
SPECTROSCOPIES

Niveau

Commentaires du jury

— *prout*

Bibliographie

— Jean-Louis Basdevant et Jean Dalibard

pré-requis

- Distribution de Maxwell des vitesses
- Effet Doppler
- formalisme hamiltonien de la mécanique quantique
- Optique géométrique
- Diffraction
- Interféromètre de Michelson

Expériences

—

Table des matières

1	Spectre de raie : Pourquoi étudier des spectres	2
1.1	Principe d'émission	2
1.2	Modèle quantique	2
1.3	Elargissement spectral	4
1.3.1	Elargissement naturel	4
1.3.2	Elargissement Doppler	4
1.3.3	Elargissement collisionnel	5
1.3.4	Bonus : effet Stark	5
1.3.5	Bonus : effet Zeeman :	5
2	Comment analyser un spectre ?	5
2.1	Le prisme	5
2.2	Le réseau	5
2.3	Spectromètre commercial	7
3	Utilisation des interférences : Spectrométrie par transformé de Fourier	9
3.1	Cohérence et transformé de Fourier	9
3.2	En pratique	10
4	RMN	11

Introduction

Au cours de vos séances de TP, vous avez utilisé différentes sources lumineuses. A l'oeil, elle semble différentes.

On commence par placer des filtre devant les sources. Parfois il reste de la lumière parfois non.

La spectroscopie s'intéresse à étudier le spectre d'une source, c'est à dire les longueurs d'ondes la constituant.

On montre des spectres avec un prisme à vision directe ou avec un réseau Vidéo On dit que l'on va étudier comment faire cela. (mais bon tout le monde à déjà vu un prisme)

On observe que l'on peut séparer en deux catégories :

- Les sources à incandescence pour lesquelles la lumière est émise par un corps chaud à température élevée, comme par exemple les lampes quartz-iode. Elles ont un spectre d'émission continu.
- Les sources dites à luminescence, ce sont les lampes spectrales et les LASERS par exemple. La lumière est émise par des atomes et le spectre d'émission de ces sources est composé de raies discrètes. Dans cette leçon, nous allons nous intéresser à ce deuxième type de sources lumineuses, celles pour lesquelles la lumière émise dépend de la nature des atomes mis en jeu et non pas de la température d'un filament

L'étude de ses comportement permet de sonder la matière. Les études spectrales ont par exemple permis d'ouvrir le champ à la mécanique quantique, quand l'observation du spectre des sources en équilibre thermique ne respectait pas la loi de Rayleigh Jeans : C'est la catastrophe ultraviolette.

Ici nous allons plus spécifiquement nous intéresser au spectre de raie

1 Spectre de raie : Pourquoi étudier des spectres

1.1 Principe d'émission

Système : On considère une collection de N atomes. Les atomes étudiés seront réduits à deux niveaux d'énergie, non dégénérés, notés 1 et 2. La matière est donc un ensemble de N atomes avec N_1 atomes dans l'état 1 et N_2 atomes dans l'état 2, tels que $N = N_1 + N_2$. C'est le processus par lequel un atome excité au niveau E_2 se désexcite vers le niveau E_1 , de manière spontanée. Faire un dessin avec des niveaux d'énergie et des flèches. Il vérifie plusieurs propriétés :

Conservation de l'énergie : La fréquence du photon est donnée par $h\nu = E_2 - E_1$. L'énergie est donc conservée lors de l'émission.

Phénomène aléatoire : le photon émis a une phase, une direction et une polarisation aléatoire. On dit que l'émission spontanée est incohérente et isotrope.

Cas des lampes spectrales : dans une lampe spectrale, les atomes sont excités par des collisions avec des électrons accélérés avec une différence de potentiel. Les atomes peuvent se désexciter en émettant un photon. Les transitions entre niveaux d'énergie dans les atomes sont quantifiées (conservation de la parité des moments cinétiques orbital et de spin, bonjour le retour de AML), donc ce sont toujours les mêmes qui ont lieu.

Mais d'où viennent ces deux niveaux ?

1.2 Modèle quantique

Considérons le cas de l'hydrogène : On a un électron et un proton. Le but est de ne pas prendre en compte les couplages parce que c'est trop compliqué. Le hamiltonien associé au système est :

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0|r_e - r_p|}$$

On ne prend pas en compte les effets relativistes et de spins (couplage spin-orbite bonsoir : ils sont traités en perturbation dans l'équation de Dirac).

