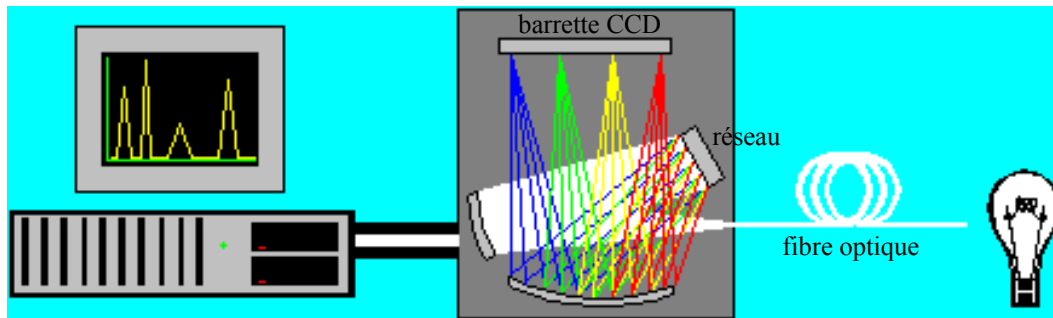


D – Utilisation des Spectromètres à CCD

(de marque Ocean Optics, Avantes ou Getspec – version USB2000 et USB650)

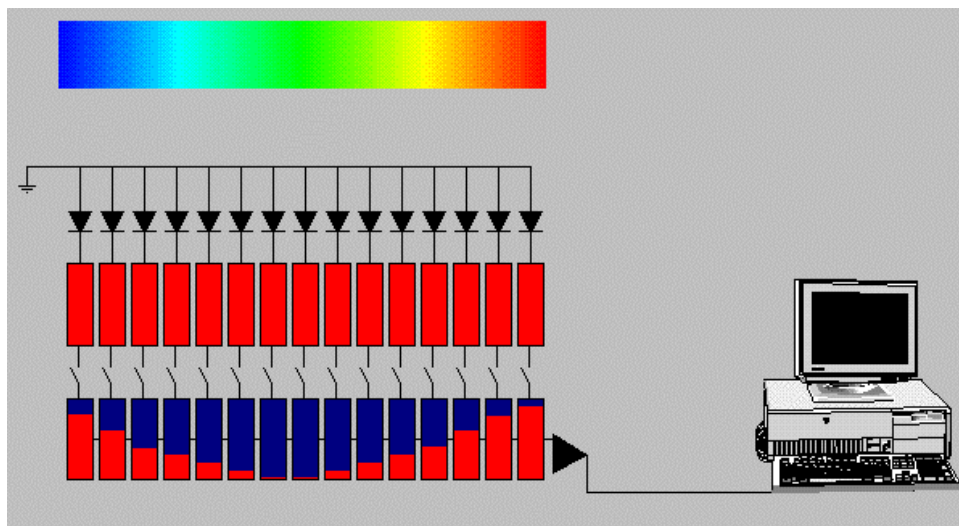
I – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE :

La lumière à analyser est transmise au spectromètre par l'intermédiaire d'une fibre optique. Elle est alors collimatée par un premier miroir sphérique, qui renvoie un faisceau parallèle vers un réseau plan. La lumière diffractée par ce réseau est ensuite focalisée par un second miroir sphérique vers une barrette CCD, sur laquelle se forme le spectre :



La barrette CCD fournit un signal électrique reproduisant l'intensité lumineuse perçue par ses différents pixels. Ce signal analogique est converti en signal numérique (CAN 12 bits : signal de sortie variant entre 0 et 4095) et transmis à l'ordinateur via le port USB. Les données sont alors traitées par un logiciel (*OOIbase32* ou *Spectrasuite*, on utilisera plutôt ce dernier logiciel) qui, connaissant la loi d'étalonnage du spectromètre (correspondance entre pixel et longueur d'onde) affiche la courbe d'intensité spectrale $I(\lambda)$.

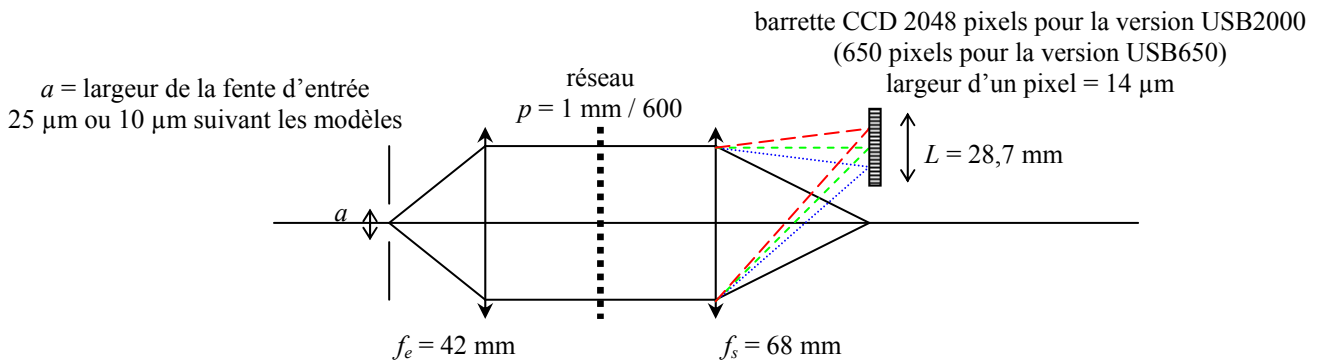
Le schéma suivant illustre le principe de conversion de la barrette CCD (Charge Coupled Device):



La barrette CCD est modélisée par un ensemble de photodiodes reliées à des capacités, puis à un registre à décalage par l'intermédiaire d'interrupteurs. Pendant le temps d'intégration (réglable entre 3 ms et 65 s par l'intermédiaire du logiciel), les interrupteurs sont ouverts et le flux lumineux reçu par chaque photodiode crée un courant qui charge les capacités. Ensuite, les interrupteurs se ferment et la charge (proportionnelle au flux lumineux reçu pendant la durée d'intégration) est transmise à un registre à décalage (sur le schéma, la charge est représentée par la partie bleue). Une fois le signal électrique transmis à l'ordinateur, les interrupteurs s'ouvrent et une nouvelle période d'intégration commence.

Montage optique équivalent :

Pour simplifier le schéma, on a représenté ci-dessous un spectromètre avec réseau par transmission et deux lentilles au lieu des miroirs :



Le spectre d'**ordre 1** est projeté sur la barrette CCD.

La gamme du spectromètre est définie par la position et la largeur de la barrette CCD ($\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}} \approx p L / f_s \approx 700 \text{ nm}$).

La dispersion est environ 700 nm / 2048 $\approx 0,3 \text{ nm} / \text{pixel}$ (la résolution ultime est donc de 1 pixel $\approx 0,3 \text{ nm}$) pour la version USB2000 (la version USB650 n'a que 650 pixels, donc une dispersion $\approx 1 \text{ nm} / \text{pixel}$).

La résolution est limitée en général par la largeur a de la fente source (limitation géométrique et non par la diffraction, sauf pour le spectro à fente très fine de 10 μm) : $\Delta\lambda / a \approx p / f_e \approx 40 \text{ nm} / \text{mm}$ de fente source. On a donc une résolution $\Delta\lambda \approx 1 \text{ nm}$ avec une fente d'entrée de 25 μm (on a mesuré sur la version USB2000 pour une raie monochromatique une largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} \approx 1,4 \text{ nm}$).

On dispose aujourd'hui de **7 spectromètres miniaturisés** :

USB2E204, USB2E205, UBS2E2586, USB2E2359 et USB2G35197 :

gamme **visible – IR (350 – 920 nm)** réseau blazé à 500 nm, fente d'entrée de 25 μm
sauf pour le USB2E2359: fente 10 μm (résolution un peu meilleure)

USB2E207 et USB2G24905 : gamme **UV – visible (200 – 850 nm)** réseau blazé à 400 nm,
détecteur UV et fenêtre en quartz sur le capteur CCD, fente de 25 μm

tous sont des modèles USB2000, sauf le modèle USB2G35197, qui est une version USB650.

Chaque spectromètre a sa courbe d'étalonnage propre (polynôme d'ordre 3) et est reconnu automatiquement par le logiciel (depuis *Spectrasuite* : « spectrometer » – « spectrometer features » pour afficher les 4 paramètres d'étalonnage).

Remarque : Pour mieux comprendre le principe de fonctionnement de ces spectromètres, il peut être intéressant d'en réaliser un modèle avec un réseau et la barrette CCD *CALIENS* (voir la notice A-Caliens-§IV). Le logiciel *CALIENS* permet de faire facilement un étalonnage et des mesures.



UTILISATION DU LOGICIEL SPECTRASUITE : (principales fonctions utiles)

- **Mesure de spectres d'émission** :

- vérifiez que le logiciel est bien en mode  (*scope* : affichage du spectre brut)

- pointer la source lumineuse étudiée à l'aide de la fibre optique, fixée sur un support stable

- régler la **durée d'intégration**  en fonction de l'intensité lumineuse, de façon à utiliser au mieux la dynamique du système sans saturation

- enregistrer un **spectre d'obscurité** (*dark spectrum*) en cliquant sur  après avoir mis un cache opaque entre la source lumineuse et l'entrée du spectro, puis **le soustraire** (*subtract dark spectrum*) en cliquant sur 


- **Mesure de spectres d'émission en mode irradiance :**

Les spectres affichés en mode *scope* **S** sont **bruts** : il s'agit du spectre de la lumière **vue par l'appareil de mesure**, donc modifié par la sensibilité spectrale du capteur CCD, le profil de diffraction du réseau, éventuellement l'absorption de la fibre optique, ... Il faut donc être prudent quand on interprète **la forme** des spectres d'émission (recherche d'un maximum d'émission, discussion de l'intensité relative de différents pics, ...).

En effet, tout spectre mesuré s'écrit sous la forme :

$$S(\lambda) = I(\lambda) \times R(\lambda) + D(\lambda)$$

où $I(\lambda)$ est l'émission réelle de la lampe, $R(\lambda)$ la réponse du spectro et $D(\lambda)$ le signal d'obscurité (qui s'ajoute à toute mesure).

