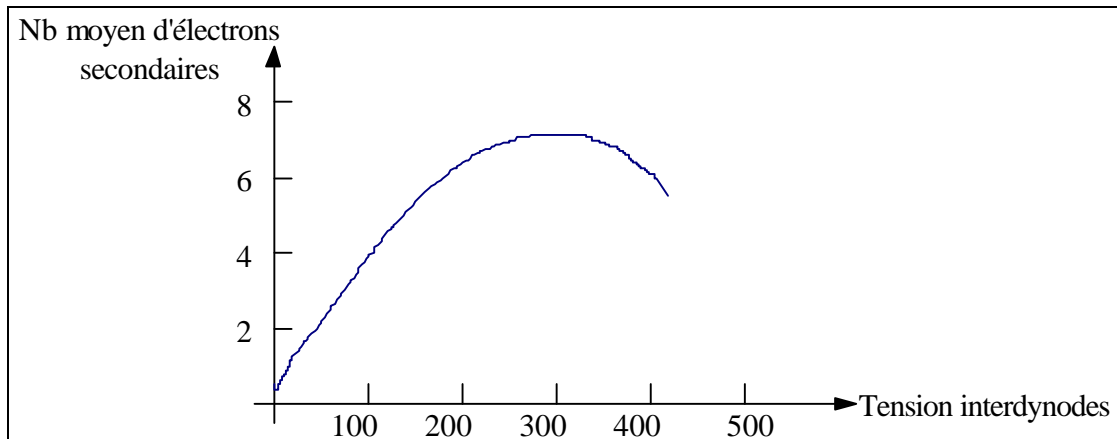
Dans un photomultiplicateur, les "photoélectrons", ceux issus de l'absorption des photons incidents, sont accélérés à travers des électrodes, dites dynodes, qui sont maintenues à des potentiels croissants. En frappant la surface d'une électrode, chaque électron provoque l'émission de plusieurs électrons secondaires qui sont à leurs tours accélérés vers la dynode suivante pour y être dupliqués.



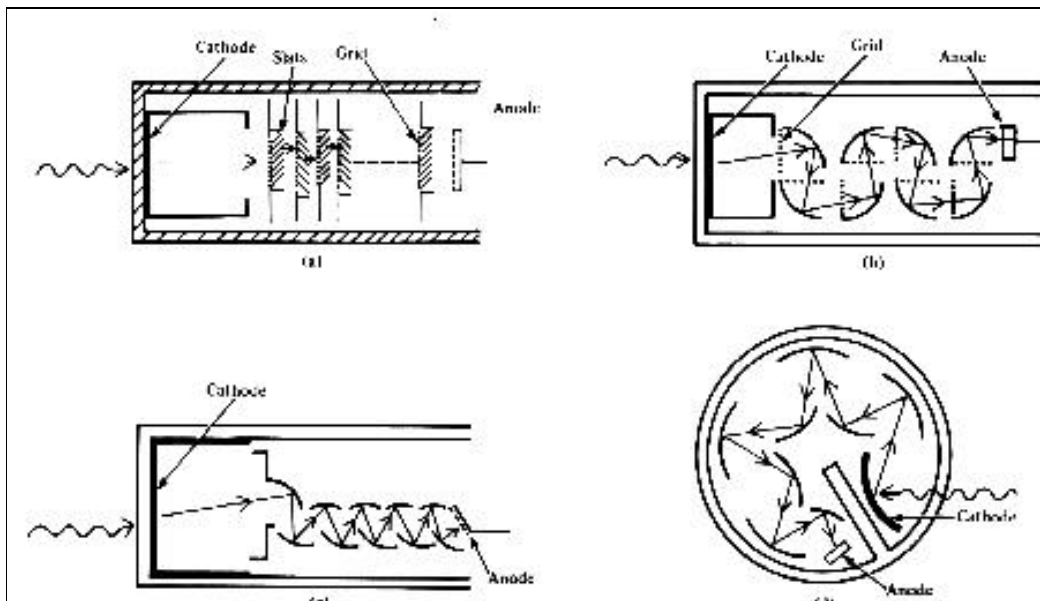
Si l'on appelle  $\delta$ , le nombre moyen d'électrons secondaires produits à chaque dynode par chaque électron incident et si l'on dispose de N dynodes au total, le gain total entre l'anode et la cathode est donné par:

$$G = \delta^N$$

Par ailleurs, le graphe suivant donne la variation de  $\delta$  en fonction de la tension inter électrodes dans un cas courant.

