Notions élémentaires de photométrie

1. Grandeurs géométriques et grandeurs énergétiques de base

1.1. Grandeurs géométriques

1.1.1. Surface apparente

La surface apparente est définie par l'aire de la projection orthogonale d'une surface S sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation de cette surface (fig. 1) :

$$S_{app} = S.\cos \theta$$

Il s'agit de la surface (d'une source lumineuse d'un spectrophotomètre par exemple) effectivement vue par un observateur ou un récepteur (cellule photoélectrique ou tube photomultiplicateur du détecteur de l'appareil).

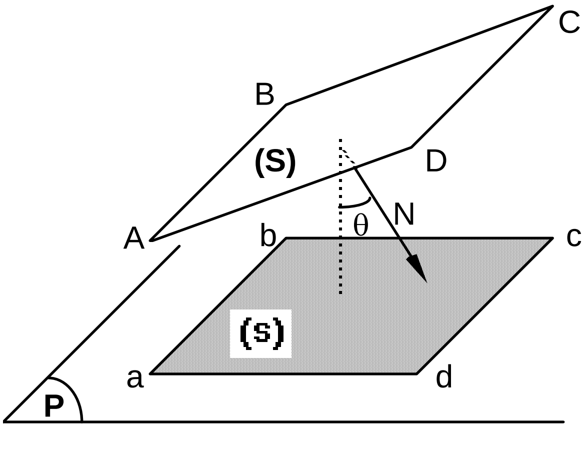

Figure 1

1.1.2. Angle solide

Du point de vue géométrique, l'angle solide Ω caractérise un faisceau de rayons émanant d'une source lumineuse ponctuelle (fig. 2).

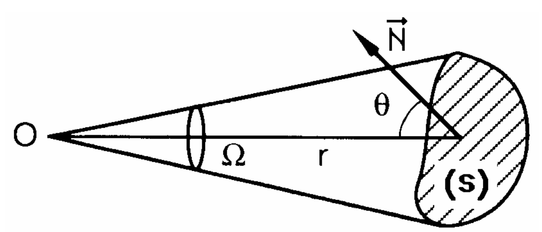

Figure 2

L'expression d'un angle solide élémentaire est :

$$d\Omega = \frac{dS\cos\theta}{r^2}$$

L'unité de l'angle solide est le stéradian [sr]. Tout l'espace autour d'un point est un angle solide de 4π sr. La surface d'appui S de l'angle solide peut avoir une forme quelconque.

1.1.3. Etendue géométrique

Un tube élémentaire de rayonnement dans la direction OO' est défini par un élément de source dS (filament de tungstène d'une ampoule par exemple) et un élément dS' d'une surface réceptrice (cellule photoélectrique par exemple) séparés d'une distance r (figure 3). Il est caractérisé par son étendue géométrique d^2G s'exprimant en mètre carré stéradian [m^2.sr].

$$d^2G = \frac{dS.dS'.\cos\theta.\cos\theta'}{r^2}$$

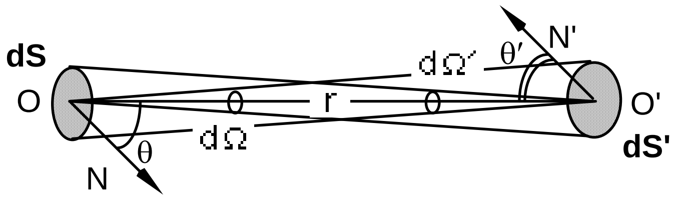

Figure 3

1.2. Grandeurs énergétiques

1.2.1. Flux énergétique de rayonnement et flux lumineux

Un faisceau isogène (rayons de même origine) ou un tube de rayonnement transporte de l'énergie dite énergie rayonnante, proportionnelle au temps. Rapportée à la seconde, cette énergie est la puissance de rayonnement Φ ou flux énergétique de rayonnement. Ce dernier se mesure donc en watts [W]. En général ce flux est transporté par un ensemble de radiations monochromatiques (d'une seule longueur d'onde). Toutefois, un rayonnement n'est jamais monochromatique. Il lui correspond un petit domaine de radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre λ et λ+dλ. Le flux énergétique transporté par les radiations du domaine dλ peut être mis sous la forme: $d\Phi = \Phi_\lambda\, d\lambda$ où Φ_λ est le flux énergétique monochromatique transporté dans le domaine spectral dλ et s'exprime en watt par mètre [$W.m^{-1}$].

