
Spectroscopie

- BOUSQUET, Spectroscopie instrumentale, Chap. 4.
- PEREZ, Optique.
- ANNEQUIN et BOUTIGNY, Optique 2, Chap. 5 (très ancien).
- SEXTANT : Optique expérimentale.
- Livres de CPGE 1ère année (réglage du goniomètre).
- Livres de CPGE 2e année (notion de minimum de déviation des réseaux).

La spectroscopie optique 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, astrophysique, chimie, biologie, etc. . .

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

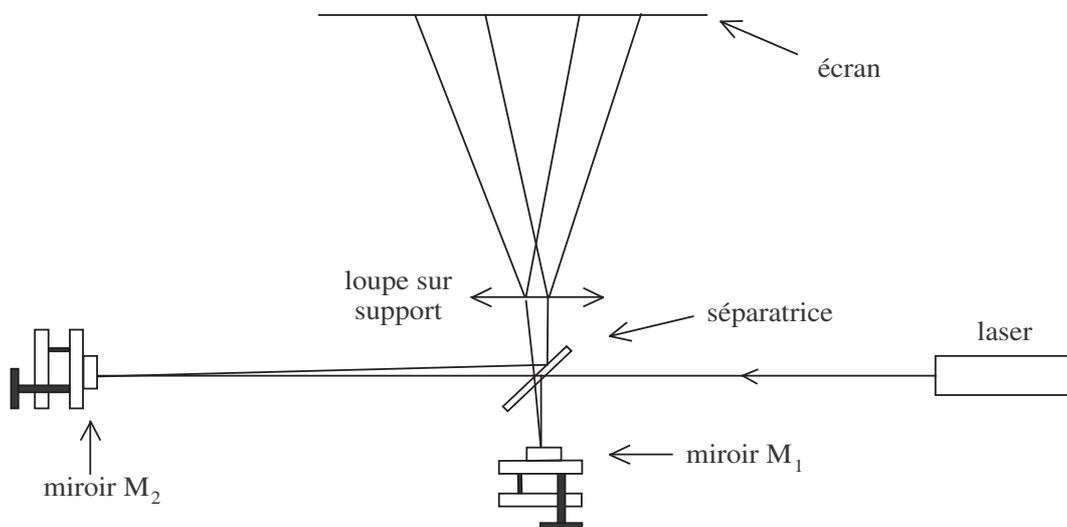
On distingue généralement les spectroscopes à fentes (à prisme ou à réseau) et les spectroscopes interférentiels (interféromètres de Michelson ou de Fabry-Pérot). Les prismes et réseaux ont été étudiés en série 0 (Optique de base) et l'interféromètre de Michelson en série II (Interférence).

Selon le but recherché on utilisera différentes méthodes pour obtenir un spectre :

- projection sur un écran en utilisant un prisme ou un réseau : présentation spectaculaire mais précision médiocre.
- mesures au goniomètre : bien plus précis pour mesurer un spectre de raies mais présentation moins impressionnante.
- enregistrement en utilisant un spectromètre USB équipé d'une barrette CCD : très rapide et précis mais ne met pas en valeur vos qualités expérimentales.
- enregistrement en utilisant un monochromateur à réseau couplé à un détecteur. Plus long et délicat à mettre en œuvre.

I) Une première expérience d'interférence : le Michelson de poche

L'interféromètre de Michelson met évidence le phénomène de cohérence temporelle : à cause de la largeur spectrale de la source, les interférences ne sont présentes que sur un intervalle spatial nommé *longueur de cohérence*, variant pour les sources classiques de quelques microns (lampe Quartz-Iode) à quelques centimètres (lampe spectrale). On se propose ici de montrer l'un des aspects révolutionnaires du laser, à savoir sa longueur de cohérence de plusieurs centaines de mètres.