Pour réduire ce défaut, on peut faire un **étalonnage en intensité** du spectro, en utilisant **comme référence une lampe à filament** dont on estime la température T connue (≈ 3000 °C pour une lampe halogène). Cette température doit être entrée dans le menu « *processing* » - « *set color temperature* ». On enregistre alors son spectre $S_{ref}(\lambda)$ comme référence en cliquant sur . Le logiciel calibre le spectro en calculant :

$$R(\lambda) = [S_{ref}(\lambda) - D(\lambda)] / I_{ref}(\lambda) \text{ en prenant pour } I_{ref}(\lambda) \text{ la loi du corps noir à la température } T$$

Alors, le mode **irradiance** **I** (spectre d'émission corrigé) devient accessible pour toute mesure ultérieure. Dans ce mode, le spectre affiché est :

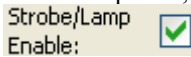
$$I(\lambda) = [S(\lambda) - D(\lambda)] / R(\lambda)$$

où $S(\lambda)$ est le spectre en cours et $R(\lambda)$ est la réponse du spectro déterminée précédemment avec la lampe de référence.

Si besoin, nous disposons d'un autre modèle de spectro (**SPID-HR de Ulice**) dont le logiciel a en mémoire une courbe d'étalonnage approximative et offre la possibilité de normaliser les spectres enregistrés par cette réponse (cliquer sur « *activer réponse plate* »).

- **Mesure de spectres d'absorption :**




Commencer par réaliser un montage stable, permettant d'éclairer l'objet absorbant par un faisceau collimaté, dont le spectre blanc couvre toute la zone d'intérêt. Pour les objets de petite taille, on pourra utiliser les « **modules absorption** » adaptés aux spectro, contenant une lampe, une lentille de collimation et un support de cuve 10 mm ou de filtre format diapo. On en a deux types : un module qu'il faut alimenter par une alim continue externe et sur lequel on branche la fibre optique du spectro (photo à gauche) ; un autre qu'on visse directement sur le spectro, alimenté par l'USB et piloté depuis le logiciel en cliquant sur  :



Pour mesurer un spectre d'absorption, on doit commencer par enregistrer deux spectres :

- un **spectre d'obscurité** $D(\lambda)$ (procéder comme en spectro d'émission)

- un **spectre de référence** $S_{ref}(\lambda)$: cliquer sur  après avoir retiré l'objet dont on veut mesurer l'absorption, ou remplacé la cuve contenant la solution étudiée par une cuve identique ne contenant que le solvant.

Le système est alors prêt pour toute mesure d'absorption. Il suffit de placer l'objet absorbant dans le faisceau et de cliquer sur **T** ou **A** pour que le logiciel affiche :

$$\text{la transmittance } T = [S(\lambda) - D(\lambda)] / [S_{ref}(\lambda) - D(\lambda)]$$

$$\text{l'absorbance } A = - \log_{10} T$$


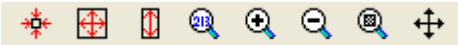




Chaque spectre mesuré (une fois le signal d'obscurité retiré) étant proportionnel au spectre d'émission de la source $I(\lambda)$ et à la réponse du spectro $R(\lambda)$, les caractéristiques de la lampe et du spectro sont donc éliminées dans la division ci-dessus, et T et A ne dépendent quasiment que de l'échantillon absorbant.

N.B. Le coefficient d'absorption α , défini par $I_{transmis} = I_{incident} e^{-\alpha d}$ où d est la longueur parcourue par la lumière dans le matériau absorbant, est relié à l'absorbance par : $\alpha d = A \ln 10 = 2,30 A$

La **reflectance** **R** est calculée comme la transmittance, si on mesure pour $S(\lambda)$ la lumière réfléchie et non transmise par l'échantillon.

Attention : les spectres d'obscurité et de référence ne sont valables que dans une configuration expérimentale donnée (temps d'intégration, puissance de la lampe, ...). Vérifier de temps en temps qu'en l'absence d'objet absorbant la transmission est constante et égale à 100 % (ou l'absorbance ≈ 0), sinon recommencer la mesure de ces spectres.

Quelques options utiles du logiciel :

- la mesure peut se faire en mode continu ou en monocoup, en utilisant ces icônes : 
- outils de **zoom** et de déplacement sur le graphique : 
- en cliquant sur le graphique, un **curseur** s'affiche (si aucun autre outil n'est sélectionné) ; l'indication de la longueur d'onde et de la valeur numérique correspondant à l'intensité se fait en bas de la fenêtre (on peut aussi déplacer le curseur en modifiant la valeur de λ :)
- on peut passer de l'affichage graphique à l'affichage des données numériques dans un **tableau** en cliquant sur 
- pour **superposer** plusieurs courbes, cliquer sur  (ce n'est qu'une superposition graphique, les courbes ne sont pas enregistrées)
- pour **enregistrer** une courbe, cliquer sur  , sélectionner *processed spectrum* (de façon à enregistrer le spectre brut ainsi que le signal d'obscurité) ; ensuite, on pourra rappeler ce spectre en cliquant sur  (sélectionner encore *processed* pour afficher le spectre modifié, c'est à dire *spectrum - dark*)
- **affichage du spectre en fonction du nombre d'onde** $\sigma = 1/\lambda$ (en cm^{-1}) : peut être utile pour l'étude de spectres cannelés (couche mince, lame biréfringente, ...). Aller dans « *processing* » - « *X axis unit* » - « *wavenumber* ».
- le menu d'affichage des courbes est accessible par un click droit sur le graphe, puis choisir « *graph layer options* ». Pour **afficher les couleurs du spectre** (affichage d'un arc-en-ciel sur l'axe des X), aller dans le menu « *visible spectrum* » et choisir « *show visible spectrum layer* » puis l'une des trois options en dessous (*as bar in X axis*, *as full height of chart* ou *clip to trend line*).

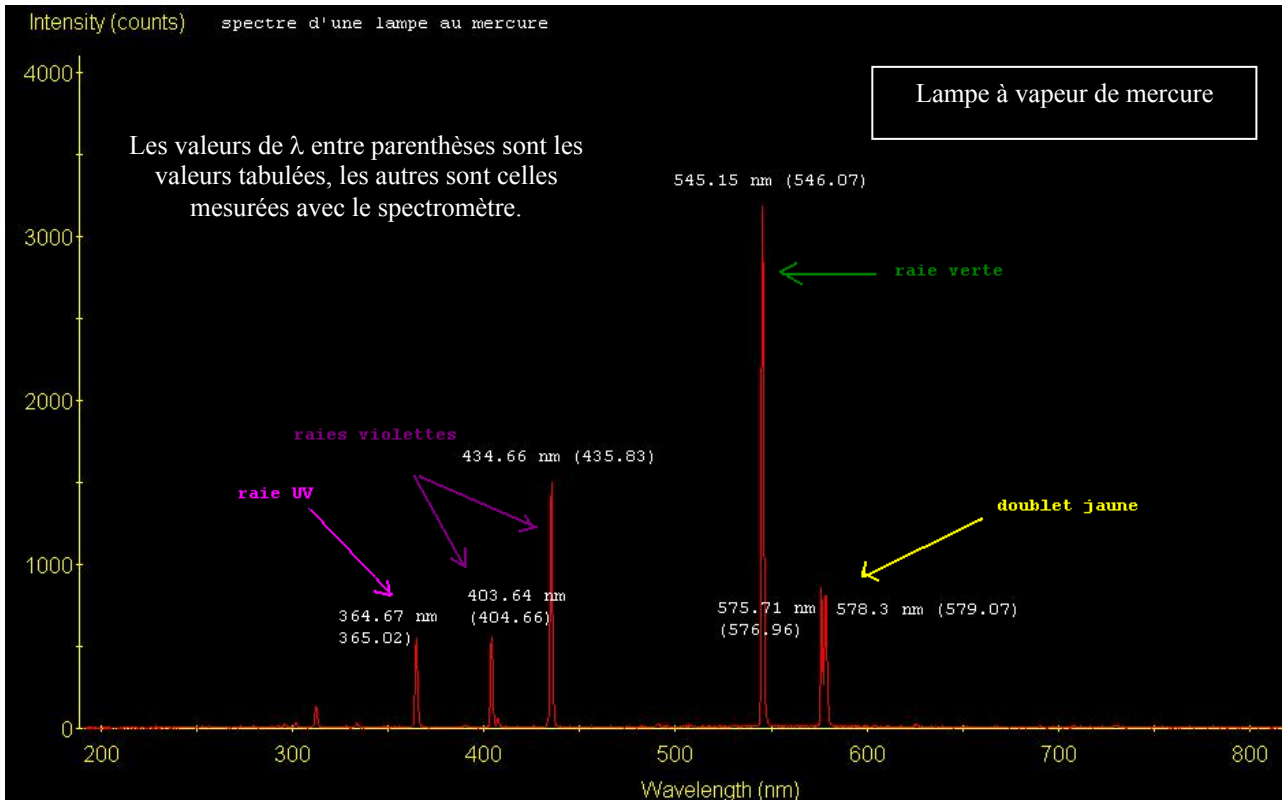


Monochromateur Jobin Yvon HR250

Remarque : Les expériences décrites ici peuvent aussi être réalisées avec un **monochromateur** (voir notice). Le principe est le même, mais à la place de la barrette CCD on a en sortie une fente fine qui permet de sélectionner une petite partie du spectre, donc de rendre la source « monochromatique » (d'où le nom de l'appareil). En tournant le réseau, on amène face à la fente de sortie la longueur d'onde choisie. Cet appareil peut donc servir de filtre de bande passante réglable, mais aussi de spectromètre puisque si on tourne continuellement le réseau, le spectre défile devant la fente de sortie. En enregistrant l'intensité transmise par la fente de sortie en fonction de l'angle du réseau, on obtient un spectre (après étalonnage $\text{angle} \rightarrow \lambda$). Ce type d'appareil est toutefois moins utilisé depuis l'apparition des spectros à CCD, car moins pratiques (il faut souvent plusieurs minutes pour réaliser un spectre sur tout le visible). Ils restent intéressants car ils permettent d'obtenir une meilleure résolution (appareils de grande focale et à fentes très fines).

