

MP11 – ÉMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIÈRE

1^{er} décembre 2016

"Ce n'est pas la lumière qui manque à notre regard, c'est
notre regard qui manque de lumière."
GUSTAVE THIBON

Lucas TORTEROTOT & Daniel VILLEGAS

Commentaires du jury

La nature de l'épreuve ne peut être confondue avec celle d'une leçon ou d'un "TP-cours".

2014-2016 Ce montage ne devrait pas être confondu avec le montage "*Spectrométrie optique*". Des expériences quantitatives sur l'absorption sont attendues. En outre, les propriétés d'émission du laser ne sont pas hors sujet.

Jusqu'en 2013, le titre était : *Émission et absorption dans le domaine optique*.

2013 Il est regrettable que les expériences d'absorption restent qualitatives.

2012 Les deux aspects de l'intitulé doivent être abordés. Rappelons que la qualité des mesures dans ce montage est souvent liée à une bonne connaissance des spectromètres utilisés.

2010 Ce montage est à différencier du montage "*Spectrométrie optique*". **Cela ne dispense pas de l'étalonnage des spectromètres, dont on doit connaître en particulier la résolution.**

2009 L'émission du corps noir n'est pas *stricto sensu* une émission spontanée. Les ordres de grandeurs des largeurs de raies et leur origine devraient être connus des candidats.

2008 L'utilisation des récents spectromètres à fibre optique interfacés USB nécessite la connaissance de son mode de fonctionnement et doit s'accompagner d'une analyse critique des résultats, notamment en termes de résolution et de justesse.

Bibliographie

✦ *Optique expérimentale*, Sextant

→ Comme toujours en optique.

✦ *Lasers*, Cagnac

→ Fonctionnement des lasers.

Expériences

✦ Série de Balmer de l'hydrogène

✦ Laser He-Ne

✦ Beer-Lambert (avec Cu^{2+})

✦ Tube fluorescent

Table des matières

1	Émission spontanée, spectre de l'hydrogène	2
2	Émission stimulée, laser He-Ne	4
3	Absorption, loi de Beer-Lambert	5
4	Le tube fluorescent ("néon")	6

Introduction

Comme nous l'avons précédemment en cours, la *lumière* est un rayonnement électromagnétique se trouvant dans le domaine visible, soit environ de 400 à 700 nm. La matière peut interagir avec ce rayonnement à travers l'émission, spontanée ou induite, et l'absorption, phénomènes que nous allons étudier expérimentalement aujourd'hui.

1 Émission spontanée, spectre de l'hydrogène

☛ **Sextant** p. 228

Rappelons l'expression des niveaux d'énergie de l'hydrogène en fonction du nombre quantique principal : $E_n = -\frac{R_y hc}{n^2}$ avec R_y la constante de Rydberg ($R_y hc = 13,6$ eV). La transition d'un électron du niveau m au niveau $n < m$ se fait spontanément par émission d'un photon d'énergie $E_\gamma = R_y hc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$. Or, pour un photon, $E_\gamma = \hbar\omega = h\nu = hc/\lambda$. Ainsi, à une transition est associée une longueur d'onde

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1)$$

La **partie visible** du spectre de l'hydrogène atomique est constituée des premières raies de la **série de Balmer**¹. Ces raies correspondent à des transitions des niveaux de nombre quantique principal $n \geq 3$, **vers le niveau $n = 2$** . Les longueurs d'onde associées sont $1/\lambda_m = R_y(1/4 - 1/m^2)$: $\lambda_3 = 656$ nm, $\lambda_4 = 486$ nm et $\lambda_5 = 434$ nm.

Notre objectif est de vérifier l'existence de ces raies et de les exploiter pour vérifier la formule (1).

Visualiser les raies à l'aide d'un prisme à vision directe. Mettre une fente de largeur réglable devant la lampe spectrale. Projeter sur un écran l'image de cette fente à l'aide d'une lentille convergente. Placer le prisme à vision directe après la lentille. Observer qualitativement les raies : leur existence est une conséquence de la quantification des niveaux d'énergie.

Pour aller plus loin, nous allons utiliser un spectromètre SPID-HR de marque Ulice.

☛ **TP Optique** p. 53.

Ouvrir le capot de l'appareil et identifier les éléments (figure 1).