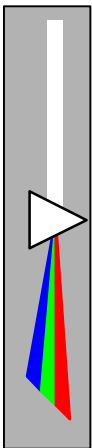


Couramment, les différents types de photomultiplicateurs sont de la forme suivante.

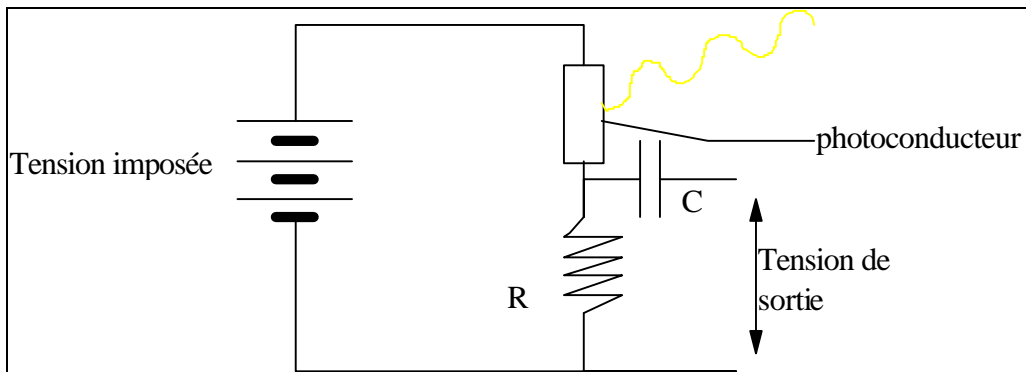


**Figure 24: types de photomultiplicateurs**

Enfin, pour ce qui est de l'effet photoélectrique interne, on utilise principalement les effets quantiques des photons sur les propriétés de conductivité de certains matériaux tels que les semi-conducteurs au silicium.



Les détecteurs photoconductifs:



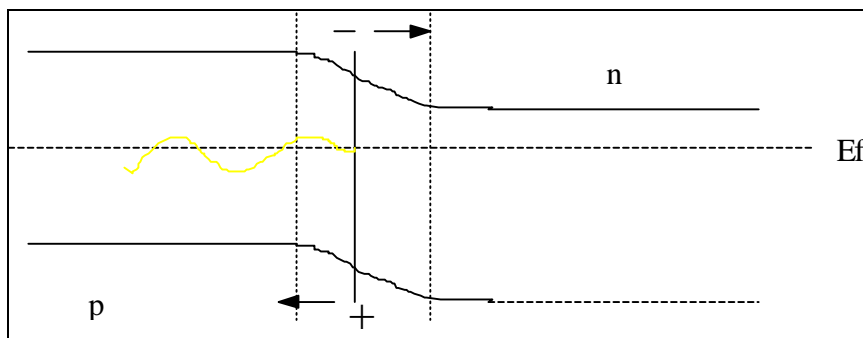
**Figure 25: détecteur photoconductif**

Le photoconducteur est un semi-conducteur que l'on place en série avec une source de tension et une résistance. Un changement de résistance, donc de conductivité du semi-conducteur est alors observé aux bornes de la résistance R et le courant produit dans le semi-conducteur est proportionnel au flux de photons reçu.

Les détecteurs photovoltaïques:

La plupart des détecteurs utilisés sont des semi-conducteurs de type p-n dans lesquels existe un champ électrique important dans la jonction et ceci même en l'absence de radiation.

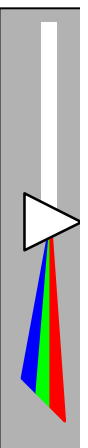
L'absorption d'un photon génère une paire électron / trou d'électron dans la région du champ magnétique. Ce champ sépare ensuite les deux éléments de la paire générant un courant ou une tension qui sont ensuite amplifiés et qui traduisent le signal optique reçu.