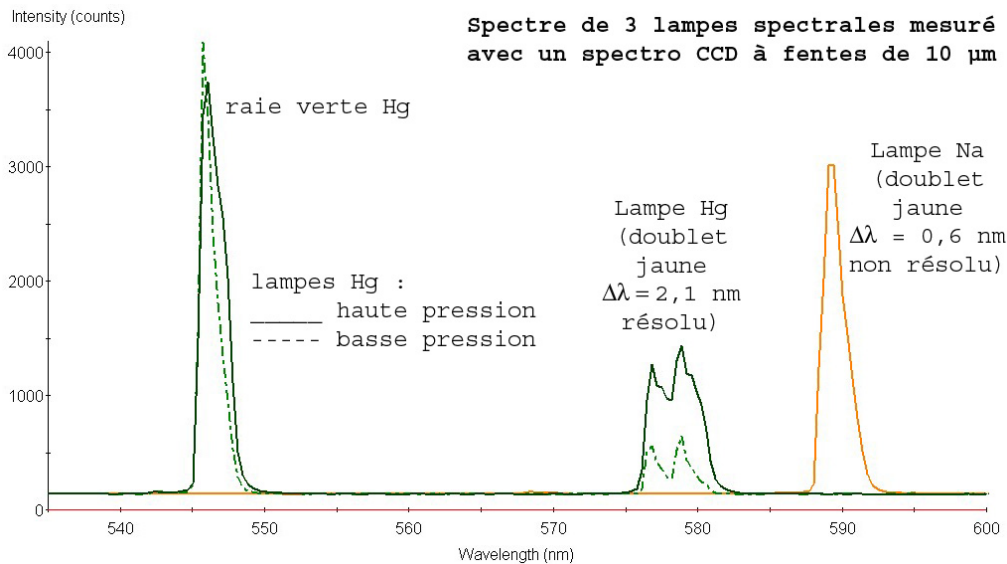
II - EXEMPLES D'EXPERIENCES :

1) CARACTERISTIQUES DU SPECTROMETRE :



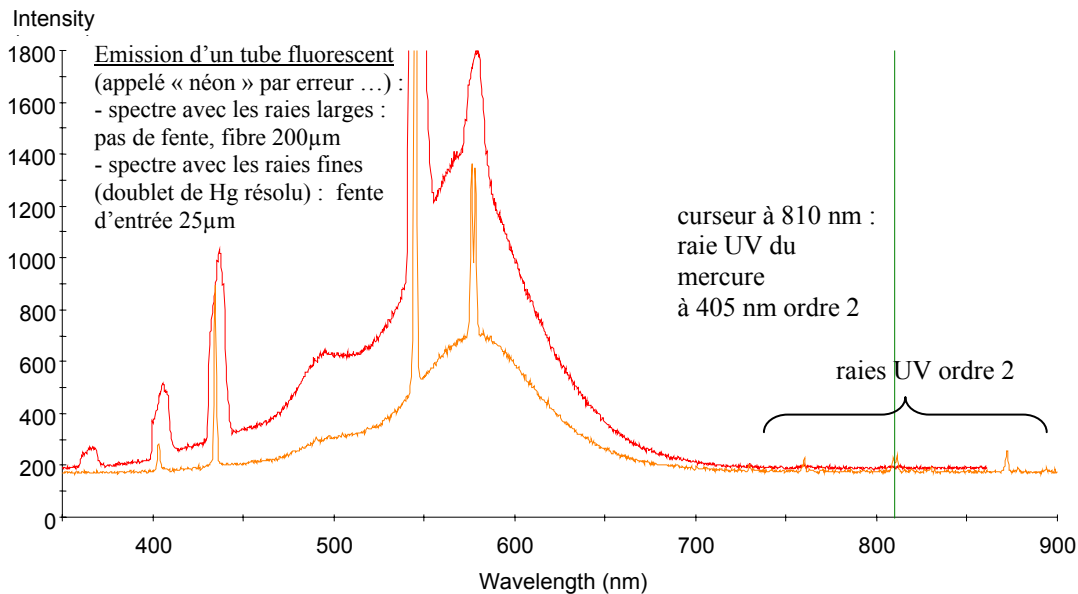
- Dispersion : On peut vérifier l'étalonnage du spectro avec des sources étalon (laser, lampes spectrales) en pointant les raies avec le curseur et en comparant l'indication du logiciel et les valeurs de λ données dans les tables (voir pex. Duffait ou Sextant). Dans l'exemple ci-dessus, on voit que le spectro a une erreur d'étalonnage d'environ 1 nm.

- Résolution : Pour mesurer la résolution du spectromètre, on enregistre un spectre de raies très fines (laser ou lampe spectrale). La résolution $\Delta\lambda$ est donnée par la largeur des raies mesurées si l'élargissement dû au spectromètre est supérieur à la largeur naturelle des raies émises par la source. Avec un laser HeNe (raie très fine) c'est toujours le cas. Avec une lampe spectrale, on peut le vérifier en comparant les largeurs de raies obtenues avec deux spectros de résolution différente (fente d'entrée ou diamètre de fibre optique différente) : si la raie mesurée est plus large avec le spectro à faible résolution, cela prouve que sur ce spectre elle est due à l'appareil et non à la source lumineuse (voir par exemple le spectre du tube fluo en bas de cette page). Nos spectros CCD permettent de résoudre le doublet du mercure (2,1 nm) mais pas celui du sodium (0,6 nm), comme le montre la figure ci-dessous :



La largeur des raies d'une lampe spectrale basse pression est sensée être plus fine que celles d'une lampe haute pression. C'est ce que l'on devine sur l'enregistrement précédent (raie verte du mercure) mais c'est difficile d'en dire plus car la résolution de ce spectromètre est limitée pour cette mesure. Pour effectuer une mesure quantitative de largeur de raie de lampe spectrale, ou pour la mesure du doublet du sodium, il faut utiliser un appareil plus résolvant, fonctionnant sur un principe différent : la spectroscopie interférentielle (Michelson).

- Recouvrement d'ordres (voir aussi notice A-Caliens-§4) : On peut mettre en évidence ce problème à l'aide des raies UV et violette du mercure : les raies 365, 405 et 436 nm apparaissent parfois aussi à 730, 810 et 872 nm respectivement (si elles ne sont pas visibles, augmenter la sensibilité du spectro, *ie* le temps d'intégration) : ce sont les raies UV de l'ordre 2. On peut le vérifier en utilisant un filtre interférentiel qui ne laisse passer par exemple que la raie 405 nm : il coupe tout sauf la raie apparaissant à 405 nm et 810 nm, ce qui prouve bien que c'est la même à deux ordres de diffraction différents, et non des raies dans l'infrarouge.



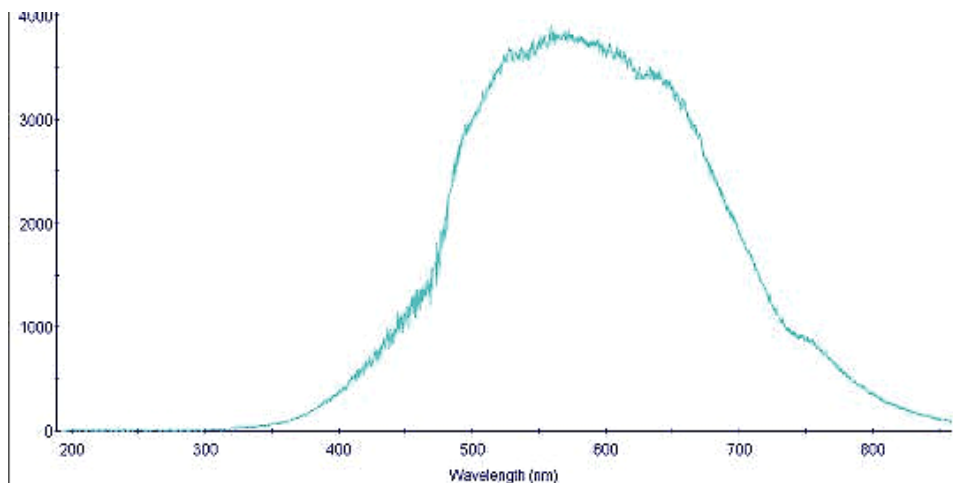
2) SPECTROSCOPIE D'EMISSION :

- Lampes à vapeur atomique :

On a vu ci-dessus les spectres d'émission des lampes à vapeur de Hg, Na. En mettant un peu de sel (NaCl) sur une flamme, on observe une lumière jaune-orangée, qui peut être captée par la fibre du spectromètre. On retrouve le spectre du sodium, identique à celui de la lampe à vapeur de sodium. Les lampes au sodium sont souvent utilisées comme éclairage urbain.

L'émission du mercure est utilisée dans les éclairages fluorescents (on reconnaît les raies du mercure dans le spectre d'émission du tube fluo : cf. ci-dessus).

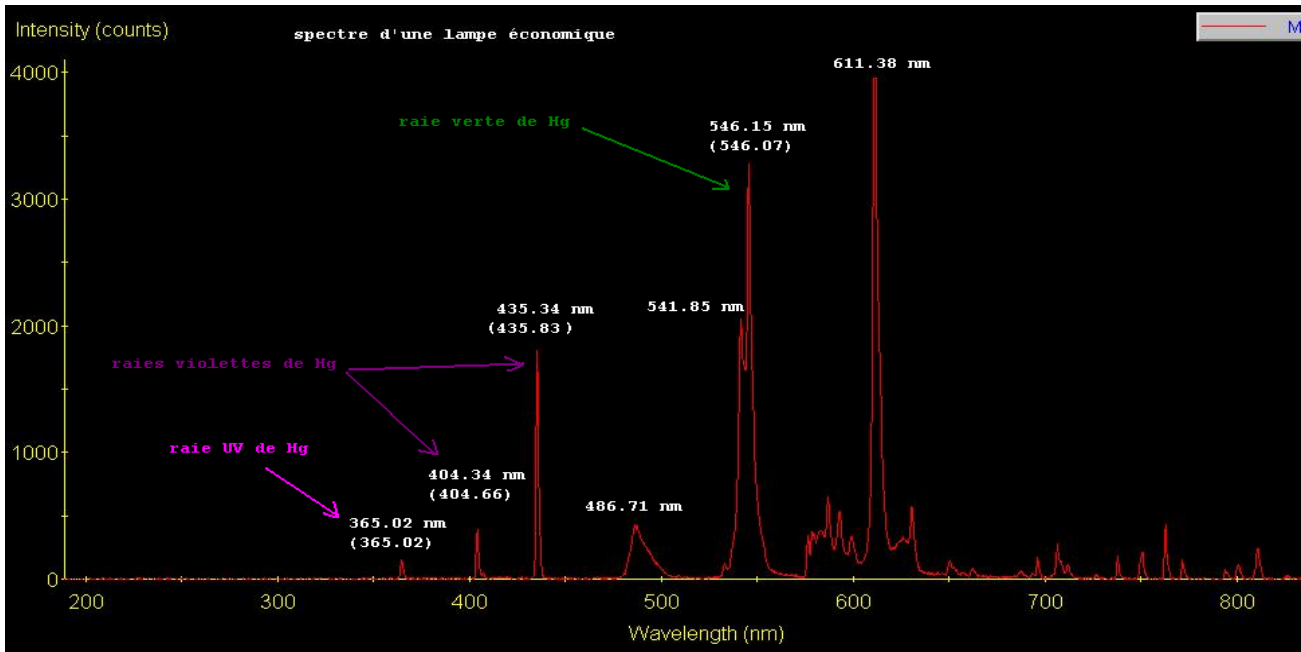
- Lampe à incandescence :



