

Expérience n°12 – SPECTROSCOPIE

Domaine: Optique

Lien avec le cours de Physique Générale:

Cette expérience est reliée aux chapitres suivants du cours de Physique Générale:

- Physique I, Chapitre 13 : Onde électromagnétique : La lumière
- Physique II, Chapitre 9: Les ondes électromagnétiques : la lumière. Réflexion, Réfraction
- Physique II, Chapitre 10 : Dispersion chromatique. Couleurs. Le ciel et l'arc-en-ciel
- Physique II, Chapitre 11-12: Interférences et diffraction. Instruments d'optique et les lasers

Objectif général de l'expérience

La spectroscopie est une technique d'analyse basée sur l'**étude des spectres optiques**. Dans cette expérience, on cherchera à déterminer la **composition de lampes spectrales atomiques** à partir de l'**observation de leur spectre d'émission**.

Dans ce but, deux types de spectromètres seront utilisés : **un spectromètre à prisme** qu'il faudra étalonner dans un premier temps avec une lampe spectrale à vapeur de mercure dont les longueurs d'onde d'émission sont connues et **un spectromètre à réseau**.

1 Introduction**1.1) La spectroscopie**

La spectroscopie est une **technique d'analyse** basée sur l'**étude des spectres optiques**, qui est utilisée pour **identifier ou quantifier** des substances inconnues, que ce soit sous formes liquide, solide ou gazeuse. Elle a des applications dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie.

La spectroscopie est basée sur la **décomposition de la lumière**, permettant d'observer et de quantifier les longueurs d'onde (fréquences) qui la constituent. La lumière d'une source quelconque peut être décomposée par un spectromètre (ou spectroscopie) en une suite continue ou discontinue de radiations monochromatiques correspondant chacune à une vibration de fréquence ν bien déterminée. Une telle vibration se propage dans le vide à la vitesse c qui est la même pour toutes les radiations. La longueur d'onde λ et la fréquence ν d'une telle radiation monochromatique sont liées par la relation $c = \lambda \cdot \nu$. Dans un milieu d'indice de réfraction n , la vitesse de propagation est réduite à $v = c/n$. Elle dépend de la fréquence ν car l'**indice de réfraction** des matériaux est généralement dépendant de la longueur d'onde: $n = n(\lambda)$.

L'ensemble des fréquences émises ou absorbées par un élément constitue son **spectre** optique, qui est propre à chaque élément chimique. On peut faire de la **spectroscopie en absorption**, où l'on observe et quantifie les longueurs d'onde absorbées par la substance en question lorsqu'elle est illuminée par une source de lumière de spectre connu, ou de la **spectroscopie d'émission**, où l'on s'intéresse au spectre de la lumière émise par la substance. Dans cette expérience, on mesurera le spectre d'émission de différents types de lampes afin d'identifier leur composition.

Un **spectromètre** est un appareil qui permet de séparer spatialement les différentes composantes spectrales qui constituent le rayonnement d'une source de lumière, afin d'identifier et de mesurer leur longueur d'onde λ , qui s'exprime généralement en angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$). Cette décomposition spatiale peut se faire en exploitant le phénomène de la **réfraction de la lumière** lorsqu'elle traverse une interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents. C'est le principe de fonctionnement du **spectromètre à prisme**. Ce phénomène s'observe aussi dans la nature, lorsque la lumière blanche du soleil est décomposée en ses constituants colorés par des gouttes de pluie: c'est

l'arc-en-ciel. Dans un spectromètre, la même décomposition s'observe lorsque la lumière traverse un prisme transparent en verre ou en plastique. Le fait que l'indice de réfraction de ce prisme dépende de la longueur d'onde [c-à-d $n = n(\lambda)$] fait que les différentes composantes spectrales (couleurs) sont déviées (réfractées) dans des directions différentes.

Un autre moyen de séparer les différentes composantes spectrales de la lumière est par la **diffraction** d'un faisceau lumineux sur une structure périodique dont la période est de petite dimension (de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde), par exemple un **réseau de diffraction**. L'angle de diffraction dépend de la longueur d'onde, de la période du réseau et de l'angle d'incidence. C'est le principe de fonctionnement du **spectromètre à réseau**.

1.2) Spectres de raies

Des spectres d'émission composés uniquement de **raies discrètes** et bien séparées en longueur d'onde sont exclusivement produits par des atomes ou des molécules en phase gazeuse (gaz monoatomiques, gaz dont les molécules sont dissociées en atomes et vapeurs métalliques obtenues dans les arcs et étincelles). Le fait que la lumière émise soit composée de longueurs d'onde bien distinctes est dû aux propriétés énergétiques des atomes qui ne peuvent exister qu'avec des énergies internes particulières, constituant une suite discontinue de valeurs bien définies $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$.

