
Spectroscopie

- BOUSQUET, Spectroscopie instrumentale, Chap. 4.
- PEREZ, Optique.
- ANNEQUIN et BOUTIGNY, Optique 2, Chap. 5 (très ancien).

I) Introduction

La spectroscopie permet d'analyser la luminance spectrale $L(\lambda)$ d'une source lumineuse (spectroscopie d'émission) ou le facteur d'absorption spectral $a(\lambda)$ d'une substance traversée par de la lumière (spectroscopie d'absorption).

C'est un moyen d'investigation et d'analyse très utilisé, dans des domaines variés : physique des gaz, de la matière condensée, chimie, biologie, etc. . .

Les spectroscopes sont des appareils dispersifs permettant d'effectuer l'analyse de la répartition spectrale du rayonnement lumineux.

On distingue généralement les spectroscopes à fentes (à prisme ou à réseau) et les spectroscopes interférentiels (interféromètres de Michelson ou de Fabry-Pérot). On se reportera au T.P. *Interféromètres* pour l'étude des spectroscopes interférentiels. Seuls les spectroscopes à prisme ou à réseau sont présentés ici.

Selon le but recherché on utilisera l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes pour obtenir un spectre :

- soit en projection en utilisant un prisme ou un réseau,
- soit avec un enregistrement : utiliser alors un monochromateur à réseau couplé à un détecteur ou un spectromètre équipé d'une barrette CCD et relié à un ordinateur.

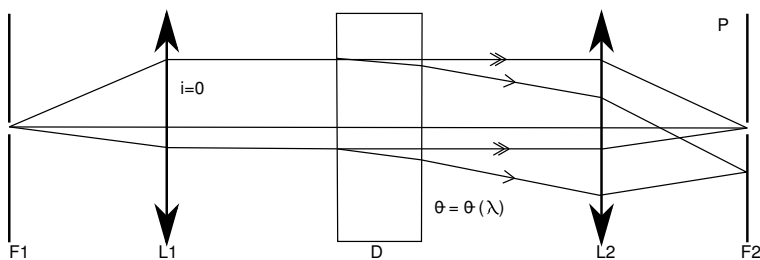
II) Spectroscopes à prisme ou à réseau

Références :

- BOUSQUET, *Spectroscopie instrumentale*, Chap. 4.
- PEREZ, *Optique*.
- ANNEQUIN et BOUTIGNY, *Optique 2*, Chap. 5 (très ancien).

1) Principe

Le principe général d'un spectromètre à prisme ou à réseau est le suivant :



Le système est composé d'une fente d'entrée F_1 , située au point focal d'une lentille L_1 donnant un faisceau de lumière parallèle. L'élément dispersif D est placé dans ce faisceau. À la sortie de D , on a pour chaque longueur d'onde λ un faisceau parallèle d'incidence $\theta(\lambda)$. La lentille de sortie L_2 refocalise ces différents faisceaux dans un plan P . Pour chaque λ , on a donc dans ce plan **une image de la fente F_1** . Pour analyser la lumière émise par la source, on déplace dans le plan P une fente de sortie F_2 derrière laquelle est placé le détecteur.

On appelle pouvoir de résolution le rapport $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$, $\delta\lambda$ étant le plus petit intervalle spectral résolu. Il existe plusieurs causes de limitation du pouvoir de résolution de l'instrument :

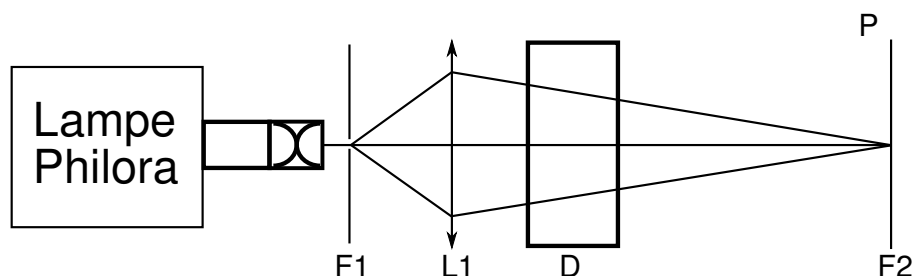
- le pouvoir de résolution intrinsèque de l'élément dispersif est limité par la diffraction. Il est donc d'autant plus grand que la partie éclairée de l'élément dispersif est large.