Le flux énergétique total Φ transporté par un rayonnement de composition spectrale comprise entre λ_1 et λ_2 est la somme des flux énergétiques transportés par l'ensemble des radiations du domaine λ_1-λ_2 :

$$\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda\, d\lambda$$

Dans le domaine visible, le flux est appelé flux lumineux et s'exprime en lumen [lm].

1.2.2. Intensité lumineuse d'une source ponctuelle dans une direction

L'intensité lumineuse I d'une source lumineuse ponctuelle O est mesurée par le quotient du flux lumineux $d\Phi$ émis dans un cône infiniment petit ayant pour direction l'axe Ox, et de l'angle solide de ce cône :

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$$

L'intensité lumineuse caractérise la "luminosité" d'une source ponctuelle (très rarement réalisée en pratique). Elle s'exprime en candela [cd].

1.2.3. Luminance d'une source dans une direction

La luminance L se mesure par le quotient de l'intensité lumineuse dI qu'un élément infiniment petit de surface dS entourant le point considéré émet dans la direction Ox, par la surface apparente de cette source.

$$L = \frac{dI}{dS.\cos\theta}$$

Si $d\Omega$ est un angle solide élémentaire de direction Ox dans lequel est émis le flux lumineux $d^2\Phi$, il vient :

$$dI = \frac{d^2\Phi}{d\Omega} \quad \Rightarrow \quad L = \frac{d^2\Phi}{d\Omega\, dS\, \cos\theta} = \frac{d^2\Phi}{d^2G}$$

Ainsi la luminance s'exprime par le rapport du flux lumineux $d^2\Phi$ émis dans un tube élémentaire de direction Ox à l'étendue géométrique d^2G de ce tube.

La luminance caractérise donc la "luminosité" d'une source étendue (c'est-à-dire possédant des dimensions appréciables, ce qui est en fait le cas de toutes les sources lumineuses réelles). L'unité de la luminance énergétique est donc le watt par mètre carré par stéradian [$W.m^{-2}.sr^{-1}$] et la candela par mètre carré [$cd.m^{-2}$] dans le domaine du visible.

1.2.4. Eclairement d'une surface

L'éclairement E est représenté par l'énergie lumineuse reçue par seconde (flux) par unité de surface :

$$E = \frac{d\Phi}{dS}$$

Il s'exprime donc en watt par mètre carré [$W.m^{-2}$] ou en lux [lx] dans le domaine visuel.

1.2.5. Exitance d'une surface éclairée

L'exitance M correspond au rapport du flux lumineux réfléchi $d\Phi_r$ par la surface éclairée dS :

$$M = \frac{d\Phi_r}{dS}$$

L'unité est donc aussi le watt par mètre carré [$W.m^{-2}$] ou le lumen par mètre carré [$lm.m^{-2}$] dans le domaine du visible.

Le coefficient de réflexion R (cf. § 2.2.2.) de la surface éclairée lie l'exitance M à l'éclairement E : $M = R.E$

Cette relation est valable dans tous les cas. En outre, pour une surface obéissant à la loi de LAMBERT - précisant que, pour une source ponctuelle (ou étendue), l'intensité (ou respectivement la luminance) est la même dans toutes les directions de l'espace (source orthotrope) - l'exitance est proportionnelle à la luminance : $M = \pi.L$

Ces relations permettent d'établir une proportionnalité entre la luminance L d'une source secondaire (c'est-à-dire n'émettant pas de lumière par elle-même) et son éclairement E provoqué par une autre source, primaire (émettant par elle-même) ou secondaire.

$$L = \frac{R}{\pi} E$$

1.2.6. Lumination

La lumination H (à ne pas confondre avec la luminance L) est égale au produit de l'éclairement et du temps d'exposition au rayonnement : $H = E . t$

Cette grandeur caractérise l'énergie lumineuse reçue par un récepteur. Elle est très utile dans le cas où ce récepteur est constitué par une surface sensible telle qu'une émulsion photographique. Elle s'exprime, dans le domaine énergétique, en joule par mètre carré [$J.m^{-2}$] ou en lux seconde [lx.s] avec les unités photométriques lumineuses.

2. Grandeurs photométriques dérivées

2.1. Propagation du flux

D'un point de vue macroscopique, un rayonnement peut être modulé par un milieu matériel de trois façons (qui sont pratiquement toujours associées). Le flux de radiations peut être absorbé, réfléchi ou transmis (fig. 4).