L'émission de lumière par un atome a lieu lorsque les électrons le composant effectuent une **transition** d'un niveau d'énergie E_2 donné à un niveau d'énergie inférieure E_1 . Bohr a été le premier à montrer que la fréquence de la lumière émise lors d'une telle transition était proportionnelle à la différence d'énergie des niveaux:

$$\nu = \frac{1}{h}(E_2 - E_1) , \quad (\text{Eq. 1})$$

où h est la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s). En principe l'atome peut aussi absorber les mêmes fréquences qu'il peut émettre au cours du processus inverse, c'est-à-dire en passant du niveau d'énergie inférieur au niveau supérieur.

Le calcul des niveaux d'énergie E_1, E_2, \dots , d'un atome ne peut être fait simplement et de façon explicite que pour l'atome d'hydrogène H, les ions $\text{He}^+, \text{Li}^{++}$, etc. (atomes qui ne comportent qu'un électron) ou pour les atomes/ions possédant un électron extérieur suffisamment éloigné de l'ensemble des autres électrons (cas des alcalins, vapeurs de Na, K, etc.). Dans ces cas les plus simples, les niveaux d'énergie sont donnés par la formule suivante si l'on néglige certains effets secondaires:

$$E_n = -R_H h c \frac{Z^2}{n^2} = -21.7 \cdot 10^{-19} \frac{Z^2}{n^2} \text{ [J]} , \quad (\text{Eq. 2})$$

avec les paramètres suivants:

$R_H = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$: Constante de Rydberg

$h = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$: Constante de Planck

$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$: Vitesse de la lumière dans le vide

Z : Numéro atomique (charge du noyau)

$n = 1, 2, 3, \dots$: Nombre entier positif, appelé **nombre quantique principal**.

En combinant cette formule avec la relation (Eq. 1), on peut déterminer la fréquence des différentes raies spectrales correspondant à des transitions entre différentes paires de niveaux (E_n, E_m). Toutes les transitions d'un niveau E_n à un niveau E_m ne sont cependant pas possibles et des **règles de sélection** de mécanique quantique indiquent quelles transitions sont possibles ou non (on parle alors de transitions interdites).

Les relations (Eq. 1) et (Eq. 2) montrent que le spectre optique d'une substance est caractéristique des atomes qui la composent. La présence d'une substance même en quantité infime peut donc être

détectée grâce à son spectre. C'est ainsi que la composition des alliages peut être dosée, la pureté d'un gaz peut être vérifiée par cette méthode très sensible (analyse spectroscopique). Il est même possible de distinguer différents isotopes d'une même substance (par ex. $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, etc) car leurs longueurs d'onde d'absorption/émission sont différentes. L'analyse de la composition isotopique de l'air expiré par des méthodes spectroscopiques très sensibles est un moyen de diagnostic de certaines maladies ou pathologies chez l'humain (cas du rapport $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ pour la détection de l'*Helicobacter Pylori*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Helicobacter_pylori).

Les substances à l'état de gaz moléculaire présentent des spectres beaucoup plus complexes dont la caractéristique principale est la présence de bandes composées de raies très denses et difficiles à séparer (spectre de bandes), à l'exception de molécules simples composées de quelques atomes seulement, tels que les gaz atmosphériques (O_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , etc), pour lesquels des raies individuelles restent distinguables. Les liquides possèdent des spectres d'absorption composés de bandes continues.

Il faut distinguer les spectres d'émission atomiques décrits ci-dessus et produits en général dans des décharges électriques, de la lumière émise par les solides portés à incandescence qui se fait par un mécanisme d'excitation thermique bien différent (émission thermique, par exemple spectre du soleil, d'une ampoule à incandescence, etc). **Les spectres d'émission thermiques sont continus** et sont apparentés au spectre du **rayonnement du corps noir**, qui est par définition un corps absorbant toute radiation incidente, et qui est le seul susceptible d'être expliqué théoriquement de manière relativement simple (**loi de Planck**).

