

## 1. INTRODUCTION

Dans le but d'avoir une information sur la composition d'un échantillon, plusieurs chercheurs disposaient une palette de diverses méthodes spectrométriques qui ont une tendance d'accéder à la composition chimique de la matière ainsi que sa structure. Les analyses par la spectroscopie sont rapides, fiables, nécessitent une quantité faible d'échantillon mais demandent un appareillage sophistiqués tels que : une source d'énergie, un monochromateur et un système de détection (détecteur). Selon la nature de la source d'énergie et le détecteur.

*La spectrophotométrie* : excitation par la lumière, sélection d'une longueur d'onde par le biais d'un monochromateur avec l'utilisation d'un détecteur photoélectrique.

Il existe plusieurs formes d'énergie radiante telles que les rayons  $\gamma$ , X, ultraviolet (UV), visible (Vis), infra-rouge (IR) et ondes radio. Juste une partie de ces radiations est visible sous forme de lumière qui est une onde polychromatique composée de plusieurs ondes (rayons) monochromatiques situées dans le visible.

## 2. NOTION DE BASE

### 2.1. Spectre électromagnétique

Un rayonnement, radiation, électromagnétique se présente sous forme d'une onde électromagnétique qui se propage dans le vide, l'ensemble de ces ondes forme un spectre électromagnétique. L'interaction des rayonnements avec la matière est réalisée à l'aide des photons, dont chaque rayonnement est caractérisé par : sa longueur d'onde ( $\lambda$ ), sa fréquence ( $\nu$ ), son nombre d'onde ( $\sigma$ ), l'énergie du photon (E) et le temps (Tab. 01).

Ainsi, le spectre électromagnétique peut être défini comme étant la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, leur fréquence ou encore leur énergie (Fig. 01). Il s'étend de rayonnement  $\gamma$  (Gamma) de haute énergie (ou bien basse longueur d'onde) aux radiofréquences de faible énergie (longueur d'onde élevé). Il est noté que chaque domaine de radiation électromagnétique correspond une méthode spectroscopique plus ou moins spécifique, et nécessite, aussi, l'utilisation d'un matériau approprié pour éviter tout risque d'interférence (Tab. 02).

Tableau 01: Caractéristiques des rayonnements électromagnétiques.

Grandeur	Définition	Symbole/équation	Unité
Fréquence	Le nombre d'ondes qui traversent un point particulier / nombre de cycles par unité de temps (Seconde)	$\nu$ $\nu = c/\lambda$	Hertz (Hz)
Longueur d'onde	Distance parcourue par l'onde pendant une période	$\lambda$ $\lambda = cT = c/\nu$	Mètre (ou le nm=10 <sup>-9</sup> m)
Nombre d'onde	Inverse de la longueur d'onde	$\sigma$ $\sigma = 1/\lambda$	Mètre <sup>-1</sup> / cm <sup>-1</sup>
Energie du photon	Energie transformée par les photons	$E : E = h\nu$ (ou h= constante de Plank= 6.63*10 <sup>-34</sup> J.s.)	Joules
Période	Inverse de la fréquence	$T : T = 1/\nu$	seconde