- la largeur des fentes d'entrée et de sortie limite géométriquement le pouvoir de résolution de l'instrument.

- d'autres facteurs peuvent intervenir pour limiter le pouvoir de résolution, les aberrations des lentilles par exemple.

Remarque : (Réalisation approchée)

Sur le schéma de principe précédent, on éclaire le système dispersif en lumière parallèle car les prismes ou réseaux ne sont rigoureusement stigmatiques que dans ce cas. Dans les expériences usuelles avec projection sur un écran éloigné on se contente d'un stigmatisme approché en réalisant le montage ci-dessous qui présente l'avantage de n'utiliser qu'une seule lentille.



2) Étude des limitations du pouvoir de résolution avec le prisme à vision directe

Le prisme à vision directe permet d'observer la dispersion par un prisme sans en avoir la déviation. Le choix du prisme à vision directe (au lieu du réseau) est fait pour des questions de luminosité et de visibilité de l'expérience.

a) Projection du spectre du Mercure

On utilise une lampe à mercure pour observer un spectre de raies et étudier le pouvoir de dispersion du dispositif de manière simple. Le mercure présente en effet une raie verte à 546,1 nm et un doublet jaune à 576,9 et 579,0 nm sur lequel on peut visualiser l'évolution du pouvoir de résolution en fonction de différents paramètres. On réalise l'image de la fente source sur l'écran. Une lentille de 15 à 20 cm de distance focale doit permettre d'obtenir sur un écran placé à 2 ou 3 mètres une image de bonne taille. Intercaler le prisme et observer pour chaque longueur d'onde une image de la fente source décalée et de même largeur que l'image obtenue en l'absence d'élément dispersif. Ajuster éventuellement la mise au point.

b) Influence de la largeur de la fente source

La fente source utilisée doit être réglable en largeur et utilisée d'abord *largement ouverte*. En diminuant la largeur de la fente source, on voit les raies devenir de plus en plus fines. Observer en particulier le comportement de la raie jaune et vérifier qu'elle se dédouble lorsque l'image

géométrique de la fente source est de largeur inférieure à l'écart du doublet sur l'écran. A la limite de résolution, le pouvoir de résolution est égal à :

$$R = \frac{\lambda_{\text{jaune moyen}}}{\Delta\lambda} \simeq \frac{600}{2} = 300$$

c) Influence de la largeur éclairée du dispositif

Dans cette expérience, on limite la surface éclairée du prisme en intercalant une fente réglable contre la face d'entrée du prisme.

Choisir la fente d'entrée F_1 suffisamment fine pour que le doublet jaune du mercure soit bien résolu. **Fermer progressivement la fente qui est contre le prisme (F_3 de largeur a)** et observer l'élargissement des raies du spectre par diffraction. La largeur d'une raie observée sur l'écran est de l'ordre de grandeur de celle du pic central de diffraction par la fente de largeur a , soit $2\lambda D/a$. Le vérifier sur une raie simple (la raie verte), en utilisant une fente étalonnée. Quand la demi-largeur due à la diffraction devient du même ordre de grandeur que l'écart du doublet, on ne peut plus le résoudre. A la limite de résolution, le pouvoir de résolution est encore égal à 300.

Remarque :

Dans les conditions courantes d'emploi des spectroscopes, on est souvent contraint d'utiliser, pour avoir une bonne luminosité, une largeur de fente source telle que c'est elle qui limite le pouvoir de résolution de l'instrument. Le pouvoir de résolution s'écrit alors :

$$R = \frac{\lambda}{\alpha} \frac{d\theta}{d\lambda},$$

où $\frac{d\theta}{d\lambda}$ est la dispersion angulaire du dispositif dispersif et α la largeur angulaire de la fente d'entrée.

3) Étude du réseau

Interposer le réseau près de la lentille. Observer les différents ordres. Comparer les spectres obtenus avec les différents réseaux à votre disposition.

Mesurer la déviation $X(\lambda)$ et vérifier la loi donnant la déviation angulaire $\theta(\lambda)$.

