

# MP 11 – ÉMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIÈRE

24 novembre 2017

*On me voit, on me voit plus, on me voit un peu, on me voit plus, on me voit.*  
CARTAPUS

Quentin MARSAL & Léa LACHAUD

## Commentaires du jury

**2014, 2015, 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.

**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.

## Bibliographie

- ✍ Duffait, d'optique bien sûr
- ✍ Sextant
- ✍ "Jolidon"

## Expériences

- ☞ Flamme du sodium
- ☞ Mesure de la constante de RYDBERG
- ☞ Vérification de la loi de BEER-LAMBERT
- ☞ Fluorescence de la rhodamine

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Spectre de raies d'émission : Mesure de la constante de Rydberg</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Spectre d'absorption continu : Vérification de la loi de Beer-Lambert</b>	<b>3</b>
2.1	Vérification de la dépendance en concentration . . . . .	4
2.2	Dépendance en la longueur de la cuve . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Fluorescence de la Rhodamine</b>	<b>5</b>

## Introduction



- **Résonance en absorption du sodium** : On utilise une ampoule contenant du sodium, placée dans un four pouvant atteindre  $300^\circ$  (ne pas faire fonctionner le four trop longtemps au-delà de  $200^\circ$ ). En chauffant, le sodium se vaporise et emplit l'ampoule. On fait passer un faisceau de lumière blanche à travers la vapeur, puis on le condense sur une fente en sortie de l'ampoule. On fait l'image de la fente sur un écran, et on intercale un PVD. A suffisamment haute température, on observe une raie noire nette sur le spectre de la lumière blanche à niveau du doublet du sodium. La fente doit être suffisamment fine pour avoir une raie nette, mais pas trop pour avoir suffisamment de luminosité. Contrôler la température du four à l'aide d'un thermocouple.
- **Spectre de raies d'émission du mercure** : Sur le montage précédent, on enlève le four et l'ampoule au sodium et on remplace la lampe QI par une lampe spectrale au mercure. On observe au moins 4 raies du spectre d'émission du mercure (violet, vert, et le doublet jaune). Les autres sont visibles en regardant très près mais leur intensité est faible. Cette manip est très simple mais illustrative, et elle permet d'introduire la manip Rydberg.

## 1 Spectre de raies d'émission : Mesure de la constante de Rydberg

➤ DUFFAIT, p. 134

Les niveaux d'énergie atomique des hydrogénoïdes sont donnés par :

$$E_n = -\frac{E}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (1)$$

Lors d'une desexcitation par émission d'un photon, l'énergie de ce dernier est donnée par :

$$\frac{hc}{\lambda} = E \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2)$$

On en déduit la formule de RITZ :

$$\frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (3)$$

Où  $R_H$  est la constante de RYDBERG. Elle vaut :

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{M_e}{M_H}}$$

où  $R_\infty = 109\,737 \text{ cm}^{-1}$ .

Les transitions donnant lieu à une émission dans le visible sont les transitions  $m \rightarrow n$ , avec  $n = 2$  (Série de BALMER) et  $m = 3, 4, 5$ . En déterminant précisément les longueurs d'onde correspondantes à l'aide d'un spectromètre, on peut remonter à la valeur de  $R_H$ .



### Mesure de la constante de Rydberg

➤ Duffait, p.134

⊖ 10 min

On utilise une lampe à vapeur d'eau "lourde" ( $D_2O$ ), en face de laquelle on place l'entrée de la fibre optique qui mène au spectromètre. Avec une lentille, on fait l'image de l'ampoule, qui est suffisamment fine pour se passer de fente, sur la fibre. On règle l'inclinaison de la fibre pour obtenir le maximum de signal en sortie du spectromètre (pour le gros spectro Ulice, le logiciel à utiliser est SPID-HR ; pour le spectro plus récent de chez Ocean Optics, il faut utiliser SpectraSuite). On observe le spectre de raies d'émission du deutérium, soit quelques pics.

L'ampoule contient du deutérium, et non de l'hydrogène, ce qui a théoriquement un effet sur la mesure, puisque la constante de RYDBERG est différente  $R_H$ , mais qui n'est pas mesurable ici compte tenu des incertitudes. L'avantage du deutérium est qu'il est plus lourd, ce qui limite la diffusion à travers les parois de l'ampoule et prolonge la durée de vie de l'ampoule.