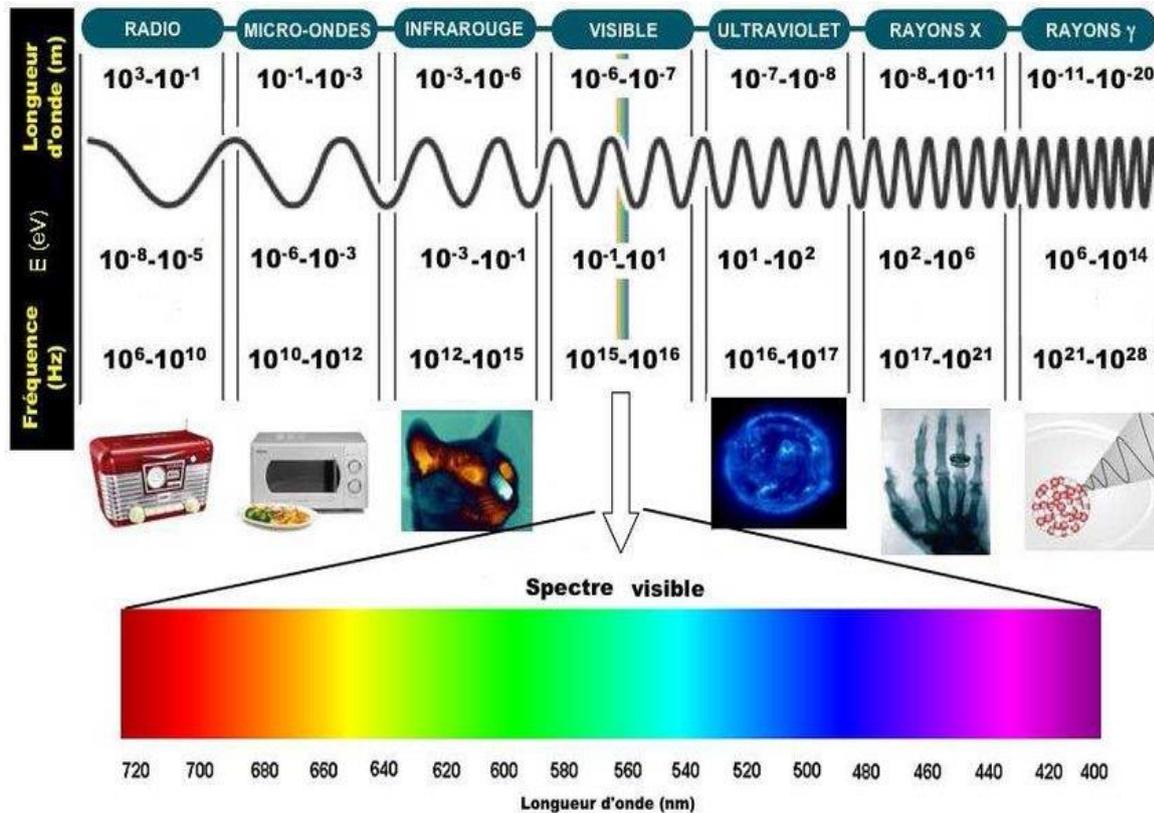


Figure 01: Spectre électromagnétique

Tableau 02: Méthodes spectroscopiques

Nature de l'espèce	Mécanisme d'action	Domaine spectral	Méthodes basées sur le phénomène d'absorption	Méthodes basées sur le phénomène d'émission et de fluorescence
Moléculaire	Transition d'électron de valence	UV/Visible	Spectrométrie UV/Visible	Fluorescence phosphorescence
	Transition vibrationnelles et rotationnelles	Infrarouge (IR)	Spectrométrie IR	/
Atomique	Transition d'électron de valence	UV/Visible	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	Fluorescence atomique. Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) et photométrie de flamme.
	Transition d'électrons des couches internes	Rayon X	/	Fluorescence X
	Transition des états de spin de noyaux soumis à un champ magnétique	Ondes radio	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	/
Electronique	Inversion du spin électronique en présence d'un champ magnétique	Micro-ondes	Résonance paramagnétique électronique	/

## 2.2. Absorption de radiation

L'échange de l'énergie entre la lumière et la matière absorbante est fait par les photons. Les radiations, dont les fréquences correspondent aux transitions possibles (électronique, rotation ou vibration), peuvent être absorbées par la matière et donc passent l'énergie du système sur des niveaux excités.

**Exemple :** initialement, les atomes en repos dans leurs états fondamentaux  $E_f$  peut se déplacer à un état excité d'énergie supérieur  $E_e$  en absorbant un seul photon d'énergie  $\Delta E$  où :  $\Delta E = h\nu = E_e - E_f$ . (Fig. 02).