Il est donc possible de définir, à partir du flux incident Φ_i un flux absorbé Φ_a, un flux réfléchi Φ_r , un flux transmis Φ_t et, à partir d'eux, des coefficients de propagation du flux. Ces modulations peuvent évidemment s'effectuer sélectivement en fonction de la longueur d'onde. Il s'agit alors de coefficients de propagation spectraux.

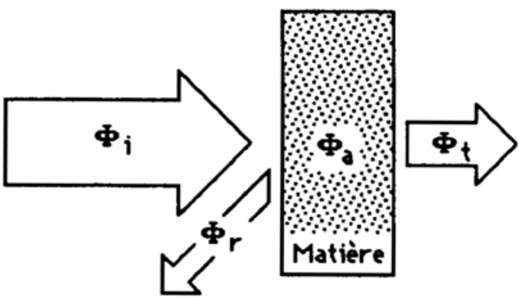

Figure 4

2.2. Coefficients de propagation du flux

Ces coefficients sont tous définis comme un rapport du flux modulé au flux incident. Ils sont donc sans unité, mais sont souvent exprimés en pourcentage par commodité. Ils sont en quelque sorte assimilables à des rendements de transformation et ont donc toujours une valeur inférieure ou au plus égale à l'unité.

2.2.1. Coefficient d'absorption

Rapport du flux absorbé au flux incident : $a = \Phi_a / \Phi_i$

Un coefficient d'absorption de 100 % n'est envisageable que dans le cas du corps noir. Cette grandeur ne doit pas être confondue avec l'absorbance A (cf. § 2.2.5).

2.2.2. Coefficient de réflexion

Rapport du flux réfléchi au flux incident : $R = \Phi_r / \Phi_i$

Sa valeur dans certains cas (dans les fibres optiques notamment) peut être très proche de 100%. Pour minimiser les pertes de lumière par réflexion, il est nécessaire de traiter spécialement les pièces optiques. Ce traitement dit "antireflets" consiste à déposer sur les surfaces optiques des lentilles de très fines couches de matériaux transparents d'indices de réfraction différents. Les phénomènes d'interférences lumineuses destructives ayant lieu dans ces couches "éliminent" les réflexions parasites.

2.2.3. Coefficient de transmission

Rapport du flux transmis au flux incident : $T = \Phi_t / \Phi_i$

La transmittance est le coefficient le plus important en spectroscopie étant donné que le flux ayant traversé l'échantillon est récupéré et analysé.

En conclusion, comme il y a conservation du flux total, on a toujours :

$$\Phi_i = \Phi_a + \Phi_r + \Phi_t \qquad \text{et donc :} \quad a + R + T = 1 = 100\ \%$$

2.2.4. Opacité

Pour la transmission (il est aussi possible de définir une opacité par rapport à la réflexion R), cette grandeur est l'inverse de la transmittance : $Op = 1/T$

Elle exprime la perte de lumière et est sans unité.

2.2.5. Absorbance

Pour la transmission (il est possible également de définir de la même façon une absorbance pour la réflexion), cette grandeur (anciennement appelée densité optique et notée D.O.) est égale au logarithme décimal de l'opacité ou au cologarithme du coefficient de transmission :

$$A = \log Op = \log \frac{1}{T} = -\log T = \mathrm{colog}\, T$$

3. Lois de la photométrie d'absorption

3.1. Absorption des rayonnements par la matière

Un rayonnement est absorbé lors de son passage à travers la matière. Le flux diminue lorsque s'accroît l'épaisseur ou la quantité de substance traversée.

3.2. Loi de LAMBERT-BEER

Un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ et de flux Φ traversant un milieu homogène d'épaisseur $d\ell$ est absorbé selon la loi de LAMBERT (1760) :

$$- d\Phi / d\ell = k\,\Phi$$

Pour les solutions, cette absorption est aussi proportionnelle à la concentration c de la substance absorbante dissoute comme le précise la loi de BEER (1852) :

$$- d\Phi / d\ell = k\,\Phi\, c$$

Le flux transmis Φ à travers une épaisseur ℓ (exprimée en cm) de solution de concentration c (en $mol.L^{-1}$ ou M) est donc :

$\Phi = \Phi_0 \exp(-kc\ell)$ ou bien $\ln(\Phi_0 / \Phi) = kc\ell$ (où Φ_0 représente le flux incident)

Sous une forme logarithmique décimale, l'expression de l'absorbance (sans unité) est obtenue (loi de LAMBERT-BEER) :

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon\, c\, \ell$$

où $T = \Phi/\Phi_0$ est le coefficient de transmission et ε (en $M^{-1}.cm^{-1}$), le coefficient d'extinction molaire (constante caractéristique de la substance absorbante pour une longueur d'onde donnée).