1.3) Spectre de l'hydrogène

L'hydrogène est le premier atome de la classification périodique et donc l'élément le plus simple. Il est formé d'un électron en orbite autour d'un proton, donc son numéro atomique est $Z = 1$. Selon le modèle de Bohr et l'expression (Eq. 2), l'énergie de l'électron ne peut prendre que les valeurs discrètes suivantes qui ne **dépendent que de la valeur du nombre quantique principal n** :

$$E_n = -R_H hc \frac{1}{n^2} = -21.7 \cdot 10^{-19} \frac{1}{n^2} \text{ [J]} \quad . \quad (\text{Eq. 3})$$

Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie E_n élevé à un niveau E_m plus bas, il émet un photon dont l'énergie E correspond à la différence des deux niveaux : $E = E_n - E_m$. Ainsi, les photons émis ne peuvent avoir que quelques valeurs discrètes d'énergie, donc de longueur d'onde. Le **spectre de l'hydrogène** est l'ensemble des longueurs d'onde présentes dans la lumière émise par cet atome (Figure 1). Ces longueurs d'onde sont données par la **formule de Rydberg** :

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)} \quad . \quad (\text{Eq. 4})$$

Le spectre de l'hydrogène est constitué de plusieurs séries de raies spectrales qui ont pris le nom des personnes qui les ont mises en évidence (voir Figure 1). Chaque série est caractérisée par le même niveau inférieur m pour toutes les transitions :

- La **série de Lyman** désigne toutes les transitions des états excités ($n \geq 2$) **vers l'état fondamental** ($m = 1$) et se traduit par l'émission d'une série de raies spectrales dans l'**ultraviolet**.
- La **série de Balmer** désigne toutes les transitions des états excités ($n \geq 3$) vers l'état de niveau $m = 2$ et se traduit par l'émission d'une série de raies spectrales dans le **visible**.
- La **série de Paschen** désigne la série de transitions des états excités ($n \geq 4$) vers l'état de niveau $m = 3$ et se traduit par l'émission d'une série de raies spectrales dans l'**infrarouge**.

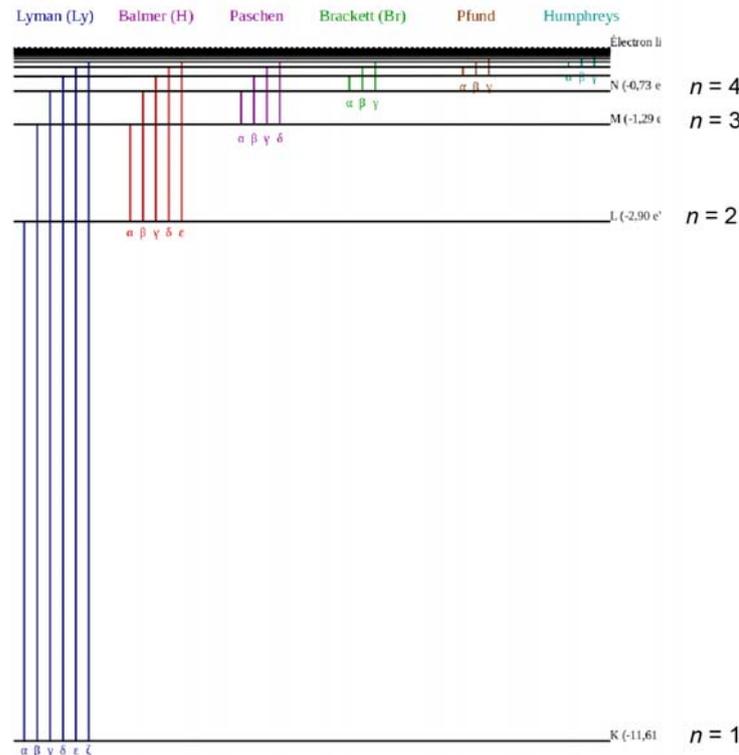


Figure 1: Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et transitions correspondant aux séries de Lyman dans l'ultra-violet, de Balmer dans le visible et de Paschen dans l'infrarouge (tiré de http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_de_l%27atome_d%27hydrog%C3%A8ne).

2 Principe général de l'expérience

L'expérience sera réalisée en utilisant deux types de spectromètres : un **spectromètre à prisme** et un **spectromètre à réseau**. Les deux instruments reposent sur la dispersion spatiale des différentes longueurs d'onde de la lumière, mais par un principe différent utilisant respectivement les phénomènes de réfraction et de diffraction.