On obtient ici un spectre continu couvrant tout le visible, mais attention : ce spectre est brut, non corrigé par la réponse spectrale du spectromètre. En particulier, on observe une diminution du signal mesuré dès le proche infrarouge, alors qu'on sait que les lampes à incandescence ont une émission qui augmente vers l'infrarouge jusqu'à plus de 1000 nm (elles émettent plus de 90% d'infrarouge ! leur émission est comparable à celle d'un corps noir à la température d'environ 2000 °C – température du filament – donc d'après la loi de Wien $\lambda_{\max} \times T = \text{cte} \approx 3000 \text{ K} \cdot \mu\text{m}$, leur émission est maximale à $\lambda_{\max} \approx 1,5 \mu\text{m} = 1500 \text{ nm}$).

La diminution de signal observée dans le proche infrarouge est due au fait que le spectro ne détecte plus (en dessous du gap du Si qui constitue le capteur CCD). Pour interpréter la forme d'un spectre, il faut d'abord faire une correction pour tenir compte du fait que le spectro (comme l'œil !) ne « voit » pas toutes les longueurs d'onde de la même façon. C'est ce qu'on fera dans la partie 4 (mesure d'irradiance).

- Lampe à économie d'énergie :



On vient de voir que les lampes à incandescences produisent plus de lumière infrarouge que visible : une lampe 100 W (puissance électrique consommée) ne produira pas plus de 10 W de lumière visible. Pour obtenir un meilleur rendement dans le visible, on peut augmenter un peu la température du filament, ce qui a pour effet (d'après la loi de Wien) de décaler le spectre vers l'UV, c'est le principe des lampes halogènes (la présence du gaz halogène dans l'ampoule permet d'augmenter la température du filament en limitant son évaporation) mais on ne peut pas aller bien loin (aucun filament ne permet d'obtenir les 6000 °C de la surface du soleil ...).

Les lampes à économie d'énergie fonctionnent sur un principe totalement différent : ce type de lampe, appelée aussi « fluo-compacte », fonctionne sur le même principe que les tubes fluorescents tout en ayant une forme d'ampoule classique. Elle consomme environ 6 fois moins d'énergie électrique qu'une lampe à incandescence, car elle émet essentiellement dans le visible et très peu dans l'infrarouge. Elle a l'inconvénient d'être plus chère à l'achat et de mettre un peu de temps à s'allumer. Toute comme les tubes fluorescents, elle émet un spectre de raies (voir ci-dessus).

On retrouve certaines raies du mercure, ce qui prouve qu'il y a bien du mercure à l'intérieur (quelques dizaines de mg, sous basse pression), en plus de poudres fluorescentes diverses qui ont pour rôle d'absorber l'UV émis par le mercure et de le réémettre à plus basse énergie, donc dans le visible, afin de créer une lumière plus naturelle que celle qu'on aurait avec le mercure seul.

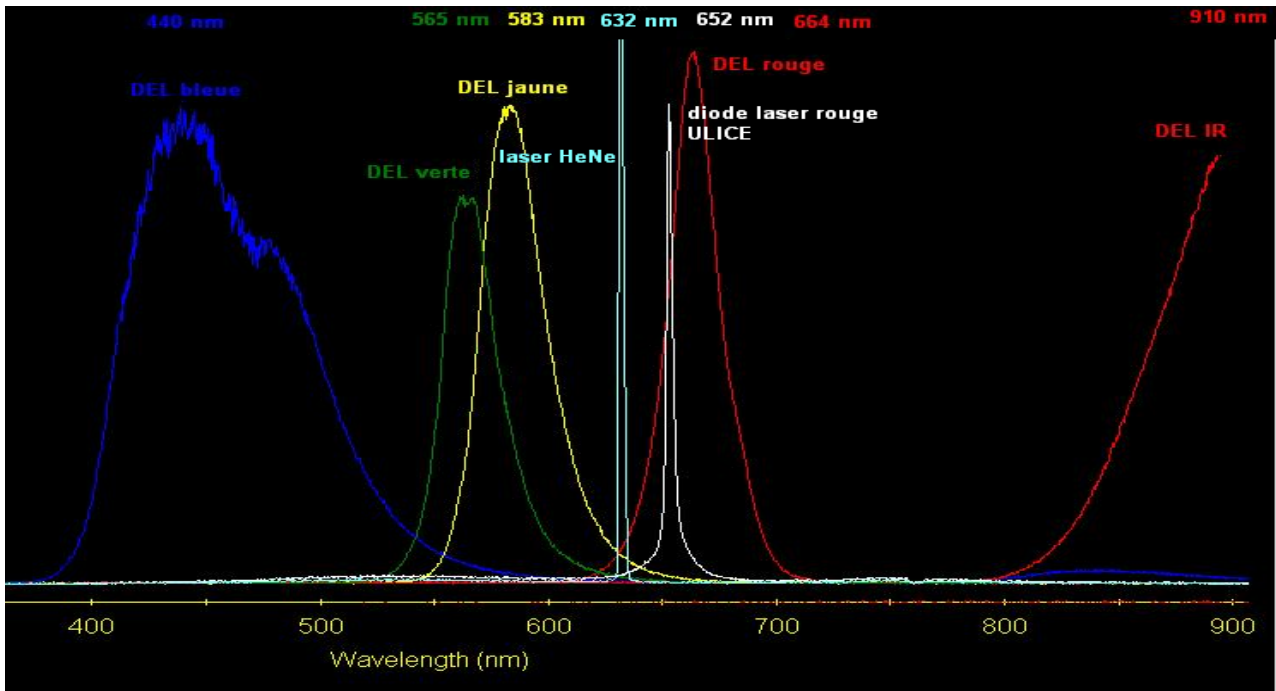
Remarque : les tubes fluorescents sont souvent improprement appelés « néons » mais, comme on peut le vérifier avec le spectre, il n'y a pas de néon dans ces tubes fluorescents, puisqu'aucune des raies principales du néon n'est visible dans leur spectre ! Les lampes au néon sont des lampes à décharge qui émettent une seule raie visible (rouge en général), elles ne sont pas utilisées pour l'éclairage mais pour la réalisation d'enseignes lumineuses. L'utilisation d'autres gaz peut conduire à des couleurs différentes.

- Diodes électro-luminescentes (DEL) et lasers (diode laser et laser HeNe) :

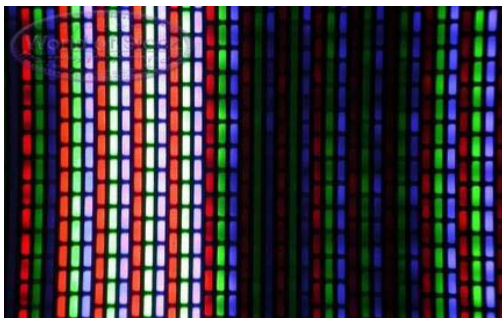
Largeur à mi-hauteur mesurée par le spectro du pic d'émission

de la DEL rouge : environ 30 nm
de la diode laser rouge : environ 4 nm
du laser HeNe rouge : environ 3 nm

On remarque bien que la diode laser et le laser sont quasi-monochromatiques comparés à la DEL rouge. En fait la largeur réelle de l'HeNe est beaucoup plus faible que celle qui apparaît ici, elle n'est pas mesurable avec cet appareil : l'élargissement observé ici est dû à la résolution du spectro.

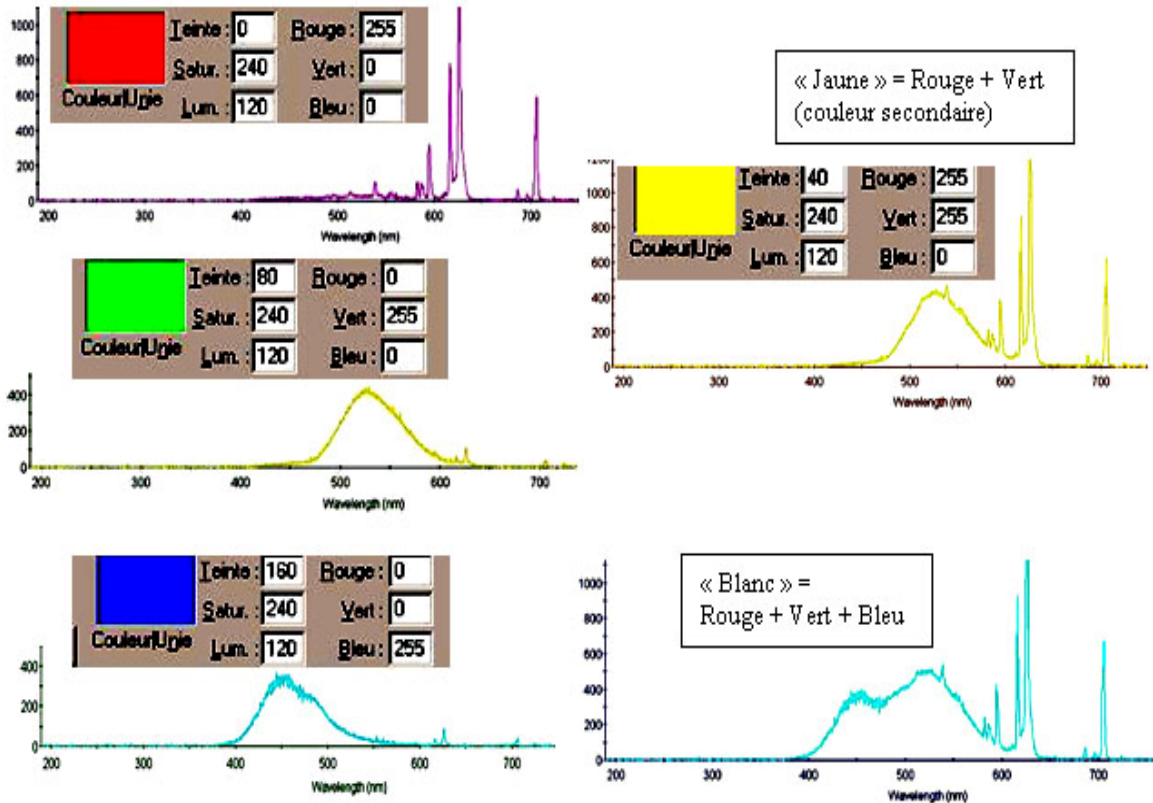


- Ecran de télévision ou d'ordinateur (synthèse additive RVB)