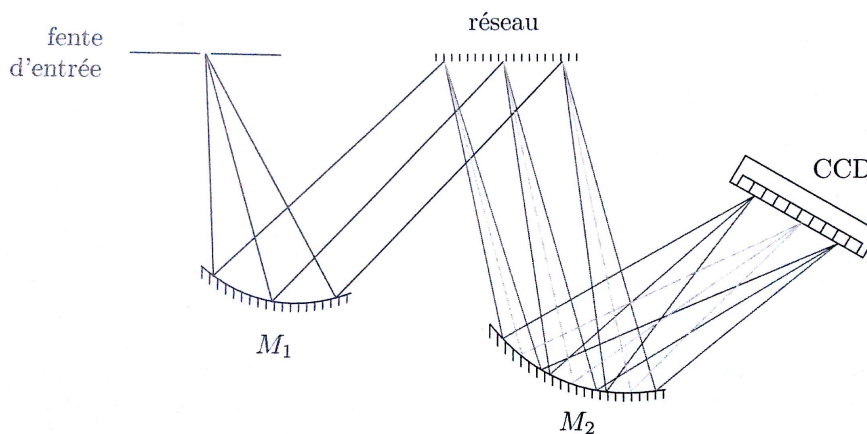


Figure 1 – Principe d'un spectromètre. Un schéma légèrement différent se trouve ☛ **Sextant** p.223

Deux longueurs d'onde sont résolues par le dispositif si elles sont détectées par deux pixels différents du CCD. La résolution de notre spectromètre est de 1,5 nm. Un spectromètre est capable de donner l'éclairement correspondant à un pixel du capteur CCD. Cependant, cette information est sans valeur tant que l'on n'est pas capable d'attribuer une longueur d'onde à chaque pixel : c'est le but de l'**étalonnage**, réalisé lors de la préparation à l'aide d'une lampe spectrale au mercure.

1. De $n = 1$ à 6, ce sont les séries de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund et Humphreys.

Étude de la série de Balmer

⚡ Sextant p. 228, TP optique p. 51

⌚ 5 minutes

- Condenser la lumière d'une lampe à décharge à vapeur d'hydrogène sur l'entrée du spectromètre. Ajuster l'angle d'incidence de la fibre de manière à ce que l'intensité du spectre observé soit maximale.
- Régler la sensibilité (temps d'intégration) du spectromètre et le nombre d'acquisitions moyennées de manière à observer les raies de l'hydrogène sous la forme de pics d'intensité sur le spectre.
- Mesurer les longueurs d'onde correspondant aux quatre raies de l'hydrogène.
- Toujours sur le spectre, déterminer l'incertitude de la mesure.

Une fois le spectre obtenu (figure 2), repérer les raies de Balmer et les comparer aux valeurs connues ; en déduire les valeurs du nombre quantique n associées. **Représenter $1/\lambda_m$ en fonction de $1/n^2$.** Discuter les **incertitudes**.

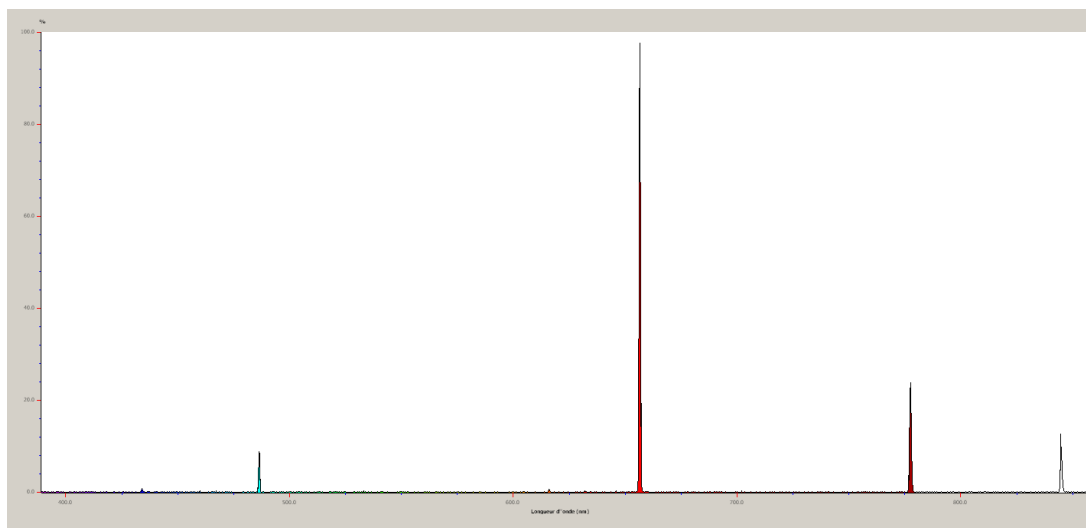


Figure 2 – Le spectre obtenu avec la lampe spectrale à hydrogène.

