

MP11 ÉMISSION ET ABSORPTION DE LA LUMIÈRE

28 novembre 2019

Aronica Vincenzo & Ramborghi Thomas

Remarque : Il s'agit d'une reprise de la leçon de Florine Dubourg légèrement modifiée pour être remis à ma sauce.

Questions et commentaire du Jury

Cf fin du poly

Bibliographie

- ♣ *Le Jolidon* → Toujours notre bible en tête de liste. La partie sur la constante de Rydberg et la partie sur la fluorescence de la rhodamine (remplacé par la fluorescéine) sont très bien expliqué dans le Jolidon respectivement page 352 et page 341.
- ♣ *Optique Physique, Taillet* → Théorie sur l'émission de la lumière
- ♣ *Expériences d'optique à l'agrégation de sciences physiques, Duffait* → Fonctionnement des lampes p11
- ♣ *Mécanique quantique, Cohen-Tannoudji* → partie C du chapitre VII du tome 1 pour un complément théorique sur l'atome d'hydrogène.

Expériences

- ♣ *Manip qualitative directrice de la leçon : Spectre d'une lampe à mercure*
- ♣ Vérification de la loi de Beer-Lambert en concentration
- ♣ Mesure de la constante de Rydberg
- ♣ Observation de la fluorescence de la fluorescéine

Table des matières

1 Étude de l'absorption : la loi de Beer-Lambert	1
2 Émission : mesure de la constante de Rydberg	3
3 Absorption et émission : le cas de la fluorescence	4
3.1 Absorption	4
3.2 Fluorescence	5

Introduction

Les phénomènes d'absorption et d'émission de la lumière font partie du quotidien : les lampes, la vision des couleurs... nous allons nous intéresser un peu plus en détails à ces questions.

Qualitatif

On prend une lampe à mercure, et on intercale une cuve remplie de MnO_4^- entre la lampe et l'écran. On constate que l'intensité lumineuse est atténuée par le passage dans la cuve : c'est l'absorption.

1 Étude de l'absorption : la loi de Beer-Lambert

⚡ JFLM

Commençons par le plus intuitif : l'absorption. Quand un rayon lumineux traverse un milieu transparent, une partie de ses photons est absorbée. On définit la transmittance par :

$$T = \frac{I_{transmise}}{I_{incidente}} \quad (1)$$

ainsi qu'une autre grandeur, l'absorbance, définie par :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I_{transmise}}{I_{incidente}}\right) \quad (2)$$

La loi de Beer-Lambert, valable pour les solutions colorées diluées, s'écrit de la façon suivante :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (3)$$

Avec l la longueur de la cuve contenant la solution, C la concentration de l'espèce en moles par litres, et ϵ_{λ} le coefficient d'extinction molaire, qui dépend de la longueur d'onde λ , de l'espèce étudiée et de la température (on va négliger la dépendance en température sur le reste de l'étude, en partant du principe qu'une variation de quelques degrés de la température ambiante a un impact trop faible pour être mesuré ici).

Attention aux unités !

Dans la littérature, le coefficient d'extinction molaire est généralement donné en moles par **cm**.

Ici, on va utiliser le permanganate de potassium MnO_4^- comme espèce colorée, et on se place à la longueur d'onde de travail $\lambda = 525nm$, qui correspond au maximum d'absorption du permanganate. Ce choix est effectué pour 2 raisons : il permet d'une part d'avoir une sensibilité maximal. En effet elle est définie par la relation :

$$\frac{dA}{dC} = \epsilon_{\lambda} l \quad (4)$$

et ϵ_{λ} est maximal pour $\lambda = \lambda_{A_{max}}$. D'autre part, cette valeur permet d'avoir une erreur minimale sur la mesure de l'absorbance si la longueur d'onde produite par le spectrophotomètre n'est pas tout à fait celle annoncée. En effet par définition la dérivée de la fonction s'annule au max.



Loi de Beer-Lambert en concentration

⚡ JFLM de chimie, tome 1 page 129).

⊖ durée

On utilise la cellule spectrométrique de la collection (P17.22) et le spectromètre SPID HR (P17.24) plutôt qu'un spectrophotomètre commercial de chimie. Le spectromètre aura été préalablement étalonné en préparation à l'aide d'une lampe à mercure (P1.13)^a. L'expérience est également tout à fait réalisable avec du Cu^{2+} . On fait un blanc, puis on mesure l'absorbance à 525nm d'une solution de MnO_4^- d'une concentration prise entre 10^{-3} et 10^{-5} moles par litre. D'autres mesures ont été prises en préparation, afin d'avoir une droite. Une jolie régression linéaire et une mesure (à la règle) de l plus tard, on a notre coefficient d'extinction molaire.