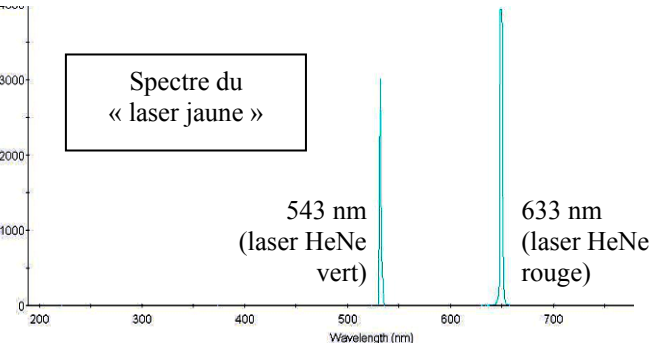
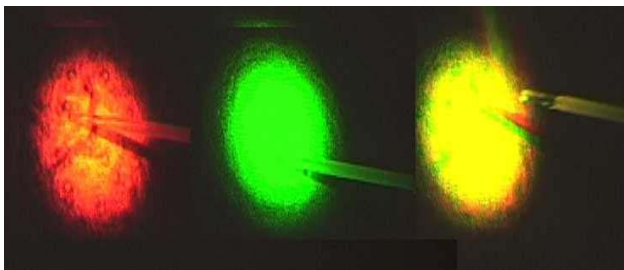
Dans un écran, la couleur est formée par synthèse additive des 3 couleurs primaires (RVB) rouge, vert et bleu (contrairement à la peinture – synthèse soustractive - où ce sont le magenta, le cyan et le jaune : CMJ). On peut le vérifier en regardant l'écran à la loupe (c'est plus facile sur un écran de TV que sur un moniteur de PC, car les pixels sont plus gros).

Dans le panneau de configuration d'un PC (apparence → avancé → couleur), on peut visualiser la proportion de rouge, vert et bleu qu'il y a dans chaque teinte et l'analyser avec le spectro en pointant la fibre vers l'écran (augmenter le temps d'acquisition pour avoir un signal important et éteindre l'éclairage de la pièce pour éviter les parasites). On visualise ainsi le spectre de chaque teinte et on montre, par exemple, que le jaune (couleur secondaire) est obtenu par superposition de rouge et de vert, ou que le blanc est obtenu par la superposition des primaires rouge + vert + bleu :

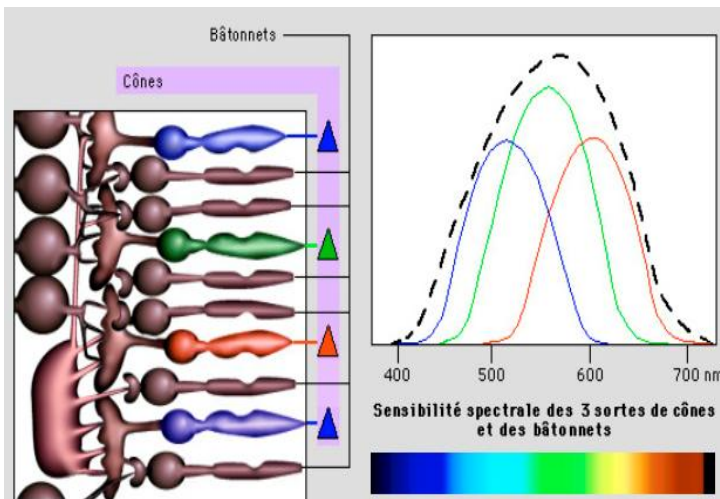


Superposition de lasers :

Si on superpose un laser rouge et un laser vert, on obtient un spectre composé de deux raies monochromatiques (une dans le rouge, l'autre dans le vert), comme le montre le spectre ci-dessous. Pourtant notre œil voit (par synthèse additive) du jaune ! (voir explication ci-dessous)



- Perception des couleurs par l'œil :



La vision humaine s'effectue grâce à deux types de cellules qui tapissent la rétine : les cônes et les bâtonnets. Ces photorécepteurs élaborent des signaux de nature électrochimique qui sont véhiculés par le nerf optique jusqu'au cortex visuel. Les bâtonnets (75 à 150 millions) sont sensibles aux faibles luminosités et sont utilisés pour la vision de nuit. Ils sont insensibles aux couleurs. Les cônes (6 à 7 millions) sont des cellules sensibles aux couleurs. Ils sont de 3 types réagissant sélectivement dans la gamme du bleu, du vert et du rouge, c'est pourquoi ces trois couleurs sont les trois couleurs primaires de la synthèse additive. L'œil reconnaît chaque couleur comme une " combinaison " de ces 3 couleurs primaires.

Pour la vision des couleurs, deux voire trois types de cônes sont impliqués (en fait presque aucune couleur n'excite qu'un seul type de cône). Par exemple, quand on voit une couleur jaune, ce sont nos cônes verts et rouges qui sont stimulés. C'est ce qui permet de créer de la couleur jaune à partir soit d'une lampe jaune monochromatique, soit d'une lampe verte et d'une lampe rouge : l'œil n'y voit que du feu ! On n'a donc pas besoin d'utiliser une lampe pour chaque couleur : il en suffit de trois, dont on dose la puissance relative pour donner à l'œil l'illusion de voir (quasiment) n'importe quelle teinte !

- Etude d'une lampe à Hydrogène : pointé des λ d'émission pour en déduire une mesure du Rydberg.

Les raies d'émission de l'hydrogène peuvent être pointées très précisément en utilisant un spectro CCD et une lampe Balmer. Auparavant, il faut vérifier l'étalonnage du spectro à l'aide de raies d'émission connues, par exemple les raies du mercure, un laser HeNe : en comparant la valeur mesurée par le spectro et les données des tables, on détermine l'erreur d'étalonnage $\Delta\lambda$, qui constituera la principale source d'erreur systématique (que l'on pourra éventuellement corriger). Il faudra y ajouter une autre source d'erreur (aléatoire celle-ci) due à la résolution de l'appareil : largeur des pics enregistrés détermine la précision $\Delta\lambda$ de pointé de chaque raie.

Ensuite, il faut faire attention à repérer les raies de l'hydrogène au milieu d'autres raies parasites (oxygène en particulier) qui peuvent être plus puissantes. Si on suppose que l'on connaît une valeur approximative du Rydberg R_y , on peut repérer les raies qui nous intéressent. La série de Balmer (émission de l'hydrogène dans le visible) correspond à :

$$1/\lambda_n = R_y (1/4 - 1/n^2)$$

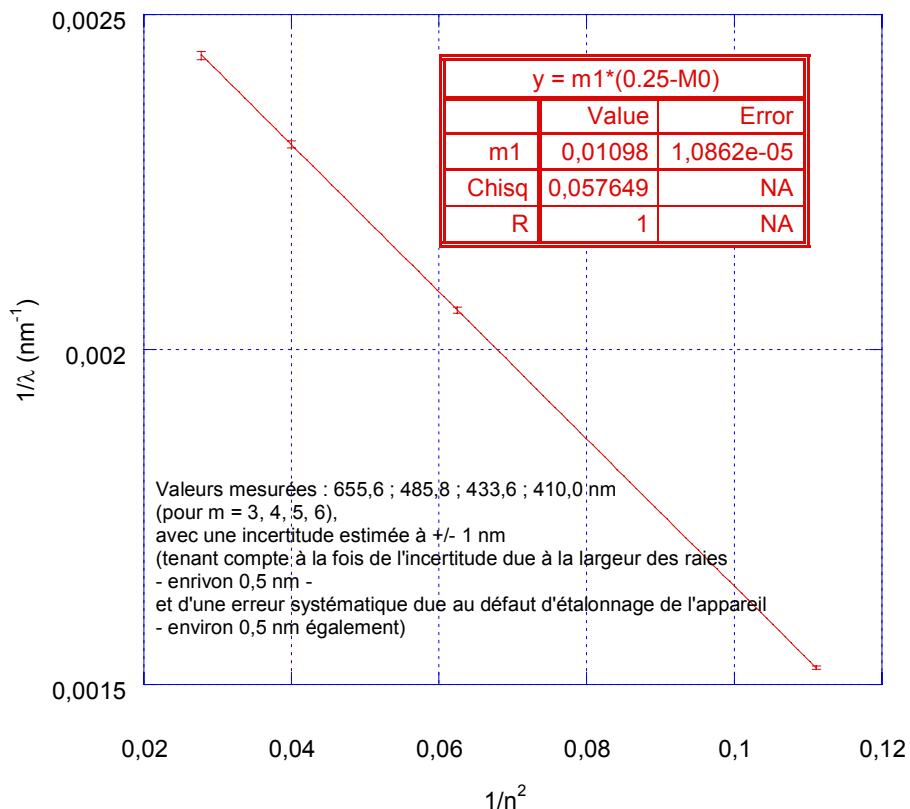
où $R_y = 1,0973 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

donc $\lambda_3 \approx 656 \text{ nm}$; $\lambda_4 \approx 486 \text{ nm}$; $\lambda_5 \approx 434 \text{ nm}$; $\lambda_6 \approx 410 \text{ nm}$

Le graphique ci-dessous montre un exemple de mesure (précision environ 0,1 %) :