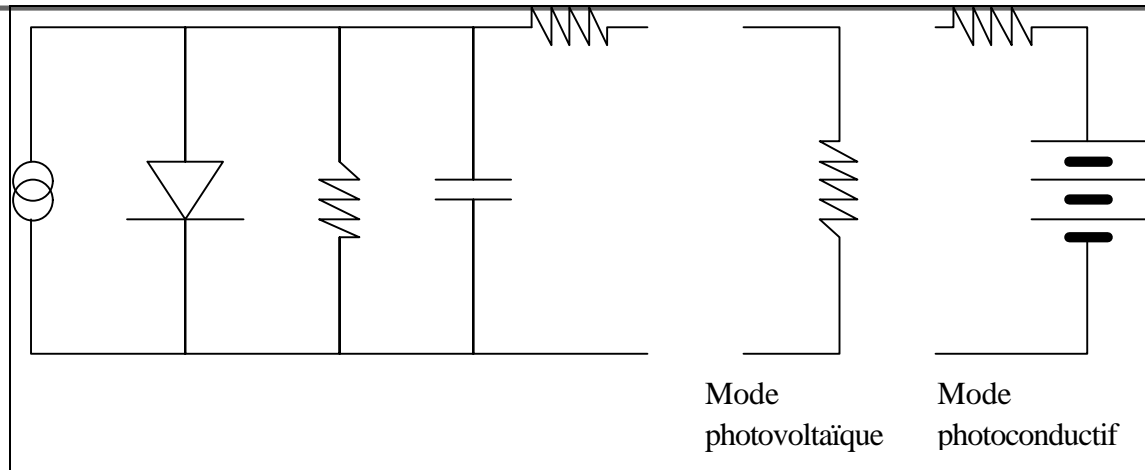


**Figure 26: détecteur photovoltaïque**

La séparation de charge peut être détectée de deux manières. Si le système est laissé en circuit ouvert, un potentiel externe mesurable apparaîtra entre les régions p et n. C'est le mode de fonctionnement photovoltaïque.

Il est également possible de se ramener à un montage photoconductif en bouclant le système comme à la figure 6.6. La figure suivante donne le montage équivalent d'une photodiode avec les deux options: Photovoltaïque et photoconductif.



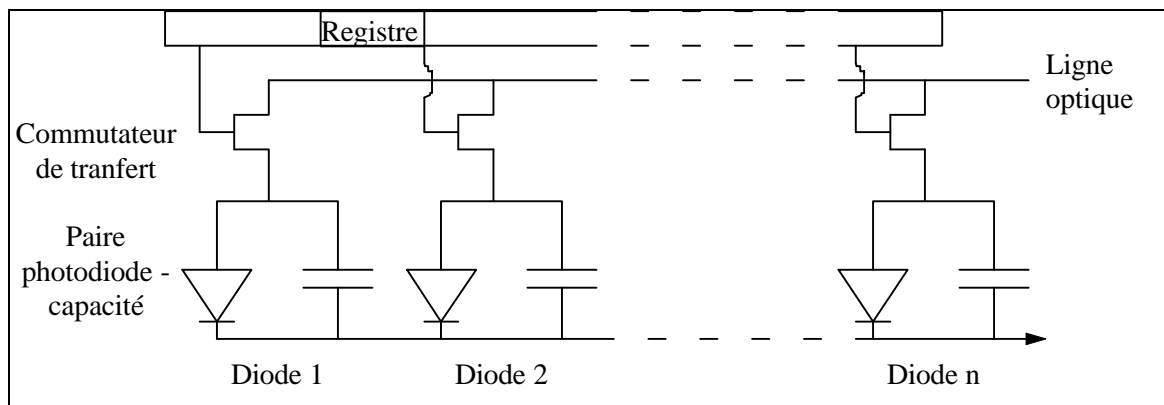


**Figure 27: modes photoconducteurs et photovoltaïques**

Les photodiodes au silicium sont sensibles aux radiations de 180 à 1100 nm et sont souvent montées en barrette.

Une barrette de photodiodes est donc composée d'une série de photodiodes montées côte à côte sur un cristal de silicium. Chaque diode est associée à un condensateur et connectée à une ligne de sortie commune à travers un commutateur à l'état solide.

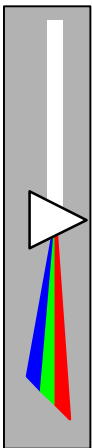
Les commutateurs sont commandés par un registre à décalage comme le montre la figure suivante.



**Figure 28: la barrette de photodiodes**

Initialement, les condensateurs sont chargés à un niveau spécifique. Lorsque les photons pénètrent dans le silicium, des porteurs de charges électriques libres sont générés et déchargent les condensateurs.

Les condensateurs sont rechargés à intervalles réguliers représentant la période de mesure pour chaque cycle de balayage. La charge nécessaire au rechargement des condensateurs représente le nombre de photons détectés par chaque diode. Ce nombre est lui-même proportionnel à l'intensité de la lumière émise.