Utiliser une lampe qui possède des raies dans tout le domaine visible (Zinc – Cadmium – Mercure par exemple; voir notice pour l'identification des raies). Inconvénient : lampe peu lumineuse, à défaut utiliser une lampe à mercure.

On mettra successivement en évidence l'effet :

- du nombre n de traits par mm
- de l'ordre k

Observer si ces réseaux présentent un effet de "blaze".

III) Émission et absorption atomique

1) Spectre de l'hydrogène atomique (série de Balmer)

Spectre de l'hydrogène atomique : la partie visible du spectre de l'hydrogène atomique se situe dans la série de Balmer qui correspond à des transitions des niveaux de nombre quantique principal $n = 3, 4, \text{etc.}$ vers le niveau de $n = 2$. Les longueurs d'onde correspondantes sont 656,28 nm, 486,132 nm et 434,046 nm.

L'énergie du niveau de nombre quantique n est donnée par :

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

où $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la constante de Rydberg. La longueur d'onde λ_n de la transition est définie par :

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Lampe à hydrogène : La lampe de Balmer (ENSP 3701) dont on dispose contient un mélange d'eau et d'eau deutérée (10% à la fabrication). L'utilisation d'eau deutérée est justifiée par le fait que le deutérium, plus lourd, s'échappe moins facilement. Les niveaux d'énergie sont alors un peu déplacés : variation relative de l'ordre de 1/1000 (Cohen-Tannoudji, Diu, Lalöe, Mécanique quantique, tome I, chapitre VII, Compléments AV II). Pour réaliser le spectre de la lampe, on peut utiliser un spectromètre USB branché sur un PC, ou un monochromateur couplé à un photomultiplicateur.

Dans ce dernier cas, il faut faire l'image de la lampe sur la fente d'entrée du monochromateur pour éviter un décalage en longueurs d'onde, et prendre les précautions d'usage pour ne pas endommager le photomultiplicateur (voir le TP "Photodétecteurs"). Placer le monochromateur sur la raie la plus intense (656,28 nm) pour régler la tension d'alimentation du photomultiplicateur et la largeur des fentes d'entrée et de sortie.

Représenter $1/\lambda_n$ en fonction de $1/n^2$ et en déduire R .

On peut ensuite réaliser un enregistrement de l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, faire défiler le monochromateur avec un moteur et enregistrer la tension aux bornes de la résistance branchée sur le photomultiplicateur. Attention, la lampe étant modulée à 100 Hz, un filtrage est nécessaire.

IV) Absorption et émission moléculaires

1) Spectre d'émission et d'absorption d'un colorant en solution

Nous proposons d'utiliser la rhodamine 610 en solution dans de l'éthanol. L'intérêt de ce colorant (utilisé dans certains lasers à colorant) est que ses spectres d'émission et d'absorption sont situés dans le spectre visible et bien séparés. D'autre part la raie verte du mercure se trouve dans la bande d'absorption, ce qui permet d'observer simplement le spectre d'émission.

2) Dispositif expérimental

On vous propose deux dispositifs expérimentaux.

D'une part, vous avez à votre disposition un spectromètre miniaturisé à fibre optique dont la notice porte le numéro 581 (à lire). Il s'agit d'un **spectromètre à réseau équipé d'une barrette CCD** et situé sur une carte d'acquisition insérée dans le boîtier de l'ordinateur. La lumière est transmise par la fibre optique. Un système optique composé de miroirs et d'un réseau de diffraction permet de faire, pour chaque longueur d'onde, l'image du cœur de la fibre sur la barrette du détecteur CCD, qui comporte 1024 pixels. Le réseau est fixe et comporte 600 traits par mm. Le domaine spectral observé sur l'ensemble de la barrette est alors 350-850

nm. Le diamètre du cœur de la fibre définit la *largeur de la fente d'entrée*. Une fibre de gros diamètre permet de collecter beaucoup de lumière mais donne une résolution médiocre.

On peut également utiliser un ensemble monochromateur + PM.