Mesure du Rydberg - lampe Balmer + spectro USB 204

4 points, 1 paramètre : χ^2 théorique = $(4-1) \pm [2(4-1)]^{1/2} = 3 \pm 2,5$
 χ^2 exp = 0,05, inférieur au χ^2 théorique :
 le modèle est validé avec des incertitudes qui paraissent un peu surestimées (autrement dit, la droite modèle passe sans mal dans les 4 barres d'erreur).
 La pente vaut $R_y/hc = (1,098 \pm 0,001) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (précision 0,1% - R_y tabulé = $1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)



3) SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION :

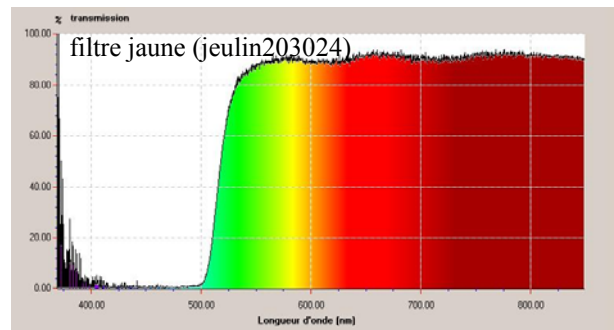
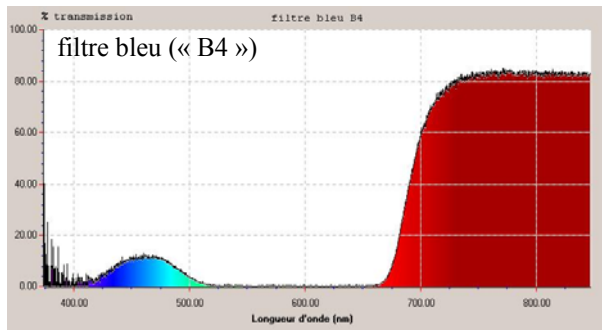
Rappel du principe de la mesure : pour obtenir l'absorption d'un objet coloré, sans que le type de lampe et de spectro utilisés influencent le résultat de la mesure, on doit mesurer un spectre de transmission de l'objet et un autre exactement dans les mêmes conditions mais sans l'objet étudié. Le logiciel calcule alors la transmittance de l'objet par le rapport :

$$T = \frac{\text{spectre avec l'objet coloré} - \text{signal d'obscurité}}{\text{spectre sans l'objet coloré} - \text{signal d'obscurité}}$$

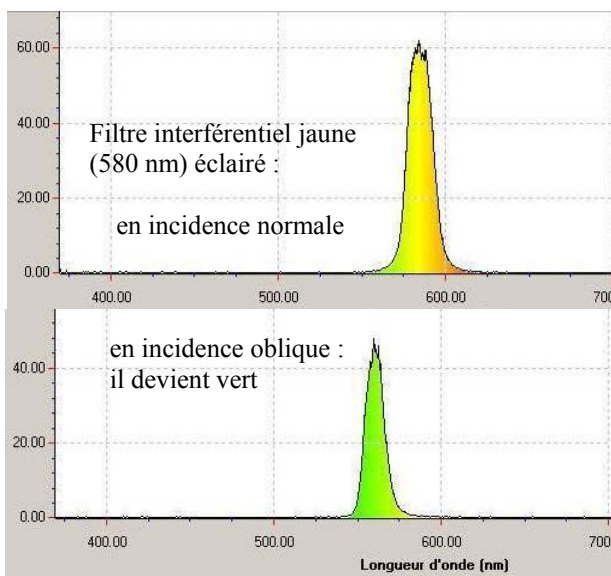
ce qui permet d'éliminer l'effet de la lampe (dont l'émission $I(\lambda)$ dépend de la longueur d'onde) et la réponse du spectro ($R(\lambda)$) puisque chacun des deux spectres mesurés (une fois le signal d'obscurité soustrait) leur est proportionnel. Le logiciel peut alors aussi afficher l'absorbance $A = -\log_{10} T$.

Exemples de mesure :

- Verres colorés



L'enregistrement de ces spectres permet de vérifier que ces verres colorés ne sont pas monochromatiques : le filtre jaune transmet aussi du rouge et du vert (qui, par synthèse additive donne à l'œil l'impression de voir du jaune, cf. expérience avec écran de PC plus haut). Le filtre bleu (comme la plupart des filtres colorés) transmet aussi un peu de rouge et surtout de l'infrarouge, qui ne pose pas de problème si on travaille à l'œil mais attention si on utilise un capteur CCD ou photodiode, très sensible dans le proche infrarouge.

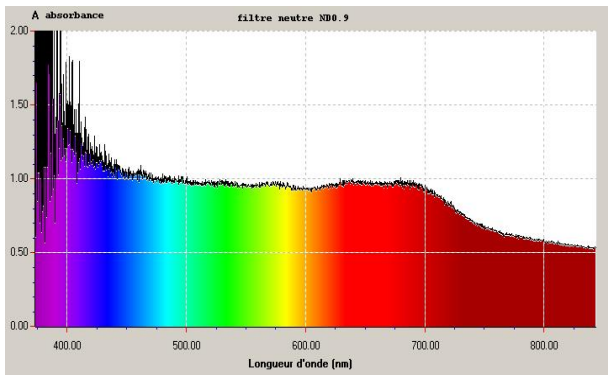


- Filtres interférentiels

Quand on veut isoler précisément une longueur d'onde, on a souvent intérêt à utiliser un filtre interférentiel, beaucoup plus monochromatique qu'un verre coloré (bande passante typiquement ± 10 nm) :

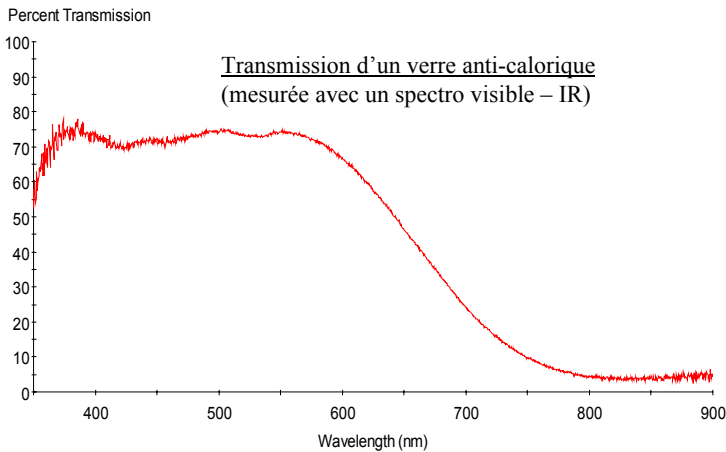
Remarque : quand on incline un filtre interférentiel, la couleur transmise change (elle vire au bleu, car la longueur d'onde transmise doit être résonante avec la taille de la cavité, ce qui s'écrit : $2n\cos\theta = k\lambda$, donc λ diminue si θ augmente). Pour un verre coloré (fonctionnant par absorption), il n'y a pas d'effet de l'angle.

Certains filtres interférentiels n'absorbent quasiment pas la lumière, ils réfléchissent ce qu'ils ne transmettent pas. On observe donc par réflexion une lumière colorée, de la couleur complémentaire de celle transmise (par exemple, un filtre vert en transmission réfléchit une lumière rose).



- **Filtres neutres (appelés aussi filtres gris ou densités)**

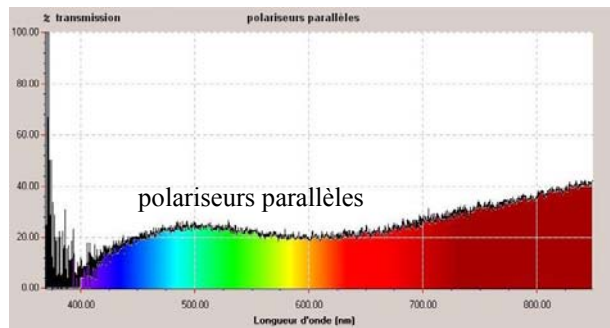
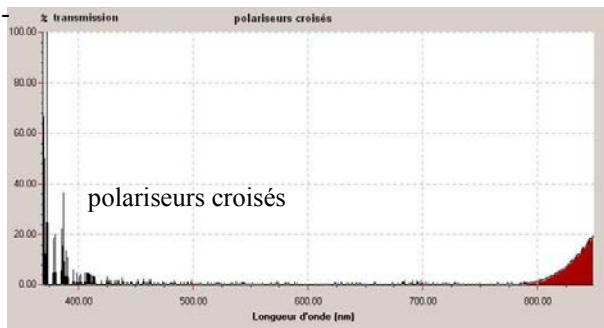
Ces filtres transmettent idéalement tout le spectre avec une atténuation constante : $T = 10^{-D}$ où D est la densité. Ci-contre, on observe **en unité d'absorbance** le spectre d'un filtre de densité $D = 0,9$. Si le filtre était parfait, l'absorbance devrait être constante et égale à D . C'est à peu près le cas si on se restreint au visible.



- **Verre anti-calorique**

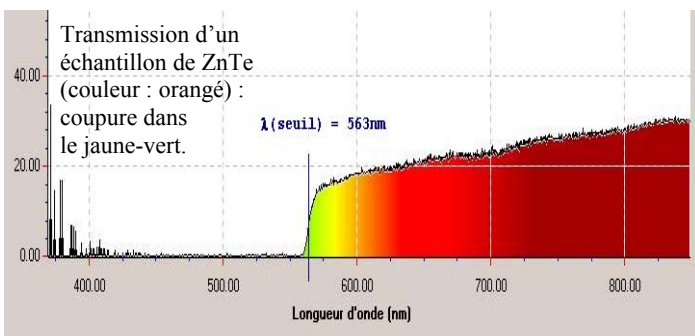
Ce spectre montre qu'un verre anti-calorique a une transmission relativement constante dans le visible jusqu'à 600 nm, coupe l'infrarouge à partir de 800 nm, mais a une transition très large entre 600 et 800 nm.

- **Filtres polarisants (polaroïds)**



Polariseurs croisés, la transmission est quasi-nulle presque partout, sauf dans l'infrarouge (attention donc si le capteur est autre que l'œil !). En théorie, deux polariseurs parallèles devraient transmettre tout le spectre de manière égale. On voit ici qu'il y a des fluctuations.