On se place dans le référentiel du centre de masse, si bien que le hamiltonien se réécrit :

$$H = H_{cm} + H_{rel} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \quad \text{avec} \quad P = p_e + p_p \quad p = \frac{m_e p_r - m_p p_e}{m_e + m_p} \quad r = r_p - r_e \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

Ces opérateurs commutent aussi on peut les diagonaliser séparément. On s'intéresse dans la suite qu'au hamiltonien relatif. On se rend compte que c'est comme si on avait un noyau fixe et on considère que l'électron mobile car $\mu \simeq m_e$ car $m_e \ll m_p$

On cherche les solutions de ce hamiltonien. On se place en coordonnées sphériques (qui respectent la symétrie : formule sur diapo)

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

Comme H et L commutent, on peut les codiagonaliser. On utilise cette propriété pour décomposer la fonction d'onde :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{l,m}(\mathbf{r}) = R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Les $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les harmonique sphériques, c'est une base de fonction propre de L^2 et L_z . Tout ce qui nous intéresse ici c'est qu'elles sont caractérisées par 2 entiers (m,l) tels que $|m| \leq l$ et tels que $\hat{L}^2 \psi_{l,m}(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \psi_{l,m}(\mathbf{r})$. On peut donc réécrire le hamiltonien :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R_l(r) = ER_l(r)$$

On a une équation radiale que vérifie R_l la fonction ... radiale.

Ici il faut faire un dessin du potentielle effectif du au moment cinétique et au potentielle electrostatique.

Bonus : comme la fonction d'onde est normalisée on a $\int_0^\infty r^2 |R_l|^2 dr = 1$

Cette équation peut être addimensionnée. On a alors sait alors résoudre avec les polynômes de Laguerre

On a l'équation différentielle donc on a la physique du problème. Ce type d'équation différentielle est connu par les mathématiciens. On sait alors que pour chaque valeur de l, nous obtenons un ensemble infini de solutions normalisables, et que ces solution correspondent à :

$$E = -\frac{E_I}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_I = \frac{m_e e^4}{2\hbar} \simeq 13.6 \text{ eV}$$

On s'attend donc à avoir un spectre discret correspondant à des niveaux d'énergie du type :

$$\Delta E = E_I \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \implies \nu = \frac{E_I}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Pour bien comprendre d'où vient **la quantification**, sur le profil du potentielle effectif on peut dire qu'on l'apprimes par un puits infini donc avec des conditions fortes aux limites. Ceci entraîne une quantification des niveau (mais pas la bonne dépendance, parce que le puits infini c'est une trop grosse approximation)

Que l'on peut réécrire $\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = R_y \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Cas d'un atome multi-électronique : le cas général est beaucoup plus complexe, et non soluble analytiquement. Par analogie cependant, les niveaux d'énergie restent quantifiés, ce qui quantifie les transitions possibles.

Autres transitions : le modèle présenté ne se base que sur les transitions électroniques. On peut prendre d'autres niveaux d'énergie, comme les niveaux d'énergie de rotation, de translation. La prise en compte de l'interaction spin-orbite (couplage entre le moment magnétique résultant du spin nucléaire et le moment cinétique orbital de l'électron) mène à la structure hyperfine des atomes.

L'exemple canonique est la raie à 21 cm de l'atome d'hydrogène. C'est une transition correspondant à l'inversion du spin électronique de l'atome d'hydrogène.

La différence d'énergie entre les 2 états est de l'ordre de 10^{-6} , donc la fréquence associée est de 1420.4 MHz, soit $\lambda = 21.1$ cm.

La transition est très peu probable, mais vu la quantité d'hydrogène dans l'univers, elle est observée en astronomie. Les atomes impliqués étant remarquablement simples, et la représentation graphique du phénomène également, fait que les chercheurs en intelligence extra-terrestre en font un excellent candidat pour communiquer avec des formes de vies sur d'autres planète (envoyé dans les sondes spatiales pionner et voyager!). Cela permet par ailleurs de définir une échelle de temps et de longueur universelle.

Autre transition hyperfine importante : Une seconde est définie depuis 1967 comme la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

Règles de transition : toutes les transitions entre niveaux d'énergie ne sont pas autorisées. Une transition entre des états (n, l) et (n', l') est autorisée si $\Delta l = \pm 1$.