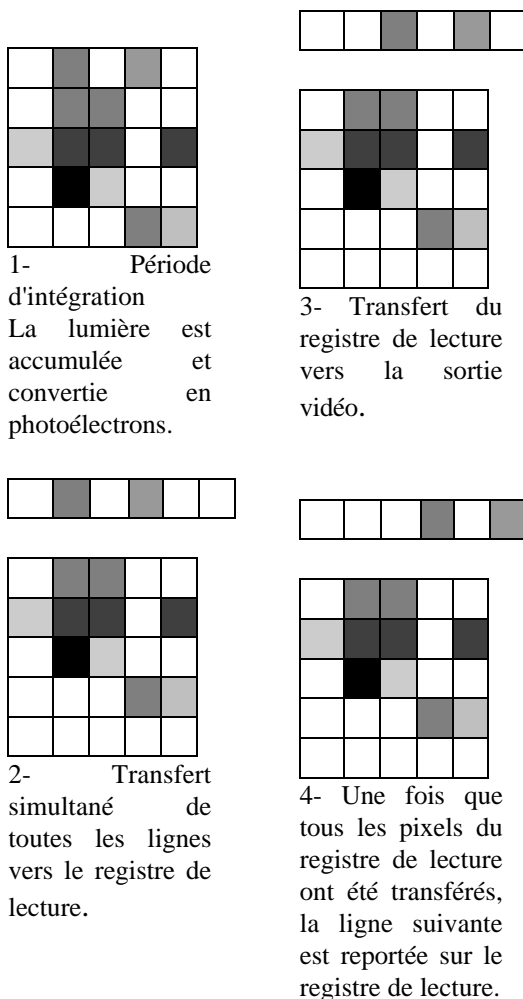
En mesurant la variation d'intensité de la lumière sur toute la gamme de longueur d'onde, on obtient le spectre d'absorption de l'échantillon.

Les détecteurs C.C.D.

La différence essentielle entre la barrette de photodiodes et le détecteur C.C.D., c'est que dans le détecteur C.C.D., ce sont les pixels qui stockent eux-mêmes les photoélectrons.

En choisissant une période d'intégration adaptée, (de façon à ce qu'il n'y ait pas de saturation de l'image), on procède par exposition des pixels. Sur la période, les électrodes de chaque pixel piègent dans leur puits de potentiel les photoélectrons produits. Ces photoélectrons sont stockés directement dans une matrice interne au cristal récepteur pendant toute la durée de l'acquisition.

Ensuite, on transfère l'information vers la sortie vidéo, pixel par pixel, selon le principe des vases communicants.



Le problème essentiel de cette méthode provient du refroidissement des pixels. En effet, s'ils ne le sont pas suffisamment, les pixels s'échauffent et émettent un nombre significatif d'électrons parasites. Ce bruit interne, généré par échauffement est généralement annihilé par un circuit de refroidissement qui peut aller de l'air à l'azote liquide, ou encore un système de refroidissement Peltier.

Après avoir fait ce tour d'horizon des méthodes de détection, il est nécessaire de faire le point sur les problèmes de parasite de l'image que l'on appelle généralement le bruit. Nous verrons ensuite quelques méthodes visant à réduire les effets de ces différents bruits.

### 1.6.2. Les bruits en spectrophotométrie.

#### 1.6.2.1. Les différents types de bruits

Un détecteur idéal serait un détecteur qui ne produirait aucun signal de sortie lorsque l'entrée est nulle. Malheureusement, la pratique nous montre que ça n'est pas le cas.

En effet, le niveau de lumière le plus bas que peut percevoir un détecteur est toujours limité par des fluctuations de faible amplitude appelées bruit. Ces petites fluctuations aléatoires peuvent provenir:

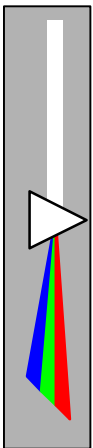
- des fluctuations inhérentes à la source lumineuse
- des fluctuations produites dans et par le détecteur lui-même
- des fluctuations de n'importe quel appareil dans l'environnement immédiat du détecteur comme par exemple des batteries, des amplificateurs...

Si la troisième source de bruit peut être compensée par des protections du capteur, les deux autres représente une limite fondamentale qui ne peut être contournée par des méthodes simples.

Pour détailler encore ces différentes sortes de bruits, on peut se placer dans le cas où le bruit interne du détecteur peut être rendu négligeable. Alors, la source de bruit qui reste est la source de lumière elle-même. C'est ce que l'on appelle **le bruit photonique**.

