

DÉCOMPOSITION D'UNE COURBE D'ABSORPTION OPTIQUE EN SES COMPOSANTES D'ALLURE GAUSSIENNE

PAR

M.-J. LAURENT-DUHAMEL, R. REISS et R. JACQUIER

(Laboratoires de Mathématiques et de Physique)

RÉSUMÉ

La méthode Mathématico-graphique utilisée nous a permis de confirmer les moyennes de cinq bandes élémentaires dans le spectre d'absorption optique d'un cristal de Quartz Améthyste, et de mettre en évidence deux bandes supplémentaires situées respectivement à 4185 Å et 2475 Å.

ABSTRACT

The decomposition of the absorption curve of an amethyst sample of Madagascar shows seven gaussian bands.

★

L'interprétation des courbes d'absorption optique et des variations de ces courbes sous l'action d'agents extérieurs tels que l'irradiation ou le chauffage, nécessite la détermination des variations des différentes composantes entrant dans la composition du spectre optique. En 1956, DEXTER (1) a montré que la bande d'absorption optique relative à un modèle de centre donné, avait une allure gaussienne.

Nous nous sommes proposés, après correction des pertes par réflexion et par diffusion, de donner une méthode graphique de la décomposition de la courbe d'absorption optique, obtenue après irradiation d'un cristal de Quartz Améthyste provenant de la région du lac Alaotra et pouvant être classé dans la catégorie des Améthystes pures, en une série de bandes d'allure gaussienne (2) dont certaines correspondent à un modèle de centre de couleur bien défini dans la théorie de KATS et STEVELS (3).

Lors de cette décomposition, nous avons été amenés à admettre l'existence d'un certain nombre de bandes dont la présence a priori, n'était pas décelable dans le cristal. L'existence de ces bandes, loin d'être en contradiction avec les résultats déjà obtenus (4, 3) ne peut qu'améliorer la correspondance déjà existante entre les impuretés et les centres de couleur dans le cristal.

La courbe d'absorption optique ne pouvant pas être (fig. 1) assimilée à une courbe de GAUSS, nous sommes en droit de supposer l'existence de N composantes comme possible. L'ordonnée Y d'un point X de la courbe d'absorption optique est donc la somme des ordonnées des différentes bandes composantes en ce point et l'on peut écrire :

$$(1) \quad Y = \sum_{i=1}^N y_i$$

Chacune des bandes composantes étant d'allure gaussienne, leur équation mathématique est :

$$(2) \quad y_i = k_i \cdot \text{Exp} \left(-\frac{(x - \bar{x}_i)^2}{2\sigma_i^2} \right)$$

dans laquelle

\bar{x}_i est la moyenne de i^{ème} bande

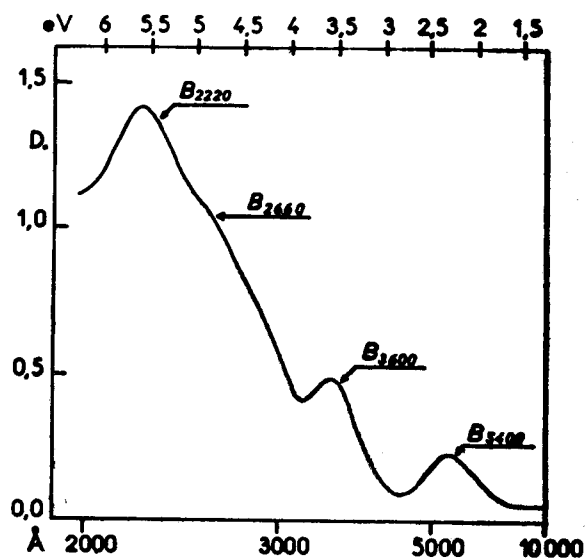


FIGURE 1

Courbe d'absorption d'un cristal de Quartz Améthyste pure après irradiation ; (lumière naturelle selon un axe perpendiculaire à l'axe optique du cristal).