2.1) Spectromètre à prisme

Cet instrument se compose des éléments suivants (Figure 2a):

- un collimateur formé d'une fente F placée au foyer d'un objectif achromatique L (c'est-à-dire dont la distance focale est indépendante de la longueur d'onde de la lumière dans une certaine plage spectrale);
- un prisme P qui disperse par réfraction la lumière incidente en déviant les différentes composantes spectrales (couleurs) d'un angle dépendant de la longueur d'onde (Figure 2b);
- un objectif achromatique L' formant dans son plan focal le spectre de la lampe, qu'on examine avec un oculaire O;
- une échelle (règle graduée lumineuse visible dans l'oculaire) permet de mesurer la position des raies spectrales.

L'angle de réfraction à la sortie du prisme varie de manière non-linéaire avec la longueur d'onde. Afin de pouvoir convertir les valeurs lues sur l'échelle en termes de longueur d'onde, une **courbe d'étalonnage** devra d'abord être établie avec une lampe dont les raies d'émission sont connues. On utilisera ici une lampe à vapeur de mercure. Cette courbe d'étalonnage sera ensuite utilisée pour déterminer les longueurs d'onde d'émission des lampes à identifier.

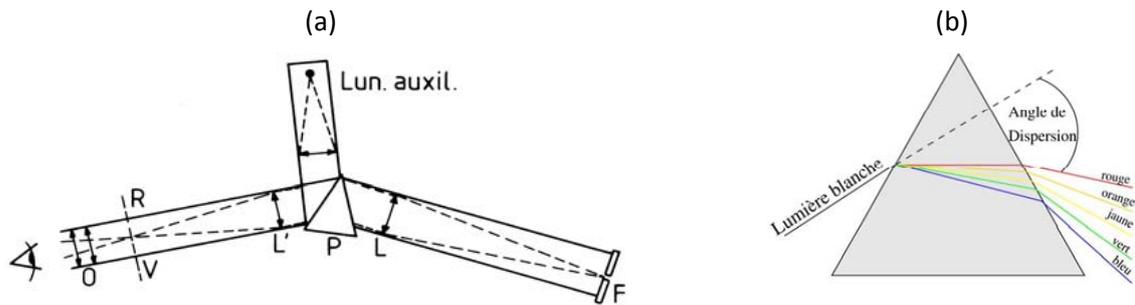


Figure 2: (a) Principe de fonctionnement du spectromètre à prisme utilisé dans cette expérience. (b) Décomposition de la lumière blanche par réfraction dans un prisme.

2.2) Spectromètre à réseau

Le spectromètre moderne à réseau utilisé dans cette expérience est composé des éléments suivants :

- une fibre optique, qui collecte la lumière à analyser ;
- un réseau de diffraction utilisé en réflexion. Un réseau de diffraction est composé de fentes ou raies très fines espacées de façon régulière (séparation de l'ordre de la longueur d'onde). Lorsqu'un faisceau de lumière polychromatique arrive sur un tel réseau, ce dernier disperse la lumière incidente en déviant les différentes composantes spectrales (couleurs) d'un angle dépendant de la longueur d'onde (voir Figure 3b). Le phénomène de diffraction par un réseau est couramment utilisé, par exemple dans les disques compacts (CDs, etc...).
- un capteur CCD ("Charged Coupled Device") constitué d'une barrette linéaire de détecteurs en silicium sensibles dans la gamme de longueurs d'onde allant de 350 nm à 1000 nm. Chaque pixel du capteur correspond donc à une certaine longueur d'onde (avec une résolution de l'ordre de 2 nm/pixel) et convertit la puissance optique incidente en un signal électrique, qui est transmis à un ordinateur par un câble USB.
- un logiciel d'acquisition OceanView, qui permet de visualiser le spectre de la lumière émise (c'est-à-dire la puissance en fonction de la longueur d'onde). Une icône permettant sa mise en route se trouve sur le bureau sur l'écran de l'ordinateur.