λ_{mesure} (nm)	m	$\lambda_{\text{tabulée}}$ (nm)	Nom
$656,9 \pm 1,5$	3	656,28	H_{α}
$486,7 \pm 1,5$	4	486,13	H_{β}
$434,5 \pm 1,5$	5	434,04	H_{γ}

$$\Rightarrow R_y = \dots \pm \dots \text{ m}^{-1}$$

Table 1 – Mesures effectuées lors de la préparation. Pour chaque mesure, l'incertitude est fixée par la résolution du spectromètre de 1,5 nm.

Valeur attendue : $R_y \simeq 1,096\,78 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Conclusion ?

Nous avons vu la présence des raies et vérifié la formule (1) dans le cas $n = 2$. Sur la figure 2 apparaissent également des raies à 615, 777,4 et 845,1 nm : elles sont dues à la présence d'oxygène.

Les raies atomiques prévues par la formule (1) sont infiniment fines. En pratique, les raies atomiques ont une certaine largeur spectrale, qui provient de plusieurs sources d'élargissement (Doppler, collisions ...).

Pour des raisons pratiques, les lampes à hydrogène sont souvent des lampes à deutérium : plus lourd, celui-ci diffuse moins vite à travers la paroi de la lampe. Les niveaux d'énergie sont alors un peu déplacés vers les grandes longueurs d'onde, la variation relative est de 1/4 000 environ. Cette variation n'est pas détectable avec un spectroscopie à fentes. La coexistence d'hydrogène et de deutérium dans la lampe peut être mise en évidence à l'aide d'un interféromètre de Fabry-Perot.

↓ Il existe un autre type d'émission, l'émission stimulée.

2 Émission stimulée, laser He-Ne

Attention : le laser utilisé est de classe III, il faut donc prendre des précautions ! En particulier, enlever les bracelets brillants et placer judicieusement un/des écrans.

Il y a un gaz He+Ne dans la cavité du laser. Lorsque l'on l'excite, le comportement est similaire à celui d'une lampe spectrale ! Le spectre de l'émission "de côté" donne en effet un spectre de raies (figure 3), superposition du spectre de l'hélium et de celui de néon.