σ_1 est l'écart-type de cette bande

k_1 est l'ordonnée à la moyenne de cette bande

En portant (2) dans l'équation (1), l'ordonnée Y au point x de la courbe d'absorption optique est donnée par la relation :

$$Y = \sum_{i=1}^N k_i \text{Exp} \left(-\frac{(x-\bar{x}_i)^2}{2\sigma_i^2} \right)$$

le problème consiste alors à calculer les différentes valeurs de \bar{x}_i , σ_i , k_i .

Le nombre N de bandes d'absorption élémentaires est inconnu, mais les études antérieures ont permis de mettre en évidence la présence de 5 bandes dont les maximums, bien que connus avec une précision médiocre, nous ont servi de points de repères et de vérification lors de la décomposition. Concernant le nombre N de bandes, nous avons admis l'hypothèse que la décomposition doit se faire avec un minimum des bandes élémentaires, la multiplication à outrance de ce nombre ne pouvant conduire, du moins à notre avis, qu'à des résultats illusoire ne présentant plus aucun lien avec la réalité.

Dès que $\left| \frac{x-\bar{x}_i}{\sigma_i} \right|$ est supérieur à 3, la contribution de la bande de moyenne \bar{x}_i et d'écart-type σ_i à la courbe d'absorption devient inférieure à 1 %.

L'appareillage, puis l'interpolation que nous avons été obligé de faire entre deux points mesurés, ne nous ayant pas permis d'obtenir des courbes avec une précision meilleure que 1 %, nous avons décidé, compte tenu des résultats précédents, de négliger en un point x la contribution des bandes dont la moyenne \bar{x} est éloignée de x et dont l'écart-type σ est faible. Nous avons constaté, une fois la décomposition terminée, et surtout lors des recherches que nous poursuivons sur l'adaptation de la méthode en vu d'un traitement sur ordinateur, qu'une telle simplification était non seulement justifiable, mais souhaitable.

Dans le cas d'une seule composante, l'équation (2) devient :

$$Y = k \text{Exp} \left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2} \right)$$

soit, en prenant les Logarithmes :

$$\text{Log } Y = \text{Log } k - \frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}$$

Si on pose

$$\begin{aligned} \text{Log } Y &= v \\ (x-\bar{x})^2 &= u \\ \text{Log } k &= b \\ -\frac{1}{2}\sigma^2 &= a \end{aligned}$$

L'équation de la bande considérée devient :

$$v = au + b$$

Dans le plan (u, v), cette fonction est représentée graphiquement par une droite.

La connaissance de cette droite, pouvant être obtenue directement à partir de la courbe d'absorption en portant Log Y en fonction de $(x-\bar{x})^2$, permet de calculer l'écart-type et l'ordonnée du maximum de la bande étudiée. Nous sommes alors ramenés à la détermination de la moyenne.

Notre décomposition a commencé dans le domaine visible par la bande quasi-isolée située à $18\,500\text{ cm}^{-1}$ (5400 \AA) et que nous conviendrons, compte tenu de notre échelle de situer à l'abscisse $x_1 = 18,5$.

A partir de cette valeur de x_1 , nous avons calculé

$u = (x-18,5)^2$ et $v = \text{Log } Y$ pour les valeurs de x allant de 10,0 à 18,5 par pas de 0,5. La figure 2 montre que les points (u, v) obtenus sont alignés ; ce résultat confirme que, dans le cas d'une Améthyste pure, la courbe d'absorption optique après irradiation présente une bande isolée à 5400 \AA . L'équation de cette bande s'écrit, du moins provisoirement :