3) Enregistrement du spectre d'absorption avec l'ordinateur

On réalise les enregistrements à l'aide du spectromètre relié à l'ordinateur. Dans un premier temps, **réaliser un spectre de référence** (en interposant une cuve remplie d'éthanol), qui résulte à la fois de la luminance spectrale $L(\lambda)$ de la source, de la transmittance du solvant $T_{solv}(\lambda)$, de la réponse spectrale du spectromètre (essentiellement celle du réseau) $r(\lambda)$, et de la sensibilité spectrale $s(\lambda)$ du détecteur :

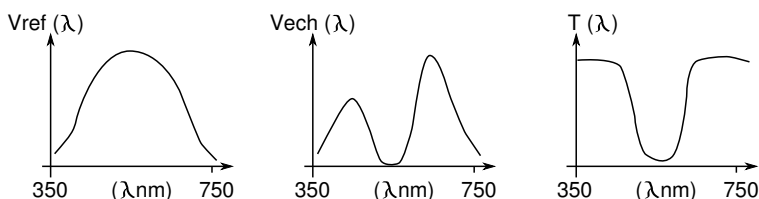
$$V_{ref}(\lambda) = L(\lambda) \times T_{solv}(\lambda) \times r(\lambda) \times s(\lambda)$$

Intercaler alors la cuve pleine de solution de rhodamine. La luminance spectrale est multipliée par la transmittance $T(\lambda)$ de la cuve. Le signal détecté est alors :

$$V_{ech}(\lambda) = L(\lambda) \times T_{solv}(\lambda) \times T(\lambda) \times r(\lambda) \times s(\lambda)$$

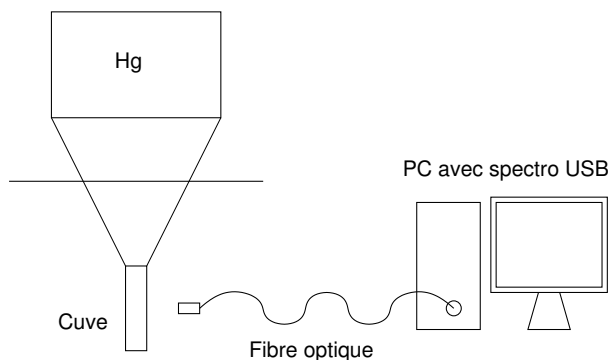
La transmittance de l'échantillon s'obtient en effectuant le rapport $\frac{V_{ech}}{V_{ref}}$, ou, dans le cas où il existe un signal d'obscurité V_{obs} , qu'il faut retrancher à V_{ech} et à V_{ref} :

$$T(\lambda) = \frac{V_{ech} - V_{obs}}{V_{ref} - V_{obs}}.$$

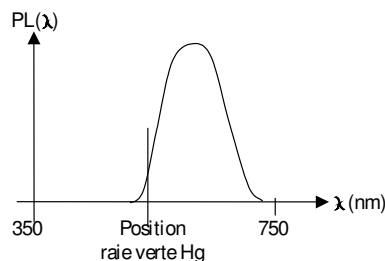


4) Spectre d'émission

Qualitativement, on peut mettre en évidence l'absorption en éclairant la cuve avec une lampe QI et en utilisant un prisme à vision directe (le vert n'est pas transmis). L'émission (orange) peut également être mise en évidence en éclairant la cuve avec une lampe à mercure suivie d'un filtre vert :



On peut réaliser une expérience de photoluminescence : le colorant est excité par un rayonnement sensiblement monochromatique, correspondant à un domaine spectral où il est bien absorbant (cf. expérience précédente). On choisit ici la raie verte du Mercure (obtenue en filtrant la sortie d'une lampe Hg, ou avec un laser Helium-Néon vert). Le signal observé a l'allure suivante :



Observer que la luminescence a lieu à des énergies inférieures à celle de la lumière excitatrice. La bande de luminescence est à plus basse énergie que la bande d'absorption.

En comparant les spectres de transmittance et de luminescence, interpréter les couleurs du colorant : magenta en transmission, orange en luminescence.

Remarques :

- la raie fine excitatrice n'est pratiquement pas visible sur le spectre précédent, car le phénomène de diffusion est ici faible devant celui de luminescence.
- le signal de luminescence obtenu est affecté par la réponse spectrale du détecteur. Contrairement au cas de l'absorption, il n'est pas possible de s'en affranchir simplement.