Autre manip possible

Faire la dépendance en longueur) l'aide du laser + traitement de l'atténuation du faisceau sous ImageJ (cf retour). Ça a l'avantage de ne pas nécessiter de dilutions avec de la verrerie de chimie et de montrer une parfaite maîtrise de l'outil informatique. (mais non testé)

^a. Ceci n'est pas optionnel. Ou au moins, vous devez avoir vérifié que l'étalonnage précédent est encore bon. De même, il faut impérativement connaître le fonctionnement du spectro pour les questions.

La valeur tabulée du coefficient d'extinction molaire est $\epsilon_{525nm}^{tab} = 2.250.10^3 L.mol^{-1}.cm^{-1}$

Incertitudes : Les incertitudes venant de la dilution sont prises directement sur les verreries utilisées. En appelant C_m et V_m respectivement la concentration et le volume de la solution-mère, avec C_f et V_f pour la solution diluée, on a $C_m.V_m = C_f.V_f$. En utilisant la formule de propagation des incertitudes, on obtient :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_m}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_m}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_f}{V_f}\right)^2} \quad (5)$$

Ces incertitudes sont rentrées sur Regressi pour tracer la courbe. On rajoute les incertitudes du spectro, aussi.



On a fait le plus intuitif, maintenant intéressons-nous à l'émission.

Qualitatif

On reprend la lampe à Mercure, et cette fois on projette l'image d'une fente sur un écran, en intercalant un PVD. On constate l'existence d'un spectre de raies.

2 Émission : mesure de la constante de Rydberg

Quand un atome reçoit de l'énergie, il entre dans un état excité en passant de son niveau d'énergie initial à un niveau d'énergie supérieur. Puis il va se désexciter de manière spontanée, en lâchant au passage un photon dont la fréquence est proportionnelle à la différence énergétique entre les niveaux via la constante de Planck : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.

Les longueurs d'ondes de la lumière émise par un gaz dépendent donc des niveaux d'énergie des atomes constituant le gaz : on observe un spectre de raies.

Et dans le cas de l'hydrogène, on a une formule bien pratique pour obtenir l'énergie d'un niveau :

$$E_n = -\frac{R_H hc}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV \quad (6)$$

C'est la constante de Rydberg R_H qu'on va mesurer, mais on cherchera à retrouver la valeur de 13,6eV en calculant $R_H hc$ et en le mettant dans les bonnes unités¹.

La longueur d'onde de la désexcitation d'un atome de l'état m à l'état $m < n$ se fait naturellement selon la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (7)$$

À chaque nombre m correspond une série. Celle située dans le visible a un nombre $m = 2$ et est appelée série de Balmer² :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (8)$$

Avec n variant entre 3 et 6 dans le visible.



Mesure de la constante de Rydberg

📖 Jolidon page 352

⌚ 10 min

On focalise la lumière de la lampe à hydrogène (P1.15/1) sur l'entrée d'un spectromètre SPID HR (marque Ulice, gros bloc gris), on identifie les raies en sachant vaguement où elles doivent se trouver, et on les mesure précisément. Longueurs d'onde attendues :

- $\lambda_{n=3}^{tab} = 656,27nm$
- $\lambda_{n=4}^{tab} = 486,13nm$
- $\lambda_{n=5}^{tab} = 434,05nm$
- $\lambda_{n=6}^{tab} = 410,17nm$

1. Il faut diviser par $1,602.10^{-19}$ pour mettre la valeur en eV. Mais ça vaut le coup, car cette valeur de 13,6 est assez connue.

2. La série $n=1$ est la série de Lyman, et celle de $n=3$ est la série de Paschen. Puis de 4 à 6 respectivement : Brackett, Pfund et Humphreys.

La dernière ($n=6$) est plus difficile à observer en pratique, ça dépend de la résolution du spectromètre. N'oubliez pas de moyenner sur plusieurs acquisitions, d'augmenter le temps d'intégration sans saturer, etc, pour bien utiliser le spectro. On trace ensuite $\frac{1}{\lambda}$ en fonction de $\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}$. La valeur de la pente permet de remonter à la constante de Rydberg de l'hydrogène tabulée à :

- $R_H^{tab} = 1,09677 \cdot 10^7 m^{-1}$

Incertitudes : le spectro a environ 1nm de résolution, et la mesure "au pointeur" sur le spectre n'est pas très propre non plus, on peut rajouter quelques nm ?.

Note : R_y, R_∞, R_H ?

Je m'étais posée la question pour les notations. Du coup : $R_y = hcR_\infty$ et

$$R_H = \frac{R_y}{1 + \frac{m_{\text{électron}}}{m_{\text{proton}}}} \quad (9)$$

Avec R_H la constante associée spécifiquement à l'hydrogène, qui nous est donnée par le coefficient directeur de la droite qu'on vient de tracer.