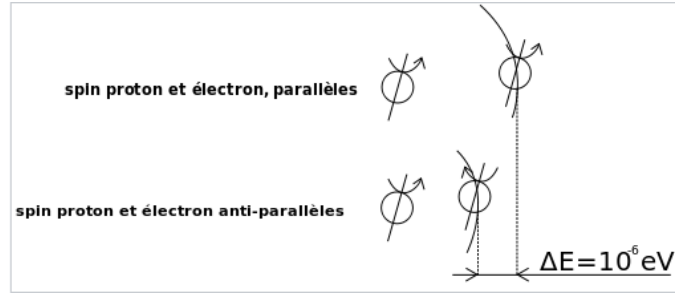


FIGURE 1 – Transition de la raie à 21 cm.

1.3 Elargissement spectral

Le modèle étudié prévoit des raies infiniment fines, mono-fréquences. Ce n'est pas ce que l'on observe. On distingue principalement 3 effets d'élargissement de raies.

1.3.1 Elargissement naturel

Le principe d'incertitude de Heisenberg stipule que : $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. Or, $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ donc $\Delta E = hc\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$. Cela mène à :

$$\Delta\lambda \geq \frac{\lambda^2}{4\pi c \Delta t}$$

où Δt s'interprète comme la durée de vie de l'état excité.

Ordres de grandeurs : cela provoque un élargissement de 10^{-6} à 10^{-4} nm.

1.3.2 Elargissement Doppler

Vidéo de femto-physique

La vitesse des atomes est répartie de manière isotrope. La vitesse moyenne est nulle, mais la norme de la vitesse quadratique moyenne est donnée par le théorème d'équipartition, et donc la température de la source.

Par effet Doppler, la fréquence émise par les atomes mesurée dans le référentiel du labo n'est pas la même selon que l'atome s'éloigne ou se rapproche.

Calcul quantitatif : la distribution de Maxwell Boltzmann des vitesses est une gaussienne d'écart-type $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$:

$$G(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} \vec{v}^2}$$

Par ailleurs, lorsque l'émetteur est fixe, la fréquence qu'il perçoit s'écrit :

$$\nu_{rec} = \frac{1}{1 - v_{em}/c} \nu_{em} \approx \nu_{em} \left(1 + \frac{v_{em}}{c} \right)$$

en se plaçant dans un cadre non relativiste.

Ordre de grandeur : dans une lampe à vapeur de sodium basse pression, on monte à 260 degrés celsius, soit une vitesse quadratique moyenne de 3×10^6 m/s, bien inférieure à c .

La répartition de fréquence est bien gaussienne, car celle des vitesses l'est.

On a :

$$\Delta\nu_{rec} = \frac{1}{2}(\nu_{rec}(\sigma) - \nu_{rec}(-\sigma)) = \nu_{em} \frac{\Delta v_{em}}{c} = \nu_{em} \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}$$

Elargissement en longueur d'onde :

$$\Delta\lambda = \frac{c\Delta\nu}{\nu^2} = \frac{\lambda^2\Delta\nu}{c} = \lambda \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}$$

Ordre de grandeur : toujours la lampe sodium BP. $\lambda = 589 \times 10^{-9}$ m donne $\Delta\lambda = 8.6 \times 10^{-13}$ m = 8.6×10^{-4} nm. Pour le LASER He-Ne, $\Delta\lambda \approx 1 \times 10^{-12}$ m.

1.3.3 Elargissement collisionnel

L'élargissement collisionnel est lié au fait que les collisions entre atomes changent leurs états quantiques. L'élargissement provoqué est de type Lorentzien, en terme fréquentiel ça correspond à une exponentielle décroissante. L'élargissement provoqué est du même ordre de grandeur que l'élargissement Doppler.

Synthèse : souvent, un des 2 élargissements domine : dans une lampe haute pression, c'est les chocs qui dominent donc le profil est lorentzien. Dans les lampes basses pression, c'est l'inverse. Lorsque l'on prend en compte les 2 effets, le profil observé porte le nom de profil de Voigt.

1.3.4 Bonus : effet Stark

influence du chp électrique local sur les niveaux d'énergie des atomes (la dégénérescence des niveaux offre plus de possibilités de transitions).

1.3.5 Bonus : effet Zeeman :

pareil sous l'effet d'un champ magnétique, lien avec la RMN.