Ce bruit dépend de l'intensité lumineuse reçue  $I$  en  $\sqrt{I}$  et peut donc avoir des conséquences non négligeable sur la mesure d'autant plus que le signal à mesurer est faible. L'information peut même se retrouver noyée dans le bruit, c'est-à-dire disparaître complètement dans les fluctuations.

A l'opposé, il arrive que le bruit inhérent au détecteur soit plus fort que le bruit photonique. Dans ce cas, la limite de bruit photonique n'est pas atteinte, et l'on parle de **limite du détecteur** ou **limite de détection propre**.



Enfin, l'appellation de bruit photonique regroupe encore deux catégories de bruits indépendants.

Le bruit ne dépendant que de la source lumineuse donne une limite en fluctuation du signal, et si la source principale de bruit a pour origine les photons provenant de l'environnement extérieur de la source, on parle de bruit de fond. C'est le cas notamment d'une augmentation de température du laboratoire pendant les acquisitions.

On peut encore donner deux catégories importantes, la première est appelée **Le bruit de grenaille**. Mis en évidence par Schottky dès 1918, le bruit de grenaille décrit l'effet provoqué par un grand nombre de porteurs de charge traversant une barrière d'énergie. De manière évidente, le bruit d'impact correspond très bien au bruit observé un photomultiplicateur. Une valeur moyenne du courant produit par ces fluctuations est:

$$\langle i_n \rangle = (2e \langle i \rangle \Delta f)^{1/2}$$

avec :  $\langle i \rangle$  courant moyen.  
e charge de l'électron.  
 $\Delta f$  bande passante.

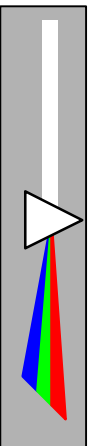
La deuxième catégorie complémentaire de bruit est celle qui a pour origine l'effet Johnson, c'est le bruit thermique. Ce sont les fluctuations provoquées par l'agitation thermique des électrons dans les matériaux résistifs. Ici, le bruit est indépendant de l'intensité lumineuse I ce qui permet de le traiter indépendamment du signal. Ce bruit affecte principalement les composants soumis à un échauffement tel que les barrettes de photodiodes et les détecteurs C.C.D. D'un point de vue mathématique, le courant moyen produit par ces fluctuations thermiques est:

$$\langle i_t \rangle = (4kT\Delta f/R)$$

avec : R résistance (en ohms)  
k constante de Boltzmann.

Ces deux bruits ne sont fonction que de la bande fréquence étudiée, vis à vis des longueurs d'ondes. Il existe également des bruits directement dépendants de la fréquence tel que le scintillement ou bruit en  $1/f$  ou le bruit "g-r" pour génération-recombinaison des paires électrons / trou d'électron, dans les semi-conducteurs à l'état solide, il est dû aux variations statistiques du nombre de porteurs de charges dans le matériau. C'est un des bruits caractéristiques des détecteurs photoconductifs.

Toutes ces catégories de bruits, de type aléatoire, sont souvent appelées bruit blanc ou bruit rose (selon la dépendance en  $\Delta f$  ou en  $f$ ) en raison de leur répartition et de leur caractère statistique. Tout d'abord, les différentes sortes de bruits que nous avons détaillé, ont la particularité de s'ajouter en puissance du fait de leur indépendance. Il en résulte qu'un bruit observé est généralement une somme de bruits indépendants. C'est l'aspect statistique du bruit qui explique ce phénomène de sommation.