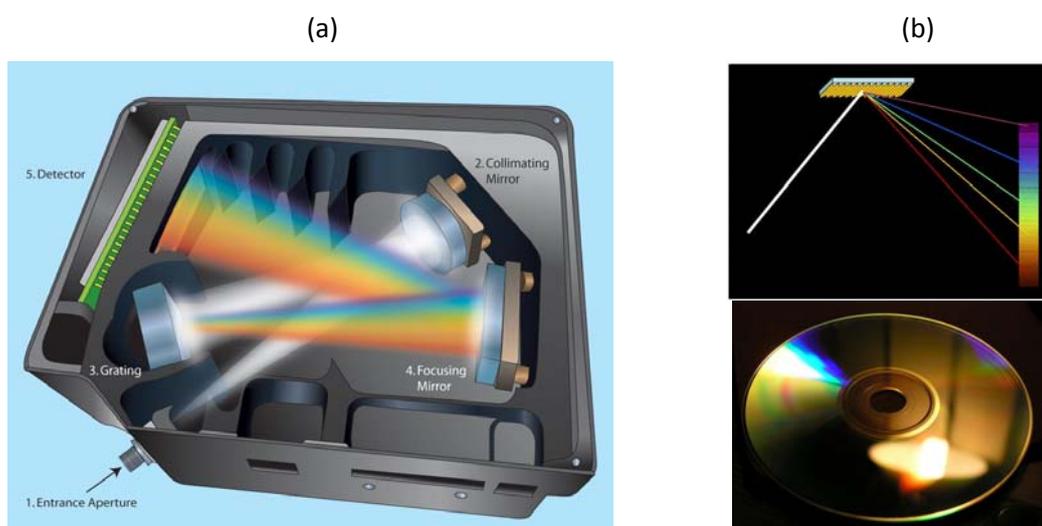


Figure 3: (a) Principe de fonctionnement du spectromètre à réseau de l'entreprise Ocean Optics (Référence : www.oceanoptics.com/application/teaching-labs/). (b) Concept du réseau de diffraction. Ce principe est utilisé dans les CDs, où l'on peut observer la dispersion spatiale de la lumière blanche à l'œil nu (images www.chemtrails.cc).

3 Marche à suivre

3.1) Observation de différents types de spectres d'émission (atomique, thermique, etc...)

Pour se familiariser avec l'utilisation des spectromètres, on commencera par observer le spectre d'émission d'une ampoule à incandescence (lampe de table qui est sur la table de l'expérience), puis d'une lampe de poche composée de diodes électroluminescentes (plus couramment appelées LEDs correspondant à leur acronyme en anglais), puis celui de la lampe à mercure qui sera utilisée ensuite pour l'étalonnage du spectromètre à prisme (voir §3.2).

- *Spectromètre à prisme :*

Placer la source de lumière proche de la fente d'entrée du spectromètre. Visualisez à travers l'oculaire.

- *Spectromètre à réseau*

!ATTENTION! LA FIBRE OPTIQUE ET LE SPECTROMÈTRE SONT MODERNES ET COÛTEUX – TRAITER AVEC SOIN. EN CAS DE DOUTE, DEMANDER DE L'AIDE À UN ASSISTANT.

Placer l'extrémité libre de la fibre optique en direction de la lumière émise par la lampe à incandescence, puis démarrer le logiciel OceanView présent sur le bureau de l'ordinateur IPH_0131. Fermer la fenêtre de bienvenue, et visualiser le spectre obtenu.

Que constatez-vous avec les deux spectromètres? Quelle est le type d'émission observée ?

Faites la même expérience avec la lampe à LEDs et la lampe à vapeur de mercure. Quelle est la différence fondamentale entre les spectres observés?

Comment pouvez-vous l'expliquer ?

Quelles différences constatez-vous entre les deux spectromètres utilisés? Lequel a la meilleure précision de mesure à votre avis?

3.2) Lampe à vapeur de mercure: étalonnage du spectromètre à prisme

Avant de pouvoir mesurer des spectres calibrés en longueur d'onde, il faut étalonner le spectromètre à prisme, c'est-à-dire déterminer la relation (non linéaire) qui lie la position observée sur l'échelle de l'oculaire et la longueur d'onde. Ceci se fait au moyen d'un spectre étalon connu : on utilisera ici le spectre du mercure obtenu avec une lampe à vapeur de mercure.

- Placer la lampe au mercure en face de l'entrée du spectromètre et ajuster la focalisation et la fente d'entrée pour observer des raies bien résolues (étroites).
- Noter soigneusement sur la feuille Excel de cette expérience la position (valeur sur l'échelle) des différentes raies observées ainsi que leur intensité (qualitativement) qui permettra d'identifier rapidement les raies les plus intenses.
- Tracer soigneusement la courbe d'étalonnage, c'est-à-dire la longueur d'onde λ (en Å) en fonction de la position sur l'échelle dans la feuille Excel de l'expérience. Se servir pour cela du spectre de référence du mercure indiquant la longueur d'onde des raies spectrales principales qui se trouve dans l'annexe de ce manuel (p. 8, "Calibration de la lampe à vapeur de mercure").
- Imprimer le graphique et tracer manuellement une courbe de tendance (non linéaire) sur les points de mesures pour obtenir une courbe de conversion entre valeur d'échelle et longueur d'onde.
- Comparaison avec le spectromètre à réseau: placer la fibre optique sur son support près de la sortie de la lampe à vapeur de mercure. Acquérir un spectre du spectromètre à réseau sur l'ordinateur et relever les longueurs d'onde des raies observées. Comparer la longueur d'onde des raies aux valeurs de référence pour le mercure (voir p. 8 de l'annexe).