- **Semiconducteurs**



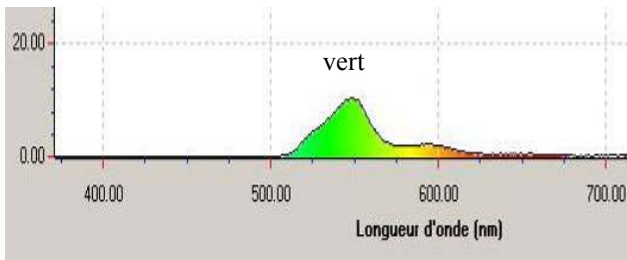
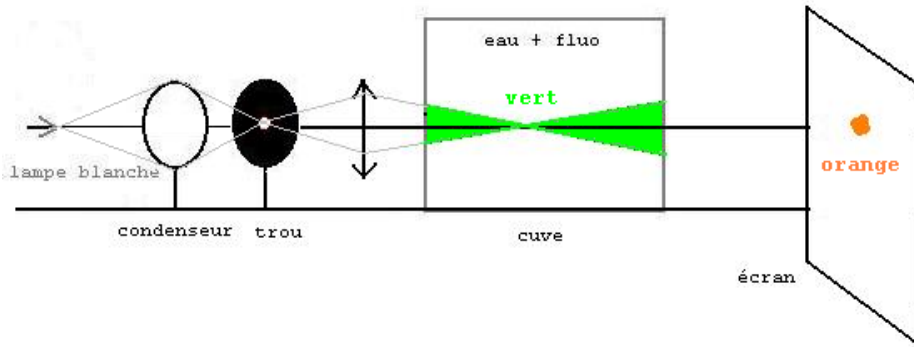
Application de la spectroscopie à l'étude des propriétés de la matière : la mesure du seuil d'absorption d'un semi-conducteur permet d'en déterminer son énergie de « gap » E_g par :

$$E = hc/\lambda = 1,24 / \lambda(\mu\text{m}) \text{ eV}$$

soit $E_g = 2,2 \text{ eV}$ pour ZnTe car $\lambda(\text{seuil}) = 563 \text{ nm}$ (valeur tabulée $E_g = 2,15 \text{ eV}$)

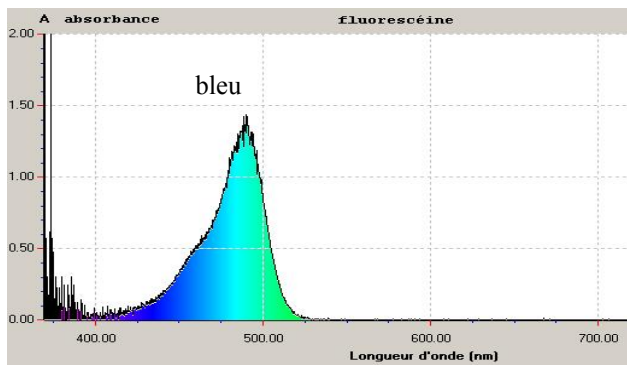
- Fluorescéine :

Ce colorant fluorescent est souvent utilisé pour matérialiser les rayons lumineux (cf. exemple ci-dessous). C'est une poudre que l'on dilue dans l'eau (en mettre très peu). Elle absorbe le bleu. La couleur obtenue en transmission (càd lorsqu'on se place dans la direction de la source) est donc orange (complémentaire du bleu). La lumière qu'elle diffuse (dans toutes les directions) est verte, car elle émet par fluorescence une lumière moins énergétique que celle qu'elle absorbe (bleu).



Spectre d'émission :

Le spectre de la lumière émise est mesuré en plaçant la fibre optique du spectro tout près de la cuve de fluorescéine, à 90° de la direction de la source, pour éviter de capter aussi la lumière transmise. Il faut mettre une quantité de fluorescéine assez importante et un temps d'acquisition assez long, car la lumière émise est relativement peu intense.



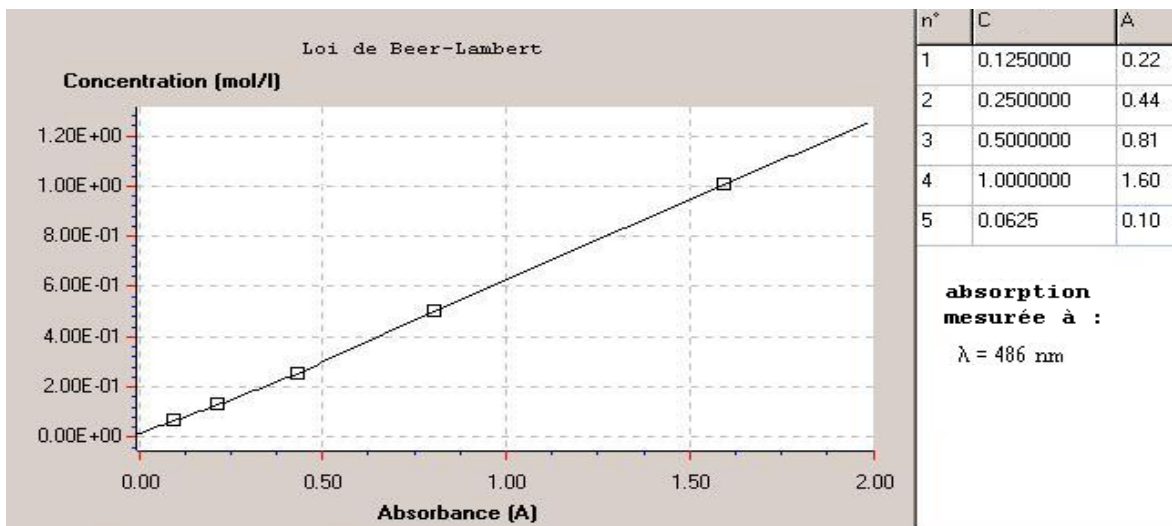
Spectre d'absorption :

Le spectre d'absorbance est mesuré en utilisant comme référence une cuve contenant de l'eau pure. La solution de fluorescéine doit être assez diluée pour qu'il reste une quantité mesurable de lumière dans la bande d'absorption, sinon la mesure de l'absorbance dans cette zone n'est pas possible.

On remarquera que l'absorption de la fluorescéine est nulle dans le rouge. Cela n'a donc pas de sens de l'utiliser pour matérialiser un rayon laser rouge !

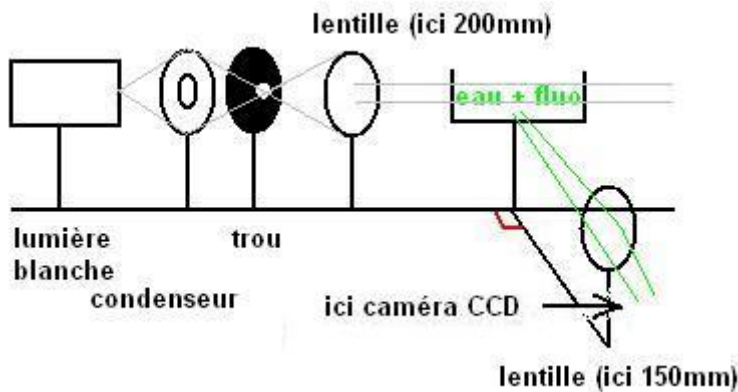
Etude quantitative :

On peut faire des mesures d'absorbance A pour différentes concentrations C et voir si la loi de Beer-Lambert ($A \propto C$ si C n'est pas trop élevée) s'applique (sur le graphique ci-dessous, les valeurs des concentrations C sont données en unités arbitraires, seul le rapport entre celles-ci est correct). En chimie, on utilise ce principe pour mesurer la concentration de substances colorées dans une solution.



- Mise en évidence de la forme exponentielle de la loi d'absorption avec la distance de propagation de la lumière (avec Caliens et Synchronie)

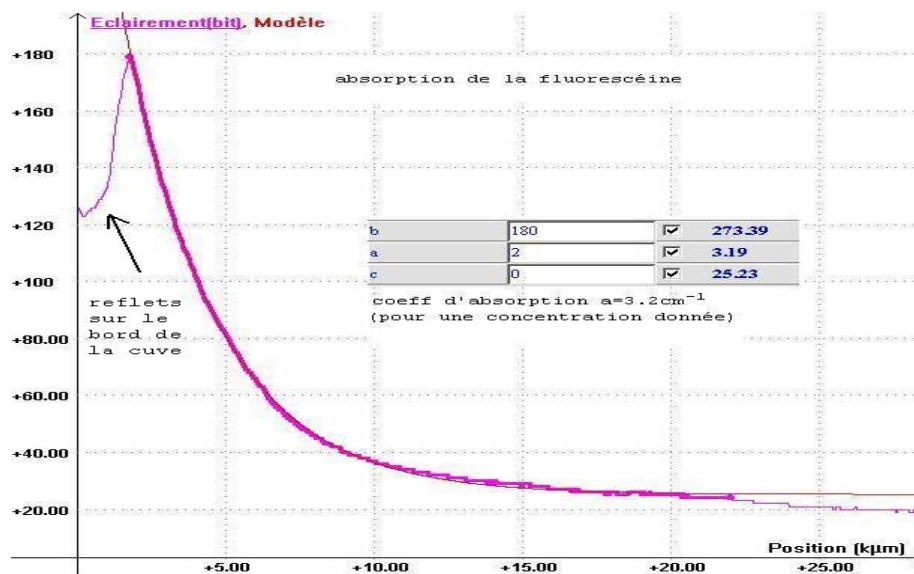
On veut montrer qu'à l'intérieur de la cuve, l'intensité lumineuse diminue en $I_t(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ où α est le coefficient d'absorption (proportionnel à la concentration), souvent donné en cm^{-1} ($1/\alpha$ représente la distance caractéristique de pénétration de la lumière dans le matériau absorbant).



Une petite cuve (quelques cm) contenant une solution de fluorescéine est traversée par un faisceau de lumière parallèle (obtenu en faisant l'image du filament de la lampe sur un petit diaphragme, placé au foyer objet d'une lentille convergente). L'image de cette cuve est projetée sur le capteur CCD, placé à 90° de la direction du faisceau incident, de façon à ne capter que la lumière diffusée. Il faut éviter toute lumière parasite et utiliser une concentration de fluorescéine assez importante pour avoir une émission assez forte.