Manipulation (cf. *Sextant*) : Grâce à cette facilité d'obtention d'interférences avec un laser, il est possible de réaliser un interféromètre de Michelson en agençant à la main les composants. Réaliser le schéma ci-dessus de la manière suivante :

- Placer le miroir M_1 près de la séparatrice et régler son orientation pour qu'une partie du spot revienne juste au dessus de la sortie du laser (ne pas le faire revenir directement dans le laser, car le couplage entre les faisceaux « aller » et « retour » dans le tube peut induire des franges parasites et des instabilités).
- Placer le miroir M_2 de façon à introduire une différence de marche de l'ordre de 1 m. Pour le réglage de l'orientation, procéder comme pour M_1 .
- Placer la lentille de très faible distance focale à la sortie de la séparatrice. Observer sur l'écran les deux faisceaux étalés et retoucher l'orientation d'un des miroirs pour que ces deux faisceaux aient une région commune. Si vous n'observez pas de franges, cela peut être dû à une antioïncidence entre les différents modes longitudinaux du laser, déplacer M_1 d'environ 10 cm et reprendre le réglage.

Le fait d'observer des franges (avec une visibilité acceptable) prouve que la longueur de cohérence est supérieure à la différence de marche des deux faisceaux : on mesure ainsi une borne inférieure pour la longueur de cohérence (déjà au dessus de celles des sources classiques). Ce montage permet avec un peu plus de travail de mettre en évidence le caractère multimode des lasers de la collection (*i.e.* ayant un spectre composé non pas d'une mais de plusieurs raies très fines), on se référera pour cela au *Sextant*.

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

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 $n = 3, 4, \text{etc.} \dots$ 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).

Spectromètres : Pour réaliser le spectre de la lampe, on peut utiliser :

- soit un spectromètre USB branché sur un PC (avec l'inconvénient que la manip ne met pas beaucoup de qualités expérimentales en valeur).
- soit un monochromateur couplé à un photomultiplicateur.

Vous avez à votre disposition des spectromètres miniaturisés à fibre optique de caractéristiques différentes (largeur de la fente d'entrée ou nombre de pixels du détecteur CCD), lire la notice pour connaître celles du spectromètre que vous utilisez. Il s'agit de **spectromètres à réseau équipés d'une barrette CCD** reliés à un ordinateur par un câble USB. La lumière est transmise dans la spectromètre par une fibre optique. Un système optique composé de miroirs et d'un réseau de diffraction permet de faire, pour chaque longueur d'onde, l'image de la fente d'entrée du spectromètre sur la barrette CCD (si le diamètre du cœur de la fibre est plus petit que la fente d'entrée du spectro, elle joue alors le rôle de fente d'entrée). Une fibre de petit diamètre donne une meilleure résolution mais collecte peu de lumière. Le réseau est fixe et comporte 600 traits par mm. Le domaine spectral observé sur l'ensemble de la barrette est alors 350-1000 nm.

Dans le cas de l'utilisation du **monochromateur**, il faut faire l'image de la lampe sur la fente d'entrée 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. 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.

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

III) 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 utilisera un spectromètre USB ou bien l'ensemble monochromateur-photomultiplicateur.

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 :

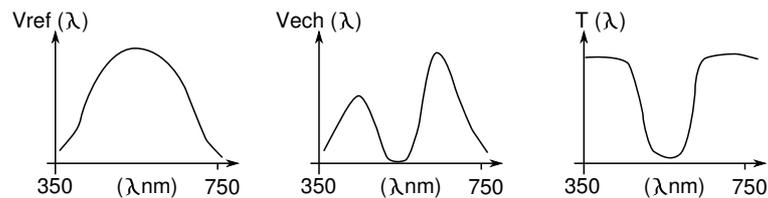
$$V_{ref}(\lambda) = L(\lambda) \times T_{solv}(\lambda) \times r(\lambda) \times s(\lambda)$$

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 :

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

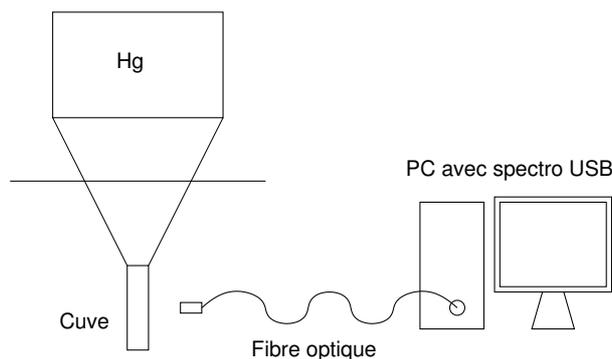
La transmittance de l'échantillon s'obtient en effectuant le rapport $\frac{V_{ech}}{V_{ref}}$, ou, dans le cas où il existe un signal d'obscurité V_{obs} , qu'il faut retrancher à V_{ech} et à V_{ref} :