L'absorbance est une grandeur logarithmique, donc additive :

$$A = \sum_i^n A_i = \varepsilon_1 c_1 \ell + \varepsilon_2 c_2 \ell + \ldots + \varepsilon_n c_n \ell = \ell \sum_i^n \varepsilon_i c_i$$

L'absorbance d'un mélange est égale à la somme des absorbances de chaque composant absorbant à la même longueur d'onde λ.

3.3. Conditions de validité de la loi d'absorption

La loi de LAMBERT-BEER est une loi limite valable si :

- le rayonnement incident est monochromatique
- le milieu traversé est homogène (la loi n'est plus applicable notamment dans le cas de solutions colloïdales occasionnant des pertes de flux par diffusion et réflexion)
- les centres absorbants agissent indépendamment les uns des autres (d'où la nécessité d'employer des solutions relativement diluées, soit généralement $c < 0{,}01$ M).

4. Application aux dosages

4.1. Dosage de traces

Dans ce type de dosage, la loi de LAMBERT-BEER montre qu'il est avantageux d'augmenter la constante de proportionnalité $\varepsilon.\ell$ en choisissant :

- une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du spectre $\varepsilon(\lambda)$
- une cuve de forte épaisseur (augmentation du chemin optique ℓ).

La limite de sensibilité, c'est à dire la plus petite concentration décelable à dilution infinie (soit $c \to 0$), peut être obtenue en différenciant par rapport à c l'expression de l'absorbance A :

$$\log(\Phi_0 / \Phi) = \varepsilon.c.\ell \quad \Rightarrow \quad \log e\ .\ (d\Phi / \Phi) = -\varepsilon.\ell.dc \qquad \text{et avec} \quad \Phi = \Phi_0 .\ 10^{-A} \quad \Rightarrow$$

$$dc = -\frac{d\Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{\varepsilon\,\ell\,\ln 10}$$

A la limite (lorsque $c \geq 0 \Rightarrow A \geq 0$ et $\Phi \geq \Phi_0$), la plus petite concentration dc mesurable est donnée par l'expression suivante :

$$(dc)_{c\to 0} = -\frac{d\Phi_0}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{\varepsilon\,\ell\,\ln 10} \qquad \left(\text{avec } \frac{d\Phi_0}{\Phi_0} \text{ pour erreur photométrique}\right)$$

4.2. Dosage de quantités notables

Pour la sélectivité des mesures, il faut employer une gamme de longueurs d'onde telle que la substance à doser soit la seule à absorber (ou soit au moins la plus absorbante).

Pour obtenir une précision maximale, il est nécessaire d'ajuster la concentration. En effet, l'erreur relative (dc/c) commise sur la mesure de c dépend de cette même concentration par l'absorbance A. Donc cette erreur sera minimale lorsque la dérivée de (dc/c) par rapport à A sera nulle. Soit, pour une erreur photométrique $d\Phi_0 / \Phi_0$ (précision de l'appareil) donnée :

$$\frac{dc}{c} = -\frac{d\Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{\varepsilon\,\ell\,\ln 10} \cdot \frac{1}{c} = -\frac{d\Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{A} \cdot \frac{1}{\ln 10} \qquad \left(\text{avec } c = \frac{A}{\varepsilon\,\ell}\right)$$

$$\frac{d}{dA}\left(\frac{dc}{c}\right) = \frac{d\Phi}{\Phi_0} \cdot \frac{10^A}{\ln 10} \cdot \frac{(1 - A\ .\ \ln 10)}{A^2} = 0$$

$$\Rightarrow \quad 1 = A\ .\ \ln 10 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\ln 10} = \log e = 0{,}434$$

La meilleure concentration à utiliser correspond donc à une absorbance égale à 0,434 soit à un coefficient de transmission T : $T = 10^{-A} = 10^{-0{,}434} = 0{,}368 = 36{,}8\ \%$