Note 2

En réalité, la "lampe à hydrogène" contient aussi du deutérium, plus lourd, qui s'échappe moins facilement à travers les parois de l'ampoule, ce qui prolongue la durée de vie de l'objet. On mesure donc la constante de Rydberg correspondant au deuterium, mais la variation relative est de l'ordre de 1/4000, ce qui est en-dessous de la résolution du spectro (mais pas inaccessible pour un Fabry-Perot... ce qui peut être l'objet d'une autre expérience, détaillée dans le Fruchart-Lidon-etc si je me souviens bien)

↓
 Bien ! On a vu un exemple d'absorption et d'émission... Mais est-ce que les deux phénomènes peuvent se combiner ?

Qualitatif

On reprend la lampe à Mercure avec le PVD, et cette fois on utilise une feuille blanche pour voir les raies dans le domaine ultra-violet : le papier contient des agents azurants qui absorbent dans l'UV et ré-émettent dans le bleu (visible) : c'est de la fluorescence.

3 Absorption et émission : le cas de la fluorescence

Un matériaux fluorescent est capable d'absorber de la lumière d'une certaine couleur et d'émettre en retour une lumière de couleur différente. On rencontre des objets fluorescents dans la vie quotidienne comme par exemple les surligneurs, ou les feuilles de papiers. La fluorescence est également utilisée en recherche comme par exemple la microscopie en fluorescence en biologie.

Le principe de la fluorescence est basé sur des phénomènes d'absorption et d'émission spontanée. Le fluorophore est excité par une lumière de pulsation ω_a correspondant à l'écart entre le niveau fondamental et un des sous-niveaux vibrationnels du premier état excité. Des transitions non radiatives ont alors lieu, ce qui va amener la molécule vers un l'état vibrationnel le plus bas. L'émission spontanée d'un photon de pulsation ω_f ramène la molécule dans l'état fondamental. Ceci constitue le phénomène de fluorescence.

Du fait des relaxations non radiatives, le photon émis lors de la fluorescence est a une longueur supérieure ou égale à la longueur d'onde d'absorption, ceci correspond à la loi de STOKES. Nous allons donc illustrer la loi de STOKES en étudiant la fluorescence d'un colorant fluorescent : la fluorescéine.

Remarque : les années précédentes utilisaient la rhodamine, composé très toxique qui ne pourra pas être emmené aux oraux. Un autre centre de préparation utilise une cuve de rhodamine hermétique qui permet de rendre l'expérience plus sécurisée. Il sera alors possible de l'utiliser le jour J si bien sur il l'envoie encore cette année ; ce qui est un pari risqué ! D'où la fluorescéine en plan B.

3.1 Absorption

Remarque : Je ne pense pas réaliser pas cette expérience à l'oral car je pense être un peu juste en temps et je trouve que les résultats obtenus ne sont pas super. Le spectre de la fluorescéine est beaucoup moins beau (piqué) que celui de la rhodamine. Je laisse cependant le protocole expérimentale au cas où.



Fluorescence de la fluorescéine

🔗 Jolidon page 341

⌚ 9min

- Réaliser le dispositif représenté sur le schéma 3.1. (utiliser le spectromètre SPID HR (marque Ulice, gros bloc gris) avec la fibre optique tenue par une pince au plus près de la paroi (l'intensité émise sur les cotés étant très faible, le placement doit être réalisé très soigneusement).
- Éclairer la cuve (P10.47) remplie d'éthanol (sans fluorescéine) avec une lampe QI suivie d'un filtre anticalorique
- Réaliser le spectre de référence
- Remplacer la cuve de référence par la cuve contenant la fluorescéine ^a
- Réaliser le spectre d'absorption de la solution en soustrayant le spectre de référence

a. Elle nous est donnée sous forme de solution aqueuse et il n'y a donc pas de dilution à réaliser.

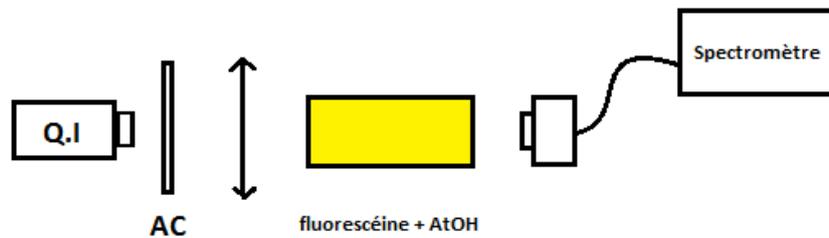


Figure 3.1 : Dispositif d'étude de l'absorption.

On obtient un spectre d'absorption dont la partie dans le visible à une absorbance significative significative pour des longueurs d'onde $\lambda_{abs} < 550\text{nm}$.