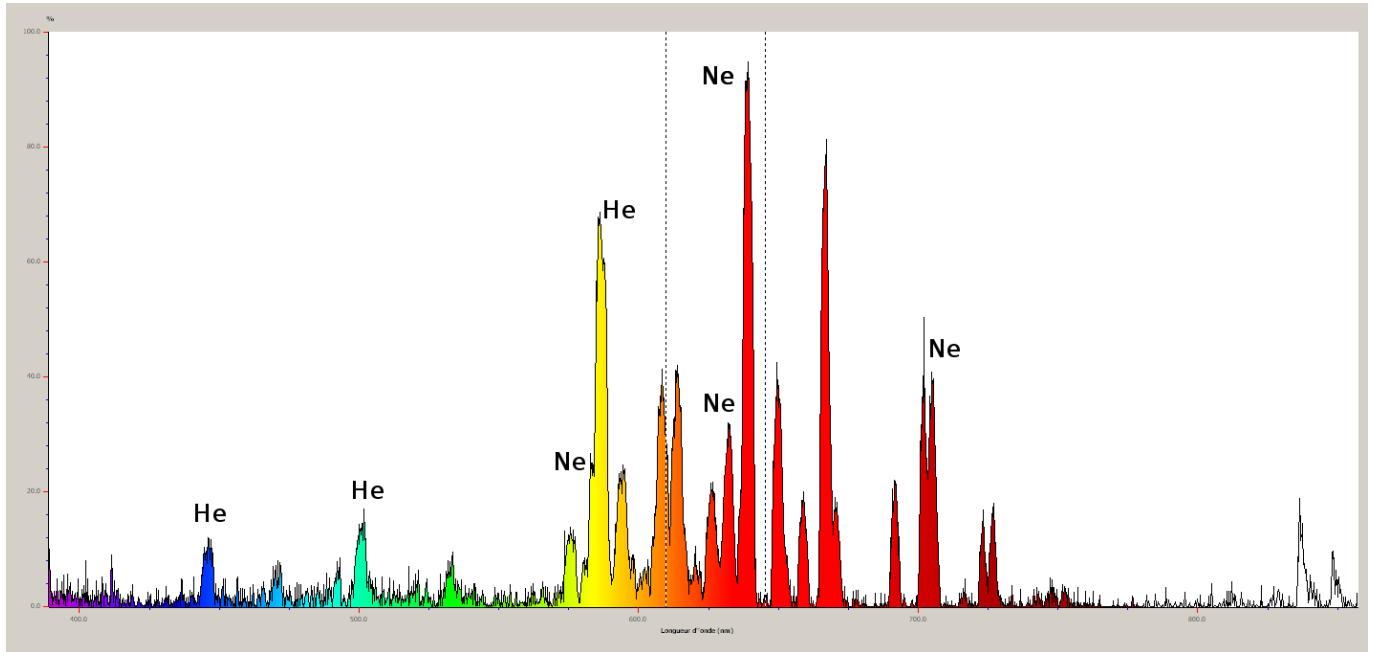


Figure 3 – Spectre transversal obtenu avec le laser He-Ne

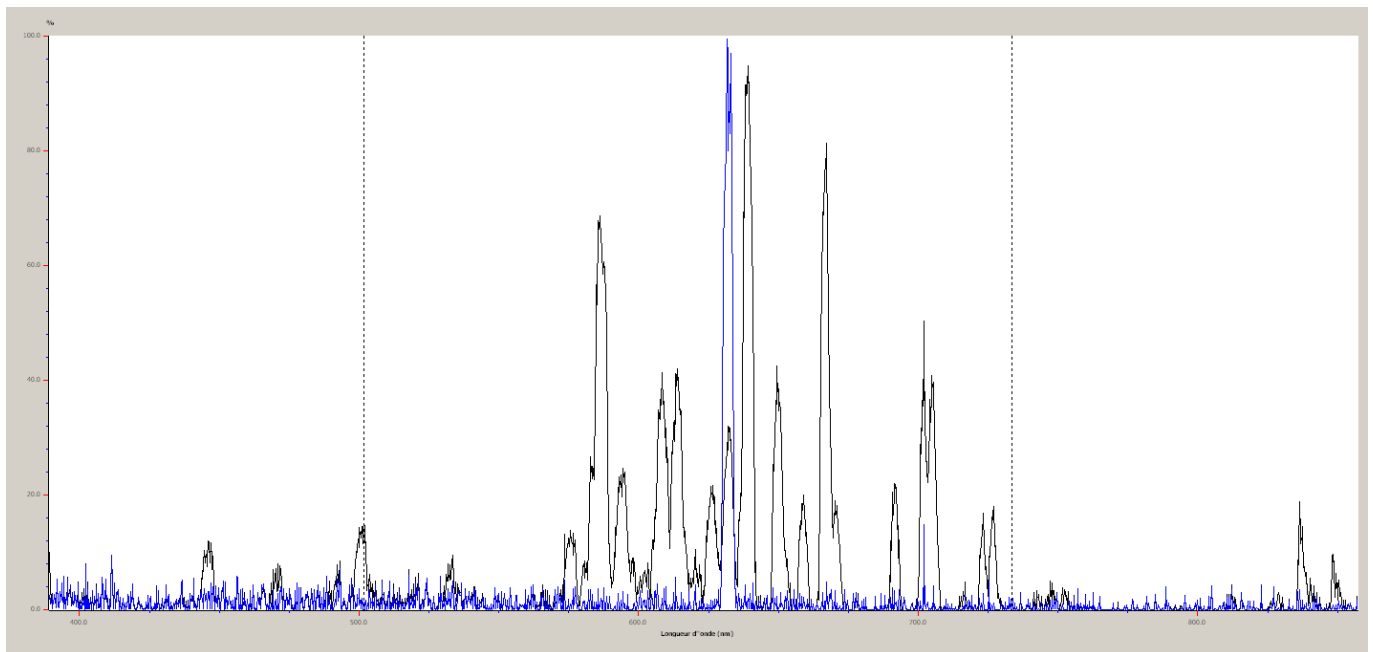


Figure 4 – Noir : Spectre transversal. Bleu : Spectre dans l'axe.