On mesure :

$m$	3	4	5
$\lambda_{2,m}$	$655 \pm 2 \text{ nm}$	$486 \pm 2 \text{ nm}$	$434 \pm 1 \text{ nm}$

Un ajustement affine de  $\lambda_{2,m}$  en fonction de  $1/m^2$  donne une mesure de  $R_D$  :

$$R_D = 109\,600 \pm 300 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

Les valeurs tabulées pour l'hydrogène et le deutérium sont différentes. Elles valent :

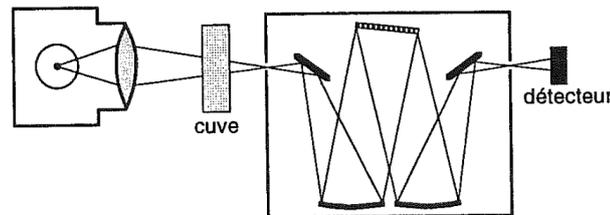
$$R_H = 109\,677 \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

$$R_D = 109\,707 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

La constante de RYDBERG fait en effet intervenir la masse du noyau de l'hydrogéoïde. Or le noyau du deutérium contient un neutron de plus que celui de l'hydrogène, ce qui conduit à un décalage entre les deux constantes, non mesurable ici.

### Remarque : Principe et étalonnage du spectromètre à réseau

Le spectromètre à réseau repose sur deux éléments principaux : un réseau par réflexion, et un capteur CCD sur lequel est projeté le spectre de la lumière à analyser. Le pas du réseau et le nombre de pixels du capteur déterminent la résolution spectrale du dispositif.



Avant toute utilisation, le spectromètre nécessite d'être étalonné. Autrement dit, on doit associer une longueur d'onde à chaque pixel. Pour cela, on relève les pixels correspondant aux longueurs d'onde pour une lampe dont les raies sont connues, et on utilise la relation pixel- $\lambda$  ainsi établie pour déterminer les raies de la lampe à étudier. Attention, la lampe étalon doit être choisie de manière à posséder des raies d'émission dans le domaine du spectre de la lampe à étudier. Ici, la lampe étalon utilisée est une lampe à mercure, car son spectre contient des raies entre 435 nm à 570 nm, ce qui englobe les raies de l'hydrogène à mesurer.

## 2 Spectre d'absorption continu : Vérification de la loi de Beer-Lambert

La loi de BEER-LAMBERT est très utilisée en chimie pour mesurer la concentration d'une espèce colorée en solution. Elle énonce que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la fois à la concentration de l'espèce étudiée, et à la longueur de solution traversée par la lumière :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = [\epsilon] \lambda l c \quad (7)$$

Pour étudier l'absorbance d'une solution, la première étape consiste à repérer la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'espèce étudiée. Pour cela, on réalise le spectre d'absorption de la solution. Pour le permanganate de potassium, la longueur d'onde d'absorbance maximale est :

$$\lambda = 525 \text{ nm}$$

On se placera à cette longueur d'onde pour toutes les mesures d'absorbance qui vont suivre. Cela permet à la fois de réduire l'incertitude relative sur l'absorbance et d'assurer de moindres dégâts en cas d'erreur sur la longueur d'onde émise (ce deuxième avantage nous est inutile ici puisqu'on ne travaille pas avec un monochromateur mais avec une lampe quartz-iode, on n'a pas d'erreur sur la longueur d'onde émise puisqu'on les émet toutes).

## 2.1 Vérification de la dépendance en concentration



### Dépendance en concentration

🔗 Tout bon bouquin d'optique, et même... de CHIMIE ☹ 10 min

L'expérience est très classique et décrite dans le Duffait, le Sextant, les polys de TP, les polys de montage... Dans cette manip, on n'utilise pas un spectrophotomètre (ce que l'on fait habituellement en chimie pour déterminer directement l'absorbance) mais un spectromètre classique (Ulice ou Ocean Optics). Pour mesurer l'absorbance d'une solution, il faut connecter la fibre optique du spectromètre à une cellule spectrophotométrique (petit boîtier noir qui contient une lampe et un endroit où placer la cuve). Pour les spectro Ulice, choisir "afficher en absorbance" dans les paramètres d'acquisition de SPID-HR pour observer le spectre d'absorbance, et passer en mode "Beer-Lambert" pour réaliser une échelle de teintes.