$$y_1 = 65 \text{Exp} \left(-\frac{(x-18,5)^2}{2 \times (1,95)^2} \right)$$

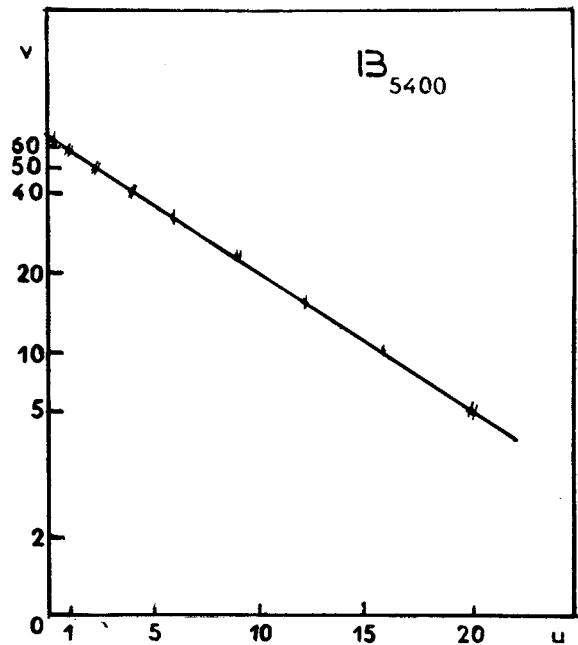


FIGURE 2

Courbe représentant le résultat de la décomposition de la bande 5400 \AA . En ordonnée sont portés des logarithmes décimaux

Nous avons éliminé la première composante y_1 en soustrayant, pour chaque valeur de x comprise entre 10,0 et 28,0 (x variant toujours par pas de 0,5),

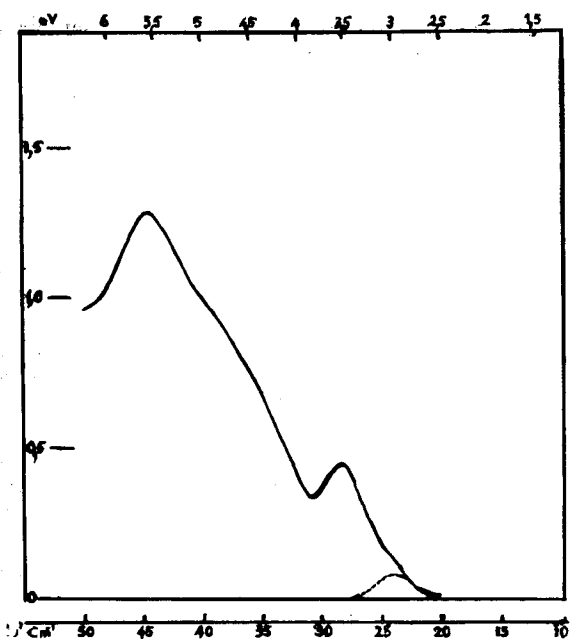


FIGURE 3

Courbe de différence, obtenue après élimination de la bande 5400 Å. La déformation aux environs de 25.000 Cm^{-1} doit être attribuée à la bande 4185 Å représentée en pointillés.

l'ordonnée calculée de la bande y_1 de l'ordonnée mesurée de la courbe Y, qui est la courbe d'absorption initiale.

La nouvelle courbe obtenue, que nous avons noté Y_1 est représentée Figure 3.

Si \bar{x}_2 est l'abscisse de la moyenne de la bande élémentaire suivante, les points de coordonnées $u = (x - \bar{x})^2$ et $v = \text{Log} Y_1$ doivent être alignés, au moins au début et se situer ensuite au-dessus de la droite, en dessinant une courbe assez régulière dont la concavité est tournée vers le haut, ce qui signifie qu'en ces points, la contribution à l'ordonnée de la courbe Y_1 de la bande de moyenne x_3 n'est

plus négligeable. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait revenir sur la détermination de la composante y_1

Dans le cas favorable, on calcule y_2 que l'on soustrait à son tour de la courbe y_1 . On obtient une nouvelle courbe $Y_2 = Y_1 - y_2$ sur laquelle on recommence les différentes opérations.

Après avoir éliminé la première composante, nous avons constaté que la courbe Y_1 passait par un maximum pour une valeur de x inférieure à la valeur de la moyenne de la deuxième bande connue

située aux environs de l'abscisse $x = 28,2$ de notre graphique (environ 3600 Å).

Nous avons été amené à considérer l'existence d'une composante intermédiaire dont la longueur d'onde du maximum a été fixée, après plusieurs essais, à 4185 Å.