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

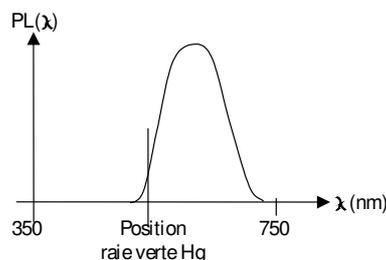


4) Spectre d'émission

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 :

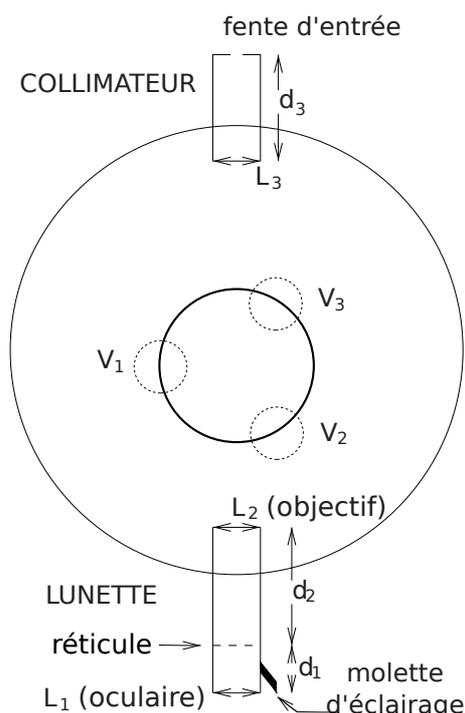
– la raie fine excitatrice n'est pratiquement pas visible sur le spectre précédent, car le phénomène de diffusion est ici faible devant celui de luminescence.

– 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.

IV) Utilisation d'un goniomètre

1) Description

Un goniomètre est un appareil permettant de mesurer de manière précise des angles. On va s'en servir ici pour déterminer les longueurs d'onde des raies d'émission d'une lampe spectrale. Le but du réglage consiste à observer à travers la lunette afocale (observation à l'infini) les rayons émergents de la fente source à l'infini (donc parallèles) après déviation par un élément dispersif (réseau ou prisme). Il faut aussi aligner les axes de la lunette et du collimateur, qui doivent être perpendiculaires aux éléments dispersifs. Les angles se lisent grâce à l'aide d'un système de vernier via le deuxième oculaire placé sous la lunette, .



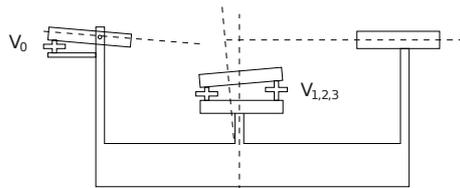
2) Réglage optique

Commençons par le réglage de la lunette autocollimatrice d'observation. Régler d'abord la distance d_1 (tirage de l'oculaire) de manière à voir net le réticule (croix) sans accommoder (i.e. en relâchant complètement le cristallin de l'œil). Ce réglage peut dépendre de la vision de

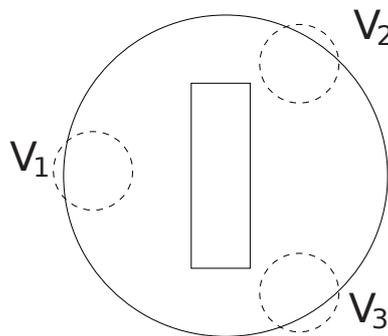
chaque utilisateur. Basculer vers l'avant la manette sur le côté de l'oculaire : on éclaire ainsi le réticule avec une lampe par l'intermédiaire d'une lame semi-réfléchissante. Le réticule peut donc alors servir d'objet pour un réglage par autocollimation. Placer un miroir devant l'objectif de la lunette, et régler la distance d_2 (tirage de l'objectif) de manière à voir net simultanément le réticule et son image réfléchi par le miroir. Rebasculer la manette et enlever le miroir. La lunette est alors réglée pour une observation à l'infini : les foyers de L_1 et L_2 sont confondus, et le réticule est dans leur plan. Réglons maintenant le collimateur, en l'alignant avec la lunette d'observation. Ajuster la distance d_3 de manière à voir net les bords de la fente d'éclairage dans le même plan que le réticule. La fente est alors dans le plan focal objet de la lentille L_3 , qui produit donc un faisceau de rayons parallèles.