V) Spectroscopie laser du rubidium

Note :

- L'étude de la raie D_2 du rubidium est **facultative et relativement difficile**.
- l'expérience ci-dessous est relativement délicate, mais pourra être utilisée de façon pertinente dans les montages : Spectrométrie optique, Émission et absorption dans le domaine optique, Lasers, Résonance.

1) Principe de l'expérience

Le rubidium (Rb) est un élément alcalin ($Z = 37$), de configuration électronique $(\text{Kr})5s^1$, existant sous la forme de deux isotopes stables (en toute rigueur, l'isotope 87 subit une décroissance β avec une demi-vie de 50 milliards d'années environ) : $A = 85$ et $A = 87$.

Il a deux particularités intéressantes :

- sa température de fusion est de 39°C environ ; sa vapeur, constituée de Rb atomique, a une pression de vapeur saturante à la température ambiante relativement importante ($\simeq 10^{-4} \text{Pa}$ à 39°C) ;
- les transitions atomiques de l'état fondamental vers les deux premiers états excités, analogues aux deux raies du doublet jaune du sodium, sont dans le proche infrarouge, à $\lambda = 794,8 \text{nm}$ (raie D_1) et $\lambda = 780,0 \text{nm}$ (raie D_2), longueurs d'onde aisément accessibles avec des diodes laser.

L'expérience proposée porte sur la raie D_2 , correspondant à la transition $5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$, dont le dipôle de transition est important, et qui sera étudiée à l'aide d'une diode laser Sanyo DL-4140 (il s'agit d'une diode GaAlAs à multipuits quantiques (MQW), conçue pour les imprimantes laser). Les modules de régulation de température et de courant habituels (voir poly « Instruments d'optique-Lasers ») sont utilisés pour obtenir une fréquence laser stable.

Pour ne pas détruire la diode, vérifier que le courant max est au plus de 70 mA.

L'entrée de modulation externe du courant laser permet de moduler la fréquence de la diode sur une quinzaine de GHz, et ce balayage permet d'observer la résonance atomique (il y a en fait quatre résonances), à la fois sur la fluorescence (émission atomique spontanée) et sur l'absorption du faisceau à la traversée de la cellule.

2) Montage expérimental

Le montage expérimental, pré-monté dans une boîte en bois, comporte :

- la diode laser dans son support ;
- un isolateur optique à effet Faraday, qui empêche le retour du faisceau laser vers la diode ;
- un interféromètre de Fabry-Perot confocal, sur lequel est envoyé une petite fraction de la puissance laser afin de (i) s'assurer que le balayage du laser est obtenu sans saut de mode ou instabilités, (ii) calibrer le balayage en fréquence ;
- une cellule en verre contenant un peu de rubidium, et montée sur un support permettant de la chauffer.

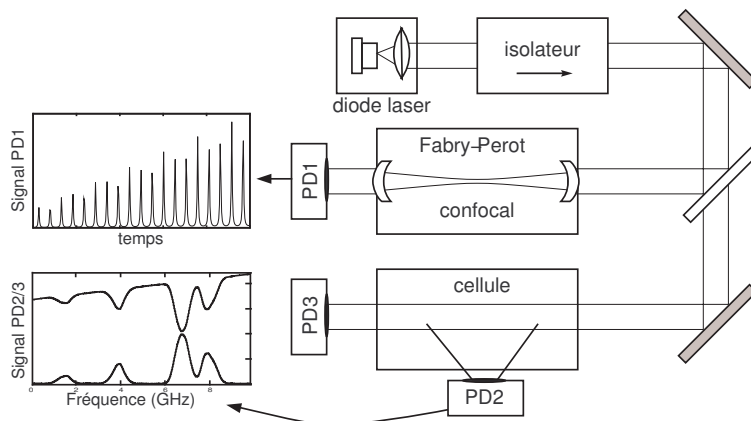
Pour toute question, on consultera la notice de ces éléments, et ensuite, si besoin, les caïmans de service.