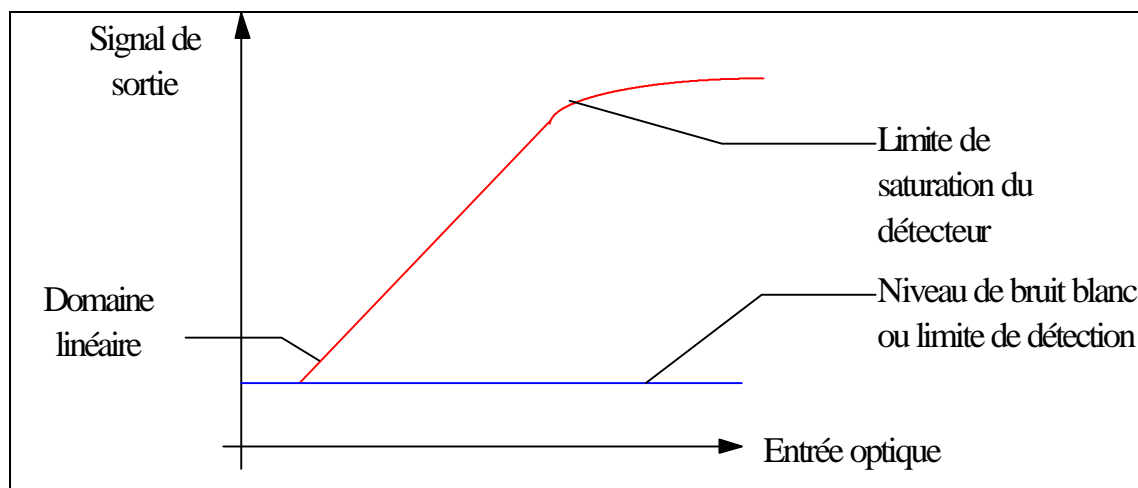


Une autre caractéristique statistique du bruit est la possibilité de le réduire par effet de moyenne. En effet, les fluctuations de la moyenne d'une série de variables aléatoires est moindre que celle observée pour chaque variable. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

### 1.6.2.2. Mesure du bruit: quelques paramètres

L'un des premiers paramètres de performance d'un détecteur, est bien évidemment la caractéristique ou fonction de transfert, qui donne le signal de sortie en fonction du signal d'entrée.

Pour l'exemple, la fonction de transfert typique d'un photodétecteur est donnée par la figure suivante.

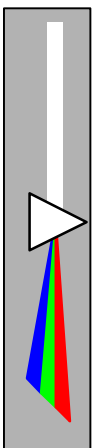


**Figure 29: fonction de transfert du détecteur**

Ceci nous permet de voir qu'un détecteur n'est linéaire que dans un certain domaine et donc qu'il peut saturer pour des entrées trop fortes. Le coefficient directeur de la courbe dans son domaine linéaire est appelé responsivité spectrale du détecteur. Il permet de connaître la réponse à un signal au niveau de l'amplitude et de prédire un changement du signal de sortie en réponse à de petites variations en entrée.

Du fait que les photodétecteurs sont tous soumis à un temps de réponse, la responsivité sera fonction des caractéristiques temporelles du signal d'entrée. On peut donc dire que la responsivité comprend à la fois une responsivité spectrale et une responsivité temporelle. Ces deux paramètres sont importants en spectrophotométrie, le premier parce que l'expérimentateur est plus intéressé par la réponse à une longueur d'onde donnée qu'à un spectre en entier. Le deuxième est important parce que les signaux optiques sont souvent modulés de façon à réduire les effets de l'environnement.

Malgré tout, la responsivité n'apporte pas de renseignement sur le niveau le plus bas de lumière auquel le détecteur peut répondre.



Un moyen de répondre à cette question est d'y répondre en termes de Bruit Equivalent Puissance, N.E.P. en Anglais. Le N.E.P. est la puissance radiante qui serait produite par un rapport signal sur bruit égal à 1. De là, pour améliorer les performances d'un détecteur, il faut minimiser le N.E.P..

Pour un détecteur donné et une longueur d'onde donnée, le seul moyen pratique de minimiser cette donnée est de jouer sur la bande de fréquence qui, elle-même dépend de la durée d'observation. De là, plus la durée d'observation augmente, plus le N.E.P. diminue. Parallèlement, on se souviendra que plus on expose le détecteur, plus il est susceptible de saturer.

Un autre moyen de spécifier la limite de détection d'un photodétecteur est de parler de détectivité. La détectivité est définie comme étant l'inverse du N.E.P.. L'avantage de la détectivité est que l'amélioration des performances est associée à une augmentation de la détectivité et non à une minimisation.

Les trois notions que nous venons de voir, auxquelles on peut encore ajouter le rapport signal sur bruit et la répétabilité, nous permettent de connaître les caractéristiques principales d'un détecteur. Connaissant ses limites, on peut alors choisir celui qui est le plus adapté à l'expérience.

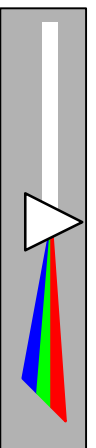
### *1.6.3. Les principales méthodes de filtrage d'un signal*

Nous avons vu que des principales sortes de bruits qui affectent un signal, certains sont dépendants d'une bande de fréquence alors que d'autres sont directement dépendants de la fréquence. Le traitement que l'on peut faire d'un signal va alors dépendre du type de bruit que l'on cherche à traiter.