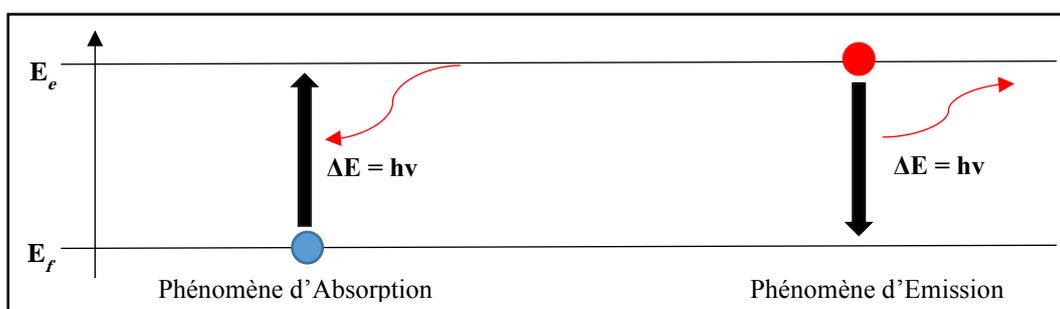


Figure 02: Phénomène d'Absorption et Emission d'énergie.

### 2.3. Emission de radiation

L'atome excité n'est pas stable, et donc il doit, rapidement, retomber à son état fondamental. La désexcitation est faite par émission de rayonnements absorbé de fréquence  $\nu$ . l'énergie  $h\nu$  émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux :  $\Delta E = h\nu = E_e - E_f$ . (Fig. 02)

Les phénomènes d'absorption et d'émission sont des phénomènes séquentiels qui nécessitent des laps de temps différents,  $10^{-15}$  et  $10^{-9}$  respectivement.

### 2.4. Fluorescence

Elle correspond à une radiation lumineuse émise par la matière excitée. Lors de la désexcitation, l'énergie émise dans le milieu environnant est convertie en onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle absorbée et dont l'émission constitue la fluorescence. C'est un phénomène rare et consacré seulement pour certaines molécules.

### 2.5. Niveaux énergétiques

Il existe plusieurs niveaux énergétiques dans la molécule  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$ , l'absorption d'un photon provoque des transitions électroniques entre eux. La transition d'un électron détermine le passage de ce dernier d'une orbitale moléculaire non liante ( $n$ ) ou liante ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) remplies à une orbitale moléculaire anti-liante non remplies ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) (voir section 3.1.3). La nature des orbitales entrées dans la transition détermine la longueur d'onde d'absorption.

### 2.6. Loi de Beer-Lamber

#### 2.6.1. Equation

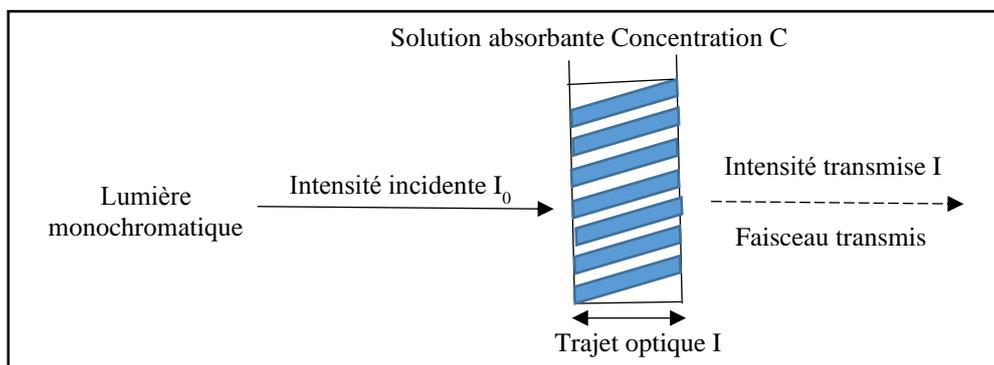
Lorsque un faisceau lumineux monochromatique ( $\lambda$ ) d'un flux  $\Phi_0$  (ou lumière incidente  $I_0$ ) traverse un milieu de longueur  $l$  contenant une substance absorbante de concentration  $C$  préparée dans un solvant non absorbant, on obtient deux paramètres : la Transmittance ( $T$  en pourcentage:  $0 < T < 100$ ) et l'Absorbance ( $A$ ) dont :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où :  $I_0$  représente l'intensité incidente et  $I$  l'intensité transmise