On prépare plusieurs solutions de permanganate de potassium, de concentrations échelonnées entre  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . On met le tout dans des cuves de spectro, et on mesure l'absorbance. La largeur des cuves est mesurée à la règle :

$$l = 1.00 \text{ cm} \pm 0.05 \text{ cm}$$

Par une régression linéaire, on obtient :

$$[\epsilon]_{\lambda=525 \text{ nm}} = (2210 \pm 40) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Ceci est à comparer à la valeur tabulée de  $[\epsilon]_{\lambda=525 \text{ nm}} = 2250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

## 2.2 Dépendance en la longueur de la cuve

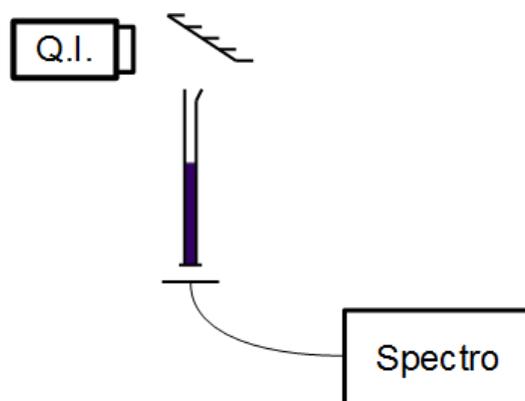


### Absorbance d'une cuve à longueur variable

🔗 Anciens polys du MP11 ☹ 5 mins

Cette expérience est un peu moins classique, mais elle correspond aux appréciations des Jurys, en ce qu'on vérifie toutes les dépendances de la loi, on l'exploite "à fond". La manip n'est pas très compliquée à monter, attention à bien diluer la solution pour rester dans le domaine de validité de Beer-Lambert (typiquement pour le permanganate, on perd la linéarité à partir de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le principe de la mesure est exactement le même que précédemment : on va mesurer l'absorbance pour différentes longueurs de "cuve", puis déterminer la pente de la droite ainsi trouvée et en déduire une seconde estimation du coefficient d'extinction molaire des ions  $\text{MnO}_4^-$ .



Le diamètre de l'éprouvette est mesuré au pied à coulisse :

$$d = (22.30 \pm 0.05) \text{ mm}$$

Il y a dans cette manip une petite ambiguïté sur la définition du blanc. En effet, de manière analogue à ce qu'on a fait pour l'étude en concentration, il faut se défaire de toutes les sources de perte d'intensité autres que la solution.

Pour faire le blanc en longueur, on mesure l'intensité traversant le dispositif quand l'éprouvette est vide. On fixe ainsi  $A(l = 0) = 0$ . Cependant, on voit que la courbe obtenue ensuite est affine, d'ordonnée à l'origine positive. Ceci est dû au saut d'absorbance qui a lieu lorsqu'on rajoute la première goutte de solution : on est toujours à hauteur quasi-nulle alors que l'absorbance a nettement augmenté. Il ne faut pas tenir compte de cette ordonnée à l'origine pour l'exploitation de la pente. On aboutit cette fois à :

$$[\epsilon]_{\lambda=525 \text{ nm}} = (2660 \pm 300) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Il s'agit d'une méthode bien moins précise que la précédente, du fait de la grande incertitude sur le volume contenu dans l'éprouvette. D'autre part, on surestime très largement l'absorptivité de la solution (malgré la grande incertitude), ce qui est probablement dû à une erreur sur la concentration de celle-ci.

### Remarque

Aux grands volumes, on observe le même type de saturation qu'aux grandes concentration. Pas d'explication plus précise que "c'est parce que la saturation s'exprime sur le nombre de particules "vues" par la lumière incidente". Si vous avez mieux, n'hésitez pas !

↓ Nous avons vu jusqu'ici les phénomènes d'émission et d'absorption séparément. Cependant, il existe certaines substances, appelées fluorophores, capables d'absorber puis de réémettre un rayonnement : c'est la fluorescence.

### TR : Résonance de fluorescence du sodium

On utilise le même four qu'en introduction, cette fois éclairé par une lampe spectrale au sodium. Autour de  $180^\circ - 200^\circ$ , la vapeur de sodium se trouble et émet une lumière jaune pâle : elle entre en résonance de fluorescence. On parle de résonance car on excite la vapeur à la longueur d'onde qui correspond exactement à l'écart énergétique entre son état fondamental et son premier état excité. Remarquer que ceci est un cas particulier : **la plupart du temps, l'émission et l'absorption s'effectuent à des longueurs d'onde différentes** → rhodamine.