3.3) Spectres d'émission des tubes à décharge (arc)

3.3.1 Observation des spectres

On cherchera à déterminer la nature du gaz contenu dans les trois tubes à décharge. Chaque tube contient une des espèces atomiques suivantes:

H, He, Ne, Ar, N, O.

Spectromètre à prisme

- Mesurer la position des raies sur l'échelle et évaluer leur intensité relative (qualitativement) comme dans la partie 3.2) pour la lampe à mercure.
- Utiliser la courbe d'étalonnage pour convertir les positions observées sur l'échelle en valeurs de longueur d'onde.
- Représenter les spectres correspondants à la main sur du papier millimétré à partir des longueurs d'onde des raies et de leur intensité (qualitative).
- Identifier les composants des tubes à décharge en comparant les spectres observés avec les spectres de référence donnés dans l'annexe de ce manuel.
- Comparer les observations faites dans l'oculaire avec les spectres obtenus grâce au logiciel du spectromètre à réseau. Constatez-vous des différences majeures ?

Spectromètre à réseau

- Placer la fibre optique sur son support près de la lampe à décharge à analyser. Acquérir un spectre sur l'ordinateur et relever les longueurs d'onde des raies observées. Observez particulièrement l'intensité relative des différentes raies et utilisez cette information pour lever d'éventuels doutes sur la nature du gaz considéré.
- Comparez l'utilisation des deux spectromètres pour identifier les gaz inconnus. Quels sont leurs avantages respectifs ?

3.3.2 Raies d'émission de l'hydrogène

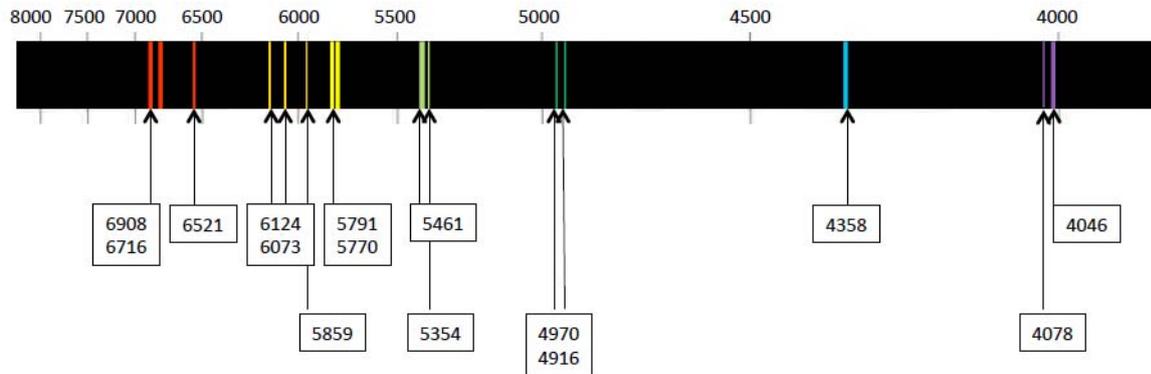
Calculer les longueurs d'onde des deux premières raies de la série de Balmer (voir Figure 1) pour l'hydrogène H ($m = 2$, $n = 3$ et 4) selon la formule (Eq. 4). Comparer les valeurs obtenues avec vos résultats expérimentaux si l'un des 3 tubes mesurés contient de l'hydrogène.

Comparer les observations faites dans l'oculaire avec les spectres obtenus grâce au logiciel du spectromètre à réseau. Constatez-vous des différences majeures ?