En sortie du laser, nous n'obtenons qu'une seule raie (figure 4), présente sur le spectre de côté. Comment se fait cette sélection ? La cavité est en fait une cavité de Fabry-Pérot. Elle permet non seulement une sélection très fine de la longueur d'onde, mais aussi de limiter l'encombrement du laser pour une même amplification : les photons faisant des aller-retours, ils peuvent provoquer d'autant plus d'émissions stimulées !

La résolution du spectromètre, de 1,5 nm, ne nous permet pas de visualiser la largeur de raie réelle du laser. Nous

pouvons toutefois remarquer que la raie sélectionnée ne correspond pas à la raie la plus intense du spectre pris de côté : il s'agit d'un choix, qu'il est possible de modifier en modifiant la cavité.

↓ Nous venons de voir différents processus d'émission, mais il existe aussi le processus "inverse", l'absorption.

3 Absorption, loi de Beer-Lambert

Faire le parallèle entre émission et absorption : il y a complémentarité entre les spectres de raies !

Lorsqu'un rayonnement traverse une solution, certaines longueurs d'onde sont absorbées, d'autres non. Nous allons traiter ici le cas de l'ion Cu^{2+} en milieu aqueux (MNO_4^- est aussi une possibilité).

Avec le SPID-HR, visualiser le spectre d'absorption d'une solution (peu importe la concentration). Elle dépend de la longueur d'onde, interpréter la couleur de la solution au regard du spectre.

Le comportement de l'absorbance est décrit par la loi de Beer-Lambert : $A = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) l c_i$, où $\varepsilon_i(\lambda)$ est le coefficient

d'absorption molaire (en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) à λ de l'espèce i , l la longueur de solution traversée et c_i la concentration en i . Ici, il n'y a que Cu^{2+} qui est impliqué, une fois le blanc réalisé à l'eau distillée. Cette formule peut sembler logique dans sa dépendance en l et en c_i : plus ces valeurs sont importantes, plus il y a d'espèces en solution susceptibles d'absorber. Plus d'infos ↗ **JFLM1** p.126-132.

Pour minimiser l'erreur relative sur la mesure de A , nous nous plaçons à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance pour Cu^{2+} : vers 810 nm. Réalisons une mesure de $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}(810 \text{ nm})$! Des solutions à différentes concentrations sont réalisées à partir de la dilution d'une solution mère, préparée par dissolution de sulfate de cuivre.

Mesure du coefficient d'extinction molaire de l'ion Cu^{2+}

↗

⊗ 5 minutes

C'est une simple mesure d'absorbance. Il ne faut pas pour autant oublier de **faire le blanc** ! Les mesures pouvant être rapidement réalisées avec un spectromètre de chimie, elles sont toutes faites en direct. Tracer le courbe $A = f(lc)$, le coefficient directeur est directement ce que l'on cherche.

Quelles sont nos incertitudes ?

- Mesure de l'absorbance $\Delta A = 0,01$
- Pipette jaugée 20 mL : $\Delta V = 0,03 \text{ mL}$
- Pesée du sulfate de cuivre $\Delta m = 1 \text{ mg}$
- Fiole jaugée 50 mL : $\Delta V = 0,06 \text{ mL}$
- Pipette jaugée 10 mL : $\Delta V = 0,04 \text{ mL}$
- Fiole jaugée 100 mL : $\Delta V = 0,1 \text{ mL}$

L'incertitude sur la longueur de la cuve est négligée face aux autres. Ainsi, nous avons une incertitude constante pour la mesure de l'absorbance, et une incertitude variable sur la concentration de chaque solution :

Solution	Concentration	Préparation	Incertitude
1	$5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	$\sim 0,4 \text{ g}$ de CuSO_4 anhydre dans 50 mL	$0,2 \text{ mmol L}^{-1}$
2	$2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	dilution 20 mL de la solution 1 dans 50 mL	$10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
3	$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	dilution 10 mL de la solution 1 dans 50 mL	$8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
4	$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	dilution 10 mL de la solution 1 dans 100 mL	$4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Pour les concentrations données, le calcul donne une masse à peser de 0,399 g ... Les concentrations et incertitudes utilisées lors de l'oral sont recalculées à partir de la masse réellement pesée, mais vous avez l'ordre de grandeur.