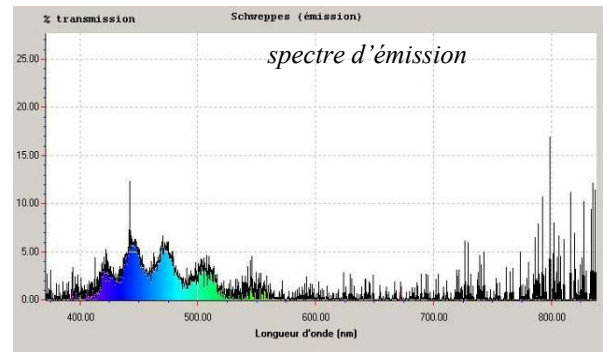
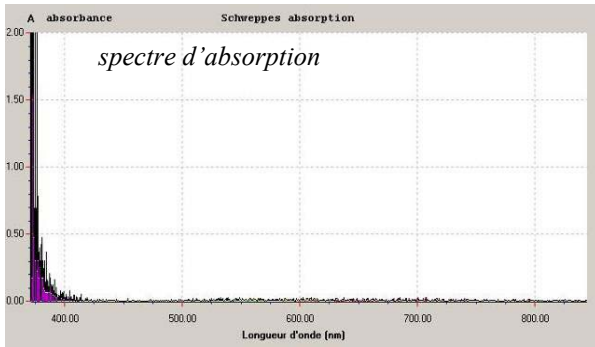
Ainsi, on enregistre le profil d'intensité émise par la fluorescéine, qu'on suppose égal au profil d'intensité lumineuse traversant la cuve. Ce profil peut ensuite être exporté vers *Synchronie*, afin de réaliser une modélisation (voir ci-dessous).

On trouve bien une forme relativement exponentielle. On en déduit un coefficient d'absorption $\alpha = 3,2 \text{ cm}^{-1}$ pour cette concentration (inconnue). On ne peut pas facilement comparer cette mesure avec une mesure d'absorbance faite avec le spectro, car on a dû utiliser ici une concentration très forte, inadaptée à une mesure avec le spectro (qui nécessite une solution assez diluée pour qu'il reste une quantité mesurable de lumière dans la zone d'absorption).



- Fluorescence du Schweppes®

Le Schweppes® contient de la quinine, qui est une substance fluorescente. Celle-ci absorbe les proches UV et émet dans le bleu (voir l'article « fluorescence in a disco » dans le classeur d'optique). Pour vérifier qualitativement que ce sont bien les UV qui sont absorbés, on peut placer un verre de Wood (filtre qui ne laisse passer que les UV). On observe alors qu'il y a encore de la lumière bleue émise par le Schweppes®. Remarque : on peut vérifier que lorsque l'on met du sel dans le Schweppes®, la fluorescence s'estompe.

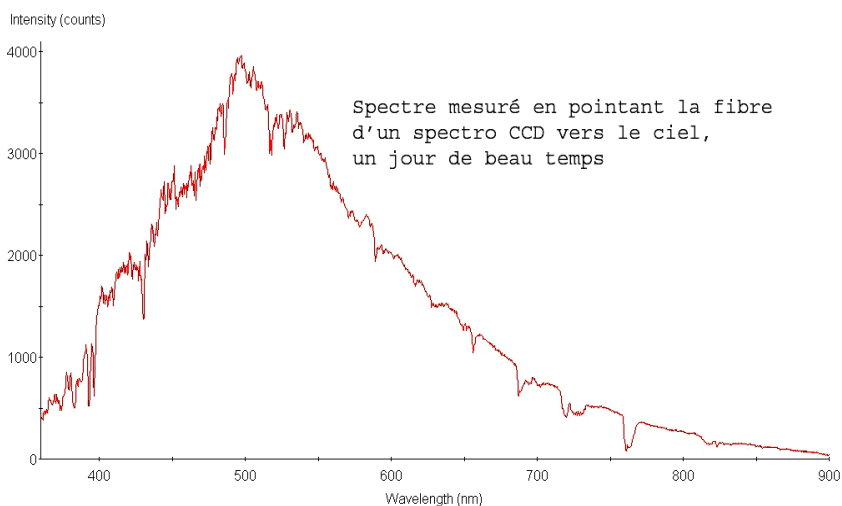


Le spectre d'absorption montre un début d'absorption dans le proche UV. Le spectre d'émission montre une émission dans le bleu, donc effectivement décalée vers les basses énergies par rapport à l'absorption (fluorescence). Les oscillations visibles sur ce spectre sont dues à la réponse du spectro Ulice (interférences sur le capteur CCD) utilisé ici et non au Schweppes (on ne les verrait pas avec les autres spectros USB).

- Absorption atmosphérique :

En enregistrant un spectre de la lumière diffusée par le ciel, on peut retrouver des bandes d'absorption atmosphériques : ozone (600 nm), oxygène (760 nm), vapeur d'eau puis CO₂ vers l'infrarouge.

Suivant le temps et la qualité de l'air, ces bandes sont plus ou moins profondes (ce principe est utilisé dans les détecteurs de pollution) :



4) MESURE D'IRRADIANCE :

Le spectre brut mesuré par un spectro CCD est le produit de l'émission de la source lumineuse ($I(\lambda)$, **irradiance**) par la réponse du spectro ($R(\lambda)$, ou **fonction d'appareil**, contenant la sensibilité spectrale du capteur CCD, les caractéristiques du réseau, ...), auquel s'ajoute éventuellement un signal d'obscurité $D(\lambda)$: $S(\lambda) = I(\lambda) \times R(\lambda) + D(\lambda)$. Si on connaît la fonction $R(\lambda)$, il suffit de diviser tout spectre $S(\lambda)$ mesuré (une fois le signal d'obscurité soustrait) par cette fonction pour obtenir l'émission de la lampe $I(\lambda)$.

Pour réaliser la calibration en intensité, on doit utiliser une **lampe calibrée** (dont on connaît le spectre d'émission $I(\lambda)$) mais il n'y en a pas à l'oral du concours. Une autre méthode plus simple consiste à utiliser comme référence une lampe à incandescence dont on suppose l'émission proche de celle d'un **corps noir**.

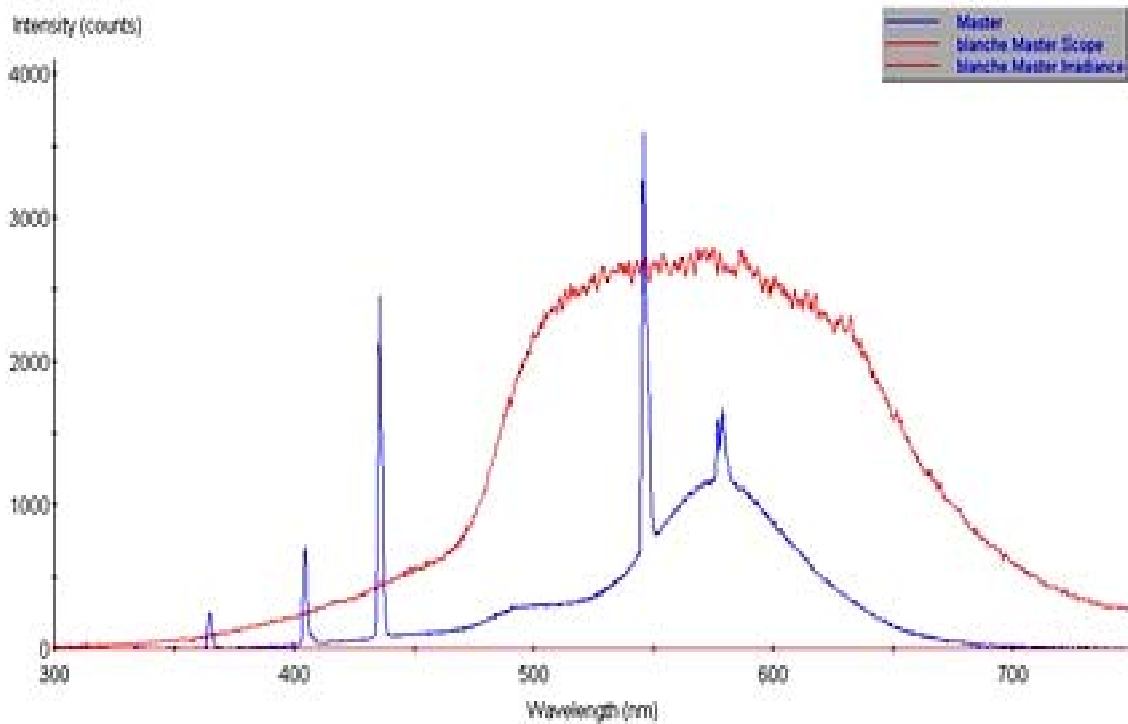
Remarque : lorsqu'on observe une lumière colorée à l'œil, le même problème se pose : notre œil n'a pas une sensibilité constante en longueur d'onde. On peut s'en rendre compte par exemple en observant deux faisceaux laser rouge et vert de même puissance : on a l'impression que le vert est nettement plus intense. Ceci est dû au fait que l'œil a un maximum de sensibilité dans le jaune-vert (vers 550 nm : il s'est adapté à l'émission du Soleil).

La figure ci-dessous montre un exemple obtenu en prenant comme référence une lampe blanche de TP (supposée à 3000 K), puis en utilisant cette référence pour corriger l'émission des tubes fluorescents d'éclairage de la pièce (spectres brut puis corrigés).

On voit que la correction modifie la forme des spectres, surtout pour la lampe blanche. En particulier, dans l'infrarouge la diminution de signal est due au fait que le capteur devient aveugle et non au fait que la lampe n'émet pas.

Sur le spectre du tube fluo, on voit en particulier que les puissances relatives des différents pics d'émission du mercure ne sont plus les mêmes après correction : la raie la plus intense n'est pas la verte à 546 nm mais la violette à 436 nm.

On voit donc que le calibrage en intensité du spectro, qui n'est pas nécessaire si on veut juste mesurer les positions de raies très fines, est important si on veut interpréter les formes de spectres larges ou les puissances relatives de pics fins.



Spectres bruts (ci-dessus) et corrigés de la réponse spectrale du spectro (ci-dessous).
Lampe blanche (en rouge, prise comme référence avec $T = 3000\text{ K}$) et tubes fluorescents d'éclairage de la salle de TP (en bleu).