2 Comment analyser un spectre ?

2.1 Le prisme

L'idée est d'utiliser la dispersion du verre pour séparer la lumière. En effet, le verre suit la loi de Cauchy :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

Calcul du minimum de déviation

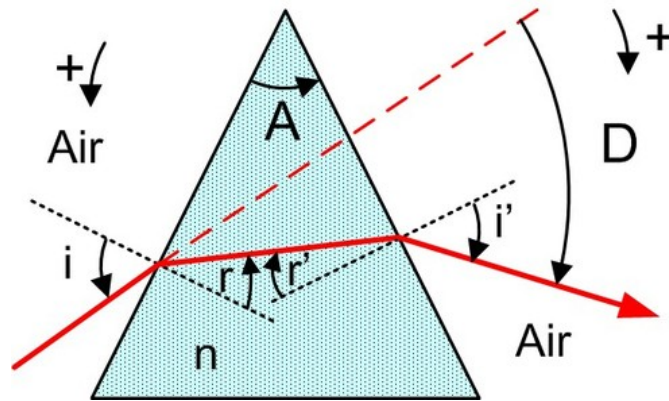


FIGURE 2 – minimum de déviation

$$D = i - r + i' - r' \quad \text{et} \quad A = r + r' \implies D = i + i' - A$$

D est minimum pour $di = -di'$, on a de plus $dr = -dr'$. Avec les relation de Descartes, on trouve. Détail

$$D_m = 2 \arcsin(n \sin(A/2)) - A$$

Cela dépend donc de n et donc de λ

2.2 Le réseau

Rappel : On a vu la Diffraction de Fraunhofer : Dans le cadre du modèle scalaire de la Lumière, avec un écalirage monochromatique le principe de Huygens fresnel, nous dit : *Chaque point M d'une surface atteinte par la lumière se comporte comme une source secondaire émettant une onde sphérique d'amplitude proportionnelle à celle de l'onde incidente en M . Les ondes des issues des différentes sources sont cohérentes et interfèrent entre elles.*

Nous avons traduit cela de manière mathématique. Ce qui en est sorti c'est qu'observer la figure de diffraction d'un objet de fonction de transparence $t(x, y)$ loin (c'est à dire tel que $\mathcal{F} = \frac{a^2}{\lambda d} \ll 1$) revient à observer sa transformé de fourier.

$$U(\vec{k}) = K \iint_{-\infty}^{\infty} t(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r}} dX dY = K \mathcal{TF}[t(\vec{r})](\Delta\vec{k})$$

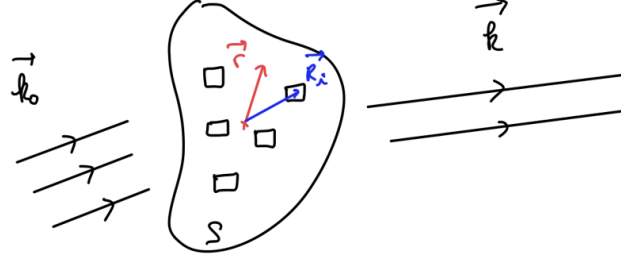


FIGURE 3 – Notation (Schéma de Pascal Wang) à reproduire au tableau

En pratique on observe loin, ou au foyer d'une lentille.

On remarque qu'ici, on n'a pas précisé la forme de $t(\vec{r})$. En fait on a déjà tout fait !! On va pouvoir utiliser les propriétés de la transformé de Fourier.

Facteur de forme et de structure

Armé de tout cela on peut déterminer complètement le réseau :

$$t(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) * t_{\text{motif}} = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) * t_{\text{Porte}}$$

On en déduit que loin de la source on a :

$$\begin{aligned} U &= K \times TF\left(\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) * t_{\text{motif}}\right) \\ &= K \times \underbrace{TF\left(\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)\right)}_{\text{Facteur de structure}} \times \underbrace{TF(t_{\text{motif}})}_{\text{Facteur de forme}} \end{aligned}$$

Ca c'est général. On peut l'appliquer au réseau :

— **Facteur de Structure S.** Il donne la répartition dans l'espace des pics d'intensité :

$$TF\left(\sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)\right) = \sum_j e^{-i\Delta\vec{k}\vec{R}_j} \quad (1)$$

$$= \sum_j^N e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}ja(\sin(\theta') - \sin(\theta))} \quad (2)$$

$$= \frac{1 - e^{iN\phi}}{1 - e^{i\phi}} e^{i\phi} \quad \text{avec} \quad \phi = \frac{2\pi}{\lambda}a(\sin(\theta') - \sin(\theta)) \quad (3)$$

$$= e^{i\phi\frac{N+1}{2}} \frac{\sin(\phi N/2)}{\sin(\phi/2)} \quad (4)$$

— **Facteur de Forme F** Diffraction par une fente (pré-requis) :

$$F(\theta) = \text{sinc}\left(k(\sin(\theta') - \sin(\theta))\frac{e}{2}\right)$$