3) Réglage de l'horizontalité de la lunette

On va maintenant régler les alignements des différents éléments du goniomètre. L'axe du collimateur est par construction perpendiculaire à l'axe de rotation de la partie inférieure du plateau central ; par contre l'horizontalité de l'axe de la lunette est réglable par une vis (appelée V_0 dans la suite), tandis que la partie supérieure du plateau central est orientable librement par rapport à la partie inférieure à l'aide des vis V_1 , V_2 et V_3 :

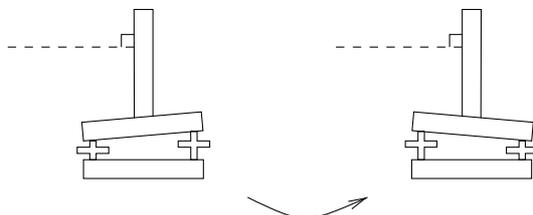


Régler grossièrement les trois vis du plateau autour de leur mi-course, de manière à avoir le plateau à peu près horizontal. Ajuster de même V_0 pour rendre, à vue d'œil, la lunette horizontale. On va régler précisément V_0 de manière à rendre l'axe de la lunette perpendiculaire à l'axe de rotation de la partie inférieure du plateau (et ainsi colinéaire au collimateur). Pour cela poser la lame à faces parallèles sur le plateau, avec les faces parallèles à l'axe défini par deux des trois vis du plateau.



Éclairer le réticule à l'aide de la manette sur le côté. On va faire un réglage par autocollimation en utilisant la réflexion sur la face avant de la lame. Aligner la lunette perpendiculairement à la lame, de manière à voir le réticule et son image ; amener à coïncidence leurs bras horizontaux, en faisant la moitié du chemin avec V_0 et l'autre moitié avec V_1 . Faire pivoter le plateau de 180. Recommencer le réglage de V_0 et V_1 , faire pivoter de nouveau le plateau, ainsi

de suite jusqu'à ce que la coïncidence persiste sur les deux faces de la lame. L'axe de la lunette est alors perpendiculaire à l'axe de rotation central, quelque soit l'angle de contact entre la lame et le plateau :



Il ne faut plus toucher à V_0 à partir de maintenant.

4) Utilisation avec un réseau

Placer le réseau au centre de la plate-forme centrale du goniomètre, parallèle à l'axe défini par deux des trois vis du plateau (cf. figure précédente pour la lame). Il faut régler les trois vis du plateau pour que le plan du réseau soit perpendiculaire au faisceau lumineux, et pour que ses traits soient parallèles à l'axe de rotation du goniomètre. Le premier réglage se fait en jouant sur V_1 : avec le réticule éclairé, ajuster cette vis pour que les bras horizontaux du réticule et de son image par réflexion sur une des faces du réseau coïncident. Avant la suite réglage, vérifiez que la fente d'éclairage est bien verticale. Supprimer l'éclairage du réticule ; approcher une lampe spectrale de la fente d'éclairage, en masquant les lumières parasites. Vérifiez que vous voyez les différentes raies dans la lunette d'observation. Régler la largeur de la fente d'illumination la plus fine possible de manière à avoir une plus grande précision dans la lecture des angles, mais assez large pour que l'intensité lumineuse soit suffisante. Régler les vis V_2 et V_3 de manière à avoir des raies verticales ; on peut aussi masquer la fente d'illumination de manière à ne garder qu'une petite portion verticale des raies de diffraction, et vérifier qu'elles sont toutes alignées horizontalement.

a) Mesures

Pour une plus grande précision dans la détermination de la longueur d'onde d'une raie par un réseau à transmission, il faut utiliser la méthode du minimum de déviation¹. Celle-ci permet d'éviter une mesure absolue des angles d'incidence sur le réseau. On se trouve alors dans la configuration schématisée ci-dessous :

On a alors $2a \sin(\theta_0) = -p\lambda$, à savoir démontrer. Mesurer la déviation $D = 2\theta_0$, en déduire la longueur d'onde correspondante. Pour une meilleure précision, on peut choisir un ordre de diffraction élevé (voire effectuer un ajustement à partir de tous les ordres visibles...).

¹Un calcul rapide peut vous convaincre qu'il n'existe pas de minimum de déviation pour un réseau en réflexion.