Grâce à un logiciel type Régressi, nous en déduisons $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}(810 \text{ nm}) = \dots \pm \dots \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La valeur tabulée est de $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}(810 \text{ nm}) = 12 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. **Conclusion ?**

↓ *L'absorption peut être utilisée pour des mesures non destructives en chimie ! Dans le domaine IR, cela permet d'obtenir des informations sur la structure du produit étudié. Mais il est possible d'utiliser simultanément émission et absorption, ce qui est en particulier le cas dans les tubes fluorescents.*

4 Le tube fluorescent ("néon")

⚡ Sextant p.4-5

Prendre le tube fluo P88.1 avec support dédié P000.77/1, observer le spectre avec le SPID-HR. Éventuellement, le faire avec les tubes de la salle en premier lieu !

Nous observons le spectre d'émission d'un tube fluorescent. Sa lumière nous paraît blanche, mais l'observation du spectre fait apparaître des raies en plus du spectre continu (figure 5).

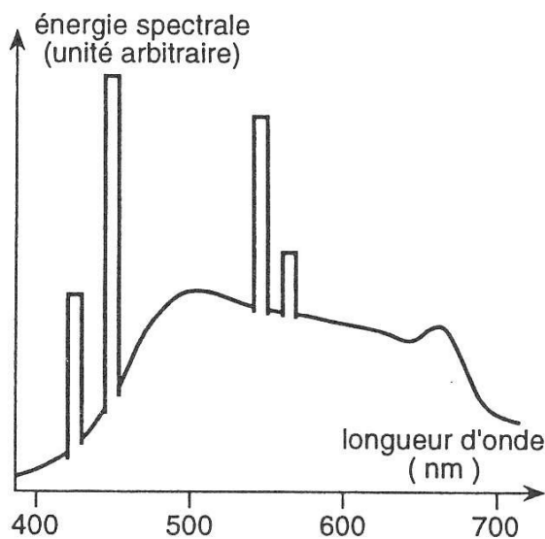


Figure 5 – Spectre typique obtenu avec un tube fluorescent. Le spectre semble est une superposition d'un spectre continu avec des raies. © Sextant

Déterminer les longueurs d'ondes des raies. On aura noté, lors de la préparation, les valeurs tabulées des raies du mercure données par le Sextant

Raies du mercure ⚡ Sextant p.4

Élément	Longueur d'onde (nm)	Couleur
Mercure (Hg)	365,02	ultraviolet
	404,66	violet
	435,83	violet
	546,07	vert
	576,96	doublet jaune
	579,07	

Nous en déduisons que les raies observées sont dues à la présence de mercure. Comment expliquer la présence du spectre continu ?

C'est la **fluorescence** : la poudre déposée sur la paroi du tube absorbe un rayonnement à une longueur d'onde donnée et réémet à une autre longueur d'onde. Mais comment ? D'après ce que nous avons vu précédemment, absorption et émission devraient se correspondre en termes de fréquence (écart d'énergie), donc de longueur d'onde dans un milieu donné !

La fluorescence consiste à absorber un photon d'énergie E_a , puis de réaliser une transition non radiative (transfert sous une autre forme d'énergie, vibrationnelle par exemple) avant d'émettre un photon d'énergie $E_e < E_a$ par émission spontanée. La variété des transitions non radiatives permet d'obtenir un spectre continu.

→ La fluorescence combine absorption et émission.

→ Le spectre du tube est la superposition du spectre du mercure et du spectre de fluorescence.

Autre cas de fluorescence : un Schweppes² à la lumière noire. *What did you expect?*

Conclusion

- Les interactions entre lumière et matière peuvent être de plusieurs natures.
- L'émission spontanée nous a permis de souligner la quantification des niveaux électroniques.
- L'émission induite est utilisée dans les lasers. Ils fournissent un rayonnement fortement monochromatique grâce à la cavité de Fabry-Pérot. Leurs applications sont nombreuses : en classe pour les premiers réglages d'un interféromètre de Michelson, pour Virgo ... Les lasers He-Ne étaient même utilisés dans les anciens lecteurs de code-barre.
- L'absorption, phénomène "inverse" de l'émission, est très utile en chimie (Beer-Lambert, spectroscopie IR ...). La couleur des surfaces autour de nous est également due à l'absorption.
- La fluorescence combine plusieurs de ces phénomènes, dans l'exemple du tube, permet de fournir une lumière blanche à l'œil avec un spectre presque entièrement dans le visible, ce qui permet de limiter les pertes d'énergie : le rayonnement est *utile*.

Ouverture : La matière peut également modifier la polarisation de la lumière, ce qui est traité dans un autre montage³.

2. Il me semble que les Schweppes ne contiennent pas tous de la quinine, et ne donneront donc pas de résultat.

3. MP13