On en déduit :

$$I = UU^* = I_0 \text{sinc}^2\left(\frac{\pi e}{\lambda}(\sin(\theta') - \sin(\theta))\right) \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi Na}{\lambda}(\sin(\theta') - \sin(\theta))\right)}{\sin\left(\frac{\pi a}{\lambda}(\sin(\theta') - \sin(\theta))\right)}\right)^2$$

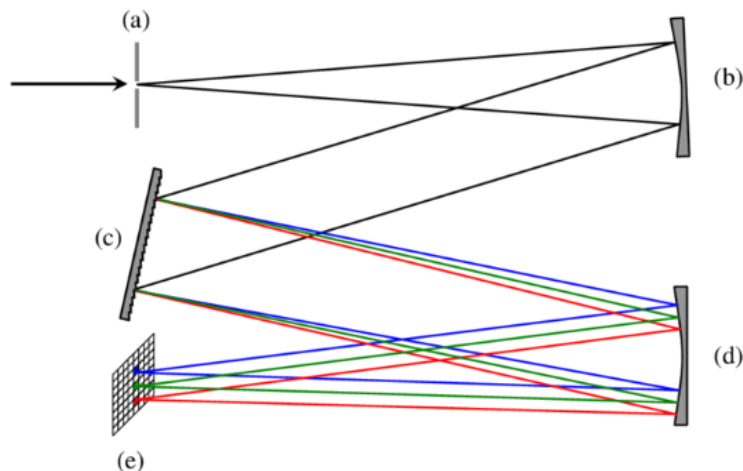


FIGURE 4 – Schéma de principe d'un spectromètre à réseau.

On peut ne pas écrire toute la formule et plutôt écrire :

$$I = I_0 |TF(t_{\text{motif}})|^2 \left(\frac{\sin(\phi N/2)}{\sin(\phi/2)} \right)^2$$

Et on dessine la forme de chaque partie au tableau et on illustre avec : Geogebra

Il y a trois longueurs caractéristique :

- La pas du réseau qui se retrouve dans la périodicité des pics. On retrouve la condition de Bragg ici !!
- la largeur du faisceau incident qui se retrouve dans la largeur de chaque pic (cf le PR)
- la taille d'une fente (d'un trait du réseau) qui se retrouve dans la largeur de l'enveloppe en sinus cardinal

2.3 Spectromètre commercial

La condition de Bragg montre une dépendance de l'angle diffracté en fonction de la longueur d'onde. On peut donc se servir d'un réseau pour disperser la lumière ! C'est le principe d'un spectromètre à réseau.

Description :

Le spectromètre à réseau en réflexion est constitué d'une fente d'entrée (a), puis d'un miroir de collimation (b) dont le rôle est de former un faisceau parallèle jusqu'au réseau blazé (c). La lumière est réfléchi et dispersée sur le réseau, puis rencontre un autre miroir, le miroir de chambre (d) qui refocalise les rayons lumineux sur le détecteur.

Dispersion : le rôle du réseau est de disperser la lumière, comme le prisme. Notons toutefois que :

- Un prisme ne disperse "qu'une fois" la lumière, tandis que le réseau a des ordres de diffraction.
- La diffraction par le réseau disperse plus les grandes longueurs d'onde ($\sin \theta_p - \sin \theta_0 = \frac{p\lambda}{a}$). Pour le prisme, c'est l'inverse (formule de Cauchy pour l'indice : $n(\lambda) = n_0 + B/\lambda^2$).

Pour quantifier la dispersion du réseau, on utilise le pouvoir de dispersion : $D = \frac{d\theta'}{d\lambda}$. D décrit à quel point les longueurs d'ondes sont écartées en terme d'angles. On différencie la formule de Bragg pour arriver à :

$$D = \frac{p}{a \cos \theta'}$$

Aux petites angles, $\cos \theta' \approx 1$, donc le pouvoir de dispersion est constant de valeur p/a . La déviation entre 2 raies est proportionnelle à la différence de longueur d'onde entre eux. On parle de spectre normal.