Lors le passage de la lumière à travers la solution, une partie sera absorbée par la solution ( $A$ ) et une sera transmise ( $T$ ) (Fig. 03). On appelle densité optique (DO) ou absorbance ( $A$ ) la valeur de logarithme décimal de l'inverse de  $T$  :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \left( \frac{1}{T} \right) = -\log T.$$



**Figure 03:** Absorbance d'un rayonnement monochromatique par un échantillon

Bouguer, Lambert et Beer ont essayé de révéler la relation existante entre les deux lumières,  $I_0$  et  $I$  et ont montré que l'intensité  $I_0$  traversant une substance absorbante décroît d'une manière exponentielle :

$$I = I_0 e^{-Kl} \quad (1)$$

Où :

$l$  : la longueur du trajet d'échantillon traversé par la lumière, en cm ;

$K$  : constante d'absorption pour  $\lambda$  choisie

La loi de Bouguer, Lambert et Beer est la suivante :

$$A = \epsilon_{\lambda} l C$$

Avec  $\epsilon$ , en fonction de  $\lambda$  de la mesure, est le coefficient d'extinction ou d'absorption molaire ( $L.M^{-1}.cm^{-1}$ ) si  $C$  est exprimée en Mole ( $M.l^{-1}$ ).

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une lumière monochromatique par une espèce absorbante préparée dans un solvant non absorbant est proportionnel à sa concentration et l'épaisseur de la solution traversée. Elle peut être utilisée pour quantifier les échantillons, c'est-à-dire pour avoir la concentration de l'espèce absorbante dans le milieu.

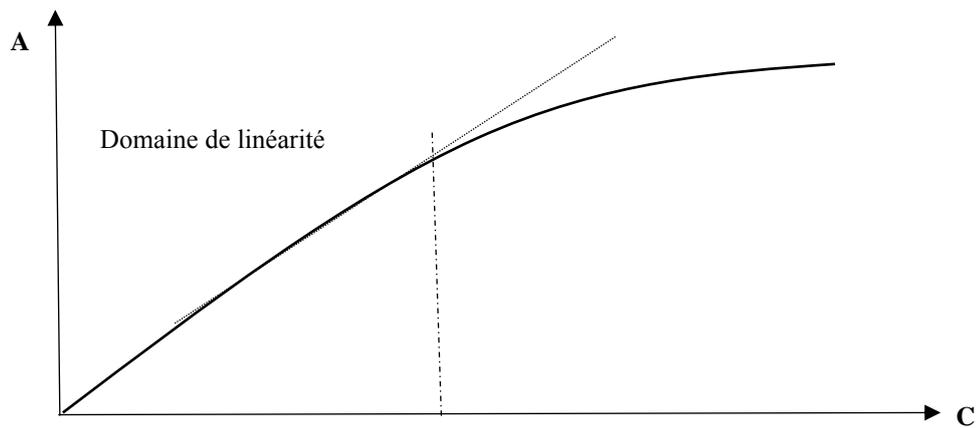
L'absorbance est un paramètre optique sans dimension, obtenu au moyen du spectrophotomètre et calculé seulement en une longueur d'onde du maximum d'absorption,  $\lambda_{max}$ . Elle est en fonction de la concentration et non plus des activités.

### 2.6.2. Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert

Pour appliquer cette loi, des conditions doivent être respectées (Fig. 04):

- Lumière monochromatique ;

- Solution diluée, concentration environ  $10^{-2}$  Mol  $l^{-1}$ ;
- Pas de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident ;
- Milieu homogène (solution limpide), c'est-à-dire pas de précipitation ou trouble ;
- pH stable, entre un milieu acide et autre basique il y a une formation d'autres molécules ;
- Température stable puisque  $\epsilon$  dépend de ce paramètre ;
- Pas de réactions entre le soluté et le solvant.



**Figure 04:** Domaine de validité de Beer-Lambert.