## 3 Fluorescence de la Rhodamine

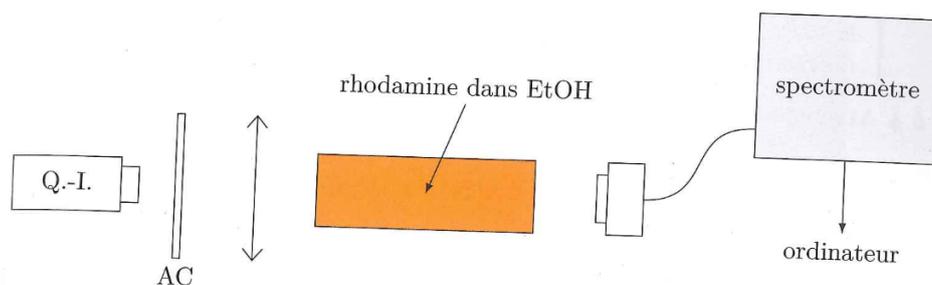
La règle de STOKES stipule que la longueur d'onde de l'émission fluorescente est toujours supérieure ou égale à la longueur d'onde d'absorption. Ceci s'explique par le fait qu'avant de réémettre le rayonnement qu'elles ont absorbé, les particules fluorophores subissent des transitions non-radiatives, c'est-à-dire des désexcitations (causées par les collisions) vers des niveaux vibrationnels inférieurs, avant de revenir à l'état fondamental en émettant un photon. C'est la variété de ces transitions vibrationnelles qui rend le spectre de fluorescence continu, même lorsqu'on excite le fluorophore avec une lumière monochromatique (à condition que la longueur d'onde d'excitation soit contenue dans la bande d'absorption du fluorophore). Un fluorophore donné possède donc deux longueurs d'ondes caractéristiques : une longueur d'onde d'absorption maximale et une longueur d'onde d'émission maximale (a priori supérieure à la première). On se propose ici de déterminer ces deux longueurs d'onde dans le cas de la rhodamine.

### Fluorescence de la rhodamine

↗ JOLIDON p. 341, Sextant p. 225

⊖ 10 min

On éclaire une cuve contenant une solution diluée de rhodamine à l'aide d'une lampe quartz-iode. En plaçant un écran après la cuve, on voit une tache rouge car la rhodamine absorbe dans le vert. En focalisant le faisceau au niveau de la cuve et en regardant depuis le côté, on voit une traînée jaune dans la solution : la rhodamine est fluorescente, et sa longueur d'onde d'émission se situe dans le jaune (supérieure à la longueur d'onde verte d'absorption). En remplaçant l'écran par l'entrée de la fibre d'un spectromètre, on peut mesurer précisément ces deux longueurs d'onde. Attention à suffisamment diluer la solution, car si elle est trop concentrée, la lumière incidente est vite absorbée en entrée de la cuve et on ne voit pas la traînée jaune sur toute sa longueur.



A l'aide du spectromètre, on mesure :

$$\lambda_{abs} = 529 \pm 1 \text{ nm}$$

$$\lambda_{fluo} = 556 \pm 1 \text{ nm}$$

A comparer avec les valeurs tabulées :

$$\lambda_{abs} = 529.8 \text{ nm}$$

$$\lambda_{fluo} = 556.4 \text{ nm}$$

## Conclusion :

Ce montage nous a permis de mettre en évidence les spectres d'émission et d'absorption de quelques éléments, mais aussi d'en constater la variété : du spectre de raies d'émission discret de l'hydrogène au spectre d'absorption continu du permanganate en passant par le spectre d'émission continu de la rhodamine. On aurait tout aussi bien pu évoquer :

- Le rayonnement du corps noir, dont le spectre d'émission suit les lois de Planck et Stefan <sup>1</sup>.
- L'émission stimulée dans les lasers.

## Commentaires, opinions, regrets :

1. Il y a débat sur le fait que cette mesure se morde la queue ou pas : l'expérience "classique" consiste à déterminer la température du corps étudié à l'aide d'un pyromètre optique, instrument basé sur la loi de STEFAN. Si vous voulez vous faire votre propre opinion consultez le DUFFAIT (qui la présente) d'une part, et M. FARIZON d'autre part. Le poly de l'année 2015-2016, présente lui un avis équilibré.