D augmente aussi lorsque l'ordre augmente, et lorsque le nombre de traits par mm du réseau augmente (ou que le pas diminue).

Pouvoir de résolution : il s'agit de déterminer si l'on peut séparer 2 pics à 2 longueurs d'onde différentes. On considère que 2 pics de diffraction sont distinguables quand le maximum de l'un coïncide avec la première annulation de l'autre (faire un dessin). C'est le critère de Rayleigh. On définit alors le pouvoir de résolution comme :

$$PR = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$$

où $\delta\lambda$ est le plus petit écart en longueur d'onde à λ qui donne un pic séparé.

On regarde la position d'un maximum d'ordre p : elle est donnée par la condition de Bragg : $\sin \theta'_p = \sin \theta + p \frac{\lambda}{a}$.
Pour trouver la première annulation, il faut regarder la formule de l'intensité : celle-ci s'annule lorsque :

$$\phi = 2\pi p \pm \frac{2\pi}{N}$$

Cela donne lieu à l'angle de sortie $\theta' = \theta'_p + \delta\theta'$ tel que :

$$\phi = \frac{2\pi a}{\lambda} (\sin(\theta'_p + \delta\theta') - \sin \theta)$$

On a donc

$$\sin(\theta'_p + \delta\theta') - \sin \theta'_p = \frac{\lambda}{Na}$$

On cherche la longueur d'onde $\lambda + \delta\lambda$ qui a son maximum à l'ordre p à l'angle $\theta'_p + \delta\theta'$ (c'est à dire, la longueur d'onde donnant un maximum à l'endroit où λ donne un pic qui s'annule) : par la formule des réseaux,

$$\sin(\theta'_p + \delta\theta') = \sin \theta + \frac{p}{a}(\lambda + \delta\lambda)$$

On égalise les $\sin(\theta'_p + \delta\theta')$:

$$\begin{aligned} \sin \theta + \frac{p}{a}(\lambda + \delta\lambda) &= \frac{\lambda}{Na} + \sin \theta'_p \\ &= \frac{\lambda}{Na} + \sin \theta + p \frac{\lambda}{a} \\ \implies \frac{p}{a} \delta\lambda &= \frac{\lambda}{Na} \\ \implies PR &= \frac{\lambda}{\delta\lambda} = Np \end{aligned}$$

Si on introduit la largeur L de la tâche lumineuse sur le réseau, on a $N = n \times L = L/a$ où n est le nombre de traits par mm du réseau. Alors $PR = \frac{pL}{a}$

Autre méthode :

- La première annulation autour de l'ordre p a lieu pour : $\phi = 2\pi p + 2\pi/N$ (faire un dessin)
- Avec la relation de Bragg, en différenciant logarithmiquement on trouve :

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta\phi}{\phi}$$

Car tous les autres paramètres sont fixes

- On en déduit :

$$PR = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\phi}{\Delta\phi} = \frac{2p\pi}{\frac{2\pi}{N}} = Np = \frac{pL}{a}$$

ODG : On considère l'ordre $p = 1$, une tâche de 20 mm de diamètre et un réseau à 500 traits/mm. Alors $N = 10^4$ et $PR = 10^4$. Est-ce suffisant pour séparer le doublet du sodium ? On a $\lambda = 589.3 \text{ nm}$ (la moyenne des 2), donc $\delta\lambda = \lambda/PR = 6 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.06 \text{ nm}$, ce qui est suffisant pour distinguer les 2 raies.

On voit avec la formule qu'il peut arriver qu'on ne distingue pas 2 raies à l'ordre 1, mais qu'on les distingue à des ordres supérieurs.

On a aussi négligé la diffraction sur la fente d'entrée : cette limitation est théorique.

Limitations pratiques :

- Des ordres trop hauts mènent à un recouvrement des spectres aux différents ordres. En fait, ça peut arriver dès l'ordre 3.
- La majorité de la luminosité va dans l'ordre 0, qui ne sépare rien du tout.

L'utilisation d'un réseau blazé permet d'éviter la dispersion de la lumière sur plusieurs ordres (et notamment le pic de luminosité pas intéressant à l'ordre 0) et augmente la sensibilité du spectromètre par rapport à un spectromètre qui fonctionnerait avec un réseau "classique".