On aura besoin en outre de

- un GBF ;
- un oscillo numérique à 4 voies (ou deux à 2 voies) ;
- trois photodiodes (montées dans une boîte avec résistance et polarisation intégrées) ;
- une alimentation stabilisée variable entre 0 et 20 V pour le chauffage de la cellule ;
- pour les alignements, une « carte infrarouge » ;
- pour la visualisation de la résonance de fluorescence, une webcam ou caméra vidéo + *framegrabber* (numériseur de vidéos).

3) Manipulation

On prendra garde à ce que la diode laser, dont le rayonnement n'est que faiblement visible, émet environ 25 mW, donc 25 fois plus que les lasers hélium-néon usuels. Il convient donc d'être très soigneux, et dans la mesure du possible de travailler avec le montage à l'intérieur de la boîte en bois.



La marche à suivre est la suivante :

- faire les branchements sur la diode et remettre les éléments dans la boîte ;
- mettre en route l’asservissement de température du laser ;
- allumer le laser, légèrement au dessus du seuil, et vérifier la forme et la direction du faisceau ;
- mettre en route la modulation du courant laser ;
- aligner le faisceau secondaire sur l’axe optique du Fabry-Pérot : on doit alors voir une modulation sur la photodiode placée derrière ;
- contrôler qu’aucun faisceau ne sort de la boîte, et monter alors le courant à la valeur prescrite, qui permet de mettre le laser à résonance ;
- vérifier que le signal du FP a une allure comme indiquée sur la figure ; quelle est alors la signification de ces pics ? dans le cas contraire retoucher légèrement le réglage de température autour de la valeur prescrite ;
- brancher le chauffage de la cellule, et la placer sur le faisceau principal ;
- mettre en place les photodiodes 2 et 3, ainsi que la caméra vidéo ;
- si les photodiodes ne donnent pas le signal de résonance, baisser l’amplitude de la modulation, faire varier le courant en surveillant l’image vidéo.

4) Mesures

La première mesure indispensable est la calibration du balayage en fréquence par le spectre du Fabry-Pérot (F.P.) (ISL=1,5 GHz).

On peut aussi, si le F.P. est bien réglé, obtenir une borne supérieure intéressante de la largeur du laser (assez haut au dessus du seuil ; cette largeur est de l’ordre de $\Delta\nu \simeq 2$ MHz, expérimentalement inaccessible).

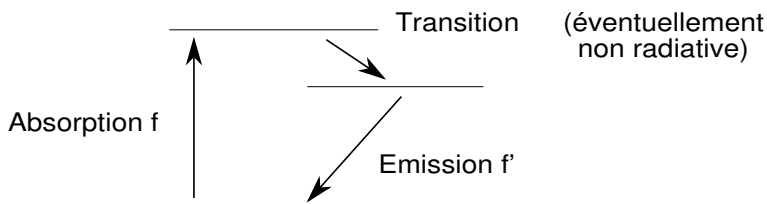
On peut alors mesurer les intervalles en fréquence entre les quatre raies, et les comparer aux valeurs tabulées (*cf.* notice du Rb).

On peut vérifier que les quatre raies ont à peu près la même largeur (Doppler), et la comparer à la valeur attendue.

Enfin, on pourra étudier l’évolution de la largeur Doppler avec la température de la cellule.

VI) Visualisation des raies UV du mercure (Facultatif)

Un corps fluorescent est un corps qui absorbe une fréquence f et qui réémet à une fréquence $f' < f$:



La phosphorescence est un phénomène similaire, mais dont l'émission est retardée par rapport à l'excitation.

Faire un spectre de raies en utilisant une lampe à Hg à ampoule de quartz (HP, si on veut une projection bien visible ; BP, si on veut observer la raie de résonance à 253,7 nm) et un prisme de silice. **ATTENTION : ces lampes émettent de l'UV, dangereux pour les yeux.** Comme écran, on prendra soit divers écrans fluorescents, dans l'UV (SZn avec traces de Cu pour le proche UV, tungstate de Ba pour l'UV plus lointain), soit du papier blanc (il contient de l'azurant optique, corps fluorescent qui *transforme* l'U.V. en visible) que l'on pourra comparer avec du papier filtre (qui ne contient pas d'azurant).

A rendre quantitatif grâce à un réseau étalonné : mesurer les longueurs d'onde émises et repérer ainsi les raies.