Une des premières méthodes est l'amplification continue. Si ce n'est pas à proprement parler un filtre, elle très souvent utilisée pour obtenir un signal plus conséquent. Le problème de cette méthode d'amplification est qu'elle génère un bruit qui lui est propre en plus d'amplifier le bruit qui parvient du signal. Le bruit apporté par l'amplificateur est appelé dérive du signal souvent dû aux effets thermiques sur les résistances du montage.

Néanmoins, l'amplification présente l'avantage d'être simple et de pouvoir compenser le bruit blanc comme le courant d'obscurité, par exemple à l'aide d'une contre tension continue placée à la sortie de l'ampli.

On conçoit par ailleurs l'importance du facteur bruit dans la lecture du signal. Pour un bruit blanc qui a une amplitude répartie sur un domaine de fréquence étendu, le temps de réponse de l'instrument ne permettra qu'aux composantes centrées sur la bande passante d'être mesurées, d'où l'avantage du filtrage et de l'introduction de constantes de temps pour atténuer ce bruit blanc.



Etant limité par le temps de réponse de l'appareil, le bruit de scintillation devient prépondérant aux basses fréquences et n'est pas filtré par les passe-bas. C'est surtout ce bruit qui limite l'utilisation de l'amplification dans les mesures de précision à bas niveau.

C'est essentiellement pour cette raison que l'on utilise une amplification alternative appelée détection synchrone. Dans un premier temps, on se rappelle que l'introduction d'une constante de temps dans le circuit de mesure peut améliorer le rapport signal sur bruit. Cette méthode permet de diminuer fortement les bruits blancs mais pas les bruits roses.

On envisage alors soit de transformer le signal continu en signal alternatif d'une fréquence supérieure à 100 Hz soit en agissant directement sur le signal optique en modulant la source lumineuse par un obturateur mécanique.

Une fois rendu alternatif, on peut alors utiliser des filtres passe-bande (RC) de bande passante étroite centrée sur la fréquence de modulation. On élimine ainsi le bruit en  $1/f$  (pour les fréquences supérieures à 100Hz) et on ne laisse passer des bruits blancs que les composantes centrées sur la fréquence de modulation.

Mais l'amélioration que l'on vient de faire sur le rapport signal sur bruit n'est pas toujours suffisante. On utilise alors le principe de la détection synchrone dont le schéma est le suivant:

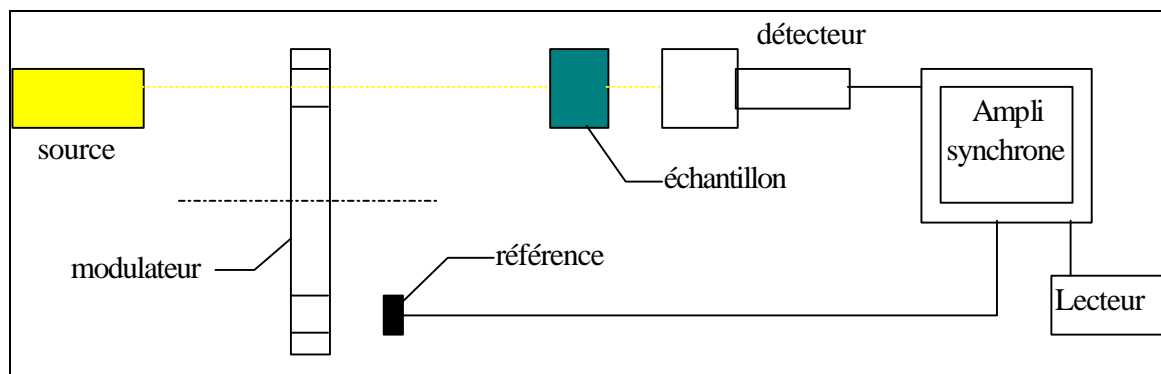
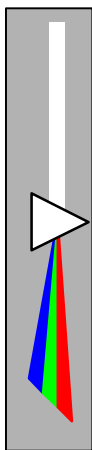


Figure 30: la détection synchrone

La source S émet un rayonnement lumineux dont une partie passe à travers un modulateur tournant (disque percé de trous), on obtient donc un signal lumineux alternatif dont la fréquence dépend de la vitesse de rotation du disque et de son nombre de trous.

Le détecteur reçoit donc un rayonnement modulé de la source. Le signal électrique ainsi produit est envoyé à l'amplificateur synchrone avec le signal de référence. L'amplificateur synchrone amplifiera alors seulement les signaux qui auront un rapport de phase constant avec la référence. En fait la détection synchrone agit comme un redresseur sélectif. En multipliant le signal et la référence on élimine le bruit de telle façon qu'on peut détecter un signal d'amplitude 10 fois inférieure à celle du bruit.