La fluorescéine absorbe donc dans le bleu. Pour étudier la fluorescence, il faut donc exciter le colorant à longueur d'onde où il absorbe. On éclaire donc la cuve avec un laser bleu (ou vert à 532 nm si l'intensité est trop faible avec le bleu).



3.2 Fluorescence



Absorption de la rhodamine

🔗 M.Fluchart

⌚ 9min

- On reprend le dispositif représenté sur le schéma 3.1, en remplaçant la QI par un laser vert (P5.26) (Nd :YAG à 532 nm) et en plaçant le spectromètre sur le côté de la cuve, pour observer le côté du faisceau.
- Réaliser le spectre de la lumière émise par fluorescence.

On obtient un pic d'absorption à une longueur d'onde différente de celle incidente \Rightarrow Le pic de fluorescence est séparé du pic d'absorption \Rightarrow Loi de Stokes vérifiée!

Conclusion

Les différents phénomènes que nous avons vu ont de nombreuses applications pratiques. Ainsi, l'absorption permet de faire de la spectroscopie en chimie (IR pour les liaisons, et UV-visible pour les mesures de concentration) pour effectuer des mesures non destructives. Les émissions en spectres de raies donnent, par l'analyse du spectre, la composition d'une étoile par exemple. Quant à la fluorescence, elle a de nombreuses applications en biologie pour marquer des cellules.

Nous aurions également pu parler de l'émission stimulée qui est le principe du laser (light amplification by stimulated emission of radiation), mais cela pourra faire l'objet d'un prochain cours.

Culture générale : la fluorescence en biologie

Vu que la conclusion parle des applications de la fluorescence en biologie, quelques mots sur différents principes :

- on peut utiliser des anticorps avec des fluorochromes (molécules fluo) pour marquer spécifiquement des protéines et ainsi observer leur présence et leur emplacement dans une coupe de tissu cellulaire (notamment pour le microscope confocal, dans lequel on excite les fluorophores par un laser et on recueille la lumière réémise pour former une image. La particularité du confocal est que le détecteur balaie sur des zones très focalisées et peut reconstituer une image 3D de l'objet étudié : voir la page wikipedia pour plus d'explications)
- lors de la création d'un OGM, on veut être sûr que la séquence ADN a bien été insérée dans les cellules. Pour cela, on rajoute une séquence codant pour un fluorophore : les cellules modifiées seront fluorescentes, donc facilement repérables. (exemple de fluorophore facile à retenir : la GFP (Green Fluorescent Protein))

Remarque

Il existe dans la collection un laser transparent He-Ne, pour lequel on peut observer que dans la cavité, il y a les longueurs d'onde d'émission de l'hélium et du néon, alors que le faisceau en sortie est particulièrement monochromatique. Il n'y a pas d'expérience quantitative à faire là-dessus, mais ça peut faire un exemple qualitatif d'émission stimulée.

Autre remarque

Les plans d'années précédentes incluaient une mesure de la loi de Stefan du corps noir (cf poly de 2016 pour des remarques sur les différents montages possibles)

Questions du Jury

- Comment pourriez vous mettre mieux en évidence l'absorption de KMnO_4 de façon qualitative? -> faire le spectre de raies avant d'interposer la cuve pour montrer que seules quelques raies disparaissent.
- Où faite vous l'image du filament de la lampe QI?
- A quoi correspond le temps d'acquisition?
- Commentez la largeur des raies de l'H?!
- Quelle est la différence entre les lampes haute et basse pression?
- A quoi correspondent les pics du spectre IR de l'H?
- Différence entre émission stimulé et spontanée?
- Qu'est ce qui caractérise la qualité spectrale d'un laser?
- Distance entre deux ventres pour une onde stationnaire?
- Expression d'une onde stationnaire?
- Combien de longueurs d'onde dans une cavité d'un laser?
- Comment vous pouvez mettre en évidence l'existence de plusieurs longueurs d'onde dans une cavité?

Commentaires du Jury

- Mettre des lunettes pour la lampe au mercure (à vérifier...)
- Attention à la fibre optique, ne pas la manipuler brusquement
- Enlever la cuve de la cellule spectrophotométrique
- On peut traiter la loi de Beer Lambert en faisant passer un laser dans la cuve, et de prendre ladite cuve en photo pour la traiter sous imagej (observer l'atténuation en fonction de la longueur)
- On peut comparer le spectre d'une lampe à mercure et le spectre d'un tube fluorescent

Manip surprise

- Mettre en évidence les modes de résonance dans un câble coaxial. (il faut calculer un ordre de grandeur des fréquences de résonance, puis utiliser la fonction sweep du GBF pour balayer ces fréquences, et afficher ça à l'oscillo)