Annexe : Spectres atomiques de référence

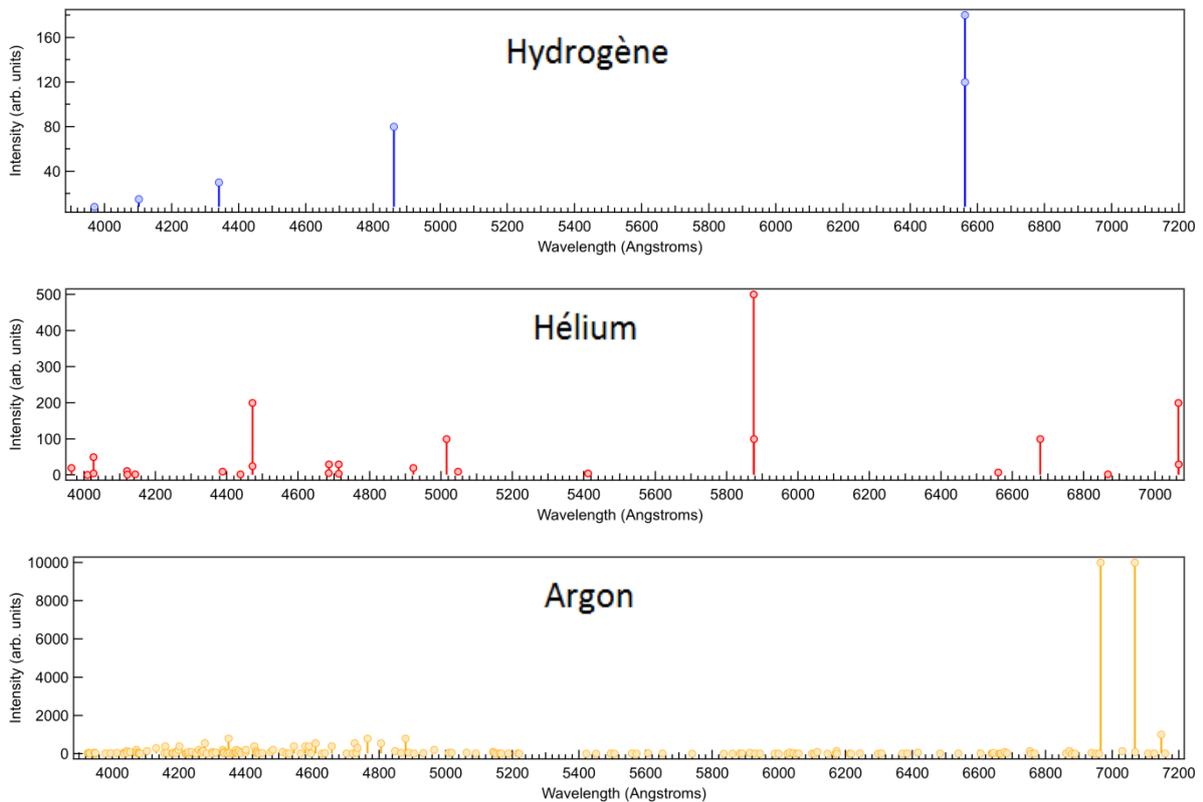
i) Calibration de la lampe à vapeur de mercure