Après élimination de cette composante, nous avons constaté que le maximum suivant se situait effectivement à la longueur d'onde 3545 Å. La détermination des bandes dont les maximums sont situés respectivement à 2970 Å et 2680 Å ne présente pas de difficulté. Par contre nous avons été obligés de poser l'existence d'une bande dont le maximum se situe à 2475 Å pour rendre compte de la déformation de la courbe obtenue après élimination des bandes précédentes.

Les différents résultats sont groupés dans le tableau suivant et le résultat de la décomposition est donné par la figure 4.

\bar{x}	λ en Å	σ	k en mm	Modèle
18,5	5400	1,95	65	Fe B ₋
23,9	4185	1,46	17	Li ^P ₋
28,2	3545	2,12	110	² Fe A ₂₊
33,6	2970	1,80	116	?
37,3	2680	1,97	163	?
40,4	2475	1,60	77	?
44,5	2245	3,20	316	Fe A ₊

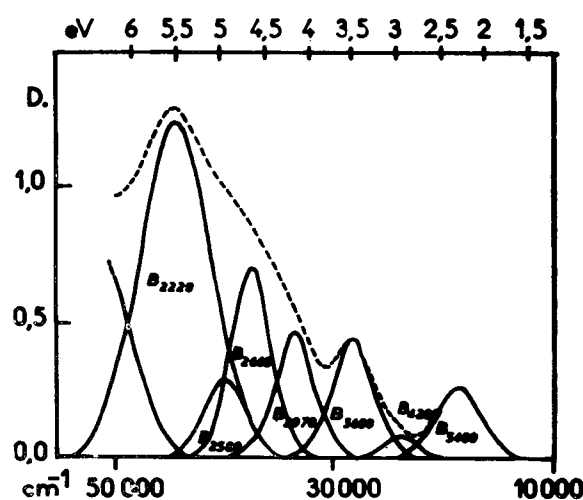


FIGURE 4

Bandes élémentaires d'allure gaussienne apparaissant après la décomposition de la courbe d'absorption donnée Figure 1; (en pointillés, le résultat de la recombinaison).

Après avoir terminé la décomposition, nous avons, à l'aide d'un ordinateur, calculé pour les valeurs de x allant de 10,0 à 50,0 par pas de 0,1, les différentes bandes élémentaires et leur composition. Nous avons porté les résultats obtenus sur un papier calque, et nous avons vérifié que la courbe obtenue par le calcul se superpose à la courbe initiale avec une bonne précision.

A priori, les bandes 4200 Å et 2500 Å n'étaient pas décelables dans la courbe d'absorption optique du cristal, et leur existence n'a pu être mise en évidence que par le calcul.

Nous ne pensons pas que cette méthode qui est intéressante de part les résultats qu'elle donne, mais dont les calculs sont longs et fastidieux, soit particulièrement pratique. Nous poursuivons actuellement des recherches en vue de systématiser la décomposition de façon à pouvoir confier tous les calculs à un ordinateur. Les résultats que nous

avons déjà obtenus dans cette voie nous semblent particulièrement encourageants.

Manuscrit, reçu le 26 février 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHULMAN (J.H.) et COMPTON (W.D.). — *Color centers in Solids* « International Series of Monographs on Solid State physics », pp. 57 (1962).
- (2) LAURENT-DUHAMEL (M.J.). — *Décomposition mathématique d'un électrophoregramme d'un serum humain en ses éléments simples*. « Sep. dos Arquivos Portugueses de Bioquímica », vol. III, pp. 269- (1959).
- (3) KATS (A.) et STEVELS (J.M.). — *The effect of U.V. and X-Ray radiation on Silicate Glasses, Fused Silica and Quartz Crystals*. « Philips Res. Rep. », t. II, pp. 115-156, (1956).
- (4) REISS (R.). — *Spectres d'absorption de quelques cristaux naturels de Quartz teinté de Madagascar*. « Ann. Univ. Mad. » Série Sciences, t. 2, pp. 29-40, (1965).