3 Utilisation des interférences : Spectrométrie par transformé de Fourier

3.1 Cohérence et transformé de Fourier

Intéressons nous à la lampe à vapeur de sodium. Dans un premier temps considérons que le spectre est constitué

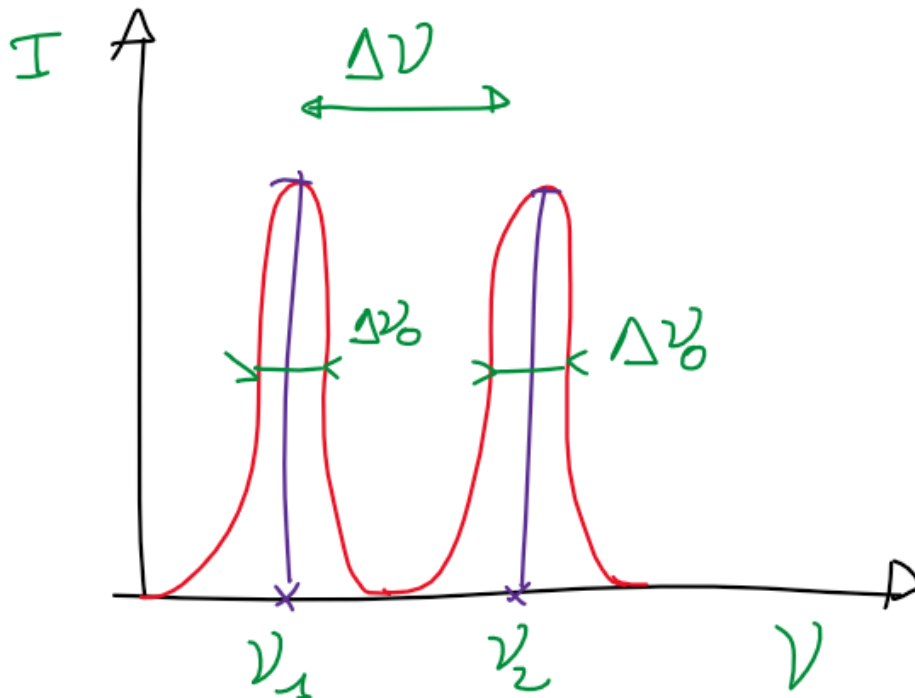


FIGURE 5 – Spectre du sodium

de deux pics.

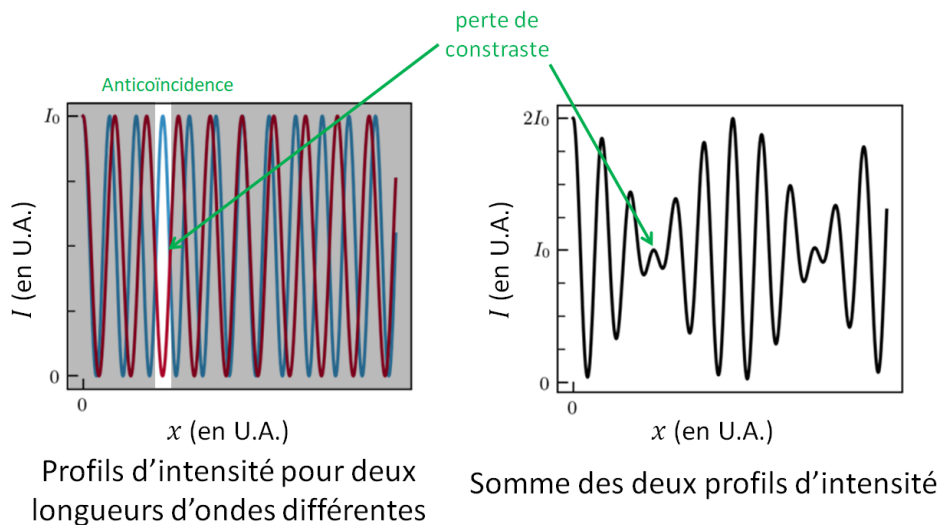


FIGURE 6 – Somme de deux cosinus. source : site de benjamin blancon

Intuitivement, on estime qu'il va y avoir brouillages et non-brouillages successifs. En effet les ondes sont successivement en phase puis en opposition de phase. Calculons l'intensité qui résulte de ce doublet en supposant les

deux pics de même intensités. Nous obtenons :

$$I = I_1 + I_2 \quad (5)$$

$$= 2I_{01} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi\nu_1\delta}{c}\right) \right) + 2I_{01} \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi\nu_2\delta}{c}\right) \right) \quad (6)$$