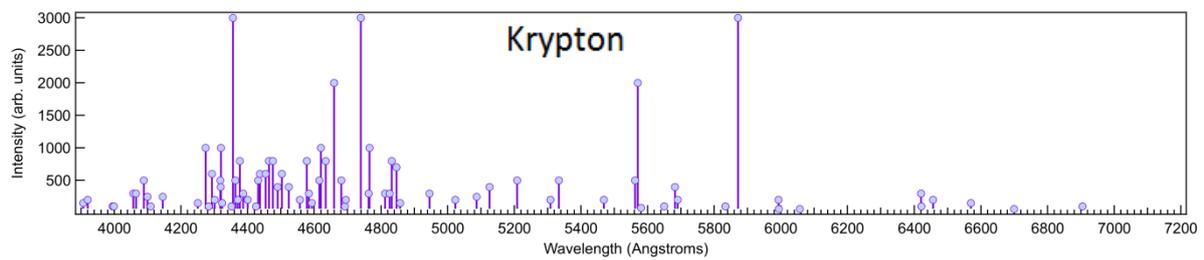
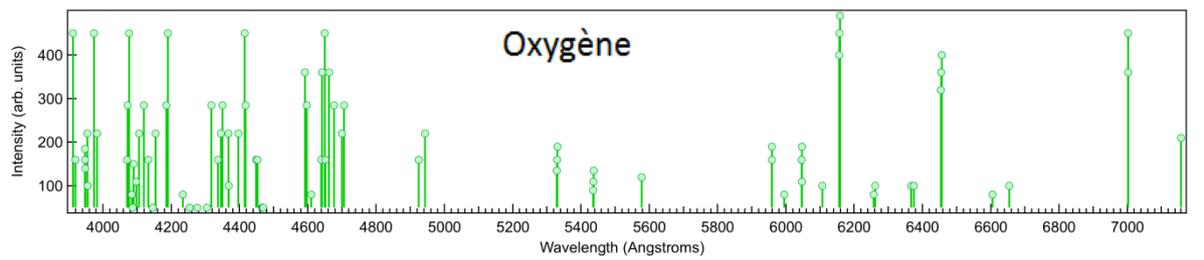
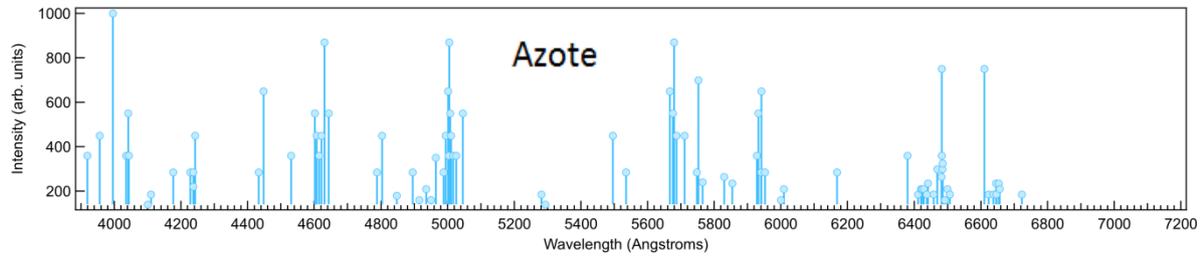
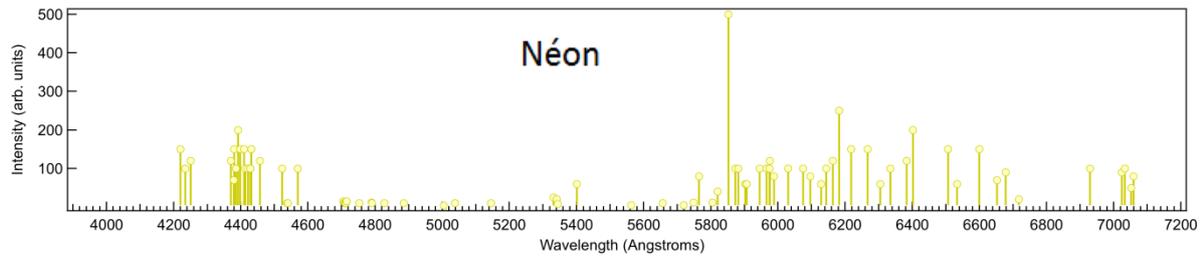
En unité d'Ångström (Å)



ii) Spectre d'émission de différents gaz

(source: NIST, <http://astro.u-strasbg.fr/~koppen/discharge/>)





Travaux Pratiques de Physique

Expérience N°12 : Spectroscopie

3.2) Etalonnage du spectromètre à prisme

Incertitude sur la valeur lue sur l'échelle: $\Delta_{\text{échelle}}$ [mm] =

Intensité *													
Echelle [mm]													
λ [Å]													

* 1= faible; 2 = moyen; 3 = fort

Représentation graphique $\lambda = f(\text{échelle})$

insérer graphique ici

Observation des raies avec spectromètre à réseau

Intensité *													
λ [Å]													

*intensité relative par rapport au pic le plus intense (= 100 %)

version fichier: 12/9/2017 (SSc)

Travaux Pratiques de Physique

Expérience N°12 : Spectroscopie

3.3) Spectres d'émission des tubes à décharge

Tube N°:

Élément:

Spectromètre à prisme

Intensité														
Echelle [mm]														
λ [Å]														

Spectromètre à réseau

Intensité														
λ [Å]														

Tube N°:

Élément:

Spectromètre à prisme

Intensité														
Echelle [mm]														
λ [Å]														

Spectromètre à réseau

Intensité														
λ [Å]														

Tube N°:

Élément:

Spectromètre à prisme

Intensité														
Echelle [mm]														
λ [Å]														

Spectromètre à réseau

Intensité														
λ [Å]														

Représentation graphique : Spectres à faire à la main sur du papier millimétré

Travaux Pratiques de Physique

Expérience N°12: Spectroscopie

3.3.2) Raies d'émission de l'hydrogène

1^{ère} raie de la série de Balmer: $\lambda =$ [Å]

2^{ème} raie de la série de Balmer: $\lambda =$ [Å]

3.4) Spectre d'émission d'une source à étincelles

Crayon N°:

Élément:

Intensité														
Echelle [mm]														
λ [Å]														

Spectromètre à réseau

Intensité														
λ [Å]														

Représentation graphique : Spectre à faire à la main sur du papier millimétré