Une autre méthode de filtrage d'un signal consiste à utiliser le caractère aléatoire du bruit et le fait qu'en faisant une moyenne sur une variable aléatoire on diminue l'écart-type de la valeur par  $\sqrt{n}$  quand  $n$  est le nombre de valeurs moyennées.

En effet, le signal reçu étant numérisé et donc discrétisé, on peut regrouper les points par paquets et en faire la moyenne. La moyenne étant parfois trop approximative par rapport au signal, il existe des méthodes tabulées telle que la méthode de Stavisky-Golay de moyenne pondérée. Les tables donnent alors la matrice des coefficients.

Comme nous l'avons vu, les méthodes employées pour minimiser l'influence du bruit sur les mesures s'appuient bien souvent sur le caractère statistique des fluctuations. Nous allons , à présent voir les fondement statistiques de la spectrophotométrie ou plus précisément l'utilisation des statistiques dans ce domaine. Nous verrons notamment que cet outil ne se limite pas au traitement du bruit mais également aux contrôle, au traitement des incertitudes...

#### 1.6.4. Les outils statistiques en spectrophotométrie

Globalement, nous avons vu que certains types de bruits peuvent être atténués efficacement grâce à des moyennes de valeurs réduisant la dispersion des valeurs et l'écart-type des amplitudes du bruit.

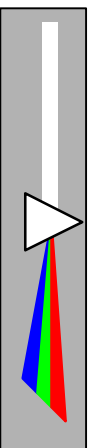
Outre une importance exigeante de la qualité dans le domaine des mesures, il faut aussi garantir la nature des résultats. Les statistiques permettent de mettre en œuvre des normes de qualité et de sûreté des résultats.

Dans un premier temps, on se souviendra qu'en dehors de toute influence de l'extérieur, une mesure est toujours entachée d'incertitudes provenant dans la plupart des cas de l'accumulation de petites approximations mathématiques et électroniques. De là, l'utilisation des statistiques intervient dans le calibrage et l'étalonnage des appareils au niveau des moyennes, des écart-types etc..

D'un autre côté, les statistiques sont également très utilisées pour calculer les limites de détection, les domaine de linéarité, de dérive.

Pour ce qui est des incertitudes sur les mesures, on en distingue deux sortes. La première, l'erreur systématique (incertitude de type B) n'est pas une variable aléatoire mais provient de l'absence de contrôle et de correction des facteurs d'influence. Cette erreur intervient dans la notion de justesse, c'est quand on a réussi à la corriger que les mesures sont dites justes.

La deuxième, l'erreur accidentelle( incertitude de type A), est aléatoire. On peut la déceler en répétant plusieurs fois la même mesure et en comparant les différents résultats. On aperçoit ici la notion de répétabilité des mesures qui est définie comme l'étroitesse de



l'accord entre les résultats de mesurages successifs d'une même grandeur, effectués avec la même méthode, par le même expérimentateur, avec les mêmes instruments, dans le même laboratoire et dans des intervalles de temps assez courts.

On parle également de reproductibilité des mesure qui est définie comme l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesurages successifs d'une même grandeur, dans le cas où les mesurages individuels sont effectués suivant différentes méthodes, au moyen de différents instruments, par différents opérateurs et dans différents laboratoires.(Pour plus de renseignements sur ce point, cf. Intervention de M. Di Benedetto sur le cours de statistiques).

Outre les tests statistiques détaillés dans Intervention de M. Di Benedetto sur le cours de statistiques, on utilise le calcul de limite de détection afin de déterminer sûrement la présence ou l'absence d'un composé dans un échantillon. On utilise pour cela des tests en s'imposant des risques de première et de deuxième espèces proches et suffisamment faibles.

Un outil beaucoup utilisé également est la régression linéaire. Elle permet d'établir des courbes d'étalonnage, des dérives...

Enfin, une des applications majeures dans le domaine de la qualité des mesures est l'établissement de cartes de contrôles qui permettent de corriger les dérives et les erreurs systématiques par contrôle permanent. Ces cartes utilisent les notions de moyenne arithmétique et d'étendue. Ce sont des moyens graphiques d'analyse de variance d'une population de données.

### 1.7. La chimiométrie

On pourra consulter le document rédigé par Philippe Breuil, présent dans le dossier Dibe du disque dur PCdibe.