$$= 2I_{01} \left(2 + \cos\left(\frac{2\pi\nu_1\delta}{c}\right) + \cos\left(\frac{2\pi\nu_2\delta}{c}\right) \right) \quad (7)$$

$$= 4I_{01} \left(1 + \cos\left(\frac{\pi(\nu_1 + \nu_2)\delta}{c}\right) \cos\left(\frac{\pi\Delta\nu\delta}{c}\right) \right) \quad (8)$$

$$\simeq 2I_0 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi\nu_m\delta}{c}\right) \cos\left(\frac{\pi\Delta\nu\delta}{c}\right) \right) \quad (9)$$

$$(10)$$

Avec $I_{01} = 2I_0$ et $\nu_m = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$. On observe alors le même terme d'interférence mais modulé par un terme dépendant de $\Delta\nu$. On définit le contraste comme :

Ainsi on va voir des oscillations du contraste à mesure que l'on s'écarte du centre de la figure. En déterminant la fréquence de ces oscillations, on remonte à $\Delta\nu$.

On peut préférer faire le calcul pour une raie épaisse :

$$dI = A d\nu$$

Cas général : Le théorème de Wiener-Kintchine réalise le lien plus systématique entre densité spectrale d'énergie $g(\nu)$ et le contraste Γ :

$$TF(g(\nu)) = \Gamma \quad (11)$$

En effet cela se montre en considérant que

$$\gamma = \frac{\langle V(t)V^*(t-\tau) \rangle}{\langle |V(t)|^2 \rangle}$$

: On en déduit :

$$\langle V(t)V^*(t-\tau) \rangle = \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} V(t)V^*(t-\tau) dt \quad (12)$$

$$= \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} V(t) \int_{-\infty}^{\infty} v^*(\nu) e^{2i\pi\nu(t-\tau)} d\nu dt \quad (13)$$

$$= \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} v(\nu)v^*(\nu) e^{2i\pi\nu\tau} d\nu \quad (14)$$

Application numérique :

Doublet du sodium (calcul d'ODG en live pour le swag?) : $\Delta\lambda = 0.6 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 589 \text{ nm} \implies \Delta\nu = c(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2) \approx 5 \times 10^{11} \text{ Hz} \implies l_c \approx 1 \text{ mm}$.

3.2 En pratique

Michelson, on prends des points de contraste pour une raie donné (su mercure par exemple? ou on montre des battement du sodium. Ou on sépare des raies du laser (tout est dans les facicule de TP ou les montage) On fait en fonction du temps et de ce qui marche

On trouve en faisant rapidement (pour le mercure), que l'ordre de grandeur de la largeur de la gaussienne est de : 13×10^{-12} . La largeur de la gaussienne correspond à $2\sigma_t$. Or comme

$$TF(\exp(-at^2))(\nu) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{\nu^2}{4a}\right)$$

On a $\sigma_\nu = \frac{1}{\sigma_t}$. On peut alors déduire $\Delta\nu = \sigma_\nu = 1.53 \times 10^{11} \text{ Hz}$. Pour que ce soit plus parlant, on peut le mettre en longueur d'onde : $\Delta\lambda = \frac{\Delta\nu\lambda^2}{c} \simeq 1.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

Conclusion

Nous avons vu comment étudier le spectre d'une source. Or c'est essentielle, car cela nous informe sur l'émission ou l'absorption d'une source.

En effet nous trouvons que le spectre de raies est directement liée aux à la quantification des niveau d'énergie.

Nous avons vu comment on pouvait utiliser à notre avantage la diffraction ou la perte de cohérence pour avoir de plus en plus d'informations sur le spectre.

L'étude des spectre nous permet également d'avoir des information sur l'"atmosphère des étoiles" qui absorbe en raie (processus symétrique de l'émission).

L'étude des spectre nous a notamment permis de mettre au jour la catastrophe ultraviolette, obligeant une quantification de la théorie.

Enfin, nous nous sommes restraints au domaine du visible car c'est déjà très dense, mais il est à noter que l'on ne peut sonder que certains processus dans une bande énergétique limitée uniquement avec le visible. Aussi il existe d'autre spectroscopie qui permettent de sonder la matière à d'autres niveaux d'énergie. C'est le cas pour la spectroscopie avec des rayons X ou encore la spectroscopie RMN.

4 RMN

En fonction de l'envie voir leçon précession